



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**

**ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΤΟΞΙΚΩΝ ΚΑΙ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ**

**Μέθοδοι επεξεργασίας για την ανάκτηση ινδίου σε οθόνες  
υγρών κρυστάλλων από απόβλητα ηλεκτρονικού εξοπλισμού**

**Διπλωματική Εργασία**

**Κατερίνα Καραγιάννη**

***Τριμελής Επιτροπή:***

Ευάγγελος Γιδαράκος (*Καθηγητής, Επιβλέπων*)

Ιωάννης Γεντεκάκης (*Καθηγητής*)

Απόστολος Γιαννής (*Επίκουρος Καθηγητής*)

*Χανιά, Φεβρουάριος 2019*

## Περίληψη

Τα τελευταία χρόνια οι οθόνες καθοδικού σωλήνα (Cathode Ray Tube) έχουν αντικατασταθεί από τις οθόνες υγρών κρυστάλλων (Liquid crystal displays, LCDs). Η αύξηση των LCDs προκαλεί έντονη ανησυχία αναφορικά με τη διαχείρισή τους όταν επέλθει το τέλος του κύκλου ζωής τους. Πρόσφατα το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας επικεντρώνεται στα κρίσιμα μέταλλα, που εμπεριέχονται στις οθόνες, με σκοπό τη δευτερογενή παραγωγή τους μέσω διεργασιών ανάκτησης. Ως κρίσιμα μέταλλα ορίζονται τα στοιχεία, που παρουσιάζουν οικονομική και στρατηγική σημασία για την παγκόσμια οικονομία και έχουν υψηλό κίνδυνο αναφορικά με την προσφορά τους, ενώ η εξόρυξή τους αποτελεί μια οικονομικά και περιβαλλοντικά κοστοβόρα διαδικασία. Το ίδιο αποτελεί ένα κρίσιμο μέταλλο, το οποίο απαντάται κατά κόρον σε οθόνες LCDs.

Το αντικείμενο της παρούσας εργασίας επικεντρώνεται στην ανάπτυξη και τη σύγκριση διαφορετικών μεθόδων προ-επεξεργασίας σε απόβλητες οθόνες LCD με σκοπό την ανάκτηση ινδίου. Σε πρώτο στάδιο, πραγματοποιήθηκε χειρονακτική αποσυναρμολόγηση, τεμαχισμός και απομάκρυνση των υγρών κρυστάλλων με χρήση διαλυτικών μέσων υποβοηθούμενη από ανάδευση ή υπερήχους. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν οι ακόλουθες μέθοδοι προ-επεξεργασίας: μηχανική θραύση, κοσκίνιση, βαρυτομετρικός διαχωρισμός, πυρόλυση, θερμικό σοκ, και συνδυασμός αυτών, προκειμένου να παραχθεί ένα κλάσμα εμπλουτισμένο σε ίνδιο. Οι μέθοδοι συγκρίθηκαν ως προς την απόδοσή τους στην προ-συγκέντρωση του ινδίου. Η απόδοση προσδιορίστηκε με βάση τη συγκέντρωση του ινδίου (mg/kg) στο προ-επεξεργασμένο κλάσμα, λαμβάνοντας υπόψη τη μάζα του υλικού μετά την προ-επεξεργασία ως προς την αρχική συγκέντρωση του ινδίου και την αρχική μάζα του δείγματος (%). Κατ' αυτόν τον τρόπο προέκυψαν συμπεράσματα όσον αφορά την τύχη του ινδίου και τις απώλειές του κατά την προ-επεξεργασία των LCD οθονών.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν, έδειξαν ότι η μηχανική προ-επεξεργασία ακολουθούμενη από κοσκίνιση οδηγεί σε κοκκομετρικά κλάσματα εμπλουτισμένα σε ίνδιο. Ωστόσο, κατά τη μηχανική επεξεργασία υπάρχουν μεγάλες απώλειες ινδίου (σκόνη, τρίμματα κλπ.). Η βαρυτομετρική μέθοδος δεν ήταν αποτελεσματική, καθώς παρατηρήθηκε το φαινόμενο της συσσωμάτωσης μεταξύ των κόκκων. Ως εκ τούτου, ως πιο αποτελεσματική μέθοδος αναδείχτηκε το θερμικό σοκ σε θερμοκρασία 200 °C με απόδοση προ-συγκέντρωσης 60,5%, ακολουθούμενη από την πυρόλυση με απόδοση προ-συγκέντρωσης 53,9%.

## **Abstract**

In recent years, CRTs (cathode Ray Tube) have been replaced by LCDs (liquid crystal displays). The increasing production of LCDs causes a major concern regarding their management after the end of their lifespan. Recently, the interest of the scientific community is focused on critical metals contained in waste LCDs aiming at secondary production through recovery activities. As critical metals are defined the elements that present economic and strategic importance to the global economy and have a high risk associated with their supply. Also, their extraction constitutes an economically and environmentally costly process. Indium is a critical metal, which is widely used in LCDs. The aim of this study is focused on development and comparison of different pre-treatment methods in waste LCD monitors towards indium recovery. In the first step, manual dismantling, shredding and removal of liquid crystals using solvents were carried out. Then, the following pre-treatment methods were performed: mechanical crushing, sieving, gravimetric separation, pyrolysis, thermal shock, and combinations of them. The efficiency of these methods was evaluated based on indium pre-concentration. The pre-concentration yield was determined taking into account the concentration of indium (mg/kg) in pre-treated fraction, as well as the mass of the pre-treated fraction to the initial indium concentration and the initial mass of LCD used (%). Thus, the fate of indium and its losses during the pre-treatment of LCD screens were thoroughly investigated. The results obtained showed that mechanical pre-treatment followed by sieving leads to fractions enriched in indium. However, during mechanical crushing, there are high indium losses (dust, etc.). The gravimetric method was not effective as agglomeration between particles was observed. Therefore, the most effective method was the thermal shock at a temperature of 200 °C with a pre-concentration yield of 60,5%, followed by pyrolysis which resulted in 53,9% pre-concentration yield.

## Ευχαριστίες

*Η παρούσα διπλωματική εργασία με τίτλο «Μέθοδοι επεξεργασίας για την ανάκτηση ινδίου σε οθόνες υγρών κρυστάλλων από απόβλητα ηλεκτρονικού εξοπλισμού» εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων στα πλαίσια του προπτυχιακού προγράμματος σπουδών της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης. Αρχικά, θέλω να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Ε. Γιδάρako για την ανάθεση αυτού του πολύ ενδιαφέροντος θέματος, καθώς και για την εμπιστοσύνη και εκτίμηση που μου έδειξε από την πρώτη στιγμή.*

*Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Ι. Γεντεκάκη και κ. Α. Γιαννή για την συμμετοχή τους στην τριμελή εξεταστική επιτροπή και την αξιολόγηση της εργασίας μου.*

*Στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω την υποψήφια διδάκτορα κ. Β. Σαββιλωτίδου για την πολύτιμη και ουσιαστική καθοδήγησή της, καθώς και για τις γνώσεις που μου μετέδωσε καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης αυτής της εργασίας. Επίσης, ευχαριστώ όλα τα μέλη του Εργαστηρίου Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων και ιδιαίτερα την κ. Ε. Καστανάκη για τη πολύτιμη βοήθειά της. Θα ήθελα να ευχαριστήσω ακόμα την κ. Ο. Παντελάκη και το Εργαστήριο Εμπλουτισμού στο Τμήμα των Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, καθώς και την κ. Μ. L.Saru και το Εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών για τη διεξαγωγή των μετρήσεων με χρήση ICP-MS.*

*Το μεγαλύτερο ευχαριστώ το οφείλω στην οικογένειά μου, η οποία μου προσφέρει απλόχερα αμέριστη συμπαράσταση, στήριξη και υπομονή, ενθάρρυνση, ψυχική και υλική βοήθεια, σε κάθε στάδιο της ζωής μου, αλλά και στην διεκπεραίωση της διπλωματικής μου εργασίας.*

*Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω τις αγαπημένες μου φίλες που έκαναν μοναδικά όλα αυτά τα χρόνια της φοιτητικής μου πορείας.*

*K. Καραγιάννη*

*Χανιά, 2019*

## Περιεχόμενα

Περίληψη .....	i
Abstract.....	ii
Ευχαριστίες .....	iii
Περιεχόμενα .....	iv
Ευρετήριο Πινάκων, Σχημάτων, Διαγραμμάτων, Εικόνων .....	v
Αρκτικόλεξα.....	vii
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	3
1. Απόβλητα Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού (ΑΗΗΕ) .....	3
1.1 Εξέλιξη παραγωγής ΑΗΗΕ .....	3
1.2 Τα ΑΗΗΕ ως πηγή μετάλλων .....	5
1.3 Απόβλητες οθόνες LCD .....	7
1.4 Σύσταση αποβλήτων LCDs .....	8
1.5 Προκλήσεις στη διαχείριση των αποβλήτων οθονών LCD.....	11
2. ΙΝΔΙΟ: ΚΡΙΣΙΜΟ ΜΕΤΑΛΛΟ .....	12
2.1 Παραγωγή.....	14
2.2 Επικρατούσα κατάσταση στην αγορά.....	16
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....	18
3.1 Στόχος πειραματικής διαδικασίας .....	18
3.2 Συλλογή ηλεκτρικών συσκευών .....	20
3.3 Αποσυναρμολόγηση & διαχωρισμός των οθονών LCDs .....	21
3.4 Τεμαχισμός .....	22
3.5 Απομάκρυνση υγρών κρυστάλλων.....	23
3.6 Μηχανική Θραύση .....	24
3.7 Κοσκίνιση .....	25
3.8 Βαρυτομετρικός διαχωρισμός.....	25
3.9 Θερμικές Μέθοδοι .....	26
3.10 Χώνευση .....	29
3.11 Ανάλυση δειγμάτων .....	30
4. Αποτελέσματα και συζήτηση .....	32
4.1 Παρουσίαση αποτελεσμάτων και σύγκριση με τη βιβλιογραφία.....	34
5. Συμπεράσματα .....	50
6. Προτεινόμενη Έρευνα.....	52
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	53

## Ευρετήριο Πινάκων, Σχημάτων, Διαγραμμάτων, Εικόνων

Πίνακας 1: Ποσοστιαίο περιεχόμενο των συστατικών σε μια LCD οθόνη (Zhuang et al., 2012) .....	9
Πίνακας 2: Παγκόσμια πρωτογενή παραγωγή ινδίου (USGs, 2015-2018) .....	16
Πίνακας 3: Χαρακτηριστικά συλλεχθέντων οθονών .....	20
Πίνακας 4: Χαρακτηριστικά χώνευσης .....	30
Πίνακας 5: Βιβλιογραφικά δεδομένα για την απομάκρυνση υγρών κρυστάλλων .....	33
Πίνακας 6: Ποσότητα ινδίου σε mg/kg προ-επεξεργασμένου LCD υλικού και μάζα προ-επεξεργασμένου LCD υλικού (wt%) μετά από μηχανική θραύση .....	36
Πίνακας 7: Βιβλιογραφικά δεδομένα για την περιεκτικότητα του ινδίου μετά από επεξεργασία των LCD πάνελ .....	38
Πίνακας 8: Ποσότητα ινδίου σε mg/kg προ-επεξεργασμένου LCD υλικού και μάζα προ-επεξεργασμένου LCD υλικού (wt%) μετά από κοσκίνιση .....	40
Πίνακας 9: Ποσότητα ινδίου σε mg/kg προ-επεξεργασμένου LCD υλικού και μάζα προ-επεξεργασμένου LCD υλικού (wt%) μετά από βαρυτομετρικό διαχωρισμό .....	43
Πίνακας 10: Ποσότητα ινδίου σε mg/kg προ-επεξεργασμένου LCD υλικού και μάζα προ-επεξεργασμένου LCD υλικού (wt%) μετά από θερμική επεξεργασία .....	45
Πίνακας 11: Σύγκριση μεθόδων προ-επεξεργασίας LCD οθονών (Zhuang et al., 2012, Zhang et al., 2015, Savvilotidou et al., 2018) .....	47
Πίνακας 12: Κόστος λειτουργίας μεθόδων προ-επεξεργασίας .....	49

Διάγραμμα 1: Ποσοτική ανάλυση εφαρμογών ινδίου παγκοσμίως (Tolcin, 2013) ....	13
Διάγραμμα 2: Απομάκρυνση υγρών κρυστάλλων με υπερήχους .....	32
Διάγραμμα 3: Απομάκρυνση υγρών κρυστάλλων με ανάδευση .....	32
Διάγραμμα 4: Ποσότητα ινδίου σε mg/kg προ-επεξεργασμένου LCD υλικού και μάζα προ-επεξεργασμένου LCD υλικού (wt%) μετά από μηχανική θραύση .....	37
Διάγραμμα 5: Ποσότητα ινδίου σε mg/kg προ-επεξεργασμένου LCD υλικού και μάζα προ-επεξεργασμένου LCD υλικού (wt%) μετά από κοσκίνιση (Μύλος Δακτυλίων) ..	41
Διάγραμμα 6: Ποσότητα ινδίου σε mg/kg προ-επεξεργασμένου LCD υλικού και μάζα προ-επεξεργασμένου LCD υλικού (wt%) μετά από κοσκίνιση (Μαχαιρόμυλος) .....	41
Διάγραμμα 7: Σύγκριση μεθόδων μηχανικής θραύσης- κοσκίνισης .....	42
Διάγραμμα 8: Ποσότητα ινδίου σε mg/kg προ-επεξεργασμένου LCD υλικού και μάζα προ-επεξεργασμένου LCD υλικού (wt%) μετά από βαρυτομετρικό διαχωρισμό .....	44
Διάγραμμα 9: Ποσότητα ινδίου σε mg/kg προ-επεξεργασμένου LCD υλικού, μάζα προ-επεξεργασμένου LCD υλικού (wt%) και απόδοση προ-συγκέντρωσης (%) μετά από θερμική επεξεργασία .....	45
Διάγραμμα 10: Σύγκριση των μεθόδων (Μηχανική θραύση, Θερμικό σοκ, Πυρόλυση και Βαρυτομετρικός διαχωρισμός) .....	46

Εικόνα 1: Παγκόσμια παραγωγή ηλεκτρονικών αποβλήτων 2014-2021 (Baldé et al., 2017) .....	4
Εικόνα 2: Η διασυννοριακή ροή των ΑΗΗΕ από ανεπτυγμένες προς τις αναπτυσσόμενες χώρες .....	5
Εικόνα 3: Τμήματα LCD οθόνης (Dhirendra Yadav, 2016) .....	10

Εικόνα 4: Απεικόνιση των LCD οθονών που μελετήθηκαν .....	20
Εικόνα 5: Απεικόνιση λαμπτήρα οπίσθιου φωτισμού.....	21
Εικόνα 6: Δείγματα μετά από τεμαχισμό.....	22
Εικόνα 7: Συσκευή υπερήχων .....	23
Εικόνα 8: Μαχαιρόμυλος FRITCH pulverisette 19.....	24
Εικόνα 9: Μύλος Δακτυλίων .....	24
Εικόνα 10: Διαχωρισμός γυαλιού – πολωτή με βαρυτομετρική χοάνη .....	26
Εικόνα 11: Παραμόρφωση πολωτικού φίλμ μετά από έκθεση των LCD πάνελ σε θερμοκρασία 200°C.....	27
Εικόνα 12: Μορφή του LCD πάνελ μετά την απομάκρυνση του πολωτή .....	28
Εικόνα 13: Δείγμα μετά από πυρόλυση .....	28
Εικόνα 14: MARS 6 Microwave System CEM.....	29
Εικόνα 15: Autosampler ASX-500.....	31
Εικόνα 16: ICP-MS 7500cx, Agilent Technologies.....	31
 Σχήμα 1: Παγκόσμια παραγωγή πρωτογενούς ινδίου, 1994-2011 (USGs, 2012) ....	15
Σχήμα 2: Ετήσια μέση τιμή ινδίου 1936-2011 (Schwarz-schampera, 2014).....	16
Σχήμα 3: Τιμή ινδίου σε δολάρια ΗΠΑ/κιλό ( <a href="http://www.kitco.com/strategic-metals/">http://www.kitco.com/strategic-metals/</a> )	17
Σχήμα 4: Ακολουθία διεργασιών κατά την πειραματική διαδικασία .....	19

## Αρκτικόλεξα

### Ελληνικά

ΑΗΗΕ: Απόβλητα Ηλεκτρικού & Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού

ΗΗΕ: Ηλεκτρικός & Ηλεκτρονικός Εξοπλισμός

### Ξενόγλωσσα

CCFL: Λαμπτήρας φθορισμού ψυχρής καθόδου (Cold cathode fluorescent lamp)

CRMs: Κρίσιμες πρώτες ύλες (Critical raw materials)

CRT: Λυχνίες καθοδικού σωλήνα (Cathode Ray Tube)

ICP-MS: Φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος  
(Inductively Coupled Plasma Spectrometry)

ITO: Οξείδιο ινδίου-κασσιτέρου (Indium Tin Oxide)

LCD: Οθόνη υγρών κρυστάλλων (Liquid Crystal Display)

LEDs: Οργανικές διόδους εκπομπής φωτός (Organic Light Emitting Diodes)

PBB: Πολυβρωμοδιφαινύλιο (Polybrominated biphenyl)

PBDE: Πολυβρωμοδιφαιθυλαιθέρες (Polybrominated diphenylethers)

PCBs: Πολυχλωριωμένο διφαινύλιο (Polychlorinated biphenyl)

PE: Πολυαιθυλένιο (Polyethylene)

PET: Τερεφθαλικόπολυαιθυλένιο (Polyethylene Terephthalate)

POPs: Επίμονοι οργανικοί ρύποι (Persistent Organic Pollutants)

PVA: Πολυβινυλική αλκοόλη (Polyvinyl Alcohol)

TBBPA: Τετραβρωμοδιφαινόλη-Α (Tetrabromobisphenol A)

TAC: Τρι-ακέτυλοκυτταρίνη (Tri-Acetyl Cellulose)

TPP: Φωσφορικό τριφαινύλιο (Triphenyl phosphate)



## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Σύμφωνα με την Οδηγία 2012/19/ΕΕ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου, «Απόβλητα Ηλεκτρικού και Ηλεκτρολογικού εξοπλισμού», ή «ΑΗΗΕ» είναι ο ηλεκτρολογικός εξοπλισμός που θεωρείται απόβλητο σύμφωνα με το άρθρο 1, στοιχείο α) της Οδηγίας 75/442/ΕΟΚ (ή άρθρου 2, στοιχεία (α) της 50910/2003 ΚΥΑ σε συνδυασμό με την παράγραφο 4 του άρθρου 2 του Ν. 2939/2001 σύμφωνα με το ΠΔ), συμπεριλαμβανομένων όλων των κατασκευαστικών στοιχείων, των συναρμολογούμενων μερών και των αναλώσιμων, που συνιστούν τμήμα του προϊόντος κατά τον χρόνο απόρριψής του. Σύμφωνα με την παραπάνω Οδηγία, ένας από τους κύριους στόχους στην Ευρωπαϊκή Ένωση είναι η προώθηση της επαναχρησιμοποίησης, ανάκτησης και ανακύκλωσης των ΑΗΗΕ.

Τα ΑΗΗΕ, γνωστά και ως “ηλεκτρονικά απόβλητα”, αποτελούν μία από τις ταχύτερα αναπτυσσόμενες κατηγορίες αποβλήτων στον κόσμο. Λόγω της αυξημένης παραγωγής των ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών αποβλήτων καθίσταται αναγκαία η αποτελεσματική διαχείρισή τους προκειμένου να μειωθεί ο όγκος των αποβλήτων που προορίζεται για απόρριψη (**Savvilotidou et al., 2018**). Όσον αφορά τα χαρακτηριστικά τους, τα ΑΗΗΕ παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον λόγω της σύστασής τους καθώς περιέχουν τοξικά μέταλλα, αλλά και πολύτιμα μέταλλα τα οποία αξίζει να ανακτηθούν (κρίσιμα μέταλλα, σπάνιες γαίες κ.ά.). Κρίσιμα μέταλλα είναι στοιχεία με μεγάλη οικονομική σημασία για την παγκόσμια βιομηχανία, όπως είναι το ίνδιο που χρησιμοποιείται στις οθόνες υγρών κρυστάλλων, και αποτελούν προτεραιότητα στα πλαίσια ενός βιώσιμου μοντέλου κυκλικής οικονομίας.

Η τεχνολογία των LCD οθονών εφαρμόζεται σε πληθώρα ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών συσκευών. Η ταχεία αύξηση των απόβλητων LCD μπορεί να οδηγήσει σε σημαντικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις (**Ikhlayel et al., 2017**). Το γεγονός αυτό καθιστά άμεση προτεραιότητα την εύρεση αποδοτικών μεθόδων προ-επεξεργασίας σε πιστοποιημένες μονάδες, με σκοπό να ελαχιστοποιηθεί ο όγκος των αποβλήτων προς τελική διάθεση, να προληφθούν οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις της ανεξέλεγκτης απόρριψής τους και να υποβοηθηθεί η αποδοτική χρήση των πόρων και η ανάκτηση πολύτιμων δευτερογενών πρώτων υλών σε παγκόσμιο επίπεδο. Συν αυτών, η αποδοτική ανακύκλωσή τους έχει ιδιαίτερη σημασία για την ασφαλή διαχείριση και διάθεση επικίνδυνων υλικών που εμπεριέχονται σε αυτές.

Πρόσφατα, οι έρευνες επικεντρώνονται στην ανάκτηση του κρίσιμου μετάλλου ινδίου από οθόνες LCD, που βρίσκονται στο τέλος του κύκλου ζωής τους. Η πολύπλοκη σύνθεση των LCDs (καλώδια, πλαστικά περιβλήματα, γυαλί, πολωτές κλπ.), καθώς και το περιεχόμενό τους σε ίνδιο καθιστά τα απόβλητά τους σημαντική πηγή υλικών. Στην παρούσα διπλωματική εργασία αναπτύσσονται διάφορες τεχνικές προ-επεξεργασίας και συνδυασμός αυτών προκειμένου το παραγόμενο κλάσμα μετά την προ-επεξεργασία να είναι εμπλουτισμένο σε ίνδιο και επομένως να αξίζει περαιτέρω επεξεργασία.

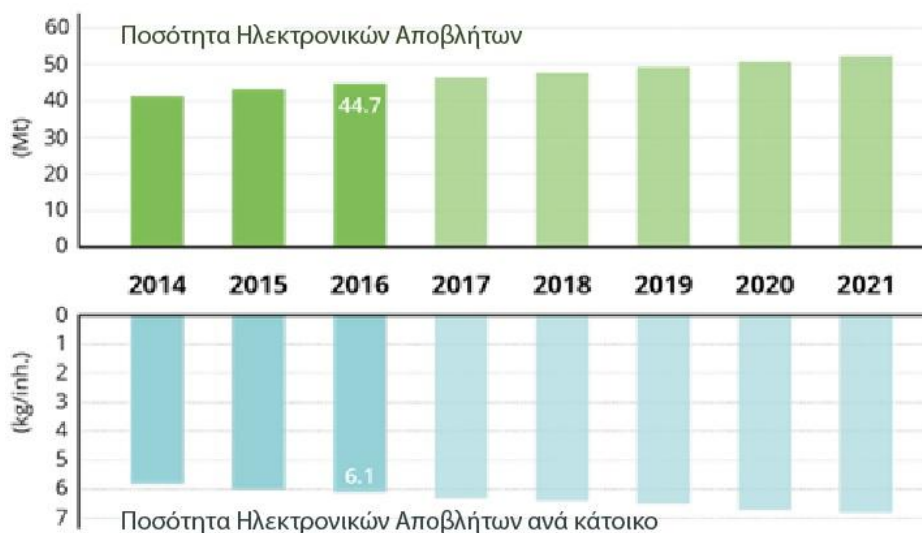
## ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 1. Απόβλητα ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού

Τις τελευταίες δύο δεκαετίες, λόγω της εξέλιξης της τεχνολογίας, η παραγωγή ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (ΗΗΕ) αυξάνεται ραγδαία. Οι σύγχρονες απαιτήσεις της βιομηχανίας για ανάπτυξη και λειτουργικότητα σε μια πληθώρα προϊόντων ΗΗΕ αφορούν την ποικιλία των υλικών που χρησιμοποιούνται ως πρώτες ύλες, καθώς και τις νέες κατασκευαστικές τεχνικές που εφαρμόζονται για την παραγωγή των προϊόντων. Ως εκ τούτου, τα τελευταία χρόνια υπάρχει έντονη ανησυχία για την τύχη των υλικών που χρησιμοποιούνται στον ΗΗΕ και τα οποία μετά το τέλος της ζωής τους καθίστανται ως ΑΗΗΕ.

#### 1.1 Εξέλιξη παραγωγής ΑΗΗΕ

Τα ΑΗΗΕ είναι πλέον ένα από τα μεγαλύτερα προβλήματα του σύγχρονου κόσμου. Η αύξηση του βιοτικού επιπέδου των ανθρώπων και η επικράτηση καταναλωτικών κοινωνικών προτύπων συνδέονται με την ολοένα μεγαλύτερη παραγωγή τους. Σύμφωνα με την έρευνα των **Baldé (2017)**, εκτιμάται ότι σε παγκόσμιο επίπεδο απορρίπτονται εκατομμύρια ηλεκτρονικές συσκευές ετησίως. Υπολογίζεται ότι η ποσότητα των ηλεκτρονικών αποβλήτων έχει αυξηθεί από 33,8 εκατ. τόνους το 2010, σε 41,8 το 2014 ετησίως. Το 2016 η ετήσια παγκόσμια παραγωγή ΑΗΗΕ ανήλθε σε 44,7 εκατ. τόνους ηλεκτρονικών αποβλήτων. Από αυτά, μόνο 8,9 εκατ. τόνοι ηλεκτρονικών αποβλήτων συλλέχθηκαν σε εγκαταστάσεις ανακύκλωσης, που αντιστοιχεί στο 20% όλων των παραγόμενων ηλεκτρονικών αποβλήτων (Εικόνα 1). Επίσης, το 2017 η ετήσια παγκόσμια παραγωγή ΑΗΗΕ ανήλθε σε 46 εκατ. τόνους, ενώ εκτιμάται ότι θα ξεπεράσει τους 50 εκατ. τόνους το 2020 (**Baldé et al., 2017**). Αναμένεται ότι η παραγωγή θα αυξηθεί σε 52,2 εκατ. τόνους ή διαφορετικά 6,8 κιλά/κάτοικο μέχρι το 2021, με ετήσιο ρυθμό αύξησης 3 έως 4%.



Εικόνα 1: Παγκόσμια παραγωγή ηλεκτρονικών αποβλήτων 2014-2021 (Baldé et.al, 2017)

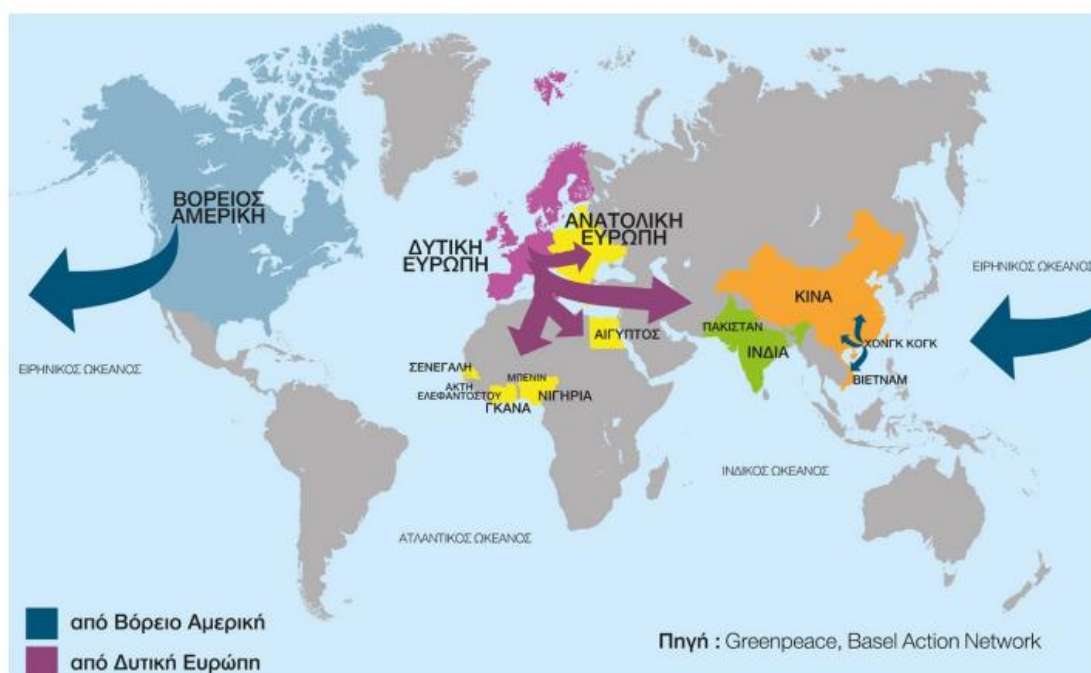
Παρά τη θέσπιση κανόνων και την εφαρμογή ενός νομοθετικού πλαισίου για την καλύτερη διαχείρισή τους, στην Ε.Ε. μόλις το 1/3 των ΑΗΗΕ ανακυκλώνεται μέσω εγκεκριμένων συστημάτων. Το υπόλοιπο ποσοστό είτε εξακολουθεί να καταλήγει σε ΧΥΤΑ και σε χώρους καύσης, είτε εξάγεται σε αναπτυσσόμενες χώρες, συχνά παράνομα, όπου μέρη των πολύτιμων υλικών χάνονται κατά τρόπο επικίνδυνο για τη δημόσια υγεία και το περιβάλλον (Oliviera et. al, 2012).

Η Ασία παράγει τις μεγαλύτερες ποσότητες ηλεκτρονικών αποβλήτων (18,2 εκατ. τόνους), ακολουθούμενη από την Ευρώπη (12,3 εκατ. τόνους), την Αμερική (11,3 εκατ. τόνους), την Αφρική (2,2 εκατ. τόνους) και την Ωκεανία (0,7 εκατ. τόνους). Η Ευρώπη είναι η δεύτερη ήπειρος σε παραγωγή ηλεκτρονικών αποβλήτων ανά κάτοικο με μέσο όρο 16,6 κιλά/κάτοικο, ωστόσο, παρουσιάζει το υψηλότερο ποσοστό συλλογής ΑΗΗΕ (35%) (Baldé et al., 2017).

### Παγκόσμια διασυνοριακή μεταφορά ΑΗΗΕ

Οι βιομηχανικά ανεπτυγμένες χώρες αποτελούν τις συνήθεις πηγές ηλεκτρονικών αποβλήτων. Ανάμεσα σε αυτές βρίσκονται η Ευρώπη, η Αμερική, η Αυστραλία, η Ιαπωνία και η Δημοκρατία της Κορέας. Λόγω του υψηλού κόστους της ανακύκλωσης, οι χώρες αυτές στρέφονται σε ολοένα και πιο καταστροφικές μεθόδους επεξεργασίας των ΑΗΗΕ (ΧΥΤΑ, καύση). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να χάνονται πολύτιμα ανακυκλώσιμα υλικά (μέταλλα, πλαστικό, γυαλί) (Savvilotidou et al., 2015). Επιπλέον, τα τελευταία χρόνια παρατηρείται η διασυνοριακή μεταφορά από τις

ανεπτυγμένες χώρες προς τις αναπτυσσόμενες των ΑΗΗΕ για πολιτικούς και οικονομικούς λόγους. Ανεπτυγμένες περιοχές, όπως η Δυτική Ευρώπη και Βόρεια Αμερική, είναι υπεύθυνες για την παράνομη εξαγωγή ηλεκτρονικών αποβλήτων σε Κίνα, Ινδία και Δυτική Αφρική. Παράλληλα, αυτές οι χώρες δεν διαθέτουν τους κατάλληλους χώρους και τον απαραίτητο εξοπλισμό διαχείρισης με αντίκτυπο τόσο στην υγεία, όσο και στο περιβάλλον.



**Εικόνα 2:** Η διασυνοριακή ροή των ΑΗΗΕ από ανεπτυγμένες προς τις αναπτυσσόμενες χώρες

## 1.2 Τα ΑΗΗΕ ως πηγή μετάλλων

Από τα παραπάνω γίνεται αντιληπτό ότι είναι απαραίτητο να αναπτυχθούν βιώσιμες πολιτικές για την ανακύκλωση των ηλεκτρονικών αποβλήτων στα πλαίσια ενός μοντέλου κυκλικής οικονομίας (Cucchiella et al., 2015). Η υιοθέτηση μιας τέτοιας πολιτικής έχει ως σκοπό τη μείωση της ποσότητας των αποβλήτων που καταλήγει στους χώρους υγειονομικής ταφής και τη διατήρηση της αξίας των προϊόντων όσο το δυνατόν περισσότερο. Παράλληλα, σημειώνονται σημαντικά πλεονεκτήματα που αφορούν την εξοικονόμηση πρώτων υλών και ενέργειας και την πρόληψη της ρύπανσης του φυσικού περιβάλλοντος (μείωση ατμοσφαιρικής ρύπανσης, μείωση της ρύπανσης του νερού, μείωση στα απόβλητα της εξόρυξης). Επιπλέον, η

παρουσία κρίσιμων μετάλλων στα ΑΗΗΕ προκαλεί ιδιαίτερο ενδιαφέρον για την ανακύκλωσή τους, η οποία θεωρείται πρόκληση για τα επόμενα χρόνια. Κατά κύριο λόγο, η παρουσία στοιχείων υψηλής οικονομικής αξίας στα ΑΗΗΕ και οι δυνατότητες ανάκτησής τους, τα καθιστά μια σημαντική δευτερογενή πηγή “κρίσιμων πρώτων υλών”. Ως εκ τούτου, θα πρέπει να αντιμετωπίζονται ως πόροι και όχι ως απόβλητα.

Οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις της πρωτογενούς παραγωγής μετάλλων είναι σημαντικές με αποτέλεσμα η ανακύκλωση των μετάλλων από ΑΗΗΕ να αποτελεί μια εναλλακτική λύση. Συνήθως τα κρίσιμα μέταλλα εξορύσσονται από κοιτάσματα στα οποία η συγκέντρωση αυτών των μετάλλων είναι μικρή. Επιπλέον, η εξόρυξη μεταλλευμάτων πραγματοποιείται σε ορυχεία, τα οποία καταλαμβάνουν σημαντικές εκτάσεις γης. Συν αυτών, από την διαδικασία εξόρυξης δημιουργούνται απόβλητα καθώς υπάρχει υψηλή κατανάλωση ενέργειας και εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) και διοξειδίου του θείου ( $\text{SO}_2$ ). Για παράδειγμα, η ετήσια ζήτηση για χρυσό σε ΗΗΕ είναι περίπου 300 τόνοι. Κατά μέσο όρο η πρωτογενής παραγωγή χρυσού εκλύει περίπου 17.000 τόνους  $\text{CO}_2$  ανά τόνο που εξορύσσεται. Κατά συνέπεια προκύπτει ότι η παραγωγή χρυσού για χρήση σε ΗΗΕ προκαλεί 5,1 εκατομμύρια τόνους  $\text{CO}_2$  συνολικά (**UNEP- StEP, 2009**).

Από μελέτες που έχουν γίνει μέχρι σήμερα έχει εκτιμηθεί ότι η ανάκτηση των μετάλλων από ΑΗΗΕ μέσω διεργασιών ανακύκλωσης έχει σημαντικά οφέλη (**Hagelüken et al., 2008**). Συγκεκριμένα, το ποσοστό εκπομπών που εξοικονομείται ως αποτέλεσμα της ανάκτησης πολύτιμων μετάλλων είναι υψηλό και η ενέργεια που καταναλώνεται πολύ μικρή συγκριτικά με την εξόρυξη. Η παραγωγή 1 kg αλουμινίου μέσω ανακύκλωσης χρησιμοποιεί μόνο το 1/10 (ή και λιγότερο) από την ενέργεια που απαιτείται για την πρωτογενή παραγωγή αυτού. Ταυτόχρονα, δεν παράγονται 1,3 kg καταλοίπων βωξίτη, εκπομπές 2 kg  $\text{CO}_2$  και εκπομπές 0,011 kg  $\text{SO}_2$ , καθώς επίσης εξαλείφονται οι επιπτώσεις και οι εκπομπές που συνδέονται με την παραγωγή των κραμάτων που χρησιμοποιούνται στο αλουμίνιο (**Reuter et al., 2005**).

### 1.3 Απόβλητες οθόνες LCD

Μεταξύ των κατηγοριών του ΗΗΕ ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η κατηγορία του εξοπλισμού πληροφορικής και τηλεπικοινωνιών. Η κατηγορία αυτή περιλαμβάνει ηλεκτρικές συσκευές (π.χ. φορητοί υπολογιστές, κινητά τηλέφωνα, μονάδες εκτύπωσης, υπολογιστές χειρός κ.ά.). Την τελευταία εικοσαετία η υποκατηγορία των φορητών υπολογιστών παρουσιάζει υψηλό ποσοστό διείσδυσης στην αγορά λόγω των ραγδαίων τεχνολογικών εξελίξεων. Υπολογίζεται ότι 315 εκατομμύρια υπολογιστών αποσύρθηκαν μεταξύ του 1997 και του 2004. Επίσης, με βάση στατιστικές προβλέψεις, αναμένεται ότι οι φορητοί υπολογιστές θα φτάσουν τους 165 εκατ. το 2022 (**Statista**, τελευταία επίσκεψη 23/02/2019). Με την πρόοδο της τεχνολογίας των πληροφοριών, οι οθόνες LCD γίνονται ολοένα και πιο διαδεδομένες σε ηλεκτρονικές εφαρμογές, αντικαθιστώντας προοδευτικά τις οθόνες με καθοδικές λυχνίες (CRT) στην παραγωγή τόσο των υπολογιστών (φορητών και επιτραπέζιων), όσο και των τηλεοράσεων. Είναι γεγονός ότι παρουσιάζουν σημαντικά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με τις CRT, όπως μικρότερος όγκος και βάρος και χαμηλότερη κατανάλωση ενέργειας (**Yang et al., 2012**) με αποτέλεσμα να χρησιμοποιούνται όλο και περισσότερο σε σύγχρονες ηλεκτρονικές συσκευές. Χαρακτηρίζονται για το μικρό πάχος τους και βρίσκουν εφαρμογή σε οποιαδήποτε σύγχρονη ηλεκτρονική συσκευή (π.χ. αριθμομηχανές, φωτογραφικές μηχανές) που πρέπει να απεικονίσει κάποιου είδους πληροφορία. Στον κόσμο των υπολογιστών πρωτοεμφανίστηκαν μαζί με τους φορητούς υπολογιστές και ήταν μονόχρωμες.

Δεδομένης της δημοτικότητας των LCD οθονών, η ποσότητα που καταλήγει στο τέλος του κύκλου ζωής τους, συνιστά ένα περιβαλλοντικό πρόβλημα που γίνεται όλο και πιο σημαντικό. Οι οθόνες LCD αποτελούν ένα είδος ηλεκτρονικού αποβλήτου που χρήζει ιδιαίτερης προσοχής λόγω του περιεχομένου του σε υλικά υψηλής αξίας, που μπορούν να ανακυκλωθούν και να επαναχρησιμοποιηθούν, όπως το γυαλί, το πλαστικό, αλλά και ορισμένα μέταλλα, όπως το ίνδιο. Εκτιμάται ότι θα μπορούσαν να αποτελέσουν έναν πολύτιμο εναλλακτικό πόρο για τη δευτερογενή παραγωγή ινδίου (**Ma και Xu, 2013, Rochetti et al., 2015**).

## 1.4 Σύσταση αποβλήτων LCDs

Τα ΑΗΗΕ αποτελούν μία από τις πλέον πολύπλοκες κατηγορίες αποβλήτων όσον αφορά στη σύστασή τους. Μια μεγάλη ποικιλία από χρήσιμα και πολύτιμα υλικά (π.χ μέταλλα και πλαστικά) περιέχονται σε ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές συσκευές. Τα ΑΗΗΕ περιέχουν μέταλλα όπως χρυσό (Au), ασήμι (Ag), σίδηρο (Fe), αλουμίνιο (Al) και παλλάδιο (Pd), καθώς επίσης και ενώσεις πολυμερών, όπως το πολυαιθυλένιο και το πολυπροπυλένιο, και άλλα ανόργανα, οργανικά και ραδιενεργά υλικά (**Robinson, 2009**). Είναι σημαντικό να αναφερθεί, επίσης, ότι κάποια από τα συστατικά των ΑΗΗΕ είναι επικίνδυνα και τοξικά, και, άρα, πρέπει να απομακρυνθούν από το ρεύμα των αποβλήτων με τρόπο ασφαλή, καθώς αν απελευθερωθούν ανεξέλεγκτα προς το φυσικό περιβάλλον, θα προκαλέσουν σημαντική ρύπανση, θέτοντας σε κίνδυνο την υγεία του οικοσυστήματος, αλλά και των ανθρώπων. Τέτοιες ουσίες είναι τα πολυβρωμιωμένα επιβραδυντικά φλόγας (TBBA, PBB, PBDE), τα χημικά (όπως χλωροφθοράνθρακες (CFCs)) που καταστρέφουν το όζον, τα τοξικά μέταλλα, όπως ο υδράργυρος, το κάδμιο, ο μόλυβδος, ο χαλκός, αρσενικό, το εξασθενές χρώμιο, σελήνιο, κλπ., καθώς και οργανικοί μολυσματικοί παράγοντες, όπως οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs), τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs): (**Robinson, 2009, Balde et al., 2017, Kumar et al., 2017**). Επομένως, εάν τα ΑΗΗΕ δεν διατεθούν σωστά, μπορεί να προκαλέσουν σοβαρή περιβαλλοντική ρύπανση και είναι πιθανό να θέσουν σε κίνδυνο την ανθρώπινη υγεία (**Wang και Xu, 2015**).

Στον Πίνακα 1 παρουσιάζεται μια πιο λεπτομερή ποσοστιαία ανάλυση των συστατικών που περιέχονται σε μια οθόνη LCD. Όπως φαίνεται από τα βιβλιογραφικά στοιχεία, το γυαλί καταλαμβάνει το μεγαλύτερο ποσοστό κατά βάρος μιας οθόνης LCD (86,51% w/w). Επίσης, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το περιεχόμενο σε ίνδιο παρά τη μικρή συγκέντρωσή του. Το περιεχόμενο του πολωτή είναι επίσης σημαντικό και η απομάκρυνσή του πριν από την ανάκτηση ινδίου συνιστάται (**En et al., 2016**). Συνήθως αποτελείται από ένα στρώμα πολυβινυλικής αλκοόλης (PVA), τριοξικής κυτταρίνης (TAC), φωσφορικού τριφαινυλίου (TPP) και τερεφθαλικού πολυαιθυλενίου (PET) (**Wen et al., 2007, Dodson et al., 2012**).



**Πίνακας 1:** Ποσοστιαίο περιεχόμενο των συστατικών σε μια LCD οθόνη (**Zhuang et al., 2012**)

Συστατικά	Περιεχόμενο (% w/w)
Υγροί Κρύσταλλοι	0,1
Μέταλλα	0,025
Πολωτής	13,46
Γυαλί	86,51

Παρά το χαμηλό ποσοστιαίο περιεχόμενο κατά βάρος των υγρών κρυστάλλων (0,1% w/w), η σύστασή τους είναι περίπλοκη. Εκτιμάται ότι οι υγροί κρύσταλλοι περιλαμβάνουν περίπου 10-25 ενώσεις (**Zhuang et al., 2012**), κάποιες από τις οποίες είναι υψηλής τοξικότητας (αρωματικά πολυμερή με βενζόλιο, κυάνιο, φθόριο, βρώμιο, χλώριο κτλ.) και αποτελούν κίνδυνο για το οικοσύστημα και την ανθρώπινη υγεία. Έχει διαπιστωθεί ότι οι υγροί κρύσταλλοι περιέχουν 77,1 wt% C, 8,4 wt% H και 14,5 wt% N και O (**Chien Y. et al., 2012**).

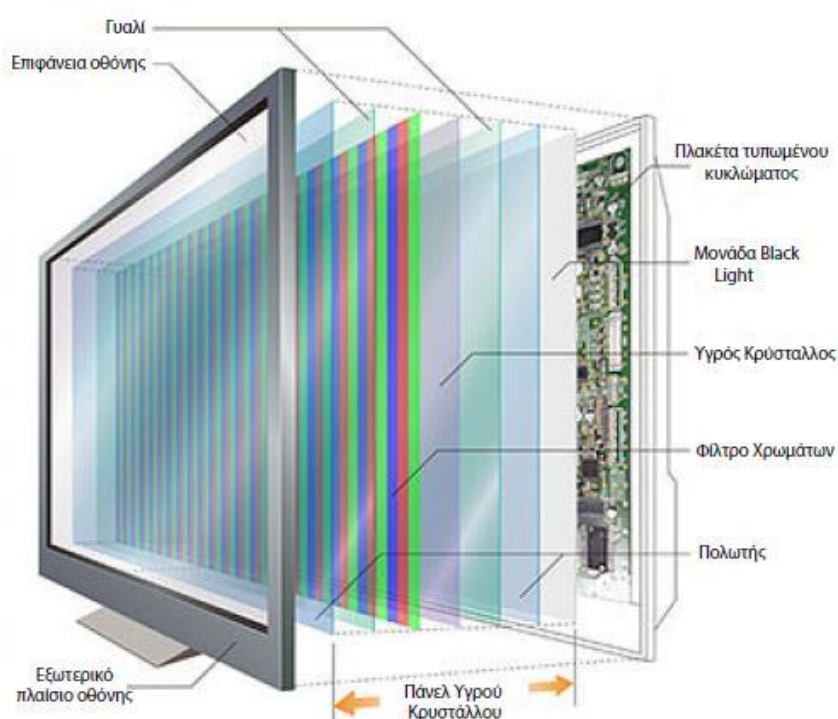
Επομένως για την ορθή διαχείριση των αποβλήτων οθονών LCD είναι απαραίτητη η ασφαλής απομάκρυνση των επικίνδυνων υλικών και των τοξικών ουσιών. Ως εκ τούτου, η προ-επεξεργασία των αποβλήτων LCD έχει μεγάλη σημασία τόσο για την ανάκτηση υλικών, όσο και για την απομάκρυνση επικίνδυνων ρύπων (**Zhuang et al., 2012**).

### **Δομή οθόνης LCD**

Τα μέρη μίας οθόνης LCD είναι τα εξής: το μπροστινό πλαίσιο, το LCD πάνελ, το πλαστικό περίβλημα, μια σειρά ταινιών, το πίσω πλαίσιο, το τροφοδοτικό και το χειριστήριο, ένα πίσω κάλυμμα και μία βάση (**Zhuang et al., 2012**). Η συνήθης δομή μιας οθόνης LCD παρουσιάζεται στην Εικόνα 3. Το LCD πάνελ είναι ο συνδυασμός δύο υποστρωμάτων γυαλιού, ανάμεσα στις οποίες βρίσκονται οι υγροί κρύσταλλοι. Οι εξωτερικές πλευρές του γυαλιού είναι σε επαφή με τον πολωτή, ενώ η εσωτερική είναι επικαλυμμένη με λειτουργικές μεμβράνες (ταινίες) και με ένα διαφανές αγωγίμο ηλεκτρόδιο που περιέχει οξειδίο ινδίου-κασσιτέρου (ITO). Επιπλέον, στις οθόνες, τοποθετείται μία λάμπα σε κάθε άκρη της μονάδας πίσω από τα οπτικά φιλμ και ένας

«οδηγός φωτός» για να ανακατευθύνει το φως προς το πάνελ (Yang et al., 2012). Στην Εικόνα 2 παρουσιάζεται η συνήθης δομή μιας LCD οθόνης.

Οι οθόνες LCD που έχουν παραχθεί κατά τη διάρκεια των τελευταίων 10 ετών έχουν μια μονάδα οπίσθιου φωτισμού που χρησιμοποιεί την τεχνολογία των λαμπτήρων φθορισμού ψυχρής καθόδου (CCFL). Αυτό σημαίνει ότι η επεξεργασία των αποβλήτων μιας οθόνης LCD πρέπει να γίνεται προσεκτικά για να αποφεύγεται η έκθεση σε τοξικά μέταλλα, όπως είναι ο υδράργυρος.



**Εικόνα 3:** Τμήματα LCD οθόνης (Dhirendra Yadav, 2016)

## **Οξείδιο ινδίου κασσιτέρου (ITO)**

Το ίνδιο συναντάται στις οθόνες LCD ως οξείδιο ινδίου κασσιτέρου, γνωστό ως ITO. Το ITO είναι ένα οπτοηλεκτρονικό υλικό με κύρια χαρακτηριστικά τη διαφάνεια στο ορατό φως, την ηλεκτρική αγωγιμότητα και θερμική ανάφλεξη (Li et al., 2011). Αποτελείται από 80-90%  $\text{In}_2\text{O}_3$  και 10-20%  $\text{SnO}_2$  (Virolainen et al., 2011, Dogbida et al., 2012, Lee et al., 2013) και χρησιμοποιείται ευρέως ως διαφανές αγώγιμο στρώμα στις οθόνες LCD. Το οξείδιο του ινδίου ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) αντιπροσωπεύει το 0,37% του βάρους του πάνελ (Liu et al., 2016). Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, για την κατασκευή του στρώματος ITO καταναλώνεται περισσότερο από το 60% της παραγωγής ινδίου παγκοσμίως. Η περιεκτικότητα του ινδίου στο ITO ανέρχεται σε 102 mg/kg (Li et al., 2009; Wang et al. 2015). Σε μια άλλη μελέτη αναφέρεται ότι στο στρώμα ITO πάχους 125 nm η ποσότητα ινδίου ανέρχεται σε 234 mg/m<sup>2</sup> (Boni και Widmer, 2011, Lee et al., 2013).

### **1.5 Προκλήσεις στη διαχείριση των αποβλήτων οθονών LCD**

Τα τελευταία χρόνια αναπτύσσονται τεχνολογίες για την επεξεργασία των αποβλήτων LCD σε βιομηχανική κλίμακα, οι οποίες, κατά κύριο λόγο, προσανατολίζονται στην ανακύκλωση των πλαστικών μερών, του γυαλιού και των μετάλλων (Ueberschaar et al., 2017). Το γυαλί και τα πλαστικά μέρη μιας οθόνης LCD χρησιμοποιούνται ως πρώτες ύλες για την αντικατάσταση των συμβατικών πόρων στην παραγωγή δομικών υλικών. Από την άλλη πλευρά, μελέτες που αφορούν την κρισιμότητα των πρώτων υλών, συμπεριλαμβανομένου του ινδίου, αποκτούν ολοένα και μεγαλύτερη σημασία, λόγω του υψηλού κινδύνου προσφοράς (Ylä-Mella και Pongrácz, 2016). Ο κίνδυνος εφοδιασμού παγκοσμίως, η εξάντληση των φυσικών πόρων, καθώς και η σχετική σπανιότητα και διαθεσιμότητά τους, έχει αυξήσει το ενδιαφέρον των ερευνητών για την παραγωγή τους από εναλλακτικές λύσεις εκτός από την εξόρυξη (Sikander et al., 2017). Η ανακύκλωση εκτιμάται ως μια πιθανή λύση υποκατάστασης των πρωτογενών πόρων για την εξασφάλιση της μακροπρόθεσμης προμήθειας κρίσιμων μετάλλων (Ylä-Mella και Pongrácz, 2016).

Με βάση πρόσφατες μελέτες προκύπτει να είναι σημαντική η ανάκτηση του ινδίου κατά τον διαχωρισμό του στρώματος ITO από μια οθόνη LCD (στάδιο προ-

επεξεργασίας). Αν και η ανάκτησή του από θρυμματισμένο LCD πάνελ είναι τεχνικά εφικτή, η οικονομική εκτίμηση δείχνει ότι δεδομένων των σημερινών συνθηκών δεν υπάρχει οικονομικό κίνητρο για την ανακύκλωση ινδίου σε βιομηχανική κλίμακα λόγω του υψηλού κόστους της και της χαμηλής συγκέντρωσης του στοιχείου στις οθόνες LCD (έως 0,02% κατά βάρος, **Savvilotidou et al., 2015**). Επομένως, είναι απαραίτητο να αναπτυχθούν βελτιωμένες τεχνικές προ-επεξεργασίας για τις οθόνες LCD, που προορίζονται για ανακύκλωση. Κατά αυτόν το τρόπο, θα μειωθεί περαιτέρω το κόστος και οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις της εξόρυξής του, ενώ θα βελτιωθεί ποσοτικά και ποιοτικά (καθαρότητα του ινδίου) το προϊόν ανάκτησης.

## **2. ΙΝΔΙΟ: ΚΡΙΣΙΜΟ ΜΕΤΑΛΛΟ**

Κρίσιμες πρώτες ύλες (CRMs) αποτελούν σημαντικό κομμάτι της οικονομίας τόσο σε παγκόσμιο επίπεδο, όσο και σε επίπεδο Ευρωπαϊκής Ένωσης. Στα κρίσιμα μέταλλα σε επίπεδο ΕΕ ανήκουν τα εξής: αντιμόνιο, βηρύλλιο, κοβάλτιο, χρώμιο, γάλλιο, γερμάνιο, γκράφιτι, ίνδιο, μαγνήσιο, νιόβιο, σπάνιες γαίες (ελαφριές και βαριές), βολφράμιο κ.ά. Τα περισσότερα από αυτά, αν όχι και όλα, χρησιμοποιούνται σε ένα ευρύ φάσμα προϊόντων και χρησιμεύουν στη βελτίωση της καθημερινότητάς μας.

Κατά τη διάρκεια της τελευταίας εικοσαετίας, υπήρξε μια έκρηξη ζήτησης στην παγκόσμια αγορά για κρίσιμα μέταλλα, συμπεριλαμβανομένου του ινδίου. Το στοιχείο αυτό βρίσκει εφαρμογή στον ΗΗΕ, καθώς και σε τεχνολογίες ενέργειας και αναμένεται η ζήτησή του να εκτοξευτεί ακόμα περισσότερο τα αμέσως επόμενα χρόνια. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία μέχρι το 2025, η ετήσια ζήτηση για το ίνδιο θα αυξηθεί κατά 70% σε σχέση με το έτος 2015.

## Εφαρμογές ινδίου

Το ίνδιο αποτελεί ένα από τα σπανιότερα στοιχεία και πλέον είναι εκμεταλλεύσιμο σε σημαντικό βαθμό. Χρησιμοποιείται σε ποικίλες εφαρμογές υψηλής τεχνολογίας όπως στα φωτοβολταϊκά πάνελ, στην παραγωγή κραμάτων χαμηλού σημείου τήξης, τις συγκολλήσεις μετάλλων, ράβδους ελέγχου πυρηνικών αντιδραστήρων, λαμπτήρες νατρίου χαμηλής πίεσης, διόδους εκπομπής φωτός (LEDs) και διόδους laser (Lokanc et al., 2015). Τις τελευταίες δεκαετίες η ζήτηση για ίνδιο έχει αυξηθεί εκθετικά, ιδίως λόγω της χρήσης του για την παραγωγή ITO σε οθόνες LCD. Εκτιμάται ότι πάνω από το 70% της παγκόσμιας παραγωγής του ινδίου χρησιμοποιείται σε οθόνες LCD (Savvilotidou et al., 2015). Στο Διάγραμμα 1 απεικονίζεται ποσοτικά η κατανομή του ινδίου στις διάφορες εφαρμογές που χρησιμοποιείται για το έτος 2012.



Διάγραμμα 1: Ποσοτική ανάλυση εφαρμογών ινδίου παγκοσμίως (Tolcin, 2013)

## Αποθέματα ινδίου στο φλοιό της γης

Η μέση αφθονία του ινδίου στο φλοιό της γης εκτιμάται ότι είναι περίπου 0,05 ppm και 0,072 ppm στον ωκεάνιο φλοιό, αντίστοιχα. Η πρωτογενής παραγωγή του ινδίου σχετίζεται με την ανάκτηση άλλων βασικών μετάλλων. Το ίνδιο ανακτάται ως υποπροϊόν κατά τη διάρκεια της διεργασίας εξευγενισμού άλλων μεταλλευμάτων και

συμπυκνωμάτων βασικών μετάλλων (Pb, Cu, Sn, Zn) και κυρίως της τήξης του σφαλερίτη, ενός ορυκτού μεταλλεύματος ψευδαργύρου. Αν και οι γεωχημικές ιδιότητες του ινδίου είναι τέτοιες ώστε να εμφανίζεται σε άλλα σουλφίδια βασικών μετάλλων, όπως οι χαλκοπυρίτες και οι κασσίτεροι, οι περισσότερες εναποθέσεις αυτών των μετάλλων δεν είναι οικονομικά συμφέρουσες για την παραγωγή ινδίου.

Παλαιότερη μελέτη των **Gibson και Hayes (2011)**, εκτίμησε τη μακροχρόνια ανάπτυξη του ψευδαργύρου στο 1-3% ετησίως έναντι του 15% για το ίνδιο. Μια πιο πρόσφατη μελέτη των **Werner (2015)** εκτιμά ότι η παγκόσμια παραγωγή ινδίου έχει αυξηθεί κατά μια τάξη μεγέθους από τη δεκαετία του '70, ενώ η παγκόσμια παραγωγή ψευδαργύρου, το μέταλλο που συνδέεται περισσότερο με το ίνδιο, έχει διπλασιαστεί. Στην πραγματικότητα η ανάπτυξη της παραγωγής ινδίου είναι άνιση σε σχέση με οποιοδήποτε άλλο μέταλλο (**Werner et al., 2015**). Σε περίπτωση λοιπόν, που η πρωτογενής παραγωγή του ινδίου συνεχίσει να είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με την παραγωγή ψευδαργύρου και η κατανάλωσή του συνεχίσει να αυξάνεται με τον ίδιο ρυθμό, το ίνδιο αναμένεται να παρουσιάσει ένα σαφές έλλειμμα εφοδιασμού στον πρωτογενή τομέα.

## 2.1 Παραγωγή

Στις αρχές της δεκαετίας του 1970 η παγκόσμια παραγωγή ινδίου ήταν περίπου μόνο 40-50 τόνοι. Στα μέσα της δεκαετίας του '80 η αυξανόμενη ζήτηση του ινδίου, λόγω της ευρείας παραγωγής ηλεκτρονικών ειδών κατανάλωσης και της εισαγωγής οικιακών υπολογιστών, οδήγησε σε σημαντικές αυξήσεις της πρωτογενούς παραγωγής του (**Gibson και Hayes, 2011**). Σύμφωνα με τα στατιστικά στοιχεία του ινστιτούτου γεωλογικής έρευνας των Ηνωμένων Πολιτειών, η παγκόσμια παραγωγή του ινδίου έχει αυξηθεί 7 φορές από το 1980. Στο Σχήμα 1 παρουσιάζονται τα επίπεδα της παγκόσμιας παραγωγής ινδίου από πρωτογενείς πηγές μεταξύ 1994 και 2011.



Σχήμα 1: Παγκόσμια παραγωγή πρωτογενούς ινδίου, 1994-2011 (USGs, 2012)

Εκτιμάται ότι αυτή η αυξητική τάση θα συνεχιστεί, γεγονός που θα συμβάλλει στην εξάντληση των φυσικών πόρων. Αναμένεται ότι η προσφορά πρωτογενούς ινδίου δεν θα μπορεί πλέον να καλύψει τις μελλοντικές ανάγκες. Ως εκ τούτου, καθίσταται αναγκαία περισσότερο από ποτέ, η βελτιστοποίηση των τεχνικών ανακύκλωσης του ινδίου από δευτερογενή υλικά.

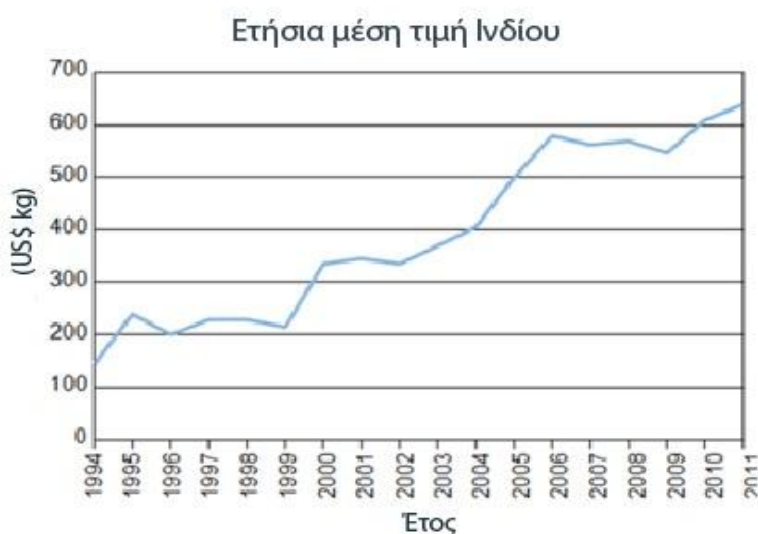
Η Κίνα κυριαρχεί σήμερα στις διεθνείς αγορές για τα περισσότερα από τα “κρίσιμα” μέταλλα, συμπεριλαμβανομένου του ινδίου. Σύμφωνα με το ινστιτούτο γεωλογικής έρευνας των Ηνωμένων Πολιτειών (USGs), η Κίνα είναι ο μεγαλύτερος παραγωγός ινδίου. Η κινεζική βιομηχανία πρώτων υλών διαθέτει και την τεχνογνωσία και τη λειτουργική ικανότητα για την ανάκτηση των σπάνιων μετάλλων από διαφορετικούς τύπους αποθέσεων μεταλλεύματος (**Schwarz-Schampera, 2014**). Οι κυριότερες χώρες παραγωγής στον κόσμο για τα έτη 2014 έως 2017 παρατίθενται στον Πίνακα 2. Με την Κίνα, λοιπόν, που παράγει επί του παρόντος περισσότερο από το 90% της παγκόσμιας παραγωγής κρίσιμων μετάλλων και που περιορίζει όλο και περισσότερο τις εξαγωγές της σε αυτά, δημιουργείται στον υπόλοιπο κόσμο μεγάλη ανησυχία για μια αξιόπιστη, βιώσιμη και νόμιμη πρόσβαση στα κρίσιμα μέταλλα. Οι κυβερνήσεις και οι επιχειρήσεις λοιπόν, θα πρέπει να αντιμετωπίσουν αυτές τις προκλήσεις προκειμένου να εξασφαλίσουν άφθονη προσφορά πόρων ινδίου σε παγκόσμιο επίπεδο. Αναμένεται το ίδιο, ως κρίσιμο μέταλλο, να αποτελέσει αντικείμενο έρευνας για τα επόμενα χρόνια, καθώς η προσφορά του θεωρείται σημαντική για τη βιωσιμότητα σε παγκόσμιο επίπεδο.

**Πίνακας 2: Παγκόσμια πρωτογενή παραγωγή ινδίου (USGs, 2015-2018)**

Χώρα	2014	2015	2016	2017
Κίνα	460	370	300	310
Καναδάς	65	65	71	70
Ιαπωνία	72	72	70	70
Κορέα	150	150	210	215
Βέλγιο	25	25	20	20
Ρωσία	5	10	5	5
Άλλες Χώρες	67	63	10	10
Σύνολο (tn)	844	755	680	720

## 2.2 Επικρατούσα κατάσταση στην αγορά

Από το 1970 οι τιμές του ινδίου ακολουθούν μια σχεδόν κυκλική τάση. Τα έτη 1975, 1980, 1988, 1995 και 2003 χαρακτηρίστηκαν από ταχείες σημαντικές αυξήσεις στις παγκόσμιες τιμές ινδίου, ακολουθούμενες από αργή σταδιακή μείωση όπως φαίνεται στο Σχήμα 2. Η τιμή του ινδίου αυξήθηκε απότομα με ετήσιο μέσο όρο 57 US\$/kg το 1973 σε 547 US\$/kg το 1980. Ωστόσο, η μείωση της παγκόσμιας ζήτησης ινδίου σε συνδυασμό με την οικονομική ύφεση στις αρχές της δεκαετίας του 1980 προκάλεσαν τη μείωση της μέσης ετήσιας τιμής στα 84 US\$/kg για το έτος 1986.



**Σχήμα 2: Ετήσια μέση τιμή ινδίου 1936-2011 (Schwarz-schampera, 2014)**



Στη συνέχεια το ενδιαφέρον για τη χρήση ινδίου ξεκίνησε από την ιαπωνική ηλεκτρονική βιομηχανία το 1988, όταν η μέση ετήσια τιμή του ινδίου έφθασε τα 319 US\$/kg. Από τα μέσα της δεκαετίας του '80, η ανάπτυξη των ημιαγωγών φωσφορούχου ινδίου και των σύνθετων ΙΤΟ ενώσεων για τις LCD κυριάρχησαν στις αγορές ινδίου. Το χαμηλό κόστος παραγωγής το 1993 και το 1994 οδήγησε σε έλλειμμα εφοδιασμού και στη συνέχεια υπήρξε έντονη αύξηση των τιμών το 1995 (ετήσιος μέσος όρος 388 US\$/kg). Ακολούθησε μείωση των τιμών τα επόμενα χρόνια, με την μέση ετήσια τιμή ινδίου να μειώνεται στα 97 US\$/kg το 2002. Το 2009, η μέση ετήσια τιμή ήταν 500 US\$/kg ινδίου, ενώ από τα μέσα του 2009 η αύξηση της ζήτησης για ΙΤΟ οδήγησε σε γενική αύξηση των τιμών. Το 2011 η τιμή του ινδίου αυξήθηκε κατά 43% περίπου σε σχέση με το 2010, με ετήσιο μέσο όρο 693 US\$/kg. Στο Σχήμα 3 παρατηρείται ότι η υψηλότερη τιμή του ινδίου σημειώθηκε στις αρχές του 2014, η οποία κυμαινόταν στα 972 US\$/kg. Το έτος 2015, ένας αριθμός παραγόντων οδήγησε σε μια έντονη αύξηση της τιμής του ινδίου, η οποία έφθασε την υψηλότερη σε ετήσια μέση τιμή όλων των εποχών ύψους άνω των 940 US\$/kg. Η αύξηση αυτή ήταν αποτέλεσμα της βελτίωσης των παγκόσμιων οικονομικών συνθηκών, της έντονης ζήτησης για επίπεδες οθόνες, των καινοτομιών σε φωτοβολταϊκά πάνελ λεπτού πάχους, των προβλημάτων της παγκόσμιας παραγωγής ψευδαργύρου και της κερδοσκοπίας για την παγκόσμια έλλειψη παροχής ινδίου. Ως εκ τούτου, οι ικανότητες παραγωγής επεκτάθηκαν και η ανακύκλωση άρχισε να συμβάλλει σημαντικά στον παγκόσμιο εφοδιασμό. Στη συνέχεια, η αύξηση της παραγωγής, σε συνδυασμό με την εξασθένηση της ζήτησης από την Ασία (Δημοκρατία της Κορέας, την Ιαπωνία) και την οικονομική ύφεση, επιβράδυνε τις αγορές και η τιμή του ινδίου μειώθηκε σταδιακά. Στη συνέχεια οι τιμές άρχισαν να πέφτουν στα χαμηλότερα επίπεδα και να φτάνουν στα 290-310 US\$/kg το 2016. Η σημερινή τιμή του ινδίου κυμαίνεται στα 391 δολάρια ΗΠΑ/κιλό.



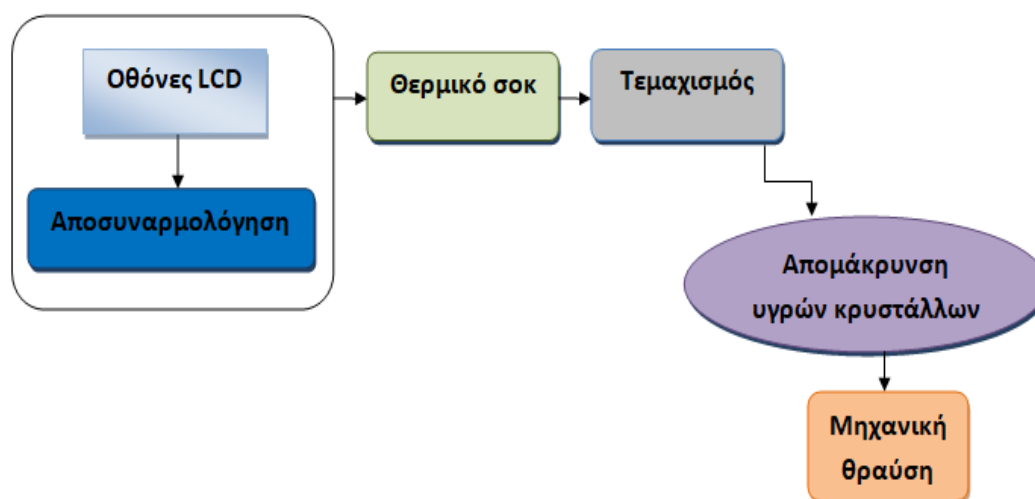
**Σχήμα 3:** Τιμή ινδίου σε δολάρια ΗΠΑ/κιλό (<http://www.kitco.com/strategic-metals/>)

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

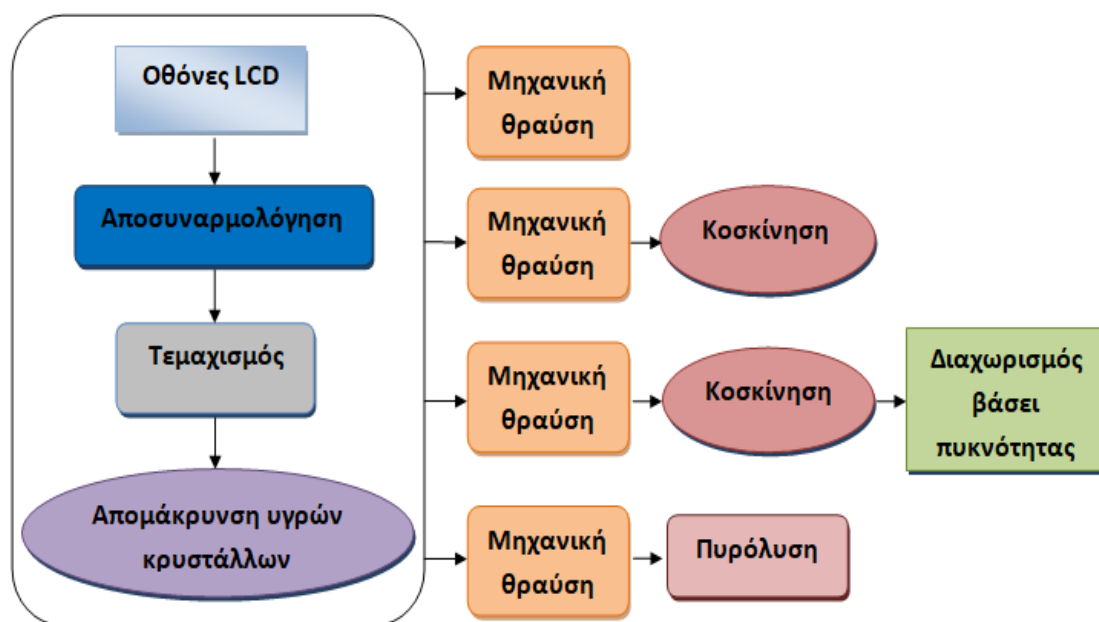
### 3.1 Σκοπός πειραματικής διαδικασίας

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι να μελετηθούν τεχνικές προ-επεξεργασίας των LCD οθονών, που βρίσκονται στο τέλος του κύκλου ζωής τους, ώστε να επιτευχθεί προ-συγκέντρωσή του ινδίου για αποτελεσματική και οικονομικά βιώσιμη ανάκτησή του στα επόμενα στάδια της ανακύκλωσης.

Αρχικά, πραγματοποιήθηκε αποσυναρμολόγηση, τεμαχισμός και απομάκρυνση των υγρών κρυστάλλων, καθώς αποτελούν επιβλαβείς οργανικές ενώσεις. Μετέπειτα, ακολούθησαν μέθοδοι προ-επεξεργασίας του LCD πάνελ (μηχανική, φυσική, θερμική) και προσδιορισμός του ινδίου μέσω φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS). Επειδή κατά τη διαχείριση των οθονών LCD χάνονται σημαντικές ποσότητες υλικών, προσδιορίστηκαν οι απώλειες του ινδίου σε κάθε μέθοδο προ-επεξεργασίας, ώστε να συγκριθεί η απόδοση ανάκτησης του ινδίου με βάση τη συγκέντρωση ινδίου (mg/kg) στη μάζα (%) του παραγόμενου προ-επεξεργασμένου δείγματος. Στο Σχήμα 4 παρουσιάζεται η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε στην παρούσα εργασία.



(α)



(β)

Σχήμα 4: Ακολουθία διεργασιών κατά την πειραματική διαδικασία

### 3.2 Συλλογή ηλεκτρικών συσκευών

Κατά το πρώτο στάδιο της πειραματικής διαδικασίας, πραγματοποιήθηκε η συλλογή των συσκευών. Η αναζήτηση πεπαλαιωμένων συσκευών πραγματοποιήθηκε σε διάφορα καταστήματα ανακύκλωσης ηλεκτρονικού εξοπλισμού στον νομό Χανίων. Επισημαίνεται πως συγκεντρώθηκαν οθόνες LCD, ακέραιες και άθικτες, από διάφορες κατασκευαστικές εταιρίες προκειμένου τα αποτελέσματα να είναι αντιπροσωπευτικά του δείγματος των ηλεκτρονικών αποβλήτων LCD. Επιπλέον, δόθηκε ιδιαίτερη προσοχή ώστε οι οθόνες που θα συλλεχθούν να μην είναι σπασμένες για να αποφευχθούν ενδεχόμενες απώλειες ινδίου λόγω απελευθέρωσης του ΙΤΟ. Συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκε συγκέντρωση των παρακάτω 4 οθονών (Πίν. 3):

**Πίνακας 3:**Χαρακτηριστικά συλλεχθέντων οθονών

Υλικό	Εταιρεία	Μοντέλο	Ίντσες (in)
Υπολογιστής	LG Display	LP154WX4	15,4
	Samsung	LTN154X3	15,4
	LG Philips	LP 150X08	15
	CHUNGHWA	ST479GBH 110	-

Στη συνέχεια στην Εικόνα 4 απεικονίζονται οι οθόνες υγρών κρυστάλλων που συλλέχθηκαν.



**Εικόνα 4:** Απεικόνιση των LCD οθονών που μελετήθηκαν

### 3.3 Αποσυναρμολόγηση & διαχωρισμός των οθονών LCDs

Το στάδιο της αποσυναρμολόγησης χρήζει ιδιαίτερης προσοχής, καθώς αποτελεί απαραίτητη διαδικασία για την απομόνωση του LCD πάνελ. Η πραγματοποίησή της είναι πολύ σημαντική καθώς διαχωρίζονται τα υλικά της ηλεκτρονικής συσκευής σε επιμέρους (π.χ. πλαστικά και μεταλλικά περιβλήματα, τα καλώδια, οι πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων, γυαλί κλπ.) και έτσι αυξάνεται η καθαρότητα των υλικών που πρόκειται να ανακτηθούν. Με τη χρήση κατάλληλων εργαλείων χειρός, αλλά και τον απαραίτητο εξοπλισμό προφυλάξεως, έγινε η αποσυναρμολόγηση των οθονών, προκειμένου να ανακτηθούν τα μεμονωμένα εξαρτήματά τους. Τα εργαλεία, που χρησιμοποιήθηκαν ήταν κατσαβίδι ίσιο, κατσαβίδι σταυρός και τανάλια, ενώ ο απαραίτητος εξοπλισμός ασφαλείας περιλάμβανε πλαστικά γυαλιά προστασίας, ποδιά εργασίας και γάντια, προκειμένου να αποφευχθεί οποιαδήποτε επαφή του υλικού με τα μάτια και το δέρμα. Επιπλέον, κατά το στάδιο αυτό δόθηκε ιδιαίτερη προσοχή σε υλικά που περιέχονται σε απόβλητες οθόνες LCD, καθώς περιέχουν τοξικά στοιχεία. Συγκεκριμένα, η απομάκρυνση του οπίσθιου φωτισμού (CCFL) που περιέχει υδράργυρο έγινε προσεκτικά, χωρίς να σπάσει, ώστε να αποφευχθεί το ενδεχόμενο απελευθέρωσης υδραργύρου. Στην Εικόνα 4 απεικονίζεται ο λαμπτήρας οπίσθιου φωτισμού:



**Εικόνα 5:** Απεικόνιση λαμπτήρα οπίσθιου φωτισμού

### 3.4 Τεμαχισμός

Υπάρχουν αρκετές μελέτες που περιγράφουν, πώς γίνεται η ανάκτηση του ινδίου από το ITO μέσω πυρομεταλλουργικών ή υδρομεταλλουργικών μεθόδων. Το άμεσο συμπέρασμα που μπορεί κανείς να εξάγει 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 (Savvilotidou et al., 2014).

Στην παρούσα εργασία, μετά την ολοκλήρωση της αποσυναρμολόγησης ακολούθησε η μείωση του μεγέθους των LCD πάνελ από τις οθόνες υπολογιστών που συλλέχθηκαν σε μικρά κομμάτια επιφάνειας 2 x 2 cm με τη χρήση ψαλιδιού. Η μείωση του μεγέθους των LCD πάνελ έγινε προκειμένου να είναι εφικτή η απομάκρυνση των υγρών κρυστάλλων και παράλληλα να δημιουργηθούν ομοιόμορφα δείγματα στο επιθυμητό μέγεθος ώστε να σπάσουν με όμοιο τρόπο μετά από άλεση του δείγματος στους μύλους. Το υλικό που προέκυψε, μετά από τον τεμαχισμό, αναμίχθηκε πολύ καλά για τη δημιουργία ενός ομοιογενούς μίγματος (Εικ. 6).



Εικόνα 6: Δείγματα μετά από τεμαχισμό

Στην περίπτωση των LCD οθονών που υπέστησαν θερμικό σοκ, ο τεμαχισμός των πάνελ έγινε μετά από την αφαίρεση του πολωτή σε μικρά, ομοιόμορφα κομμάτια επιφάνειας 2 x 2 cm με τη χρήση ψαλιδιού.

### 3.5 Απομάκρυνση υγρών κρυστάλλων

Στη συνέχεια, λαμβάνοντας υπόψη ότι οι βλαβερές οργανικές ουσίες πρέπει να απομακρύνονται, ερευνήθηκε η απομάκρυνση των υγρών κρυστάλλων σε υδατικά διαλύματα με τη βοήθεια υπερήχων ή ανάδευσης. Κατά το στάδιο καθαρισμού για την απομάκρυνση των υγρών κρυστάλλων χρησιμοποιήθηκε συσκευή υπερήχων ή ανάδευσης και υπεριώδες φασματοφωτόμετρο. Χρησιμοποιήθηκαν δείγματα των 15g τεμαχισμένου LCD πάνελ (2 x 2cm) σε 50 mL διαλύματος. Ως διαλυτικά μέσα εξετάστηκαν απιονισμένο νερό, ακετόνη (2 % v/v) και ισοπροπυλική αλκοόλη (16,7% v/v και 2% v/v). Καθ' όλη τη διάρκεια πειράματος μέσω υπερήχων, η θερμοκρασία διατηρήθηκε στους 30-35 °C. Ο συνολικός χρόνος καθαρισμού ήταν 60 min υπό υπερήχους με συχνότητα δόνηση. Η λήψη του δείγματος γίνονταν σε διαστήματα των 5 min για χρονική διάρκεια 60 min και η απορρόφηση μετρούταν στο διάλυμα στα 210 nm. Επίσης, το πείραμα πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας τα υδατικά διαλύματα που αναφέρθηκαν με ανάδευση ώστε να γίνει σύγκριση της απομάκρυνσης των υγρών κρυστάλλων μεταξύ υπερήχων και ανάδευσης. Στην Εικόνα 7 παρουσιάζεται η συσκευή υπερήχων που χρησιμοποιήθηκε κατά την πειραματική διαδικασία.



**Εικόνα 7:** Συσκευή υπερήχων



### 3.6 Μηχανική Θραύση

Η μηχανική θραύση χρησιμοποιείται για την περαιτέρω ελάττωση του μεγέθους των LCD οθονών. Το πείραμα έγινε σε μαχαιρόμυλο του Εργαστηρίου Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων, (Pulverisette 19 Fritsch), ο οποίος συνδέεται με κυκλώνα (Nabertherm) (Εικόνα 8). Αρχικά στη συσκευή του μαχαιρόμυλου τοποθετήθηκε το μαχαίρι κοπής και κόσκινο διαμέτρου 250  $\mu\text{m}$ . Κομμάτια LCD πάνελ από τις τεμαχισμένες οθόνες και κομμάτια LCD πάνελ χωρίς τον πολωτή εισήχθησαν στο μαχαιρόμυλο. Το δείγμα με κοκκομετρία 250  $\mu\text{m}$  και μικρότερη συλλεγόταν σε δοχείο που τοποθετούνταν στο τέλος του κυκλώνα, και στη συνέχεια αποθηκεύονταν σε πλαστικά σακουλάκια. Το δείγμα με κοκκομετρία μεγαλύτερη από 250  $\mu\text{m}$  δεν χρησιμοποιήθηκε περαιτέρω καθώς αποτελούνταν από μεγαλύτερα κομμάτια γυαλιού συνδεδεμένα με πολωτή, συνιστώντας απώλειες αναφορικά με το ίδιο και τη μάζα στην οποία απαντάται. Αυτό δεν σημαίνει ότι το υλικό «χάθηκε», θα μπορούσε ενδεχομένως να χρησιμοποιηθεί για την ανακύκλωση του γυαλιού ή πολωτή.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, εκτός από τον μαχαιρόμυλο, χρησιμοποιήθηκε και μύλος δακτυλίων για λόγους σύγκρισης (Εικόνα 9). Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας αυτής, κομμάτια LCD πάνελ από τις τεμαχισμένες οθόνες και κομμάτια LCD πάνελ χωρίς τον πολωτή μεγέθους 2 x 2 cm εισήχθησαν στο μύλο, όπως ακριβώς και στο μαχαιρόμυλο. Το κάθε δείγμα αλέστηκε για χρονικό διάστημα 45 sec και στη συνέχεια εξήλθαν από τον μύλο υπό μορφή σκόνης.



Εικόνα 8: Μαχαιρόμυλος FRITCH pulverisette 19



Εικόνα 9: Μύλος Δακτυλίων



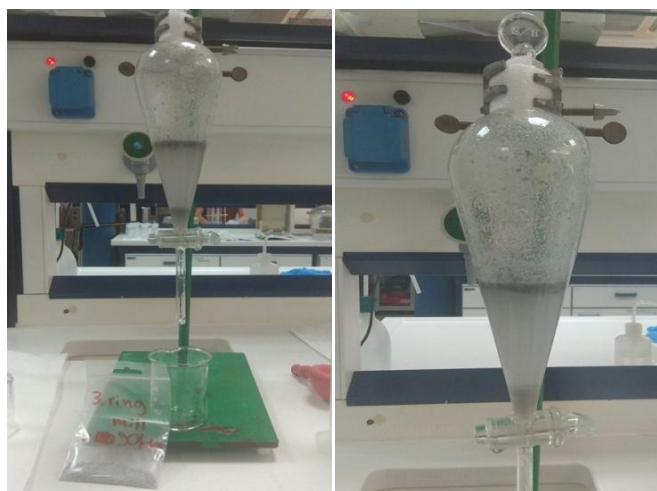
### 3.7 Κοσκίνιση

Το ίνδιο συγκεντρώνεται σε κλάσματα μικρής κοκκομετρίας με βάση τη βιβλιογραφία (Zhuang et al., 2012, Rochetti et al., 2015). Για αυτό το λόγο ακολούθησε κοσκίνιση των δειγμάτων που παρήχθησαν από τους δύο μύλους σε τρία κοκκομετρικά κλάσματα για να προσδιοριστεί η συγκέντρωση του ινδίου και να διαπιστωθεί σε ποια κοκκομετρία παρατηρείται εμπλουτισμός του ινδίου. Επιλέχθηκαν κόσκινα διαμέτρων 150 και 53  $\mu\text{m}$  για τα δείγματα του μαχαιρόμυλου, καθώς και κόσκινα διαμέτρων 90 και 25  $\mu\text{m}$  για τα δείγματα του μύλου δακτυλίων. Επομένως, σε κάθε περίπτωση προέκυψαν τρία κοκκομετρικά κλάσματα.

### 3.8 Βαρυτομετρικός διαχωρισμός

Για το διαχωρισμό του πολωτή και του γυαλιού (μαζί με το ΙΤΟ) εφαρμόστηκε η φυσική μέθοδος διαχωρισμού βάσει της διαφορετικής τους πυκνότητας. Με αυτό τον τρόπο εκτιμήθηκε ότι το βαρύ κλάσμα (γυαλί) θα περιείχε την ποσότητα του ινδίου, ενώ το ελαφρύ (πολωτής) θα συγκεντρωνόταν στην επιφάνεια του υγρού διαλύματος ενδιάμεσης πυκνότητας. Λαμβάνοντας υπόψη τη διαφορά πυκνότητας μεταξύ του πολωτή και του γυαλιού, των οποίων οι τιμές είναι αντίστοιχα 1,42 και 2,3  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , χρησιμοποιήθηκε κορεσμένο διάλυμα ανθρακικού καλίου ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) ως υγρό διαχωρισμού με πυκνότητα  $\rho=1.56 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

Στη διαδικασία αυτή υποβλήθηκαν, τα δείγματα κοκκομετρίας μεγαλύτερης των 150  $\mu\text{m}$  για τον μαχαιρόμυλο και μεγαλύτερης των 90  $\mu\text{m}$  για το μύλο δακτυλίων. Το υλικό τοποθετήθηκε στο κορεσμένο διάλυμα ανθρακικού καλίου ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) μέσα στη χοάνη για το βαρυτομετρικό διαχωρισμό. Μετά από χειροκίνητη ανάδευση μικρής διάρκειας, το διάλυμα αφέθηκε για 5 λεπτά σε ηρεμία, μέχρι να γίνει εμφανής ο διαχωρισμός των δύο φάσεων.



**Εικόνα 10:** Διαχωρισμός γυαλιού – πολωτή με βαρυτομετρική χοάνη

Όπως φαίνεται από την Εικόνα 10, είναι εμφανής ο διαχωρισμός των δύο φάσεων. Αναμένεται ότι η οργανική φάση (πολωτής) θα παραμείνει στο πάνω μέρος της χοάνης και η ανόργανη φάση (γυαλί) στο κάτω μέρος.

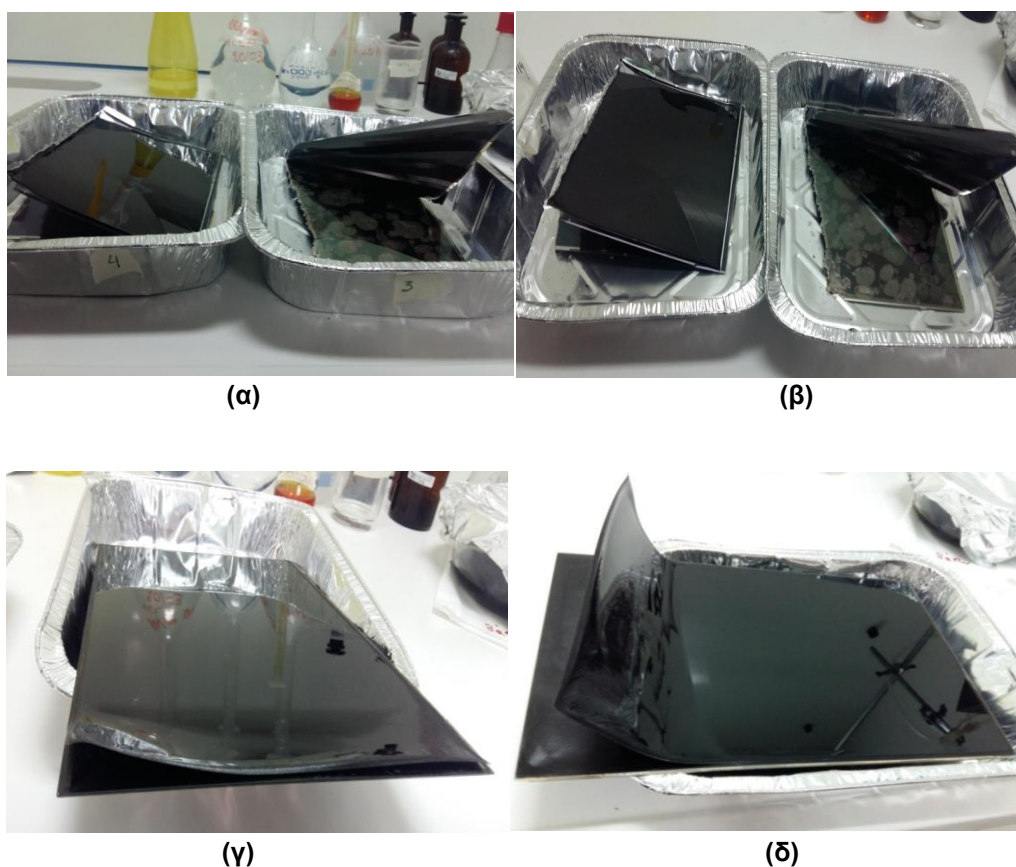
### 3.9 Θερμικές Μέθοδοι

Για την βελτίωση της ανάκτησης ινδίου κρίνεται σημαντική η απομάκρυνση των πολωτών που βρίσκονται εξωτερικά από τα δύο στρώματα γυαλιού. Με τη θερμική επεξεργασία επιτυγχάνεται η απομάκρυνση των οργανικών τμημάτων που περιέχονται σε μια οθόνη LCD και η οποία αναμένεται να ενισχύσει την ανάκτηση υψηλής καθαρότητας ινδίου.

#### **Θερμικό σοκ**

Σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα και προγενέστερη έρευνα στο εργαστήριο, η απομάκρυνση του πολωτικού φιλμ είναι εφικτή, όταν το LCD πάνελ τίθεται σε θερμικό σοκ. Η έρευνα των **Li (2009)** έχει δείξει ότι το θερμικό σοκ επιτυγχάνει την ανάκτηση του πολωτή με ποσοστό 90%. Το LCD πάνελ θερμαίνεται σε συγκεκριμένο εύρος θερμοκρασιών (230-240 °C) προκειμένου να επιτευχθεί ικανοποιητική απομάκρυνση πολωτών και ταυτόχρονα περιορισμένη έκλυση απαερίων.

Κατά την πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρικός φούρνος για την απομάκρυνση του πολωτικού φιλμ. Το LCD πάνελ τέθηκε σε θερμικό σοκ, καθώς εισήλθε στον φούρνο σε θερμοκρασία 200 °C. Ο χρόνος παραμονής σε αυτή την θερμοκρασία ήταν 7 min (**Savvilotidou et al., 2015**). Μετά το πέρας των 7 min, το πολωτικό φιλμ παραμορφώθηκε και συνεπώς διαχωριζόταν και αποκολλούνταν εύκολα από την οθόνη (Εικ. 11). Στη συνέχεια το LCD πάνελ τεμαχίστηκε και ακολούθησε η αφαίρεση των υγρών κρυστάλλων και μηχανική άλεση στο μύλο δακτυλίων.

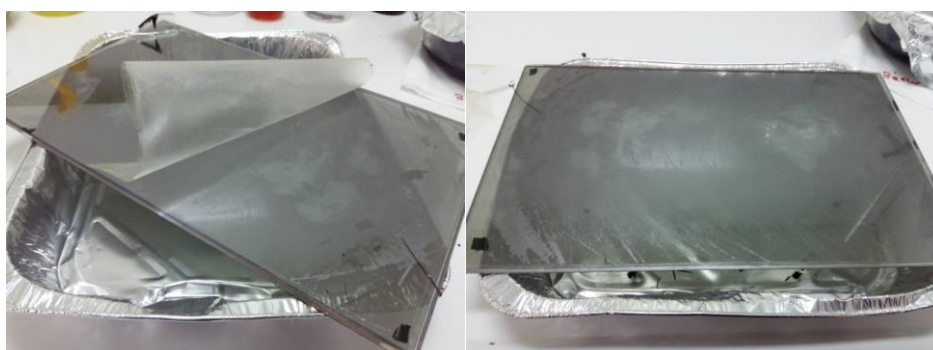


**Εικόνα 11:** Παραμόρφωση πολωτικού φίλμ μετά από έκθεση των LCD πάνελ σε θερμοκρασία 200°C

Σύμφωνα με παλαιότερη πειραματική έρευνα (**Savvilotidou et al., 2015**) σε υψηλότερες θερμοκρασίες από την προαναφερθείσα παρατηρήθηκε έντονη έκλυση αερίων. Μετά την απομάκρυνση του πολωτή, οι οθόνες είχαν την ακόλουθη μορφή (Εικ.12):



(α)



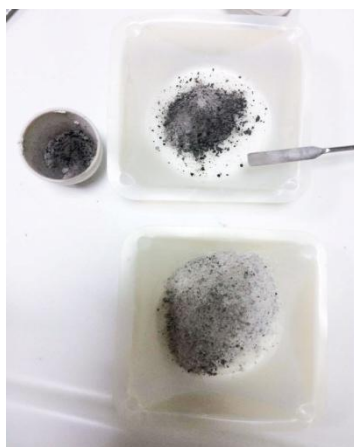
(β)

(γ)

**Εικόνα 12:** Μορφή του LCD πάνελ μετά την απομάκρυνση του πολωτή

### **Πυρόλυση**

Μια από τις θερμικές μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν για την απομάκρυνση του οργανικού φορτίου (πολωτικό φίλμ) είναι η πυρόλυση. Με βάση τη βιβλιογραφία, η μέθοδος της πυρόλυσης είναι κατάλληλη για την απομάκρυνση του πλαστικού στους 500 °C για 3 ώρες (Dodbida et al., 2012). Το δείγμα από τις οθόνες LCD, το οποίο προορίστηκε για πυρόλυση, προηγουμένως κονιορτοποιήθηκε στο μύλο δακτυλίων και ομογενοποιήθηκε. Η πυρόλυση του LCD πάνελ πραγματοποιήθηκε σε ηλεκτρικό φούρνο, σε θερμοκρασία 550 °C για 3 ώρες (Εικ. 13).



**Εικόνα 13:** Δείγμα μετά από πυρόλυση

### 3.10 Χώνευση

Με τη διαδικασία της χώνευσης τα στερεά δείγματα μετατρέπονται σε μορφή διαλύματος με τη χρήση ισχυρών οξέων. Για τη χώνευση χρησιμοποιήθηκε ο ειδικός φούρνος MARS 6 Microwave Reactor System CEM (Εικόνα 14). Χρησιμοποιώντας τον φούρνο μικροκυμάτων επιτυγχάνεται η πλήρης χώνευση των δειγμάτων ανεξάρτητα από τον αριθμό τους κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης. Η διαδικασία της χώνευσης πραγματοποιείται στα δείγματα επί 20 min στους 180 °C σύμφωνα με τη μέθοδο της EPA 3052 *Modified for Glass*.



**Εικόνα 14:** MARS 6 Microwave System CEM

Χρησιμοποιήθηκε 0,1 g σκόνης γυαλιού από κάθε δείγμα και στη συνέχεια διαλυτοποιήθηκε σε 10 ml μίγματος νιτρικού και υδροχλωρικού οξέος ( $\text{HNO}_3$  και  $\text{HCl}$ ) με αναλογία 1:5 σε vessel, το οποίο σφραγίστηκε προσεκτικά. Η διαδικασία αυτή έγινε στον απαγωγό, φορώντας γάντια και ειδική μάσκα λόγω της έκλυσης οξέων. Ακολούθησε προσεκτική τοποθέτηση των vessel στον φούρνο στις θέσεις που προβλέπει το μηχάνημα. Το πρώτο vessel (πρότυπο) τοποθετήθηκε στη θέση 1. Με την τοποθέτηση του πρότυπου δείγματος εισήχθη και το θερμόμετρο, το οποίο συνδέεται με τον φούρνο και με το vessel του πρότυπου δείγματος. Στο σημείο αυτό, ακολούθησε η τοποθέτηση του αισθητήρα πίεσης, που συνδέθηκε τόσο με το πρότυπο δείγμα, όσο και με τον φούρνο. Όταν όλα τα δείγματα ήταν έτοιμα και τοποθετημένα σωστά, όπως και οι συνδέσεις του θερμομέτρου και της πίεσης, η συσκευή ήταν έτοιμη να τεθεί σε λειτουργία. Ο φούρνος διαθέτει αισθητήρες καταμέτρησης, οι οποίοι αναγνωρίζουν αυτόματα τον τύπο και τον αριθμό των

δειγμάτων. Επίσης, καθορίζει αυτόματα όλες τις παραμέτρους, ρυθμίζει την ισχύ και εκτελεί χώνευση σε όλα τα δείγματα που βρίσκονται τοποθετημένα στο εσωτερικό του. Η μέθοδος 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 χώνευσης παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 4.

**Πίνακας 4:** Χαρακτηριστικά χώνευσης

Μέθοδος	Αναλογία οξέος	Ποσότητα Δείγματος	Θερμοκρασία	Διάρκεια
3052 Modified Glass	10 ml (HNO <sub>3</sub> :HCl,1:5)	100 mg	180 °C	20 min

Με την ολοκλήρωση της διαδικασίας της χώνευσης τα διαλύματα τοποθετούνται σε δοχεία ζέσεως και διηθούνται με φίλτρο τύπου nylon της Whatman με διάμετρο πόρων 0,45 μm, ώστε να απομακρυνθούν τα στερεά υπολείμματα που έχουν παραμείνει. Στη συνέχεια στα πλαστικά δοχεία (Vials) τύπου Orange πραγματοποιείται η αραίωση του υγρού δείγματος με απιονισμένο νερό μέχρι τα 45 ml (μέγιστος όγκος των vials) και τα δείγματα τοποθετούνται προσωρινά στο ψυγείο στους 4 °C μέχρι να πραγματοποιηθεί η ανάλυσή τους. Η παραπάνω διαδικασία επαναλήφθηκε μέχρι να χωνευθούν όλα τα δείγματα, το καθένα ξεχωριστά.

### 3.11 Ανάλυση δειγμάτων

Τέλος, μετά τη διεργασία της χώνευσης, τα διαλύματα τα οποία προκύπτουν αναλύονται στοιχειομετρικά με φασματομετρία μαζών. Η ανάλυση των δειγμάτων για την ανίχνευση του μετάλλου ινδίου έλαβε χώρα στο ICP-MS (Inductive Coupled Plasma Mass Spectrometer) 7500cx coupled with Autosampler Series 3000, Agilent Technologies της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος (Εικ. 15,16). Η φασματομετρία μάζας με πηγή επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS) είναι η σύζευξη δύο τεχνικών. Το επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα είναι μια πηγή ιόντων για την ανόργανη φασματομετρία μάζας με την υψηλή θερμοκρασία που παρέχει στην περιοχή του διασπά πλήρως τις ενώσεις του δείγματος στα άτομά τους και προσφέρει

ικανοποιητικό ιονισμό των περισσότερων στοιχείων του περιοδικού. Έτσι σχεδόν όλα τα στοιχεία του περιοδικού πίνακα μπορούν να προσδιοριστούν με την τεχνική ICP-MS (Ebdon et al., 1998). Χρησιμοποιεί πλάσμα αργού ως μέσο ατμοποίησης και ιοντισμού του δείγματος. Τα άτομα του δείγματος που βρίσκονται σε αέρια κατάσταση μετατρέπονται σε ιόντα, συνήθως με μονό φορτίο και διαχωρίζονται με βάση το λόγο μάζας προς φορτίο. Ως «πλάσμα» ορίζεται η κατάσταση ενός αερίου, όπου ορισμένος αριθμός ατόμων του (2-3%) βρίσκεται σε ιοντισμένη μορφή, μετατρέποντας το αέριο σε ηλεκτρικά αγωγίμο. Τα κυριότερα πλεονεκτήματα της τεχνικής είναι ο προσδιορισμός ενός μεγάλου εύρους συγκεντρώσεων, η υψηλή ακρίβεια των μετρήσεων, τα χαμηλά όρια ανίχνευσης και η γρήγορη ανάλυση.



**Εικόνα15:** Autosampler ASX-500

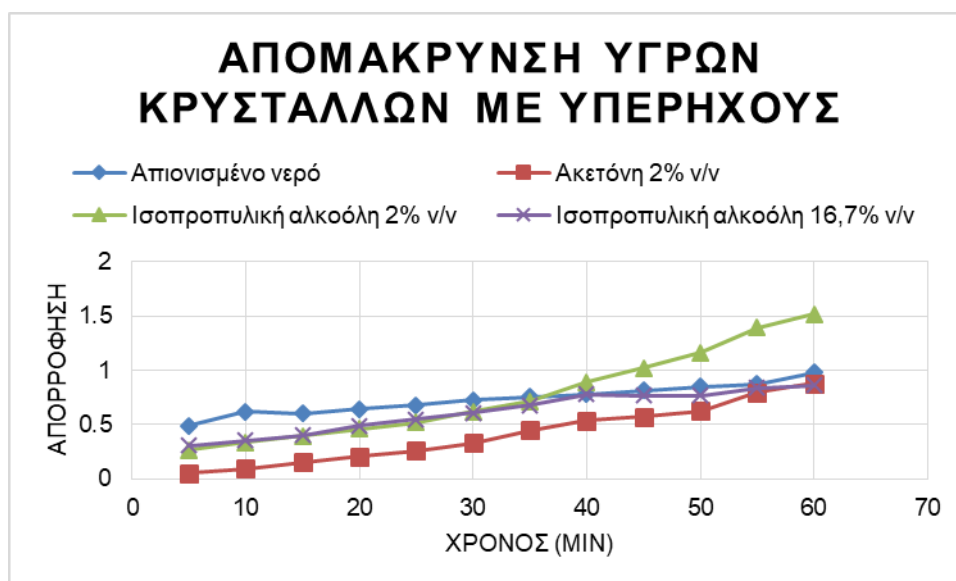


**Εικόνα16:** ICP-MS 7500cx, Agilent Technologies

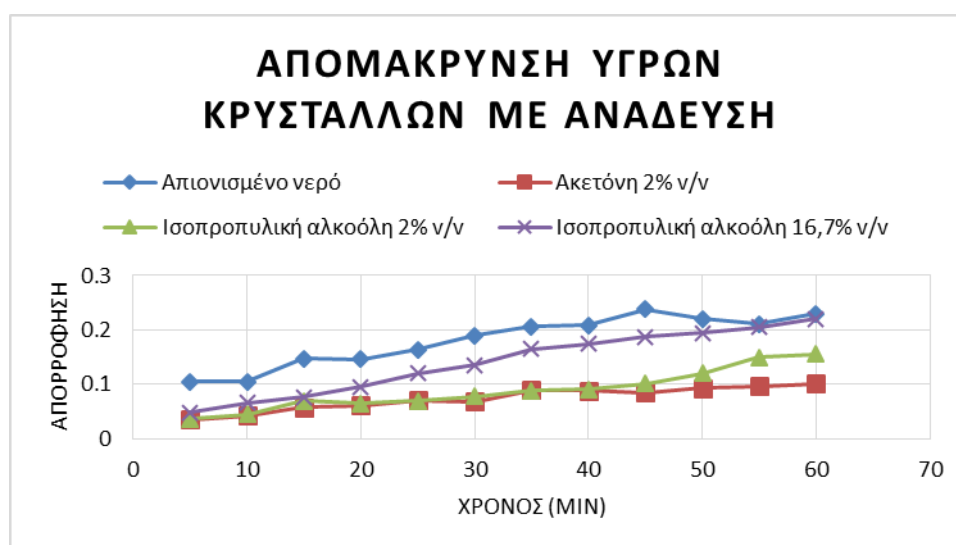


#### 4. Αποτελέσματα και συζήτηση

Στα Διαγράμματα 2 και 3 απεικονίζεται η απορρόφηση στα υπό μελέτη υδατικά διαλύματα συναρτήσει του χρόνου με υπερήχους και με ανάδευση, αντίστοιχα. Η αύξηση της απορρόφησης συνεπάγεται την απομάκρυνση των υγρών κρυστάλλων, καθώς οι υγροί κρύσταλλοι μεταφέρονται από το LCD δείγμα στο διάλυμα. Παρατηρείται ότι η επεξεργασία των LCD πάνελ με υπερήχους ενισχύει την απομάκρυνση των υγρών κρυστάλλων στα υδατικά διαλύματα με τη πάροδο του χρόνου.



**Διάγραμμα 2:** Απομάκρυνση υγρών κρυστάλλων με υπερήχους



**Διάγραμμα 3:** Απομάκρυνση υγρών κρυστάλλων με ανάδευση



Από τα Διαγράμματα 2 και 3 παρατηρείται πιο αποδοτική απομάκρυνση των υγρών κρυστάλλων με υπερήχους έναντι της ανάδευσης. Κατά την ανάδευση μετρήθηκε μέγιστη απορρόφηση **0,25** με τη χρήση του απιονισμένου νερού στα πρώτα 45 min (Διάγραμμα 3). Για τους υπερήχους επιτυγχάνεται μέγιστη απορρόφηση **1,5** με τη χρήση του διαλύματος της ισοπροπυλικής αλκοόλης 2% v/v μετά το πέρας των 60 λεπτών (Διάγραμμα 2). Ακολουθεί το διάλυμα του απιονισμένου νερού, όπου η απορρόφηση δεν ξεπερνά το **1** και τέλος είναι το διάλυμα της ισοπροπυλικής αλκοόλης 16,7% v/v και της ακετόνης 2% v/v με απορρόφηση **0,9**. Συνεπώς, μεταξύ των υδατικών διαλυμάτων που χρησιμοποιήθηκαν, πιο αποδοτική στην απομάκρυνση υγρών κρυστάλλων είναι η χρήση του διαλύματος της ισοπροπυλικής αλκοόλης 2% v/v με υπερήχους μετά το πέρας των 50-60 min.

Επιπλέον, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η απορρόφηση του δείγματος αυξάνεται αναλογικά με την απομάκρυνση των υγρών κρυστάλλων σύμφωνα με το νόμο Lambert-Beer. Η χρήση των υπερήχων αναφέρεται ως κατάλληλη μέθοδος προεπεξεργασίας των LCD πάνελ για την απομάκρυνση των υγρών κρυστάλλων που χαρακτηρίζονται ως τοξικές ενώσεις (**Zhuang et al., 2012**). Αυτό οφείλεται στα φαινόμενα σπηλαίωσης που παρατηρούνται λόγω τω υπερήχων.

**Πίνακας 5:** Βιβλιογραφικά δεδομένα για την απομάκρυνση υγρών κρυστάλλων (Zhuang et al., 2012)

Παράμετροι	Zhuang et al., 2012
Χρόνος	45 min
Θερμοκρασία	60 °C
Συχνότητα	40 kHz
Διαλυτικό μέσο	Ισοπροπυλική αλκοόλη (16.7% v/v)
Απόδοση	100% w/w

Στον Πίνακα 5 παρουσιάζονται οι λειτουργικές παράμετροι για την απομάκρυνση των υγρών κρυστάλλων με βάση τη διαθέσιμη βιβλιογραφία. Εκτιμάται ότι το διάλυμα ισοπροπυλικής αλκοόλης 16,7% v/v παρουσιάζει τα καλύτερα αποτελέσματα. Στη μελέτη των **Zhuang (2012)** επιτυγχάνεται απομάκρυνση των υγρών κρυστάλλων μέσω υπερήχων για 45 min στη θερμοκρασία των 60 °C.

Στη παρούσα εργασία διαπιστώθηκε ότι το διάλυμα της ισοπροπυλικής αλκοόλης 2% v/v και σε θερμοκρασία 30-35 °C, υπό τη χρήση υπερήχων, είναι συνθήκες ικανές για την απομάκρυνση των υγρών κρυστάλλων σε χρόνο 50 min. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, οι παραπάνω συνθήκες του πειράματος αποτελούν μια φιλικότερη προς το περιβάλλον λύση για την απομάκρυνση των υγρών κρυστάλλων έναντι με τις συνθήκες που αναφέρονται στη μελέτη των **Zhuang 2012** (ισοπροπυλική αλκοόλη 16,7% v/v, στους 60 ° C, για 45 min υπό υπερήχους).

Μια άλλη αποτελεσματική μέθοδος για την απομάκρυνση του οργανικών ουσιών από απόβλητα LCD πάνελ είναι η οξείδωση σε υπερκρίσιμες συνθήκες νερού (**Wang et al., 2015**) με απομάκρυνση 99,77% των οργανικών ουσιών. Επίσης, στη μελέτη των **Fontana (2015)** ερευνάται η χρήση της ακετόνης, σε αναλογία υγρού:στερεού 3 mL/g, για την απομάκρυνση του οργανικού φορτίου κατά την προ-επεξεργασία των LCD πάνελ. Με τη χρήση των υπερήχων μειώνεται ο χρόνος που απαιτείται για την πλήρη απομάκρυνση του πολωτή από 8 σε 4 h.

#### 4.1 Παρουσίαση αποτελεσμάτων και σύγκριση με τη βιβλιογραφία

Τα αποτελέσματα που αφορούν τη συγκέντρωση του ινδίου, όπως προέκυψαν μετά από την εφαρμογή των διαφόρων μεθόδων προ-επεξεργασίας και την ανάλυση με χρήση ICP-MS, παρουσιάζονται σε μορφή πινάκων προκειμένου να δοθούν οι ακριβείς τιμές, καθώς και σε μορφή διαγραμμάτων ώστε να είναι διακριτή μια απευθείας σύγκριση της συγκέντρωσης ινδίου στη μάζα του προ-επεξεργασμένου υλικού σε κάθε περίπτωση. Η συγκέντρωση ινδίου αναφέρεται σε mg ινδίου ανά kg προ-επεξεργασμένου LCD υλικού. Πρέπει να σημειωθεί ότι εκτός από τη συγκέντρωση του ινδίου, παρουσιάζεται το ποσοστό της μάζας του προ-επεξεργασμένου LCD υλικού που ανακτήθηκε μετά από κάθε μέθοδο. Για τον υπολογισμό αυτό, πριν από τις διαδικασίες προ-επεξεργασίας μετρήθηκε η συνολική αρχική μάζα LCD πάνελ που χρησιμοποιήθηκε. Συγκεκριμένα, μετρήθηκε η συγκέντρωση και η μάζα του υλικού πριν και μετά από κάθε μέθοδο, καθώς επίσης και η απόδοση προ-συγκέντρωσης που υπολογίστηκε ως εξής:

$$\frac{\text{ποσοστό μάζας προ - επεξεργασμένου LCD υλικού (\%)} \times \text{ποσότητα ινδίου προ - επεξεργασμένου LCD υλικού (mg/kg)}}{100 \% (\text{αρχική μάζα}) \times 137 \frac{\text{mg}}{\text{kg}} (\text{αρχική ποσότητα ινδίου})}$$

Ως εκ τούτου, εξήχθησαν συμπεράσματα (α)για την προ-συγκέντρωση του ινδίου ως αποτέλεσμα των διαφόρων μεθόδων προ-επεξεργασίας και (β)για τις απώλειες που λαμβάνουν χώρα κατά τα διάφορα στάδια που πραγματοποιήθηκαν. Κατόπιν τα αποτελέσματα που αφορούν στην προ-συγκέντρωση ινδίου συγκρίθηκαν με βάση τις μεθόδους που ακολουθήθηκαν, καθώς και με βάση τα βιβλιογραφικά δεδομένα, ώστε να εξαχθούν περεταίρω συμπεράσματα.

#### **Μηχανική θραύση**

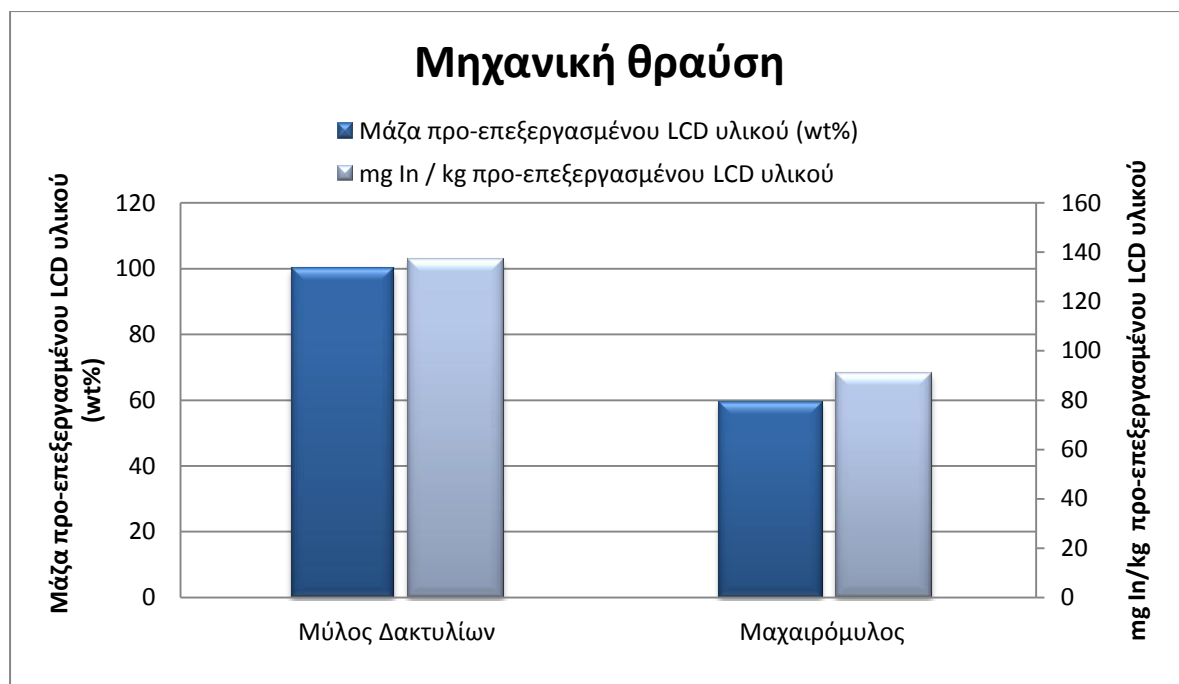
Στον Πίνακα 6 παρουσιάζονται οι τιμές για τη προ-συγκέντρωση του ινδίου και τα ποσοστά μάζας του υλικού που αλέστηκε στο μύλο δακτυλίων και το μαχαιρόμυλο. Παρατηρείται σημαντική διαφορά στην ποσότητα του ινδίου, αλλά και στη μάζα του υλικού που προέκυψε για τις διαφορετικές μεθόδους άλεσης που χρησιμοποιήθηκαν. Η ποσότητα του ινδίου μετά από άλεση στον μύλο δακτυλίων είναι 137 mg In/kg προ-επεξεργασμένου LCD υλικού. Η κατά βάρος ποσότητα του προ-επεξεργασμένου

υλικού είναι ίση με την αρχική ποσότητα που χρησιμοποιήθηκε, διότι η άλεση έγινε σε κλειστό σύστημα, χωρίς κόσκινο και επομένως οι απώλειες ήταν μηδενικές. Αντίστοιχα, η συγκέντρωση του ινδίου μετά από άλεση στον μαχαιρόμυλο προσδιορίστηκε ίση με 90,8 mg In/kg προ-επεξεργασμένου LCD υλικού, με απώλειες μάζας περίπου 40%.

**Πίνακας 6:** Ποσότητα ινδίου σε mg/kg προ-επεξεργασμένου LCD υλικού και μάζα προ-επεξεργασμένου LCD υλικού (wt%) μετά από μηχανική θραύση

Τύπος άλεσης	Μύλος Δακτυλίων	Μαχαιρόμυλος
Μάζα προ-επεξεργασμένου LCD υλικού (wt%)	100	59,5
Περιεκτικότητα σε ίνδιο (mg In / kg προ-επεξεργασμένου LCD υλικού)	137±0	90,8±1,0

Παρατηρήθηκε λοιπόν ότι το δείγμα που κονιορτοποιήθηκε στον μύλο δακτυλίων είχε μηδενικές απώλειες μάζας, το οποίο παρουσιάζεται και στο Διάγραμμα 4. Αυτό προκύπτει επειδή ο μύλος δακτυλίων δεν είναι εξοπλισμένος με κόσκινο, επομένως, όλη η ποσότητα που αλέστηκε ήταν εφικτό να συλλεχθεί. Επίσης, κατά την άλεση στο μύλο δακτυλίων δεν παράγεται σκόνη υλικού δεδομένου ότι το υλικό είναι προστατευμένο σε κλειστό σύστημα. Για τους παραπάνω λόγους, η συγκέντρωση ινδίου ίση με 137 mg In/kg προ-επεξεργασμένου LCD υλικού, εκτιμάται ως η αρχική συγκέντρωση στο δείγμα LCD πάνελ που εξετάστηκε. Αντίθετα, η άλεση του υλικού στο μαχαιρόμυλο επέφερε σημαντικές απώλειες του υλικού και κατ' επέκταση του ινδίου. Αυτές οι απώλειες οφείλονται στο κόσκινο διαμέτρου 250 μm που χρησιμοποιείται κατά την άλεση στο μαχαιρόμυλο. Η συγκέντρωση του ινδίου σε αυτή την περίπτωση προσδιορίστηκε στο υλικό με διάμετρο μικρότερη των 250 μm, ενώ το υλικό με μεγαλύτερη διάμετρο από 250 μm δεν συλλέχθηκε και αντιστοιχεί σε απώλειες μάζας περίπου 40%. Είναι επίσης πιθανό σκόνη και υλικό που περιείχε ίνδιο να παρέμεινε στον κυκλώνα με τον οποίο συνδέεται ο μαχαιρόμυλος οδηγώντας σε απώλειες. Εκτός από τις απώλειες μάζας που οφείλονται στη λειτουργία του μαχαιρόμυλου, παράγεται σκόνη η οποία καθιστά δύσκολη την απελευθέρωση του ινδίου (Lee et al., 2013).



**Διάγραμμα 4:** Ποσότητα ινδίου σε mg/kg προ-επεξεργασμένου LCD υλικού και μάζα προ-επεξεργασμένου LCD υλικού (wt%) μετά από μηχανική θραύση

Έχουν πραγματοποιηθεί ήδη μελέτες κατά τις οποίες έχει μετρηθεί η ποσότητα του ινδίου τόσο σε γυαλί ITO, όσο και σε LCD πάνελ. Στον Πίνακα 7 παρουσιάζεται το περιεχόμενο σε ίνδιο που μετρήθηκε σε προηγούμενες μελέτες αναφορικά με τις μεθόδους προ-επεξεργασίας του LCD πάνελ που έχουν μελετηθεί. Η τυπική περιεκτικότητα ινδίου σε ITO κατά τους **Wang (2009)** έδειξε ότι ανέρχεται σε 102 mg In/kg LCD. Στη μελέτη των **Rochetti (2015)**, εξετάστηκαν δείγματα από διαφορετικές εταιρείες και χρονικές περιόδους και η συγκέντρωση ινδίου υπολογίσθηκε μεταξύ 53 έως 130 mg In/kg ITO. Βρέθηκε ότι η υψηλότερη συγκέντρωση ινδίου (περίπου 400 mg/kg) παρατηρείται στο μικρότερο κλάσμα (< 0,125 mm), που αποτελεί το 10% της συνολικής μάζας. Ωστόσο εκτίμησαν ότι το μέγεθος των σωματιδίων έως 10 nm επιτρέπει μια σημαντική εξοικονόμηση ενέργειας κατά την προ-επεξεργασία του ινδίου σε βιομηχανική κλίμακα χωρίς να απαιτείται η μείωση του μεγέθους των σωματιδίων.

**Πίνακας 7:** Βιβλιογραφικά δεδομένα για την περιεκτικότητα του ινδίου μετά από επεξεργασία των LCD πάνελ

Αναφορά μελέτης	Περιεκτικότητα σε ίνδιο	Απομάκρυνση υγρών κρυστάλλων	Αφαίρεση πολωτή	Μέθοδος προ-επεξεργασίας	Μέγεθος σωματιδίων
<b>Li et al., 2009</b>	102 mg In/kg ITO	Υπέρηχοι (σαπούνι, 10 min)	Ναι	Θερμικό σοκ (230-240 °C), Τεμαχισμός, Έκπλυση (HCl:HNO <sub>3</sub> :H <sub>2</sub> O, 45:5:50, 60 °C, 30 min)	5 mm
<b>Dodbilda et al., 2012</b>	968,5 mg In/kg προ-επεξεργασμένου LCD υλικού	Όχι	Ναι (?)	Άλεση (κυλινδρικός μύλος), Καύση (500 °C, 3 h) Έκπλυση (6M HCl, 1,9-33,3L/kg, 2h)	-
<b>Lee et. al, 2013</b>	260,7 mg In/kg προ-επεξεργασμένου LCD υλικού	Ναι	Ναι	Άλεση (σφαιρόμυλος), Διάλυση	7,5 μm
<b>Ma and Xu, 2013</b>	219 mg In/kg ITO	Όχι	Ναι	Πυρόλυση (300 °C, 30 min), Τεμαχισμός, Χλωρίωση υπό κενό(450 °C)	<0,16 mm
<b>Savvilotidou et al., 2015</b>	530 mg In/kg προ-επεξεργασμένου LCD υλικού	Όχι	Ναι	Θερμικό σοκ (200 °C, 7 min) Χειρωνακτικός τεμαχισμός, Έκπλυση (HCl:H <sub>2</sub> O 3:2, 80 °C, 60 min)	<5 mm
<b>Rochetti et al., 2015</b>	53/130/110 mg In/kg ITO	Ανάδευση σε απιονισμένο νερό, 30 min, 25°C	Ναι	Άλεση (Μύλος λεπίδων) Έκπλυση (2M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 80 °C, 10 min)	<10 mm (<0,125mm)
<b>Ferella et al., 2016</b>	334 mg In/kg ITO	-	-	Άλεση (Κυλινδρικός μύλος), Έκπλυση (0,75 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 80 °C, 10% vol H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 3 h)	<0,2 mm

Σε προηγούμενη μελέτη στο εργαστήριο, μετά από την άλεση στο μαχαιρόμυλο και τη διαδικασία της χώνευσης η ολική συγκέντρωση του ινδίου μετρήθηκε ίση με 530 mg In/kg προ-επεξεργασμένου LCD υλικού (**Savvilotidou et al., 2015**). Το δείγμα θεωρείται πλούσιο σε ίνδιο συγκριτικά με την τιμή που μετρήθηκε στη παρούσα εργασία (90,8 mg In/kg προ-επεξεργασμένου LCD υλικού). Επειδή το υλικό που μελετήθηκε προέρχεται από άλεση στον ίδιο μύλο, αυτή η διακύμανση στην συγκέντρωση του ινδίου εκτιμάται ότι οφείλεται στις διαφορετικές τεχνικές που εφαρμόζουν οι κατασκευαστικές εταιρείες κατά την παραγωγή των οθονών.

### **Κοσκίνιση**

Στη συνέχεια διεξήχθη περαιτέρω έρευνα για να προσδιοριστεί το κοκκομετρικό κλάσμα μεγέθους που περιέχει τη μέγιστη ποσότητα ινδίου. Στον Πίνακα 8 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για την ποσότητα του ινδίου και τη μάζα του υλικού που προσδιορίστηκε σε τρία κοκκομετρικά κλάσματα για τους δύο μύλους. Για το υλικό που προήλθε από άλεση στο μύλο δακτυλίων παρατηρείται ότι τα σωματίδια >90 μm αντιπροσωπεύουν το 54,3% της αρχικής μάζας που χρησιμοποιήθηκε και τα σωματίδια <25 μm αποτελούν το 5,34% της αρχικής μάζας που χρησιμοποιήθηκε. Το ενδιάμεσο κλάσμα (<90 και >25 μm) καταλαμβάνει το 40,3%. Η μεγαλύτερη συγκέντρωση ινδίου (118 mg In/kg LCD πάνελ) ανιχνεύθηκε στη μικρότερη κοκκομετρία (5,34%). Αυτό συμφωνεί με τα βιβλιογραφικά δεδομένα, όπου υψηλές συγκεντρώσεις ινδίου ανιχνεύονται στα μικρά κοκκομετρικά κλάσματα (**Zhuang et al., 2012, Ma και Xu, 2013, Rochetti et al., 2015, Ferella et al., 2016**). Σύμφωνα με πρόσφατη βιβλιογραφία εκτιμάται ότι μετά από θραύση του LCD πάνελ, ο πολωτής απελευθερώνεται σχεδόν πλήρως από το γυαλί για σωματίδια μικρότερα από 250 μm. Επομένως, αναμένεται να υπάρχει υψηλή ποσότητα ινδίου στα κοκκομετρικά κλάσματα με σωματίδια μικρής διαμέτρου (**Wang et al., 2017**).

Ομοίως, για το μαχαιρόμυλο, τα αποτελέσματα δείχνουν ότι 23,1% της μάζας του υλικού που αλέστηκε είχε κοκκομετρία >53 μm. Αντίστοιχα, 23,1% της μάζας του υλικού συγκεντρώθηκε στο ενδιάμεσο κλάσμα μεγέθους <150 και >53 μm και 13,7% της μάζας του υλικού συγκεντρώθηκε στο μικρότερο κλάσμα (<53 μm). Και σε αυτή την περίπτωση, η συγκέντρωση του ινδίου ήταν μεγαλύτερη στο κλάσμα με τη μικρότερη κοκκομετρία. Πιθανή εξήγηση σε αυτό, είναι ότι το γυαλί ως πιο εύθραυστο τείνει να συγκεντρώνεται στα μικρότερα κλάσματα σε αντίθεση με τον πολωτή που εμφανίζει υψηλότερη αντοχή στην μηχανική θραύση με αποτέλεσμα να συναντάται στα μεγαλύτερα κοκκομετρικά κλάσματα (**Zhuang et al., 2012**).

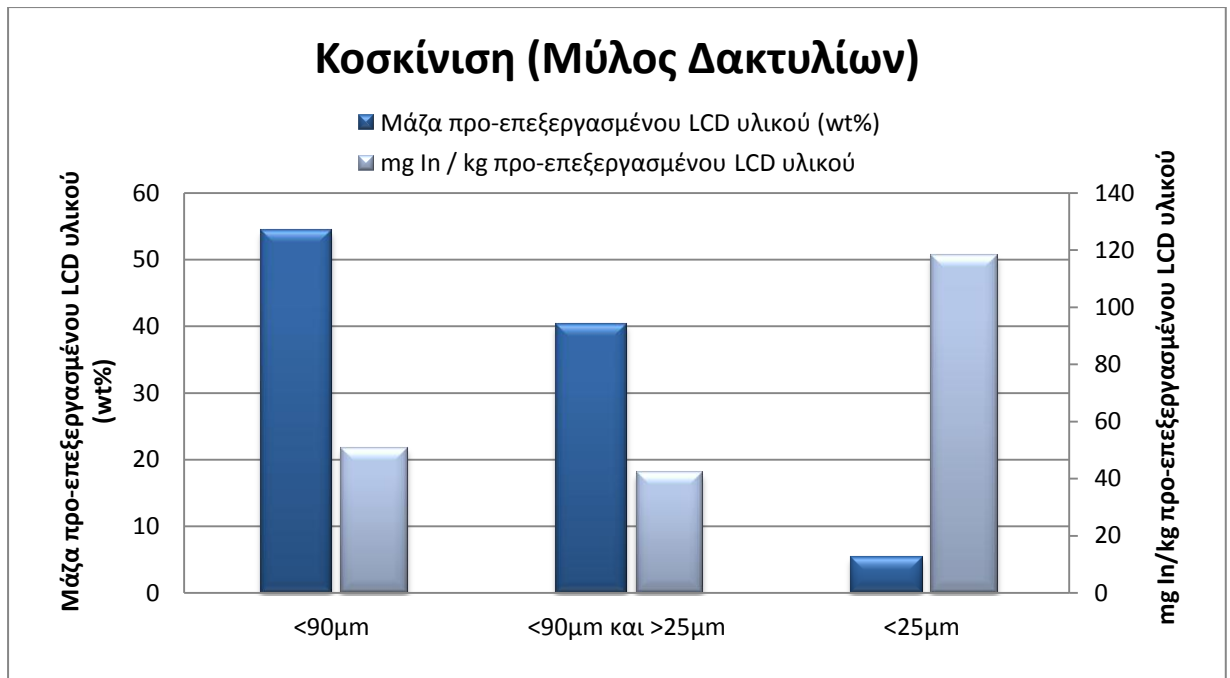
**Πίνακας 8:** Ποσότητα ινδίου σε mg/kg προ-επεξεργασμένου LCD υλικού και μάζα προ-επεξεργασμένου LCD υλικού (wt%) μετά από κοσκίνιση

Τύπος άλεσης	Μύλος Δακτυλίων			Μαχαιρόμυλος		
	>90 μm	<90 και >25 μm	<25 μm	>150 μm	<150 και >53μm	<53 μm
Κοκκομετρικό κλάσμα (μm)						
Μάζα προ-επεξεργασμένου LCD υλικού (wt%)	54,3	40,3	5,34	23,1	23,1	13,7
Περιεκτικότητα σε ίνδιο (mg In / kg προ-επεξεργασμένου LCD υλικού)	50,5±0,8	41,9±0,2	118±0	38,9±0,5	87,2±0,3	167±2

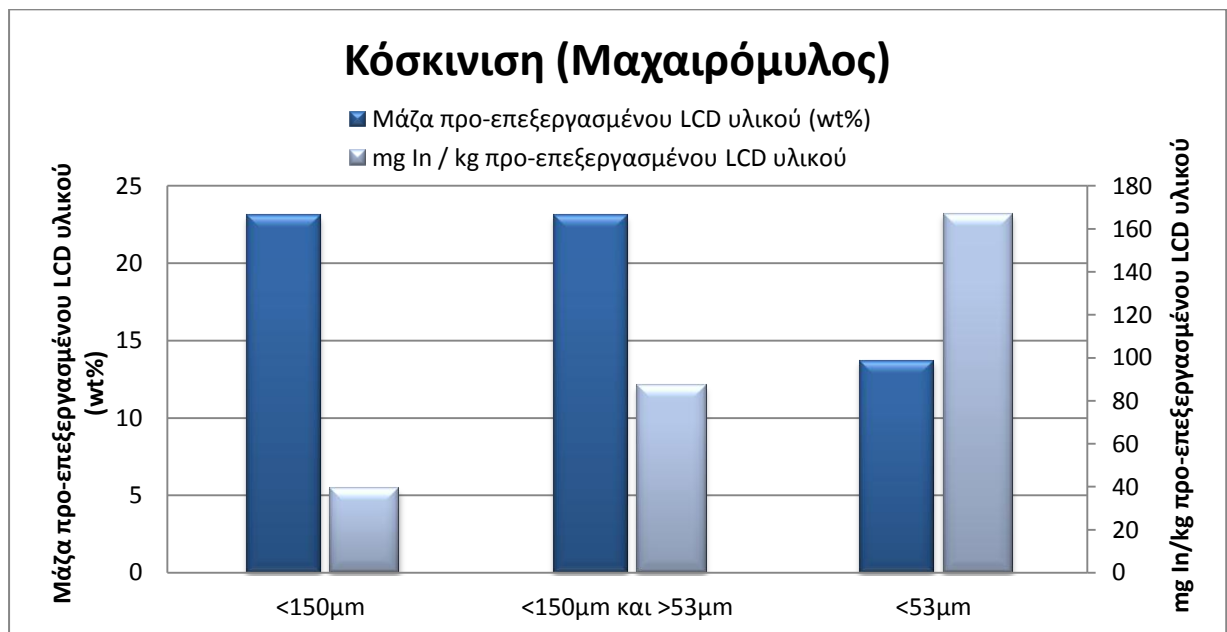
Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι για τα δείγματα που αλέστηκαν στον μαχαιρόμυλο η συγκέντρωση ινδίου μειώνεται καθώς αυξάνεται το μέγεθος του θραύσματος του προ-επεξεργασμένου LCD υλικού, καθώς δεν απελευθερώνεται το ίνδιο από το στρώμα ΙΤΟ. Αυτό συμφωνεί και με άλλα βιβλιογραφικά δεδομένα (**Rochetti et al, 2015**).

Στα Διαγράμματα 5 και 6 είναι εμφανές ότι τα μικρότερα κοκκομετρικά κλάσματα είναι πλούσια σε ίνδιο και για τους δυο τύπους άλεσης. Μάλιστα στην περίπτωση του μαχαιρόμυλου η συγκέντρωση του ινδίου βρέθηκε να είναι υψηλότερη (167 mg In/kg προ-επεξεργασμένου LCD υλικού) έναντι της αρχικής συγκέντρωσης (137 mg In/kg προ-επεξεργασμένου LCD υλικού, Διάγραμμα 2). Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί ότι αυτή η συγκέντρωση εμπεριέχεται στο 13,7% της αρχικής μάζας προ-επεξεργασμένου LCD υλικού, γεγονός που αποτελεί περιοριστικό παράγοντα για το χαρακτηρισμό της μεθόδου ως αποδοτικής στην ανάκτηση ινδίου, παρά τον εμπλουτισμό σε ίνδιο.



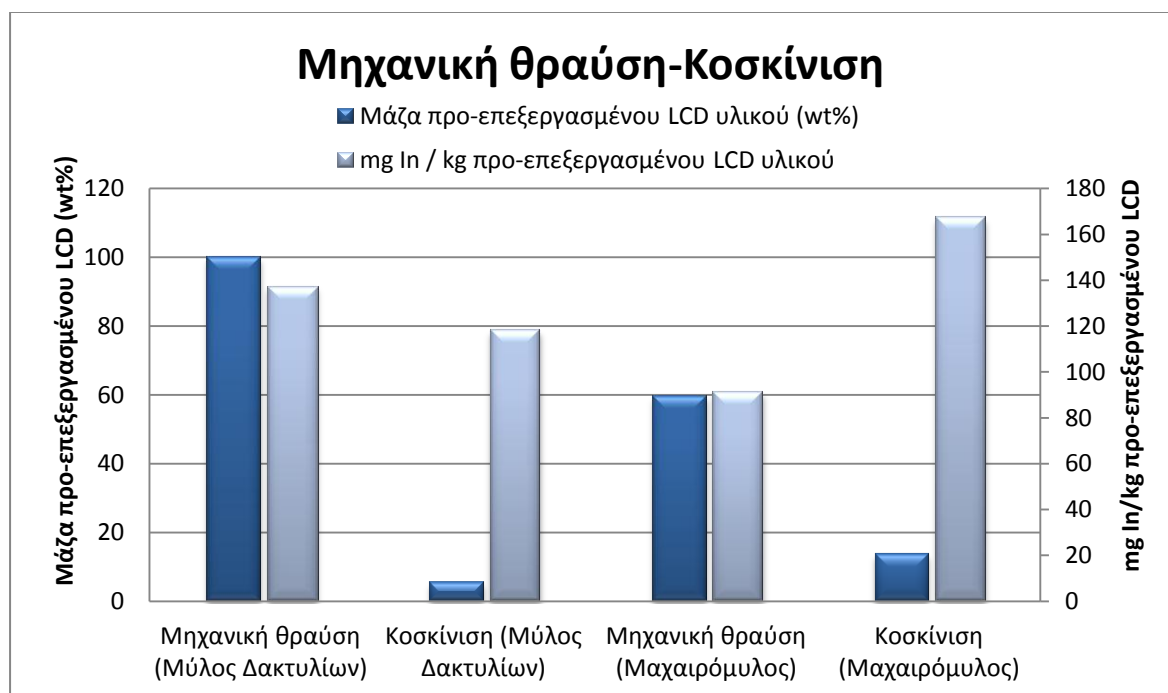


**Διάγραμμα 5:** Ποσότητα ινδίου σε mg/kg προ-επεξεργασμένου LCD υλικού και μάζα προ-επεξεργασμένου LCD υλικού (wt%) μετά από κοσκίνιση (Μύλος Δακτυλίων)



**Διάγραμμα 6:** Ποσότητα ινδίου σε mg/kg προ-επεξεργασμένου LCD υλικού και μάζα προ-επεξεργασμένου LCD υλικού (wt%) μετά από κοσκίνιση (Μαχαιρόμυλος)

Για την άμεση σύγκριση των δύο παραπάνω μεθόδων, μηχανική θραύση και κοσκίνιση, παρατίθενται στο Διάγραμμα 7 συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα. Όπως είναι εμφανές στην περίπτωση της άλεσης του υλικού με το μαχαιρόμυλο τόσο η συγκέντρωση του ινδίου, όσο και η μάζα του προ-επεξεργασμένου LCD υλικού είναι μικρότερες συγκριτικά με τα αποτελέσματα του μύλου δακτυλίων. Υπάρχουν σημαντικές απώλειες του υλικού (40%) και κατά συνέπεια της ποσότητας του ινδίου κατά τη χρήση του μαχαιρόμυλου έναντι του μύλου δακτυλίων.



**Διάγραμμα 7:** Σύγκριση μεθόδων μηχανικής θραύσης- κοσκίνισης

Η κοσκίνιση μετά από άλεση του LCD πάνελ στους μύλους οδήγησε σε κλάσματα πλούσια σε ίνδιο τόσο για το μύλο δακτυλίων (118 mg In/kg προ-επεξεργασμένου LCD υλικού) όσο και για το μαχαιρόμυλο (167 mg In/kg προ-επεξεργασμένου LCD υλικού). Ωστόσο, τα κλάσματα αυτά αντιπροσωπεύουν μικρή μάζα του υλικού. Συνεπώς η απόδοση προ-συγκέντρωσης ινδίου παρουσίασε χαμηλά ποσοστά και για τους δύο μύλους, με αποτέλεσμα να μην θεωρείται οικονομικά βιώσιμη η μελλοντική ανάκτηση του ινδίου.

## Βαρυτομετρικός διαχωρισμός

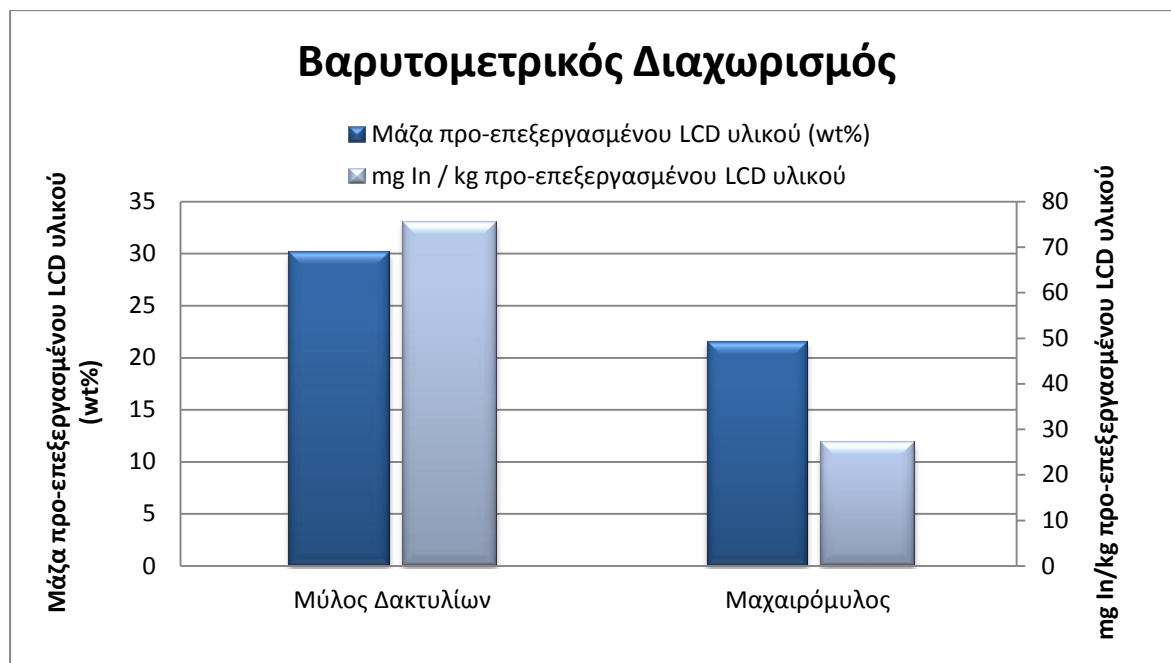
Για τον βαρυτομετρικό διαχωρισμό επιλέχθηκαν τα κοκκομετρικά κλάσματα που παρουσίασαν χαμηλή συγκέντρωση ινδίου μετά από κοσκίνιση ώστε να διαχωριστεί περαιτέρω ο πολωτής από το γυαλί. Στον Πίνακα 9 και στο Διάγραμμα 8 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για την ποσότητα του ινδίου που αντιστοιχεί σε συγκεκριμένη μάζα του προ-επεξεργασμένου LCD υλικού μετά από το διαχωρισμό του πολωτή από το γυαλί. Λόγω της διαφορετικής πυκνότητας αναμένεται το γυαλί, που περιέχει το ίνδιο, να συγκεντρώνεται στο βαρύ προϊόν, ενώ ο πολωτής στο ελαφρύ προϊόν στην επιφάνεια του διαλύματος. Συνεπώς, η συγκέντρωση ινδίου αναμένεται να είναι μεγαλύτερη στο βαρύ προϊόν.

**Πίνακας 9:** Ποσότητα ινδίου σε mg/kg προ-επεξεργασμένου LCD υλικού και μάζα προ-επεξεργασμένου LCD υλικού (wt%) μετά από βαρυτομετρικό διαχωρισμό

Τύπος άλεσης	Μύλος Δακτυλίων (>90μm)		Μαχαιρόμυλος (>150μm)	
Κλάσμα	Ελαφρύ	Βαρύ	Ελαφρύ	Βαρύ
Μάζα προ-επεξεργασμένου LCD υλικού (wt%)	24,2	30,1	1,6	21,5
Περιεκτικότητα σε ίνδιο (mg In / kg προ-επεξεργασμένου LCD υλικού)	9,81	75,6	57,5	27,1

Από τα αποτελέσματα του βαρυτομετρικού διαχωρισμού προέκυψαν συμπεράσματα για την ποσότητα ινδίου στα δύο παραγόμενα κλάσματα για τα υλικά που προήλθαν από τους δύο μύλους. Για το μύλο δακτυλίων, η συγκέντρωση ινδίου ανέρχεται σε 75,6 mg In/kg προ-επεξεργασμένου LCD υλικού στο βαρύ προϊόν. Η συγκέντρωσή αυτή θεωρείται χαμηλή βάσει της αρχικής συγκέντρωσης (137 mg In/kg προ-επεξεργασμένου LCD υλικού, Διάγραμμα 2), ενώ απαντάται μόνο στο 30,1% της αρχικής μάζας του προ-επεξεργασμένου LCD υλικού. Αντίστοιχα, για το μαχαιρόμυλο, η ποσότητα του ινδίου ανέρχεται σε 27,1 mg In/kg προ-επεξεργασμένου LCD υλικού στο βαρύ προϊόν και 57,7 mg In/kg προ-επεξεργασμένου LCD υλικού στο ελαφρύ προϊόν. Βάσει και των επαναλήψεων που πραγματοποιήθηκαν στη μέθοδο, διαπιστώθηκε ότι ο βαρυτομετρικός διαχωρισμός με τις συνθήκες που μελετήθηκαν δεν παρέχει αποδοτικό διαχωρισμό γυαλιού-πολωτή και επομένως δεν οδηγεί σε κλάσμα πλούσιο σε ίνδιο. Αυτό πιθανόν

οφείλεται στην μικρή κοκκομετρία του υλικού. Εκτιμήθηκε ότι κατά τη διαδικασία έλαβε χώρα συσσωμάτωση των σωματιδίων του LCD υλικού με αποτέλεσμα συσσωματώματα γυαλιού-πολωτή να βρίσκονται τόσο στο βαρύ, όσο και στο ελαφρύ προϊόν.



**Διάγραμμα 8:** Ποσότητα ινδίου σε mg/kg προ-επεξεργασμένου LCD υλικού και μάζα προ-επεξεργασμένου LCD υλικού (wt%) μετά από βαρυτομετρικό διαχωρισμό

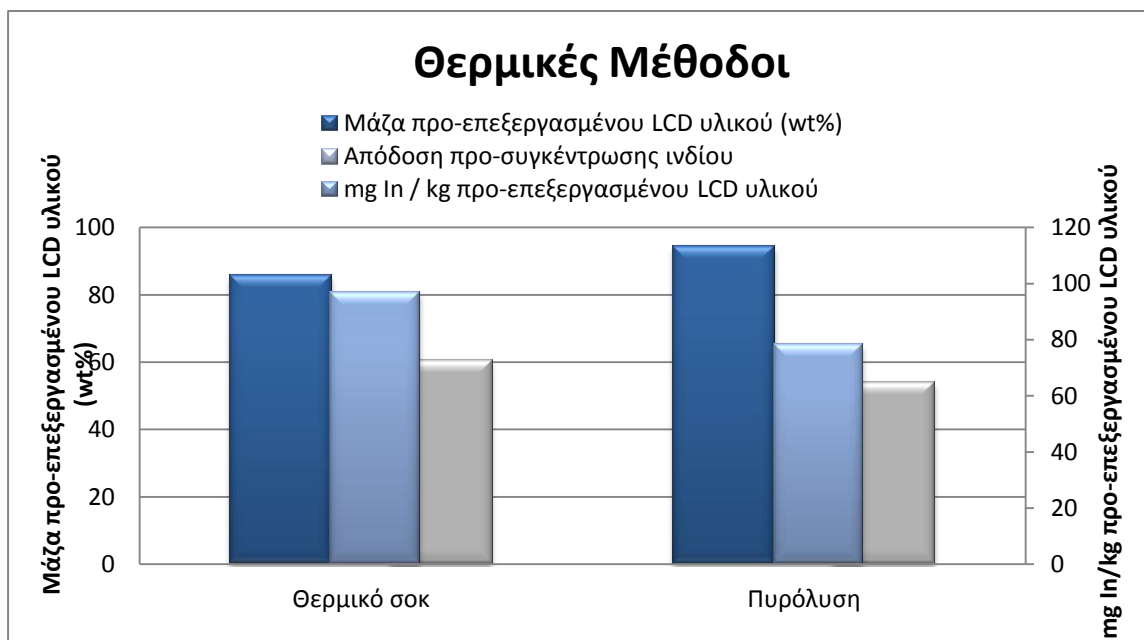
### Θερμική επεξεργασία

Τέλος, στον Πίνακα 10 και στο Διάγραμμα 9 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που αφορούν τη συγκέντρωση ινδίου και το ποσοστό μάζας του υλικού μετά από πυρόλυση και θερμικό σοκ. Το ποσοστό μάζας του προ-επεξεργασμένου LCD υλικού μετά από πυρόλυση ανέρχεται σε 94,4% και η συγκέντρωση του ινδίου 78,2 mg In/kg προ-επεξεργασμένου LCD υλικού. Αντίστοιχα, μετά από θερμικό σοκ, η συγκέντρωση του ινδίου ανέρχεται σε 96,9 mg In/kg προ-επεξεργασμένου LCD υλικού σε μάζα υλικού 85,6%.

**Πίνακας 10:** Ποσότητα ινδίου σε mg/kg προ-επεξεργασμένου LCD υλικού και μάζα προ-επεξεργασμένου LCD υλικού (wt%) μετά από θερμική επεξεργασία

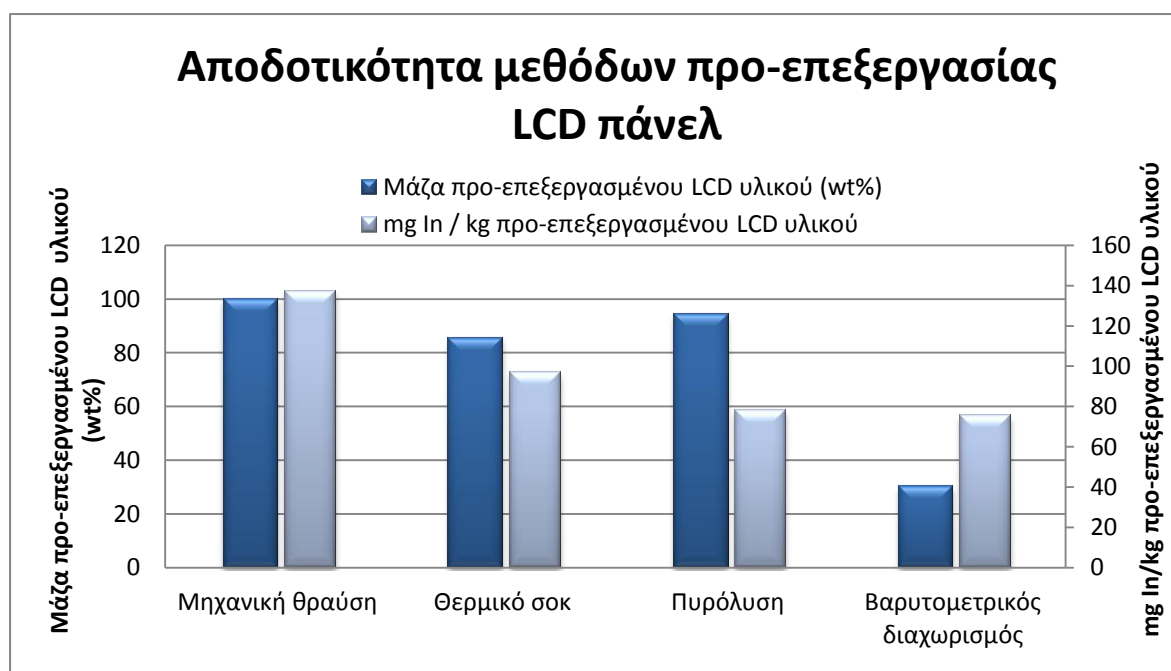
Θερμική μέθοδος προ-επεξεργασίας	Πυρόλυση	Θερμικό σοκ
Μάζα προ-επεξεργασμένου LCD υλικού (wt%)	94,4	85,6
Περιεκτικότητα σε ίνδιο (mg In / kg προ-επεξεργασμένου LCD υλικού)	78,2±0,3	96,9±0,6

Εκτιμάται ότι οι θερμικές μέθοδοι εμφανίζουν υψηλό ποσοστό μάζας και υψηλή προ-συγκέντρωση ινδίου συγκριτικά με τις προηγούμενες μεθόδους προ-επεξεργασίας που μελετήθηκαν. Ως εκ τούτου λαμβάνοντας υπόψη και τη μάζα του προ-επεξεργασμένου υλικού προκύπτει ότι η ποσοστιαία ανάκτηση ινδίου στην περίπτωση της πυρόλυσης είναι **53,9%**, ενώ στην περίπτωση θερμικού σοκ, ως προ-επεξεργασίας του LCD υλικού, η απόδοση προ-συγκέντρωσης είναι υψηλότερη (**60,5%**), αναδεικνύοντας το θερμικό σοκ ως την πιο αποδοτική μέθοδο. Τα παραπάνω παρουσιάζονται και στο συγκεντρωτικό Διάγραμμα 9.



**Διάγραμμα 9:** Ποσότητα ινδίου σε mg/kg προ-επεξεργασμένου LCD υλικού, μάζα προ-επεξεργασμένου LCD υλικού (wt%) και απόδοση προ-συγκέντρωσης (%) μετά από θερμική επεξεργασία

Στο Διάγραμμα 10 απεικονίζονται συγκεντρωτικά το περιεχόμενο σε ίνδιο (mg/kg) στα δείγματα οθονών LCD για τις μεθόδους προ-επεξεργασίας που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία (Μηχανική θραύση, Θερμικό σοκ, Πυρόλυση, Βαρυτομετρικός διαχωρισμός), καθώς και η μάζα του προ-επεξεργασμένου LCD υλικού (wt%) στην οποία απαντάται το ίνδιο.



**Διάγραμμα 10:** Σύγκριση των μεθόδων (Μηχανική θραύση, Θερμικό σοκ, Πυρόλυση και Βαρυτομετρικός διαχωρισμός)

Τέλος, στον Πίνακα 11, βάσει των αποτελεσμάτων, παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα για τις μεθόδους προ-επεξεργασίας που μελετήθηκαν για την ανάκτηση ινδίου από οθόνες LCD έτσι ώστε να συγκριθεί η αποτελεσματικότητά τους.

**Πίνακας 11:** Σύγκριση μεθόδων προ-επεξεργασίας LCD οθονών (Zhuang et al., 2012, Zhang et al., 2015, Savvilotidou et al., 2018)

<b>Μέθοδοι Προ-επεξεργασίας</b>	<b>Χαρακτηριστικά</b>	<b>Πλεονεκτήματα/ Μειονεκτήματα</b>
<b>Θερμικό σοκ</b>	Θέρμανση στους 200 °C για 7 min σε ηλεκτρικό φούρνο	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Αποδοτικός διαχωρισμός πολωτικού φίλμ</li> <li>✓ Γρήγορη διαδικασία</li> <li>✓ Δυνατότητα εφαρμογής σε βιομηχανική κλίμακα</li> <li>- Εκπομπές αερίων (PAHs)</li> <li>- Απαιτείται τεμαχισμός</li> </ul>
<b>Πυρόλυση</b>	Θέρμανση στους 500 °C για 3 h σε ηλεκτρικό φούρνο	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Απλή διαδικασία</li> <li>✓ Υψηλή απόδοση</li> <li>- Υψηλή κατανάλωση ενέργειας</li> <li>- Δεν απαιτούνται αντιδραστήρια</li> <li>- Εκπομπές αερίων</li> </ul>
<b>Μηχανική Θραύση/ Κοσκίνιση</b>	Μύλος Δακτυλίων-Μαχαιρόμυλος	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Απλή διαδικασία</li> <li>✓ Ευρέως διαδεδομένη τεχνολογία</li> <li>✓ Χαμηλή κατανάλωση ενέργειας</li> <li>- Υψηλή ποσότητα ινδίου σε χαμηλό κλάσμα μάζας</li> <li>- Απώλειες υλικού</li> </ul>
<b>Βαρυτομετρικός Διαχωρισμός</b>	Κορεσμένο διάλυμα $K_2CO_3$ (1,8 g/cm <sup>3</sup> ), Βαρυτομετρική χοάνη	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Γρήγορη διαδικασία</li> <li>✓ Χαμηλή αποτελεσματικότητα</li> <li>- Φαινόμενο συσσωμάτωσης</li> <li>- Αναποτελεσματική ανάκτηση ποσότητας ινδίου</li> </ul>

Οι μέθοδοι που διερευνήθηκαν για την ανάκτηση του ινδίου από LCD οθόνες συγκρίθηκαν ως προς την αποτελεσματικότητά τους. Τα εξής συμπεράσματα εξήχθησαν:

- ✓ Η μηχανική προ-επεξεργασία ακολουθούμενη από κοσκίνιση εκτιμάται ως η πιο απλή και φιλική προς το περιβάλλον μέθοδος προ-επεξεργασίας που οδηγεί σε κοκκομετρικά κλάσματα εμπλουτισμένα σε ίνδιο, καθώς δεν παρατηρούνται εκπομπές αερίων και δεν παράγονται χημικά απόβλητα. Ωστόσο, κατά τη μηχανική επεξεργασία υπάρχουν μεγάλες απώλειες μάζας (σκόνη, τρίμματα κλπ.) που οδηγούν σε αναποτελεσματική ανάκτηση του ινδίου με απόδοση προ-συγκέντρωσης 16,7%.
- ✓ Η βαρυτομετρική μέθοδος δεν ήταν αποτελεσματική, το οποίο εκτιμάται ότι οφείλεται στη συσσωμάτωση των κόκκων στο διάλυμα.
- ✓ Η πιο αποτελεσματική μέθοδος αναδείχτηκε το θερμικό σοκ με ποσοστό προ-συγκέντρωσης ινδίου **60,5%**, ακολουθούμενη από την πυρόλυση με ποσοστό που ανέρχεται σε **53,9%**. Κατά το θερμικό σοκ απομακρύνονται οι πολωτές των LCD πάνελ και διατηρείται σε υψηλά επίπεδα η συγκέντρωση του ινδίου χωρίς να παρουσιάζονται σημαντικές απώλειες.

Επιπλέον, η αποτελεσματικότητα των παραπάνω μεθόδων καθορίστηκε λαμβάνοντας υπόψη τη συνολική απαιτούμενη ζήτηση ενέργειας για κάθε διαδικασία. Οι προβλεπόμενες δαπάνες της προ-επεξεργασίας υπολογίσθηκαν με βάση τη μέση τιμή της ηλεκτρικής ενέργειας στην Ευρώπη (0.119 € / kW, (**Eurostat, 2017**)) και οι υπολογισμοί βασίζονται στις συνθήκες και τον εξοπλισμό που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία. Στον Πίνακα 8 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά της ισχύος του εξοπλισμού και το χρόνο λειτουργίας που χρειάστηκε για την προεπεξεργασία των οθονών LCD.

Από τον Πίνακα 12 εκτιμάται ότι η προσέγγιση της μηχανικής θραύσης ακολουθούμενη από κοσκίνιση είναι η πιο οικονομικά βιώσιμη επιλογή, ενώ ακολουθεί το θερμικό σοκ και η πυρόλυση. Ωστόσο, παρά το γεγονός ότι το κλάσμα αυτό είναι εμπλουτισμένο σε ίνδιο, οι υψηλές απώλειες μάζας (~60%) δεν επιτρέπουν την αποτελεσματική ανάκτηση του ινδίου. Επομένως, το θερμικό σοκ εκτιμάται ως η πιο αποτελεσματική προσέγγιση, με συνολικό κόστος λειτουργίας 0,09 € / kg, καθώς οι χαμηλές απώλειες μάζας του υλικού αποτελούν σημαντικό παράγοντα για την οικονομική βιωσιμότητα της δευτερογενούς παραγωγής του ινδίου (**Savvilotidou et al., 2019**).



**Πίνακας 12:** Κόστος λειτουργίας μεθόδων προ-επεξεργασίας

Μέθοδος προ-επεξεργασίας	Εξοπλισμός	Ισχύς (kW)	Χρόνος λειτουργίας (h)	Ενέργεια (kWh)	Κόστος λειτουργίας (€)
<b>Μηχανική θραύση/ Κοσκίνιση</b>	Κυλινδρικός μύλος/ Βαρυτομετρική χοάνη	0,6 0,05	0,1389 0,15	0,0833 0,0075	0,010 0,001
	Μαχαιρόμυλος/ Βαρυτομετρική χοάνη	2 0,05	0,1389 0,15	0,2778 0,0075	0,033 0,001
<b>Πυρόλυση</b>	Μηχανικός θραυστήρας/ Φούρνος πυρόλυσης	0,6 6	0,1389 3	0,0833 18	0,010 2,142
<b>Θερμικό σοκ</b>	Ηλεκτρικός φούρνος/ Μηχανικός θραυστήρας	6 0,6	0,1167 0,1389	0,7 0,0833	0,083 0,010

## 5. Συμπεράσματα

- ✓ Η ορθή επεξεργασία των ΑΗΗΕ αποτελεί μέρος της βιώσιμης ανάπτυξης και συμβάλλει στην καλύτερη δυνατή αξιοποίηση των πόρων. Δεδομένης της διαρκώς αυξανόμενης παραγωγής ΑΗΗΕ και προκειμένου να μειωθεί ο όγκος αυτών που απορρίπτονται κατά ανεξέλεγκτο τρόπο, η ανακύκλωση καθίσταται μια από τις βασικές επιλογές στη διαχείριση των ηλεκτρονικών αποβλήτων. Ειδικότερα όμως, το ενδιαφέρον θα πρέπει να προσανατολιστεί και ως προς την αποδοτική ανάκτηση πρώτων υλών από συσκευές που βρίσκονται στο τέλος της ζωής τους, εξαιτίας της έλλειψης πρωτογενών πηγών σε αυτά.
- ✓ Το ίδιο αποτελεί πολύτιμο πόρο παγκοσμίως και έχει χαρακτηριστεί ως κρίσιμο μέταλλο. Η κύρια εφαρμογή του ως οξειδίο ινδίου κασσιτέρου (ΙΤΟ) σε οθόνες LCD έχει ως αποτέλεσμα οι οθόνες αυτές να καθίστανται σημαντική δευτερογενής πηγή ινδίου. Παρά την σπουδαιότητά του, η ανάκτησή του βρίσκεται ακόμα σε ερευνητικό στάδιο. Οι περισσότεροι ερευνητές σήμερα αναφέρουν ότι η εφαρμογή αποτελεσματικών μεθόδων προ-επεξεργασίας των LCD αποβλήτων για την προ-συγκέντρωση του ινδίου είναι απαραίτητη προς μία οικονομικά βιώσιμη δευτερογενή παραγωγή του.
- ✓ Στο παρελθόν, έρευνες έχουν επικεντρωθεί στην ανάκτηση των πολύτιμων μετάλλων από οθόνες LCD χωρίς να δίνεται ιδιαίτερη προσοχή στις τοξικές ουσίες που προϋπάρχουν μέσα σε αυτές. Στην παρούσα εργασία ωστόσο επιτεύχθηκε η απομάκρυνση των υγρών κρυστάλλων, επιβλαβών ουσιών για την υγεία και το περιβάλλον. Οι βέλτιστες συνθήκες ήταν: ισοπροπυλική αλκοόλη 2% v/v, θερμοκρασία 30-35 °C, χρόνος 50-60 min υπό τη χρήση υπερήχων.
- ✓ Μεταξύ των διεργασιών που μελετήθηκαν, η μηχανική θραύση που ακολουθείται από κοσκίνιση θεωρήθηκε ως η πιο απλούστερη μέθοδος προ-επεξεργασίας για την εκτίμηση της προ-συγκέντρωσης του ινδίου. Παρόλα αυτά οι απώλειες του γυαλιού είναι σημαντικές (40%), λόγω των θραυσμάτων και της σκόνης κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του μύλου. Επιπλέον, εκτιμήθηκε ότι η συγκέντρωση του ινδίου στο προ-επεξεργασμένο LCD υλικό

ήταν μεγαλύτερη στο κλάσμα με τη μικρότερη κοκκομετρία. Για παράδειγμα στο κλάσμα με κοκκομετρία  $<53\ \mu\text{m}$  η συγκέντρωση του ινδίου είναι υψηλότερη ( $167\ \text{mg In/kg}$  προ-επεξεργασμένο LCD υλικό) έναντι της αρχικής συγκέντρωσης ( $137\ \text{mg In/kg}$  προ-επεξεργασμένο LCD υλικό). Επίσης, η συγκέντρωση του ινδίου για το κλάσμα με κοκκομετρία  $<25\ \mu\text{m}$  ήταν  $118\ \text{mg In/kg}$  προ-επεξεργασμένο LCD υλικό. Ωστόσο οι συγκεντρώσεις αυτές αφορούν μικρό ποσοστό μάζας του προ-επεξεργασμένου LCD υλικού,  $13,7\%$  και  $5,34\%$ , αντίστοιχα. Ως εκ τούτου, η μηχανική θραύση ακολουθούμενη από κοσκίνιση εκτιμήθηκε αναποτελεσματική για την ανάκτηση ινδίου με απόδοση προ-συγκέντρωσης στο  $16,7\%$ .

- ✓ Η πιο αποδοτική μέθοδος προ-επεξεργασίας των LCD πάνελ είναι το θερμικό σοκ με ποσοστό προ-συγκέντρωσης ινδίου  $60,5\%$ , ακολουθούμενη από την πυρόλυση που επέφερε ποσοστό  $53,9\%$ . Οι απώλειες μάζας του υλικού είναι μικρές σε σχέση με τις αντίστοιχες κατά τη διάρκεια της μηχανικής θραύσης στο μύλο ( $40\%$ ).
- ✓ Συμπερασματικά, με βάση τη συγκριτική ανάλυση, εκτιμάται ότι η προσέγγιση του θερμικού σοκ που περιλαμβάνει τα στάδια χειρωνακτικής αποσυναρμολόγησης, θερμικού σοκ, τεμαχισμού, απομάκρυνσης υγρών κρυστάλλων και μηχανικής θραύσης κατά την προ-επεξεργασία των LCD οθονών είναι η πλέον αποτελεσματική επιλογή για την ανάκτηση ινδίου.
- ✓ Γενικότερα η έρευνα και η εφαρμογή νέων τεχνολογιών για την ανάκτηση του ινδίου αποτελεί σημαντικό εγχείρημα του επιστημονικού κλάδου λόγω χαμηλής περιεκτικότητας που παρουσιάζει στο φλοιό της γης, καθώς επίσης και της μεγάλης οικονομικής σημασίας που έχει καθώς χρησιμοποιείται σε ένα πλήθος εφαρμογών. Εν κατακλείδι, είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι θα ήταν ενδιαφέρον να αναπτυχθούν τεχνικοοικονομικές αξιολογήσεις προκειμένου να εξακριβωθεί η δυνατότητα εφαρμογής της προτεινόμενης διαδικασίας σε βιομηχανική κλίμακα.

## 6. Προτεινόμενη Έρευνα

- ✓ Αρχικά, προτείνεται η εξέταση των μεθόδων προ-επεξεργασίας που μελετήθηκαν για την ανάκτηση ινδίου σε LCD οθόνες τηλεοράσεων, κινητών, σταθερών υπολογιστών, tablet κ.ά., προκειμένου να υπάρχει μια ασφαλέστερη και πιο ακριβής εικόνα για την επεξεργασία του ρεύματος των LCD αποβλήτων. Αυτή η έρευνα μπορεί να βασιστεί στη συλλογή συσκευών από διαφορετικές κατασκευαστικές εταιρίες, που έχουν απορριφθεί τη τελευταία δεκαετία, με σκοπό να προκύψει ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα. Επιπλέον, μέσω μιας ευρύτερης δειγματοληψίας, εξασφαλίζονται πιο ασφαλή συμπεράσματα όσον αφορά το μέσο βάρος των κατασκευαστικών μερών μιας οθόνης από τα οποία απαρτίζεται και το μέσο περιεχόμενό της σε μέταλλα ούτως ώστε να προσδιοριστούν με ακρίβεια τα πολύτιμα μέταλλα που μπορούν να ανακτηθούν.
- ✓ Μια μέθοδος προ-επεξεργασίας που αξίζει να μελετηθεί για την ανάκτηση του οξειδίου του ινδίου από απόβλητες οθόνες LCD είναι η μέθοδος της οξειδωσης σε υπερκρίσιμες συνθήκες νερού (Supercritical Water Oxidation, SCWO) παρουσία NaOH σε διάφορες θερμοκρασίες και χρόνους αντίδρασης. Κατά τη διαδικασία αυτή, το οξείδιο του ινδίου απομακρύνεται στην υγρή φάση μαζί με οργανικές ουσίες. Για την περεταίρω ανάκτηση του ινδίου συνίσταται διήθηση της υγρής φάσης. Σύμφωνα με προγενέστερη μελέτη επιτυγχάνεται ανάκτηση ινδίου σε υπερκρίσιμες συνθήκες νερού, παρουσία NaOH 0,1 M, στους 160 °C και σε χρόνο μόλις 5 λεπτών (Yoshida et. al, 2014).
- ✓ Οι περισσότερες έρευνες που έχουν σημειωθεί ως τώρα, εστιάζουν στην ανάκτηση του ινδίου και του γαλίου από LCD πάνελ. Ωστόσο, ενδιαφέρον παρουσιάζει και η ανακύκλωση του πολωτή μετά από πυρόλυση. Η πυρόλυση των LCD πάνελ επιτρέπει την απομάκρυνση του πολωτή ως ένα μίγμα αερίων και την παραγωγή ελαίου και υπολειμματικής τέφρας, τα οποία μπορούν να αποτελέσουν ένα νέο πεδίο μελέτης ως προς το περιεχόμενό τους και ως προς την ενδεχόμενη χρήση τους ως εναλλακτικά καύσιμα.

## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Alfantazi, A. M., & Moskalyk, R. R. (2003). Processing of indium: a review. *Minerals Engineering*, 16(8), 687-694.
- Baldé C.P., Wang F., Kuehr R., Huisman J., The Global E-waste Monitor 2014 Quantities, flows and resources, United Nations University, IAS–SCYCLE, Bonn, Germany, 2015.
- Balde, C. P., Forti, V., Gray, V., Kuehr, R., & Stegmann, P. (2017). The global e-waste monitor 2017: Quantities, flows and resources. United Nations University, International Telecommunication Union, and International Solid Waste Association.
- Binnemans, K., Jones, P. T., Blanpain, B., Van Gerven, T., Yang, Y., Walton, A., & Buchert, M. (2013). Recycling of rare earths: a critical review. *Journal of cleaner production*, 51, 1-22.
- Buchert, M., Manhart, A., Bleher, D., & Pingel, D. (2012). Recycling critical raw materials from waste electronic equipment. Freiburg: Öko-Institute V, 49(0), 30-40.
- Böni, H., & Widmer, R. (2011). Disposal of flat panel display monitors in Switzerland. Final Report, March.
- Chien, Y. C., Shih, P. H., & Hsien, I. H. (2005). Pyrolysis kinetics of liquid crystal wastes. *Environmental engineering science*, 22(5), 601-607.
- Deng, W. J., Louie, P. K. K., Liu, W. K., Bi, X. H., Fu, J. M., & Wong, M. H. (2006). Atmospheric levels and cytotoxicity of PAHs and heavy metals in TSP and PM<sub>2.5</sub> at an electronic waste recycling site in southeast China. *Atmospheric Environment*, 40(36), 6945-6955.
- Dodbiba, 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.
- Ebdon L., Evans E., Fisher A., Hill S., (1998), 'An introduction to Analytical Atomic Spectrometry'.

- En, M., Chenglong, Z., Jianfeng, B., & Jingwei, W. (2016). A green method for recycling materials from liquid crystal display panel. In *Electronics Goes Green 2016(EGG)*, 2016 (pp. 1-8). IEEE.
- Eurostat, W. (2016). Electrical and electronic equipment (WEEE) by waste operations.
- Eurostat, 2017 Eurostat, 2017. Electricity price statistics. Available at: [http://ec.europa.eu/eurostat/statisticsexplained/index.php/Electricity\\_price\\_statistics](http://ec.europa.eu/eurostat/statisticsexplained/index.php/Electricity_price_statistics).
- Ferella, F., Belardi, G., Marsilli, A., De Michelis, I., & Vegliò, F. (2017). Separation and recovery of glass, plastic and indium from spent LCD panels. *Waste Management*, 60, 569-581.
- Fontana, D., Forte, F., De Carolis, R., & Grosso, M. (2015). Materials recovery from waste liquid crystal displays: a focus on indium. *Waste Management*, 45, 325-333.
- Gaidajis, G., Angelakoglou, K., & Aktsoglou, D. (2010). E-waste: environmental problems and current management. *Journal of Engineering Science and Technology Review*, 3(1), 193-199.
- Hagelüken, C., & Refining, U. P. M. (2008). Opportunities & challenges to recover scarce and valuable metals from electronic devices. In *Vortrag anlässlich der OECD-UNEP Conference on Resource Efficiency, Paris (Vol. 24)*.
- Hester, R. E., & Harrison, R. M. (2016). *Electronic Waste Management-Design, Analysis and Application (Issues in Environmental Science and Technology)*.
- Hischier, R., Wäger, P., & Gauglhofer, J. (2005). Does WEEE recycling make sense from an environmental perspective. The environmental impacts of the Swiss take-back and recycling systems for waste electrical and electronic equipment (WEEE). *Environmental Impact Assessment Review*, 25(5), 525-539.
- Ikhlayel, M. (2017). Environmental impacts and benefits of state-of-the-art technologies for E-waste management. *Waste Management*, 68, 458-474.

- Lee, C. H., Jeong, M. K., Kilicaslan, M. F., Lee, J. H., Hong, H. S., & Hong, S. J. (2013). Recovery of indium from used LCD panel by a time efficient and environmentally sound method assisted HEBM. *Waste management*, 33(3), 730-734.
- Ljungkvist H., Rydberg T., Felix J., Garmer K. (2016) Sustainable recycling of flat panel displays: Evaluation of methods for sustainability assessment of LCD waste management scenarios. IVL report C 210.
- Li, J., Gao, S., Duan, H., & Liu, L. (2009). Recovery of valuable materials from waste liquid crystal display panel. *Waste Management*, 29(7), 2033-2039.
- 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(1-3), 251-259.
- Liu, Z., Xu, Z., Huang, H., & Li, B. (2016). A study of waste liquid crystal display generation in mainland China. *Waste Management & Research*, 34 (1), 58-66.
- Lokanc, M., Eggert, R., & Redlinger, M. (2015). The Availability of Indium: The Present, Medium Term, and Long Term (No. NREL/SR--6A20-62409). National Renewable Energy Lab.(NREL), Golden, CO (United States).
- Kiddee, P., Naidu, R., & Wong, M. H. (2013). Electronic waste management approaches: An overview. *Waste Management*, 33(5), 1237-1250.
- Kumar, S., Smith, S. R., Fowler, G., Velis, C., Kumar, S. J., Arya, S. & Cheeseman, C., (2017). Challenges and opportunities associated with waste management in India. *Royal society open science*, 4(3), 160764.
- 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, 610-617.
- Nnorom, I. C., & Osibanjo, O. (2008). Electronic waste (e-waste): Material flows and management practices in Nigeria. *Waste Management*, 28(8), 1472-1479.
- Oguchi, M., Sakanakura, H., Terazono, A., & Takigami, H. (2012). Fate of metals contained in waste electrical and electronic equipment in a municipal waste treatment process. *Waste Management*, 32(1), 96-103.

- Reuter, M. A., Boin, U. M. J., Verhoef, E., Heiskanen, K., Yang, Y., & Georgalli, G. (2005). The metrics of material and metal ecology: harmonizing the resource, technology and environmental cycles (Vol. 16). Elsevier.
- Robinson, B. H. (2009). E-waste: an assessment of global production and environmental impacts. *Science of the Total Environment*, 408(2), 183-191.
- Rocchetti, L., Amato, A., Fonti, V., Ubaldini, S., De Michelis, I., Kopacek, B., Beolchini, F. (2015). Cross-current leaching of indium from end-of-life LCD panels. *Waste Management*, 42, 180-187.
- Savvilotidou, V., Kousaiti, A., Batinic, B., Vaccari, M., Kastanaki, E., Karagianni, K., & Gidakos, E. (2019). Evaluation and comparison of pre-treatment techniques for recovering indium from discarded liquid crystal displays. *Waste Management*, 87, 51-61.
- Savvilotidou, V., Kousaiti, A., Batinic, B., Vaccari, M., Kastanaki, E., Karagianni, K., Gidakos, E. 2018. Towards a circular economy of indium in liquid crystal displays: A focus on pre-treatment. 6<sup>th</sup>International Conference on Industrial and Hazardous Waste Management, CRETE 2018, Chania, Crete, Greece.
- Savvilotidou, V., Hahladakis, J. N., & Gidakos, E. (2015). Leaching capacity of metals–metalloids and recovery of valuable materials from waste LCDs. *Waste Management*, 45, 314-324.
- Savvilotidou, V., Hahladakis, J. N., & Gidakos, E. (2014). Determination of toxic metals in discarded Liquid Crystal Displays (LCDs). *Resources, Conservation and Recycling*, 92, 108-115.
- Schwarz-Schampera, U. (2014) Indium, in *Critical Metals Handbook* (ed G. Gunn), John Wiley & Sons, Oxford. doi: 10.1002/9781118755341.ch9
- Sikander, A., Savvilotidou, V., Jia, X., Nicomel, N., (2017). The Presence of REM and CM in WEEE: challenges for recovery. In: *Proceedings of the 15th International Conference on Environmental Science and Technology*. Rhodes, Greece, 31 August to 2 September 2017.
- Statista, Shipment forecast of tablets, laptops and desktop PCs worldwide from 2010 to 2021 (in million units). Available at: <https://www.statista.com/statistics/272595/global-shipments->



forecast-for-tablets-laptops-and-desktop-pcs/, (τελευταία επίσκεψη 23/02/2019)

- Ueberschaar, M., Schlummer, M., Jalalpoor, D., Kaup, N., & Rotter, V. (2017). Potential and recycling strategies for LCD panels from WEEE. *Recycling*, 2(1), 7.
- Virolainen, S., Ibane, D., & Paatero, E. (2011). Recovery of indium from indium tin oxide by solvent extraction. *Hydrometallurgy*, 107(1-2), 56-61.
- Wen, S. S., Mo, W. Z., Wen, F., & PENG, J. B. (2007). Research progress in polarizing film for TFT-LCD. *SEMICONDUCTOR OPTOELECTRONICS-CHONGQING-*, 28(6), 751.
- 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, 342-347.
- Wang, H., Gu, Y., Wu, Y., Zhang, Y. N., & Wang, W. (2015). An evaluation of the potential yield of indium recycled from end-of-life LCDs: a case study in China. *Waste Management*, 46, 480-487.
- Wang, R., Chen, Y., & Xu, Z. (2015). Recycling acetic acid from polarizing film of waste liquid crystal display panels by sub/supercritical water treatments. *Environmental science & technology*, 49(10), 5999-6008.
- Werner, T. T., Mudd, G. M., & Jowitt, S. M. (2015). Indium: key issues in assessing mineral resources and long-term supply from recycling. *Applied Earth Science*, 124(4), 213-226.
- Yang, J., Retegan, T., & Ekberg, C. (2013). Indium recovery from discarded LCD panel glass by solvent extraction. *Hydrometallurgy*, 137, 68-77.
- Ylä-Mella, J., & Pongrácz, E. (2016). Drivers and constraints of critical materials recycling: The case of indium. *Resources*, 5(4), 34.
- 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.

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, No 6, 1921-1927.

## **ΔΙΑΔΙΚΤΥΟ**

- ✓ <http://www.edisoninvestmentresearch.com/sectorreports/IndiumGalliumOverview071011.pdf>(Gibson and Hayes, 2011)
- ✓ <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/indium/myb1-2012-indiu.pdf> (Tolcin 2013)
- ✓ <http://semesters.in/construction-of-liquid-crystal-displaylcd-notes-for-electronics-engineering-1st-year/>
- ✓ <http://www.kitco.com/strategic-metals/> (3/1/2019)