

SVEUČILIŠTE U RIJECI
TEHNIČKI FAKULTET

Snježana Šimunić

**RECIKLIRANJE LCD ZASLONA PRIMJENOM
NAČELA KRUŽNOG GOSPODARSTVA**

DOKTORSKI RAD

Rijeka, 2023.

SVEUČILIŠTE U RIJECI
TEHNIČKI FAKULTET

Snježana Šimunić

**RECIKLIRANJE LCD ZASLONA PRIMJENOM
NAČELA KRUŽNOG GOSPODARSTVA**

DOKTORSKI RAD

Mentor: prof.dr.sc. Aleksandra Anić Vučinić

Rijeka, 2023.

UNIVERSITY OF RIJEKA
FACULTY OF ENGINEERING

Snježana Šimunić

**RECYCLING LCD DISPLAY BY APPLYING THE PRINCIPLES
OF CIRCULAR ECONOMY**

DOCTORAL THESIS

Rijeka, 2023.

Mentor doktorskog rada: prof.dr.sc. Aleksandra Anić Vučinić

Doktorski rad obranjen je dana _____ na Tehničkom fakultetu Sveučilišta u Rijeci, pred povjerenstvom u sastavu:

1. prof. dr. sc. Duško Pavletić, Tehnički fakultet, Sveučilište u Rijeci
2. izv.prof.dr.sc. Ivana Grčić, Geotehnički fakultet, Sveučilište u Zagrebu
3. doc.dr.sc. Vitomir Premur, Geotehnički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

ZAHVALA

Ovim putem iskrenu zahvalu upućujem mentorici prof. dr. sc. Aleksandri Anić Vučinić na ukazanom povjerenju i strpljenju te savjetima, prenesenom znanju i vođenju kroz sve godine doktorskog studija.

Veliko hvala dr.sc. Ivani Presečki i dr.sc. Luciji Radetić na savjetima i podršci prilikom izrade ovog doktorskog rada.

Zahvaljujem Geotehničkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu, tvrtki Spectra Media d.o.o. i Zagorje – Tehnobeton d.d. na ustupljenim uzorcima i pomoći prilikom ovog istraživanja.

Hvala suprugu Željku i sinu Kristijanu na motivaciji i razumijevanju.

Hvala i svima drugima na podršci.

SAŽETAK

Električni i elektronički (EE) otpad je trenutno najbrže rastuća kategorija otpada u svijetu. Katodne cijevi (CRT) se zbog razvitka tehnologije zamjenjuju sa zaslonima koji koriste tehnologiju tekućih kristala (eng. Liquid Crystal Displays – LCDs) koja se koristi kao temeljna komponenta u većini potrošačke elektronike, uključujući televizore, osobna računala, prijenosna računala, tablet računala, pametne telefone, navigacijskim sustavima i sl. Otpadni LCD zasloni sadrže vrijedne komponente koje se mogu reciklirati stoga je svrha ovog doktorskog rada utvrditi mogućnost korištenja otpadnih LCD-a kao zamjena za pijesak u proizvodima od betona te kao potencijalni izvor elemenata kao što su indij (In), nikal (Ni), krom (Cr), cink (Zn), olovo (Pb), aluminij (Al) i arsen (As) u skladu sa zahtjevima kružnog gospodarstva, čime bi se zatvorio krug u recikliranja otpadnih LCD zaslona.

Eksperimentalni postupak uključivao je usitnjavanje LCD zaslona na različite granulacije (10 mm, 10 x 10 mm i 15 x 15 mm), izluživanje kiselim otopinama uz primjenu ultrazvuka i uz primjenu mehaničkog miješanja kroz tri različita vremenska razdoblja (20 minuta, 40 minuta i 60 minuta) i kod tri različite temperature (20°C, 40°C i 60°C) te procjenu izluživanja navedenih elemenata kako bi se odredili optimalni uvjeti za dobivanje maksimalnih kapaciteta izluživanja. Ispitivani elementi pokazali su različita ponašanja pri izluživanju, indij je pokazao postotak izluživanja (97,92%), dok su postoci izluživanja Ni, Cr, Zn, Pb, Al i As također bila prihvatljiva u rasponu od 58,84% do 99,29% ali zbog njihovog niskog sadržaja u LCD-ima recikliranje je upitno.

U provedenim istraživanjima je 1%, 5% i 10% finog agregata (pijesak) u betonu zamijenjeno s usitnjenim LCD granulacije 10 mm koji je prethodno obrađen otopinom (HCl: HNO₃ = 3:1) u odnosu na kontrolnu smjesu betona (klasa C20/25). Ista zamjena je provedena i s usitnjenim LCD-om koji nije obrađen. Ispitivanja upotrebljivosti dobivenih betonskih proizvoda provedena je na industrijskoj razini. Rezultati pokazuju da su 1% i 5% odgovarajući postoci zamjene, odnosno zadovoljavaju zahtjeve za slijeganjem i poboljšavaju čvrstoću i trajnost betona te se mogu koristiti kao reciklirani materijal u betonskim primjenama. Navedenim postupcima recikliranja dobivaju se proizvodi s dodanom vrijednosti i otpad se pretvara u sirovinu.

KLJUČNE RIJEČI: kružno gospodarstvo; otpadni LCD (Liquid Crystal Display) zasloni; indij; beton; recikliranje

ABSTRACT

Electrical and electronic (EE) waste is currently the fastest growing waste category in the world. Due to the development of technology, cathode ray tubes (CRT) are being replaced by displays that use liquid crystal technology (Liquid Crystal Displays - LCDs), which are used as a basic component in most consumer electronics, including televisions, personal computers, laptops, tablet computers, smartphones telephones, navigation systems, etc. Waste LCD screens contain valuable components that can be recycled, therefore the purpose of this doctoral thesis is to determine the possibility and justification of using waste LCDs as a substitute for sand in concrete products and as a potential source of elements such as indium (In), nickel (Ni), chromium (Cr), zinc (Zn), lead (Pb), aluminum (Al) and arsenic (As) and in accordance with the requirements of the circular economy, which would close the recycling process of waste LCD screens. The experimental procedure included shredding the LCD screen into different granulations (10 mm, 10 x 10 mm and 15 x 15 mm), leaching with acid solutions using ultrasound and using mechanical stirring for three different time periods (20 minutes, 40 minutes and 60 minutes) and at three different temperatures (20°C, 40°C and 60°C) and evaluation of the leaching of the mentioned elements in order to determine the optimal conditions for obtaining maximum leaching capacities. The tested elements showed different leaching behaviors, indium showed a leaching percentage (97,92%), while the leaching percentages of Ni, Cr, Zn, Pb, Al and As were also acceptable in the range from 58.84% to 99.29 % but due to their low content in LCDs, recycling is questionable. In the conducted research, 1%, 5% and 10% of fine aggregate (sand) in the concrete was replaced with crushed LCD granulation of 10 mm, which was previously treated with a solution (HCl: HNO₃ = 3:1) compared to the control mixture of concrete (class C20/ 25). The same replacement was performed with a chipped LCD that was not processed. Tests of the usability of the obtained concrete products were carried out at the laboratory and industrial level. Tests of the usability of the obtained concrete products were carried out at the industrial level. The results show that 1% and 5% are appropriate replacement percentages, that is, they meet the requirements for settlement and improve the strength and durability of concrete and can be used as recycled material in concrete applications. The mentioned recycling procedures produce products with added value and turn waste into raw materials.

KEY WORDS: circular economy, waste liquid crystal displays (LCD), indium, concrete, recycling

SADRŽAJ

SAŽETAK.....	I
ABSTRACT.....	II
1. UVOD.....	1
1.1 Problem i predmet istraživanja	1
1.2 Električna i elektronička oprema.....	4
1.3 Zaslone (monitori).....	5
1.4 Općenito o LCD zaslonima	6
1.5 Građa i karakteristike LCD zaslona	6
1.6 LCD zaslone i gospodarenje otpadnim LCD-ima	10
1.7 Zakonska regulativa	10
1.7.1 Zakonska regulativa Europske unije	10
1.7.2 Zakonska regulativa Republike Hrvatske.....	11
1.7.3 Kružno gospodarstvo u obradi otpada	12
1.8 Indij.....	14
1.8.1 Svojstva i spojevi indija	15
1.8.2 Dobivanje indija.....	16
1.8.3 Upotreba indija u LCD-u	17
1.9 Ostali elementi u LCD-u	18
1.9.1 Nikal.....	18
1.9.2 Krom	19
1.9.3 Cink.....	20
1.9.4 Olovo	20
1.9.5 Aluminij	21
1.9.6 Arsen	21
2. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA.....	22
2.1 Mogućnost upotrebe otpadnog LCD-a u betonskoj galanteriji	23
2.2 Upotreba otpadnog LCD stakla u proizvodnji keramike.....	24
2.3 Postupci recikliranja i izdvajanja indija iz LCD-a.....	25
2.3.1 Predobrada otpadnih LCD uređaja	25

2.3.1.1	Usitnjavanje.....	26
2.3.1.2	Piroliza.....	26
2.3.1.3	Fizikalno-kemijske metode	27
2.3.1.4	Električno razdvajanje	27
2.3.2	Izluživanje indija s ITO sloja.....	27
2.3.3	Izdvajanje indija iz otopina	29
3.	EKSPERIMENTALNI DIO.....	30
3.1	Plan istraživanja	30
3.2	Materijali	32
3.2.1	Otpadni LCD zasloni	32
3.2.2	Priprema uzoraka.....	33
3.2.2.1	Priprema uzorka LCD-a za umješavanje u betone bez obrade	35
3.2.2.2	Obrada otpadnih LCD u zlatotopci za umješavanje u betone.	35
3.2.3	Priprema betonskih uzoraka - materijali	37
3.3	Metode	39
3.3.1	Određivanje ukupne koncentracije elemenata (In, Ni, Cr, Zn, Pb, Al i As) u otpadnim LCD-ima	39
3.3.1.1	Određivanje elemenata u zlatotopci (HCl:HNO ₃ = 3:1).....	39
3.3.1.2	Metode obrade LCD-a pri određivanju koncentracije elemenata	40
3.3.1.2.1	Ultrazvučna metoda.....	40
3.3.1.2.2	Metoda mehaničkog miješanja	42
3.3.2	Priprema betonskih uzoraka	43
3.3.2.1	Ispitivanje svježeg betona	47
3.3.2.1.1	Gustoća betona	47
3.3.2.1.2	Količina zraka u svježem betonu	49
3.3.2.1.3	Konzistencija svježeg betona	50
3.3.2.2	Ispitivanja betona u očvrslulom stanju.....	53
3.3.2.2.1	Ispitivanje tlačne čvrstoće betonskih kocki	54
3.3.2.2.2	Vlačna čvrstoća očvrslulog betona	56

3.3.2.2.3	Ispitivanje betona u svježem stanju	58
3.3.2.2.4	Ispitivanja betona u očvrslom stanju	58
4.	REZULTATI I DISKUSIJA.....	59
4.1	Koncentracija indija, nikla, kroma, cinka, olova, aluminija i arsena u uzorcima različitih granulacija otopljenim u otopini (HCl:HNO ₃ = 3:1).....	59
4.2	Učinkovitost izluživanja elemenata u uzorcima LCD-a	62
4.2.1	Indij	63
4.2.1.1	Granulacija I. – 10 mm	64
4.2.1.2	Granulacija II. – 10 x 10 mm.....	65
4.2.1.3	Granulacija III. – 15 x 15 mm.....	66
4.2.1.4	Usporedba rezultata kapaciteta izluženog indija	67
4.2.2	Nikal.....	68
4.2.2.1	Granulacija – 10 mm	70
4.2.2.2	Granulacija II. – 10 x 10 mm.....	71
4.2.2.3	Granulacija III. – 15 x 15 mm.....	72
4.2.2.4	Usporedba rezultata kapaciteta izluženog nikla	73
4.2.3	Krom	73
4.2.3.1	Granulacija I. – 10 mm	75
4.2.3.2	Granulacija II. – 10 x 10 mm.....	76
4.2.3.3	Granulacija III. – 15 x 15 mm.....	77
4.2.3.4	Usporedba rezultata kapaciteta izluženog kroma.....	78
4.2.4	Cink.....	78
4.2.4.1	Granulacija I. – 10 mm	80
4.2.4.2	Granulacija II. – 10 x10 mm.....	81
4.2.4.3	Granulacija III. – 15 x 15 mm.....	82
4.2.4.4	Usporedba rezultata kapaciteta izluženog cinka	83
4.2.5	Olovo	83
4.2.5.1	Granulacija I. – 10 mm	85

4.2.5.2	Granulacija II. – 10 x 10 mm.....	86
4.2.5.3	Granulacija III. – 15 x 15 mm.....	87
4.2.5.4	Usporedba rezultata kapaciteta izluženog olova	88
4.2.6	Aluminij	88
4.2.6.1	Granulacija I. – 10 mm	90
4.2.6.2	Granulacija II. – 10x10 mm.....	91
4.2.6.3	Granulacija III. – 15 x 15 mm.....	92
4.2.6.4	Usporedba rezultata kapaciteta izluženog aluminija.....	93
4.2.7	Arsen	93
4.2.7.1	Granulacija I. – 10 mm	95
4.2.7.2	Granulacija II. – 10 x 10 mm.....	96
4.2.7.3	Granulacija III. – 15 x 15 mm.....	97
4.2.7.4	Usporedba rezultata kapaciteta izluženog arsena.....	98
4.3	Utjecaj umješavanja otpadnih LCD-a na kvalitetu betona	98
4.3.1	Karakteristike svježeg betona	99
4.3.2	Ispitivanje karakteristika očvrsnulog betona.....	102
5.	ZAKLJUČAK.....	105
	POPIS LITERATURE.....	108
	POPIS SLIKA.....	119
	POPIS TABLICA.....	121
	POPIS KRATICA I OZNAKA.....	122
	PRIVITCI.....	123
	Privitak 1 – Rezultati ispitivanja izluživanja indija, nikla, kroma, cinka, olova, aluminija i arsena iz otpadnih LCD-a	123
	ŽIVOTOPIS.....	130
	POPIS OBJAVLJENIH RADOVA.....	131

1. UVOD

1.1 Problem i predmet istraživanja

Posljednjih godina otpadna električna i elektronička oprema (u daljnjem tekstu: EE otpad) prepoznata je kao trenutačni globalni problem koji je u stalnom porastu (Charles, et al., 2017), a također je i najbrže rastući pojedinačni tok otpada s godišnjom stopom rasta od 3 - 4%. Takav brzi rast posljedica je napretka i razvoja električne i elektroničke opreme (u daljnjem tekstu: EEO) i njezinoj sve većoj integraciji u svakodnevne aktivnosti (Shittu, et al., 2021).

Prema nedavnim izvješćima Ujedinjenih naroda (u daljnjem tekstu: UN), u 2019. proizvedeno je približno 53,6 milijuna tona EE otpada ili 7,3 kg EE otpada po stanovniku. Procjenjuje se da će količina EE otpada proizvedena u 2030. premašiti 74 milijuna tona (Forti, et al., 2020). Među EEO, danas su u širokoj primjeni zaslone s tekućim kristalima (u daljnjem tekstu: LCD zaslone) koji se koriste u televizorima, prijenosnim računalima, stolnim računalima i drugim uređajima koji koriste zaslone. Otpadni LCD zaslone klasificiraju se kao EE otpad i predstavljaju značajan udio u elektroničkom otpadu (Ferella, et al., 2017). Na primjer, LCD zaslone imaju kratak vijek trajanja, u rasponu od 3-5 godina za monitore osobnih računala i 1-3 godine za mobilne telefone (Wang, et al., 2021). Temeljem proizvodnje i potražnje mobilnih uređaja (pametni telefoni i tablet računala) predviđa se povećanje proizvodnje LCD-a, a i time količina otpadnih LCD-a (Kim, et al., 2017). Analizom sastava LCD zaslona vidljivo je da su kompleksnog sastava te se sastoje od stakla (85–87%), polimerne membrane (12,7–14%) i tekućih kristala (0,12–0,14%). Tekući kristal se sastoji od staklenih supstrata, tekućeg kristala, indij-kositar-oksida (u daljnjem tekstu: ITO) vodljivog stakla i crne matrice (krom oksid) (Góra, et al., 2019). Pri proizvodnji LCD zaslona potrebno je osigurati oko 90% godišnje proizvodnje indija. Sadržaj indija u ITO staklenom prahu iz otpadnih LCD zaslona može doseći 0,0576%, što je više od onoga u rudama koje sadrže indij (manje od 0,01%). Kao rezultat toga, recikliranje indija iz elektroničkog otpada je glavni izvor dobivanja indija, ali troškovi recikliranja ograničavaju industrijsku primjenu (Cui, et al., 2020). U 2021. proizvedeno je ukupno 920 tona indija, a najveći proizvođač indija je NR Kina s udjelom u ukupnoj proizvodnji od 57,60%, a slijede Južna Koreja s 21,70%, Japan i Kanada s jednakim udjelima od 6,50%. Ostali proizvođači indija su Belgija, Francuska, Peru i Rusija (U.S. Geological Survey, 2022).

Europska komisija usvojila je paket kružnog gospodarstva koji ima za cilj „zatvoriti“ životni ciklus proizvoda kroz poboljšani dizajn proizvoda, prikupljanje, recikliranje, ponovnu proizvodnju i ponovnu upotrebu. Povećanjem recikliranja dotrajalih proizvoda smanjuje se utjecaj na okoliš, što je ključno za kružno gospodarstvo (Van Schaik & Reuter, 2016). Istraživanje koje su proveli (Rizos & Bryhn, 2022) pokazuje da unatoč raznim političkim instrumentima za poticanje kružnog gospodarstva, postoje nedostaci koje zahtijevaju pozornost politike, tj. nedostatak pravila za transparentnost u opskrbnim lancima, slaba provedba zakonske regulative o otpadu u Europskoj uniji (u daljnjem tekstu: EU), ograničena uporaba kriterija kružnog gospodarstva u javnim natjecajima i nepostojanje standarda u kružnom gospodarstvu.

Više od 50 % određenih metala, poput željeza, cinka i platine se reciklira i pokriva više od 25 % potrošnje u EU. Međutim, kada su u pitanju drugi metali, posebno oni potrebni za korištenje obnovljivih izvora energije ili za napredne tehnološke primjene, kao što su rijetki zemni elementi, galij ili indij, sekundarna proizvodnja ima tek marginalno značenje. Iz tog se razloga gubi velik dio potencijalne vrijednosti za gospodarstvo EU, što dovodi do pritiska na okoliš i klimu koje je potrebno izbjeći. Europska komisija kategorizirala je 30 kritičnih sirovina kao ključne strateške resurse, uključujući indij (Europska komisija, 2015).

U okviru tako determiniranoga znanstvenog problema istraživanja postavljene su znanstvene hipoteze:

1. Otpadne LCD zaslone moguće je reciklirati po načelima kružnog gospodarstva.
2. Kombinacijom različitih parametara (temperature, veličine čestica, vremena zadržavanja u različitim medijima, mehaničkim i ultrazvučnim miješanjem) povećava se učinkovitost ispiranja indija, nikla, kroma, cinka, olova, aluminija i arsena iz otpadnih LCD zaslona u laboratorijskim uvjetima.
3. Otpadni LCD mogu se koristiti kao zamjena za agregat u betonskoj galanteriji pri čemu se ne mijenjaju značajno svojstva betona, te postojanje korelacije između laboratorijskih i industrijskih istraživanja.

Svrha ovog znanstvenog istraživanja je istražiti postupke recikliranja otpadnih LCD zaslona primjenom koncepta kružnog gospodarstva. Sirovine koje nastaju kao rezultat

primjene kružnog gospodarstva ulaze natrag u sustav te se povećava sigurnost u sustav dobave, ali i potrošnja izvornih sirovina. (Europska komisija, 2015).

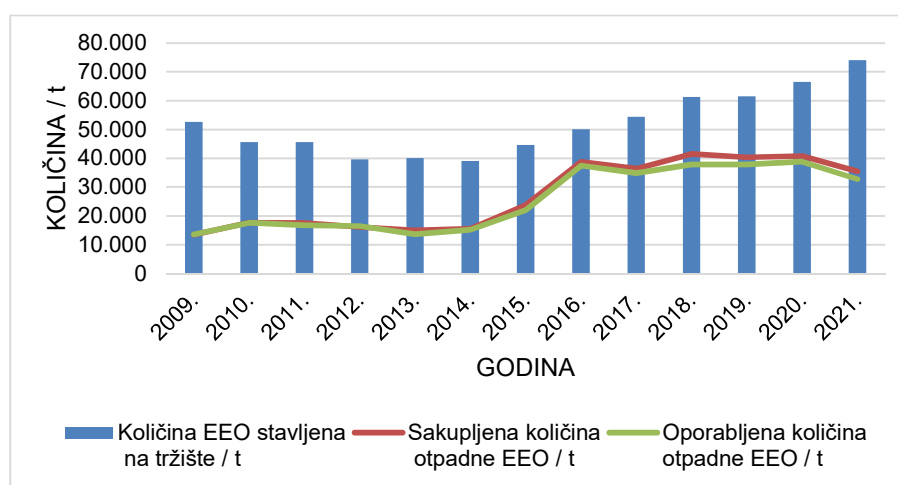
Cilj ovog istraživanja je utvrditi mogućnosti recikliranja indija, nikla, kroma, cinka, olova, aluminijske i arsena iz otpadnih LCD zaslona te umješavanje usitnjenih LCD zaslona u betonsku galanteriju radi primjene načela kružnog gospodarstva na realnim industrijskim uzorcima. Istraživanjem će se utvrditi učinkovitost ispiranja indija, nikla, kroma, cinka, olova, aluminijske i arsena iz otpadnih LCD zaslona uz međutjecaj istraživanih parametara (medij, temperatura, vrijeme zadržavanje, postupak miješanja i veličina čestica ispitivanog uzorka) te će se utvrditi optimalni parametri za umješavanje usitnjenih LCD u betonsku galanteriju. Dosadašnja istraživanja učinkovitosti ispiranja indija, nikla, kroma, cinka, olova, aluminijske i arsena iz otpadnih LCD-a odnosile su se na utjecaj pojedinog ispitivanog parametara, dok će se ovim istraživanjem utvrditi utjecaj više parametara (medij, temperatura, vrijeme zadržavanje, postupak miješanja i veličina čestica ispitivanog uzorka) te njihov sinergijski učinak, što predstavlja značajan znanstveni doprinos. Temeljem rezultata istraživanja utvrdit će se optimalni radni parametri za ispiranje indija, nikla, kroma, cinka, olova, aluminijske i arsena iz otpadnih LCD zaslona za realne industrijske uzorke iz postrojenja za recikliranje EE otpada te će rezultati istraživanja biti primjenjivi u realnom sektoru. Znanstveni doprinos ispitivanja očitovat će se u definiranju uvjeta umješavanja usitnjenog LCD zaslona u betonsku galanteriju nakon uklanjanja indija, nikla, kroma, cinka, olova, aluminijske i arsena iz otpadnih LCD zaslona i umješavanje otpadnih LCD zaslona u betonsku galanteriju bez uklanjanja elementa.

Istraživanje u ovom radu je podijeljeno u dva dijela. Prvo se istražio sustav u praksi odnosno istraženo je kako funkcionira sustav gospodarenja EE otpada i otpadnih LCD zaslona, zatim je analiziran detaljnije sastav i sadržaj otpadnih LCD zaslona te je dan pregled istraživanja koja su provedena u svijetu na predmetnu problematiku. Pri analizi i pregledu literature uzeti su u obzir znanstveni časopisi, ali i rezultati pretraživanje drugih internetskih izvora s ciljem pregleda publikacija i radova koji su objavljeni na znanstvenim i stručnim konferencijama i skupovima. Eksperimentalni dio podrazumijeva drugi dio istraživanja. Eksperimentalni dio sastoji se od laboratorijskog i industrijskog istraživanja. U laboratorijskom istraživanju obrađena je mogućnost izlučivanja indija, nikla, kroma, cinka, olova, aluminijske i arsena iz otpadnih LCD zaslona primjenjujući kombinacije parametara (medij, temperatura, vrijeme zadržavanje, postupak miješanja i veličina čestica ispitivanog uzorka), te u industrijskom istraživanju

dobivanje betonskih kocki s umiješanim usitnjenim LCD zaslonima prije i nakon uklanjanja elemenata. U trećem dijelu istraživanja prikazani su rezultati dobiveni eksperimentalnim putem te su obrađeni i interpretirani u grafičkom i tabličnom obliku. Temeljem rezultata istraživanja i analize rezultata izvedeni su zaključci o mogućnosti korištenja otpadnih LCD zaslona u betonskoj industriji i njegoa primjenjivost te učinkovitost recikliranja indija, nikla, kroma, cinka, olova, aluminijsa i arsena iz otpadnih LCD zaslona. Nakon zaključka slijedi popis literature, privitak s rezultatima ispitivanja ispiranja indija, nikla, kroma, cinka, olova, aluminijsa i arsena iz otpadnih LCD zaslona, popis tablica, slika, te popis kratica i oznaka.

1.2 Električna i elektronička oprema

Prema *Pravilniku o gospodarenju otpadnom električnom i elektroničkom opremom* (Narodne novine br. 42/14, 48/14, 107/14, 139/14, 11/19 i 7/20) EEO obuhvaća sve proizvode koji su za svoj pravilan rad u potpunosti zavisni od električne energije ili elektromagnetnih polja kao i opremu za proizvodnju, prijenos i mjerenje struje ili za mjerenje jačine elektromagnetnog polja i namijenjena je korištenju pri naponu koji ne prelazi 1.000V za naizmjeničnu i 1.500V za jednosmjernu struju i ne uključuje ambalažu. Na Slici 1 prikazan je trend kretanja količina EEO stavljene na tržište RH, te skupljenih i oporabljenih količina otpadne EEO od 2009. do 2021. (Ministarstvo gospodarstva i održivog razvoja, 2023.).



Slika 1 Količina EEO stavljenih na tržište RH, skupljenih i oporabljenih količina otpadne EEO 2008. do 2018. godine (Ministarstvo gospodarstva i održivog razvoja, 2023.)

U 2020. na tržište Europske unije je stavljeno 12.374 tona EEO, dok je sakupljeno oko 4.689 tona EE otpada (Eurostat, 2023). Azija je najveći proizvođač EE otpada s prosječnom količinom 4,2 kg/stanovniku i stopom sakupljanja EE otpada (15%), dok je Europa drugi po redu najveći proizvođač EE otpada po stanovniku s prosječnom količinom od 16,6 kg/stanovniku, dok istovremeno ima najvišu stopu sakupljanja EE otpada (35%) (Baldé, et al., 2017). Otpadna EE oprema dijeli se na 6 kategorija, a LCD zasloni sastavni su dio kategorije: Oprema informatičke tehnike i oprema za telekomunikacije.

1.3 Zasloni (monitori)

Monitor je uređaj koji prikazuje rezultate obrade podataka slika, teksta ili videa a prijenos se obavlja elektronički pri čemu nema stvaranja trajnog zapisa. Prikaz LCD monitora dan je na Slici 2. Kvaliteta prikazane slike na zaslonu monitora ovisi o broju pixela. Pod rezolucijom monitora se smatra maksimalni broj točki koji se može prikazati na zaslonu monitora. Raspon rezolucija može se kretati od 640 x 200 preko 2.560 x 2.048 točaka i više (Tudor, 2010). U današnje vrijeme postoje 8K televizori sa zaslonom koji sadrži 7680 vodoravnih i 4320 okomitih piksela, što ukupno čini otprilike 33 milijuna piksela (Samsung, 2023). Postoje jednobojni ili monokromatski monitori koji prikazuju sliku u jednoj boji, te višebojni ili kolor monitori koji prikazuju slike u više boja (Tudor, 2010).

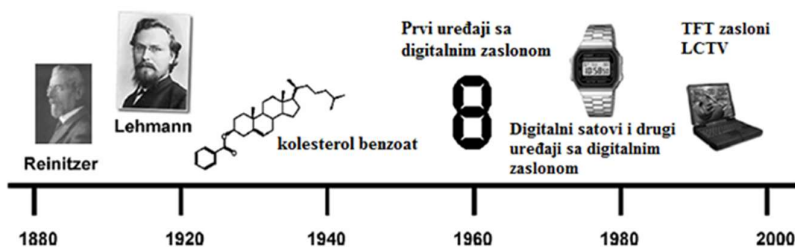


Slika 2 LCD monitor (www.philips.hr, 2023.)

Obzirom na postojeće tehnologije izrade monitori se mogu podijeliti na monitore s katodnom cijevi CRT (*Cathode Ray Tube*), LCD monitori (*Liquid Crystal Display*), PDP monitori (*Plasma Display Panel*) i OLED monitori (Organic Light Emitting Diode technology) (Tudor, 2010).

1.4 Općenito o LCD zaslonima

LCD zaslon se sastoji od tekućih kristala koji se sastoje od čvrste i tekuće faze tekući kristali se upotrebljavaju za stvaranje vidljive slike. Obzirom na vrlo tanke zaslone, LCD uređaji su vrlo prisutni u današnjoj tehnologiji ako se usporede s tehnologijom katodne cijevi (EL-PRO-CUS, 2013). LCD zaslone prisutni su gotovo svuda međutim njihovo otkriće trajalo nekoliko desetljeća što je prikazano na Slici 3. Istraživanja su počela davne 1880. u Pragu kada su se istraživala svojstva kolesterol benzoata. Ta istraživanja su pokazala da ta tvar ima dvije točke taljenja. Nakon proučavanja, ova pojava nazvana je *Fleissande Kristalle* što na hrvatskom jeziku znači - tekući kristali, a kasnije je otkriveno da i druge tvari imaju ove karakteristike. Naknadno su razjašnjeni mehanizmi djelovanja i veze između pojedinih struktura i tekućeg kristala (Hussain, et al., 2009).



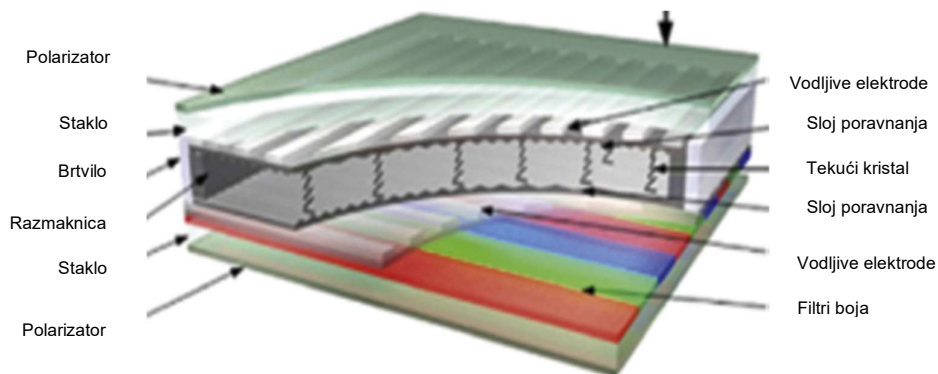
Slika 3 Prikaz razvoja tehnologije tekućih kristala (Hussain, et al., 2009)

1.5 Građa i karakteristike LCD zaslona

LCD zaslone nude neke prednosti u odnosu na druge tehnologije stoga se koriste svaki dan i često se upotrebljavaju, te u odnosu na CRT troše puno manje energije.

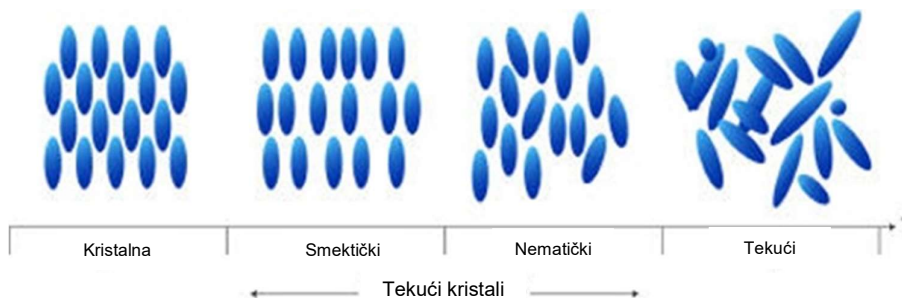
Molekule u tekućem stanju nastoje zadržati svoju orijentaciju isto kao i molekule u čvrstom što znači da tekući kristali ne spadaju u čvrste tvari niti u tekućine, ali su bliže

tekućem stanju. Potrebna je velika količina topline za promjenu tvari iz čvrstog stanja u tekuće kristale, a nešto više topline je potrebno da se tekući kristal pretvori u tekućinu što objašnjava rad prijenosnog računala u hladnom vremenu ili tijekom vrućeg dana. Tekući kristali LCD zaslona se aktiviraju električnom strujom i upotrebljavaju se za prikaz jedne ili više linija alfa-numeričkih informacija u različitim uređajima (Tyson, 2015). Na Slici 4 dane su glavne komponente LCD zaslona.



Slika 4 Shematski prikaz građe LCD zaslona (Ma & Xu, 2013)

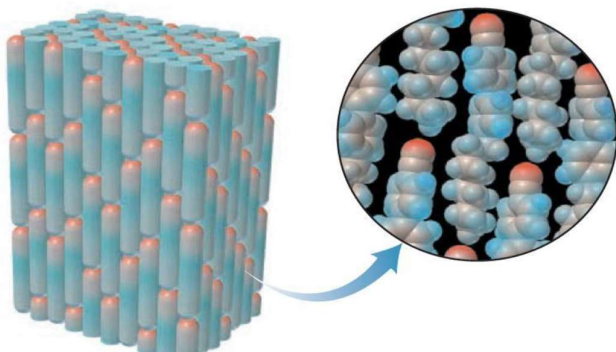
Tekući kristali mogu po kemijskom sastavu mogu biti organske ili anorganske molekule te stvaraju agregatno stanje koje se nalazi između krutog i tekućeg i svojstva su karakteristična za oba stanja što je prikazano na Slici 5.



Slika 5 Prikaz strukture molekula u ovisnosti o temperaturi (QS Study, 2023)

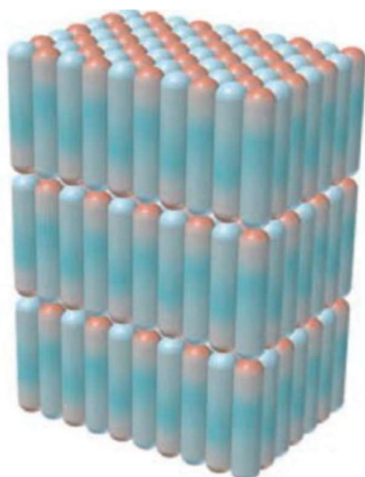
Tekući kristali se mogu podijeliti u četiri skupine: liotropni, metalotropni, amfotropni i termotropni (Tomašić, 2011). Najvažniji su termotropni tekući kristali koji mezomorfna stanja ovise o temperaturi. Termotropne faze tekućih kristala dijele se na nematična,

smektična i kiralna faza koje se razlikuju obzirom na slaganje i usmjerenost molekula u prostoru. Nematična faza je najčešća faza tekućih kristala gdje molekule uglavnom nemaju definiran položaj i jednako su usmjerene duž određene osi. Sve molekule su jednako usmjerene međutim njihovi krajevi nisu posloženi duž jedne linije, odnosno ne nalaze se u jednoj ravnini. Najmanje uređena faza je nematična faza od sve tri podvrste termotropne faze (Silberberg, 2008) što je prikazano na Slici 6.



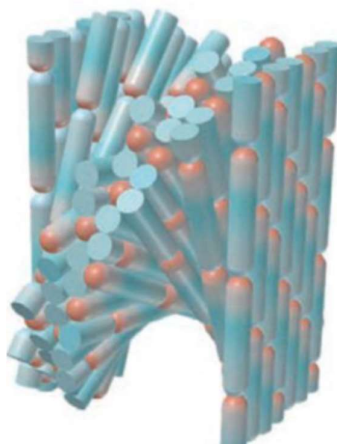
Slika 6 Prikaz molekula u nematičnoj fazi (Silberberg, 2008)

Ovu fazu (smektičku) formiraju molekule koje su smještene u prostoru na način da su paralelne i istog smjera, te da su im krajevi u istoj ravnini i protežu se kroz određenu os što je prikazano na Slici 7.



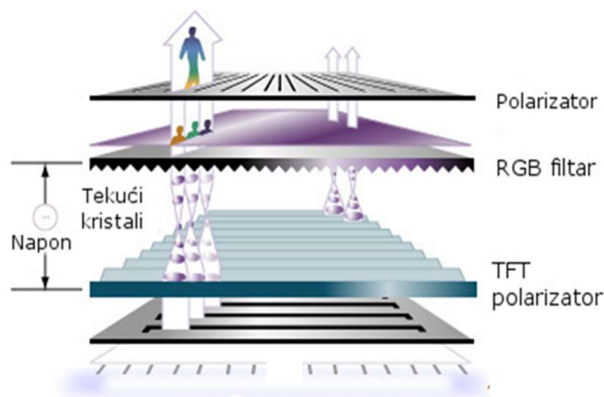
Slika 7 Usmjerenost molekula u smektičnoj fazi (Silberberg, 2008)

U kiralnoj fazi kako je prikazano na Slici 8, molekule formiraju spiralno uređenje sa susjednim slojevima, odnosno svaki sloj zakreće se za određeni kut pri uzimanju u obzir i prethodnog i slijedećeg (Silberberg, 2008).



Slika 8 Usmjerenost molekula u kiralnoj fazi (Silberberg, 2008)

Tekući kristali koji su zaduženi za stvaranje slike na LCD zaslonima smješteni su između dvije elektrode koje se sastoje od smjese indij kositar oksida (ITO) što predstavlja smjesu indij (III) oksida (In_2O_3) i kositar (IV) oksida (SnO_2) u omjeru 90:10 (Rocchetti, et al., 2015). Kroz navedeni sloj prolazi električna struja zbog čega se tekući kristala pomiču, mijenjaju oblik tako da dolazi do stvaranja slike na zaslonu kako je prikazano na Slici 9.



Slika 9 Presjek LCD-a (Pavlović, 2012)

Prema presjeku LCD-a koji je prikazan na Slici 9 vidljivo je da se na vanjskim stranama staklenih podloga nalaze polarizatori koji propuštaju samo polariziranu svjetlost. Polarizatori se sastoje se od nekoliko slojeva: polietilen tereftalata (PET), sloj celuloza - triacetata, sloj polivinil – alkohola te drugi sloj celuloze - triacetata te završni sloj PET-a. U LCD zaslonima se nalazi jedan vertikalni i jedan horizontalni polarizator a sadrže fluorescentne lampe koje osvijetljaju pozadinu ekrana i jedini su aktivni izvor svjetlosti (Kim, et al., 2005).

1.6 LCD zasloni i gospodarenje otpadnim LCD-ima

Tehnologija tekućih kristala često se koristi pri proizvodnji svih vrsta zaslona, a temelji se na električnom nastajanju slike koja se prikazuje na tankom panelu tekućih kristala. U svakodnevnu uporabu ušli su putem kalkulatora i digitalnih satova, a 2007. su kvalitetom zamijenili ekrane s CRT. Danas su zastupljeni posvuda, u mobitelima, kamerama, računalima, televizorima (Kwok, et al., 2013). LCD zasloni se često koriste zbog trošenja vrlo male količine električne energije i zbog korištenja u baterijskim pokretanim elektroničkim uređajima (Hirohisa, 2002). Vijek trajanja LCD-a iznosi od 3 do 5 godina i postaju EE otpad koji treba zbrinuti na propisan način. Obzirom da u svom sastavu sadrži dosta opasnih komponenata, LCD zasloni spadaju u opasni otpad stoga se mora odvojeno sakupljati od ostalih vrsta otpada. Nakon prikupljanja otpadni LCD se ručno rastavlja nakon čega slijedi obrada komponenata i materijala od kojih se sastoji. Obzirom na sadržaj opasnih elemenata kao što su živa, kadmij, krom, brom, olovo, arsen, azbest, spojevi silicija, berilija, fosfor zabranjeno je odlaganje EE otpada na odlagalištima komunalnog otpada (Qin, et al., 2021), (Boundy, 2020). Osnovni cilj sakupljanja EE otpada nije samo zbrinjavanje opasnog otpada nego stvaranje nove sirovine za ponovnu uporabu zbog prekomjernog iskorištavanja prirodnih resursa.

1.7 Zakonska regulativa

1.7.1 Zakonska regulativa Europske unije

Obzirom da otpadni LCD uređaji spadaju u EE otpad, Europska unija je donijela dvije direktive kojima se propisuje prikupljanje i recikliranje takve opreme: Direktiva o otpadnoj električnoj i elektroničkoj opremi (Direktiva 2012/19/EU od 4. srpnja 2012.) i

Direktiva o ograničenju uporabe određenih opasnih tvari u električnoj i elektroničkoj opremi (Direktiva 2011/65/EU od 8. lipnja 2011. ili RoHS direktiva). Direktiva 2012/19/EU propisuje stvaranje shema sakupljanja, gdje potrošači bez naknade vraćaju svoj otpad. Cilj tih shema je povećati recikliranje i/ili ponovnu upotrebu takvih proizvoda. U Direktive 2012/19/EU propisan je transport EE otpada zabranjujući tako izvoz iz Europe, restrikciju regulatornih obaveza vezanih za uporabu, povišenje ciljeva koji se tiču sakupljanja i uporabe otpada (Službeni list Europske unije, 2012). RoHS direktiva (Službeni list Europske unije, 2011) zahtijeva da teške metale poput olova, žive, kadmija i heksavalentnog kroma te usporivače gorenja kao što su polibromirani bifenili (PBB) ili polibromirani difenilni eteri (PBDE) treba zamijeniti sigurnije tvari, kako bi se olakšalo s tehničkog i ekološkog aspekta, recikliranje i obrada EE otpada.

Direktivom 2012/19/EU su propisane minimalne količine sakupljenog EE otpada. Od 2016. ona iznosi 45% ukupne mase EEO koja je prodana u prethodne tri godine, a od 2019. taj se cilj povećava na 65%, što je jednako cilju prikupljanja od 85% ukupne količine generiranog EE otpada.

U 2020 godini u Republici Hrvatskoj sakupljeno je 69% EE otpada, dok je cilj iznosio 65%. Ovi udjeli odnose se na količine EE opreme stavljene na tržište. Za 2021. godinu, stopa prikupljanja nije ostvarena jer je sakupljeno 56% u odnosu na količine koje su stavljene na tržište. (Ministarstvo gospodarstva i održivog razvoja, 2023.).

1.7.2 Zakonska regulativa Republike Hrvatske

Republika Hrvatska kao i sve države EU prenijele su odredbe Direktive Direktiva 2012/19/EU i Direktive Direktiva 2011/65/EU u nacionalno zakonodavstvo. Nakon pristupanja Republike Hrvatske Europskoj uniji prihvaćene su zakonske odredbe da proizvođači odnosno posjednici otpada moraju nastali EE otpad razvrstavati od ostalog otpada i predati ovlaštenim sakupljačima kao i otpadne LCD-ove.

Gospodarenje EE otpadom u Republici Hrvatskoj regulirano je sljedećim propisima:

- Strategija gospodarenja otpadom Republike Hrvatske, (Narodne novine, broj 130/2005)
- Odluka o donošenju Plana gospodarenja otpadom Republike Hrvatske za razdoblje 2023. – 2028. godine (Narodne novine, broj 84/2023)
- Zakon o gospodarenju otpadom (Narodne novine, broj 84/2021)

- Pravilnik o gospodarenju otpadnim električnom i elektroničkom opremom (Narodne novine, br. 42/14, 48/14, 107/14, 139/14, 11/19, 7/20 i 84/21)
- Pravilnik o ograničavanju uporabe određenih opasnih tvari u električnoj i elektroničkoj opremi (Narodne novine, br. 20/20, 87/20, 104/21, 126/21, 46/22, 111/22 i 17/23)
- Pravilnik o gospodarenju otpada (Narodne novine, broj 106/2022).

1.7.3 Kružno gospodarstvo u obradi otpada

Svake godine u Europskoj uniji proizvodi se više od 2,5 milijardi tona otpada koje je nužno sakupiti, obraditi pri čemu se iskorištavaju vrijedna svojstva otpada i obradom smanjiti utjecaj otpada na okoliš. Kružno gospodarstvo stavlja naglasak na proizvodnju tvari, sirovina i materijala, a praksa odlaganja otpada na odlagališta bez prethodne obrade više nije prihvatljiva. Kružno gospodarstvo obuhvaća, osim aspekata problematike gospodarenja otpadom i način proizvodnje proizvoda, potrošnju, ponovnu uporabu kako bi se produžio životni vijek proizvoda, pa tek onda recikliranje, energetska uporabu i zatim odlaganje što prikazuje Slika 10.

Primjena kružnog gospodarstva moguća je u svim aspektima životnog ciklusa proizvoda. Osim navedenog, kružno gospodarstvo usmjereno je i na pažljivije gospodarenje s postojećim resursima, stoga je jedan od ciljeva da se resursi recikliranjem proizvedu iz otpada i na taj način da se spriječi pretjerana eksploatacija sirovina za nove proizvode. Na ovaj način stvaraju se nove vrijednosti u resursima kao i nova radna mjesta. Stoga je recikliranje postupak koji je sastavni dio procesa implementacije kružnog gospodarstva i uključuje postupke pri kojima se iz otpada u procesu uporabe dobivaju nove tvari, sirovine ili materijali. (Europski parlament, 2015). Adekvatno gospodarenje otpadom nužno je, da kroz implementaciju cjelovitog sustava koji uključuje prikupljanje i obradu otpada, kako bi se implementiralo kružno gospodarstvo, spriječila potrošnja izvornih resursa, smanjili negativni utjecaji otpada na okoliš i ljude, te na klimatske promjene (Pejčić Bilić, 2016).

Obzirom da kružno gospodarstvo ima sve veću ulogu u svijetu zbog sigurnosti opskrbe i učinkovitosti resursa ključnih za razvoj gospodarstava i poduzetništva, linearni model gospodarstva, u kojem se proizvodi bacaju nakon korištenja i zahtijeva velike količine jeftinih materijala i energije postepeno se transformira u kružno gospodarstvo što će u konačnici imati značajan utjecaj na gospodarstvo, okoliš i društvo (Rizos, et al., 2017).



Slika 10 Prikaz linearnog i kružnog gospodarstva (Europski parlament, 2015), (Narodne novine, broj 84/2023)

Prelazak na kružno gospodarstvo već je počeo na način da su vodeća poduzeća, potrošači i javna tijela u Europi prihvatila taj održivi model. Europska komisija je donijela novi Akcijski plan za kružno gospodarstvo, jednu od glavnih sastavnica europskog zelenog plana, EU-ova novog plana za održivi rast. Mjere iz ovog paketa odnose se na sve faze životnog vijeka trajanja proizvoda. Ono što je novina je da je dio obveza za provedbu kružnog gospodarstva stavljene i na proizvođača koji mora voditi brigu o proizvodu na način da analizira vijek trajanja proizvoda, udio reciklata u proizvodu i druge elemente dizajna proizvoda sa ciljem da se kasnije taj proizvod što lakše, brže i jednostavnije reciklira, a da se pri tome koriste nove i inovativne tehnologije te osigura pravedno tržišno nadmetanje (Europska komisija, 2015). Cilj hijerarhije otpada je smanjenje na najmanju moguću mjeru negativnih učinaka nastajanja otpada i gospodarenja otpadom i poboljšati iskoristivost resursa. Hijerarhija se općenito prikazuje u obliku obrnute piramide s najpoželjnijim opcijama u gornjem dijelu i odlaganjem na dnu kao posljednjom opcijom za gospodarenje otpadom (Slika 11).



Slika 11 Red prvenstva gospodarenja otpadom (Hijerarhija gospodarenja otpadom, 2019)

Hijerarhija gospodarenja otpadom daje smjer prioriteta za pristup gospodarenju otpadom te mjere koje je nužno poduzeti, osim sektora gospodarenja otpadom obuhvaća i proizvođače kao glavne aktere sustava, potiče proizvođače i potrošače na promjenu ponašanja, a tek poslije pripreme za ponovnu uporabu recikliranje. U vezi s tim posebno je važna EEO zbog mogućnosti popravka što može biti važno potrošačima a ujedno sadrži vrijedne materijale koji se mogu reciklirati (Europska komisija, 2015). Primjenom kružnog gospodarstva moguće su znatne uštede materijalnih troškova u industriji EU-a što rezultira povećanjem BDP-a do 3,9%, stvaranje novih tržišta i proizvoda, te povećanje vrijednosti poduzeća (Ellen MacArthur Foundation, 2015).

1.8 Indij

Indij je element koje u vidljivom dijelu atomskog spektra daje karakterističnu liniju koja je indigo plave boje. Indij su otkrili 1863. godine Ferdinand Reich i Hieronymus Theodor Richter. Indij je srebrno bijeli metal, karakteristično vrlo mekan, ali stabilan na zraku i vodi. (Dopuđa, 2008). LCD zaslon sadrži 85–87% stakla, 12,7–14 % organskih materijala i približno 0,12–0,14 % tekućih kristala u kojima se nalazi sloj indij-kositar oksid (ITO) između dvije staklene podloge debljine između 0,1 i 0,3 μm (Ma & Xu, 2013), (Moundoungou, et al., 2022). Ovaj je materijal osobito zanimljiv zbog toga što je izvor recikliranja indija (Lu, et al., 2012). Rasprostranjenost Indija je velika zbog njegovih svojstava i primjene za izradu ravnih ekrana, ekrana na dodir, televizora,

monitora, tableta i pametnih telefona kojima spojevi s Indijem omogućavaju visoku rezoluciju zbog kvalitete piksela i mogućnosti reakcije na dodir (Indium corporation, 2007).

1.8.1 Svojstva i spojevi indija

Indij ima plošno centrirane tetragonske kristalne rešetke te je na zraku stabilan i ne oksidira. Pri zagrijavanju iznad njegove točke taljenja može se zapaliti i kada gori javlja se plavičasti plamen pri čemu se stvara indij (III) oksid, In_2O_3 . (Dopuđa, 2008). Prema strukturi indija međuatomske udaljenosti su velike što za posljedicu ima nepotpunu ionizaciju koja uzrokuje slabe metalne veze što se odražava niskim talištem. Talište indija iznosi 157°C , a vrelište 2080°C (Filipović & Lipanović, 1991). Ovaj metal skoro se ne otapa u vodi i lužinama, ali u prisutnosti kisika, kada je u formi praha ili spužve, može oksidirati u vodi u prisutnosti kisika stvarajući indij (III) hidroksid, $\text{In}(\text{OH})_3$. Poznato je da se otapa u kiselinama i to kloridnoj, sulfatnoj i nitratnoj kiselini. Sa selenom, telurom, arsenom i fosforom stvara intermetalne spojeve, a s većinom obojenih teških metala (Pb, Zn, Cd, Cu i Sn) dobro se legira. U nekim situacijama slično se ponaša kao i galij u tekućoj fazi kada moči staklene površine i stvara zrcalni sloj. (Dopuđa, 2008). Primjena Indija i spojeva indija uvriježena je za poboljšavanje antikorozivnih svojstava gdje je nužna otpornost na atmosferske utjecaje. Koristi se i kao sastavni dio poluvodičkih smjesa (indijev arsenid (InAs), indijev fosfid (InP) te legura indija i olova (InPb)), koristi se i u nuklearnoj tehnici (Dopuđa, 2008). Neke legure indija koriste se za spajnje metala, stakla kvarca i keramike. Legure indija imaju dobru toplinsku vodljivost i nisko talište, pa se koriste i u protupožarne svrhe. (Dopuđa, 2008). Između ostalog, Indij i njegovi spojevi upotrebljavaju se osim u elektronici i za proizvodnju kontrolnih šipki u nuklearnim reaktorima, te za proizvodnju infracrvenih detektora (Chou, et al., 2016).

ITO sloj je se često koristi u zrakoplovnoj industriji zbog svojih svojstava. Otporan je na organska otapala, a reagira sa slabim mineralnim kiselinama i ne otapa se u vodi. S metanolom daje metoksi soli te je moguće njegovo uklanjanje s metanolom (Tiljak, 2007), (U.S. Geological Survey, 2007).

Indij u spojevima ima oksidacijski broj +1, +2 i +3. Najstabilniji su spojevi u kojima je oksidacijski broj +3 i to su uglavnom soli indija što se temelji na činjenici da In_2O_3 ima isključivo bazična svojstva i otapa se samo u kiselinama (Filipović & Lipanović, 1991).

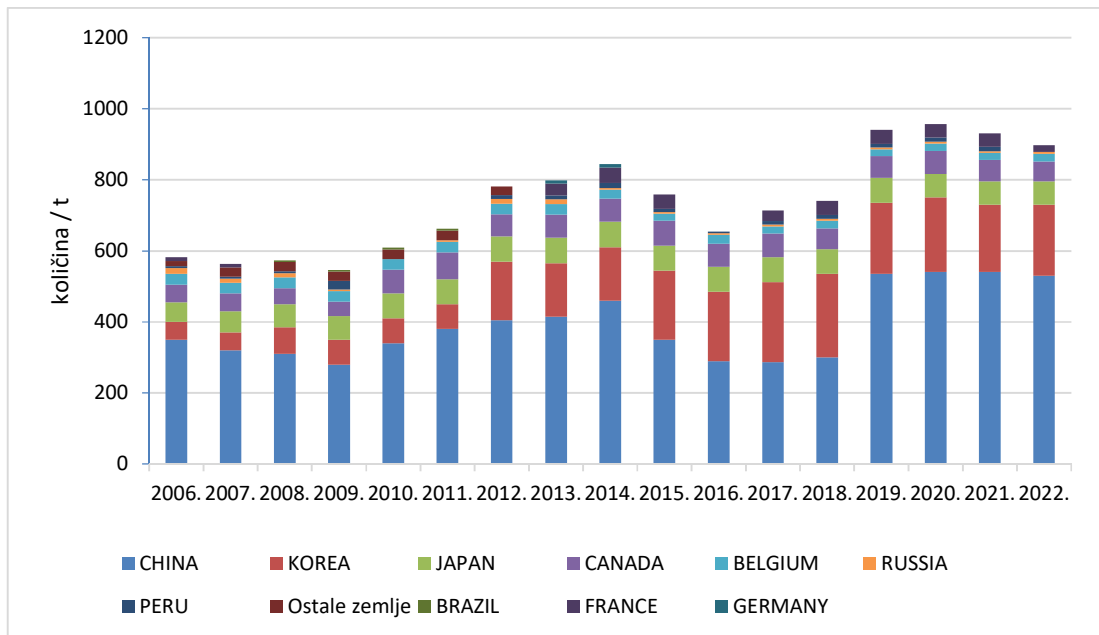
Neki od važnijih spojeva indija su:

- 1) Oksidi – indij (II) oksid (InO), indij (III) oksid (In_2O_3);
- 2) Kloridi – indij (I) klorid (InCl), indij (II) klorid (InCl_2), indij (III) klorid (InCl_3);
- 3) Bromidi – indij (I) bromid (InBr), indij (II) bromid (InBr_2), indij (III) bromid (InBr_3);
- 4) Sulfidi – indij (II) sulfid (InS), indij (III) sulfid (In_2S_3);
- 5) ITO – smjesa indij (III) oksida (In_2O_3) i kositar (IV) oksida (SnO_2)
- 6) Ostali (Winter, 1993-2023).

1.8.2 Dobivanje indija

U procesu prerade cinkovih i olovnih ruda kao nusproizvod u preradi muljeva koji nastaju o ovom procesu dobiva se indij. Kao izvor indija smatraju se minerali sfalerit i halkopirit i to u vrlo niskim koncentracijama (10 do 20 mg/kg) (Zhang, et al., 2015), (Yang, et al., 2013). U prvom koraku pročišćavanja dobije se sirovi indij koji ima čistoću 96-99 %. Zatim se provode razni kemijski postupci, elektrolitička pročišćavanja, destilacije u vakuumu, ili taljenje kako bi se postigao cilj proizvodnje čistog indija (~99,999 %). Na globalnom tržištu cijene indija variraju pa je tako cijena u 2022. godini bila 250 dolara, dok je u 2021. bila nešto niža i to 217 dolara po kilogramu (Statista, 2023).

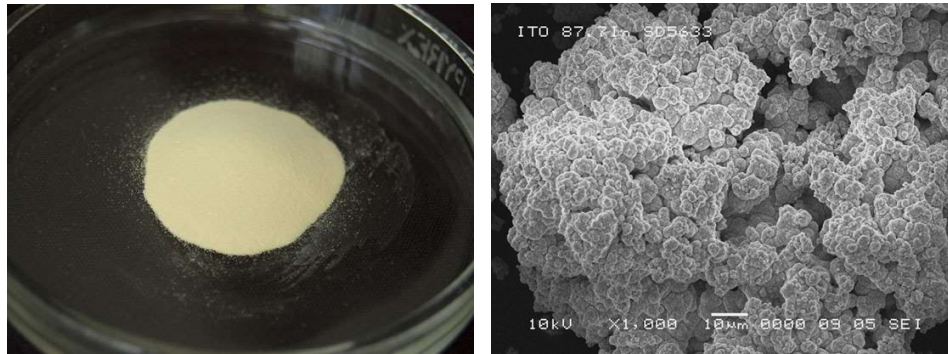
Upravo zbog ovako niskih koncentracija indija u prirodi i rasprostranjenosti uporabe, recikliranje indija je sve više u fokusu istraživača kako bi se dobila sekundarna sirovina iz otpadne EE opreme, i upravo zbog navedenog indij je proglašen strateškim resursom (Zhang, et al., 2015), (Fontana, et al., 2015). Najveće količine indija proizvode se u Kini (U.S. Geological Survey, 2022) dok su iza njih po količini proizvedenog indija Južna Koreja, Japan, Kanada itd. što je prikazano na Slici 12. Stoga se smatra da Kina snabdijeva više od pola svjetske potrošnje indija, dok se Japan okrenuo proizvodnji indija iz sekundarnih sirovina. (Gupta, et al., 2007). Procijenjeno je da se više od 70 % indija u svijetu koristi za proizvodnju ITO filma i da do sada na tržištu nisu pronađene alternative (Li, et al., 2020).



Slika 12 Proizvodnja indija po državama (U.S. Geological Survey, 2006, 2007, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021, 2022)

1.8.3 Upotreba indija u LCD-u

U LCD zaslonima indij se koristi u tzv. ITO sloju prikazano na Slici 13 koji je zapravo akronim za „Indium Tin Oxide“, smjesu indij (III) oksida (In_2O_3) i kositar (IV) oksida (SnO_2). Ova smjesa sastoji se od 80-90 % indij (III) oksida i 10-20 % kositar (IV) oksida. Smjesa je karakterizirana visokom električnom vodljivošću i optičkom prozirnošću (Dodžić, et al., 2011). Pri nanošenju smjese na zaslon koriste se različite metode isparavanja u vakuumu kako bi se smjesa nanijela na površinu u tankom sloju. Karakteristike zaslona ovise o sastavu smjese pri čemu se balansira između električne vodljivosti i prozirnosti koja je u suprotnosti (Swain, et al., 2016). Naime kod otpora od $10 \Omega/\text{m}^2$ optička propusnost iznosi nešto više od 80 %, dok kod optičke propusnosti od 90 % otpor raste na vrijednost koja prelazi $100 \Omega/\text{m}^2$. Za valne duljine dulje od vidljivog dijela spektra ITO sloj se ponaša kao metal i reflektira zraku, dok kod valne duljine manje od vidljivog dijela spektra ima visoku propusnost (Tiljak, 2007).



Slika 13 ITO kao prah i mikroskopski (Indium corporation, 2007)

1.9 Ostali elementi u LCD-u

Osim indija, ekstrakcija nikla, paladija, kroma, cinka, olova, aluminija, bakara, arsena istražuje se kroz metode i tehnologije koje uglavnom uključuju mehaničko-fizikalne separacije, superkritični fluid i vakuumsku metalurgiju (Zhang & Xu, 2016).

1.9.1 Nikal

Nikal se najčešće javlja u obliku silikata kao garnierit $[(\text{Ni}, \text{Mg})_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8]$, ali danas najveći dio svjetske proizvodnje se dobiva iz sulfidnih ruda od kojih je najvažniji pentlandit $(\text{Ni}, \text{Fe})_9\text{S}_8$. Nešto nikla se može naći i u obliku arsenida (nikelin, NiAs). Glavna su nalazišta sulfidnih ruda u Kanadi, Južnoj Africi i Rusiji, a silikatnih u Novoj Kaledoniji, Kubi, Gvatemali, Grčkoj i Albaniji. Sulfidne i silikatne rude sadrže vrlo malo nikla (0,4-3%), zbog čega je prije prerade rudu potrebno koncentrirati. Koncentriranje sulfidnih ruda mnogo je lakše nego koncentriranje silikatnih ruda, pa je to jedan od razloga zašto se danas glavnina nikla dobiva iz sulfidnih naslaga. U sulfidnim rudama su maseni udjeli nikla 0,4 do 3%, bakra 0,2 do 3%, željeza 10 do 35% i kobalta 0,01 do 0,3%. Prerada koncentriranih sulfidnih ruda, uključujući i uklanjanje željeza, obavlja se na način kao kod postupka dobivanja bakra. Nakon ovih operacija dobiva se fini nikalni kamen približnih masenih udjela 48% Ni, 27% Cu, 21% S, < 1% Fe, a ostatak je kobalt i plemeniti metali. Rastaljeni fini nikalni kamen hladi se vrlo polako (nekoliko dana) da bi se odvojio bakrovi od niklovih sulfida. Nikal je srebrnastobijel, žilav i teško taljiv metal i može se polirati na visoki sjaj. Pri sobnoj temperaturi slabo je feromagnetičan i to svojstvo zadržava do 340°C , otporan je prema koroziji u raznim sredinama. Pri sobnoj temperaturi nikal tamni na zraku vrlo polako, ali zagrijavanjem

daje nikal(II)-oksid. Nikal je otporan i prema vodi, ali s vodenom parom kod crvenog žara daje nikal(II)-oksid i vodik i vrlo je otporan prema lužinama sve do temperature od 500°C. Nikal se može koristiti za upijanje plinova, a praškasti nikal na zraku je zapaljiv. U kiselinama koje nemaju oksidacijskog djelovanja nikal se otapa vrlo sporo, dok razrijeđene oksidirajuće kiseline otapaju ga vrlo brzo. Koncentrirana nitratna kiselina pasivizira površinu nikla, ali duljim djelovanjem ipak polako dolazi do otapanja. Više od tri četvrtine proizvedenog nikla upotrebljava se za izradu različitih legura. Od ovih legura najvažniji je nerđajući čelik za koji se troši najviše nikla (oko 30%), zatim legure nikla s drugim metalima bez željeza (Ni – Cu, Ni – Cu – Zn, Ni – Si, Ni – Al itd.) Dosta nikla troši se i za galvansko niklanje (Filipović & Lipanović, 1991).

1.9.2 Krom

Krom je jedan od manje rasprostranjenih elemenata. U Zemljinoj kori ima ga oko 0,03%. Glavna mu je ruda kromit, FeCr_2O_4 , koja je zapravo oksid, $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ sa strukturom spinela. Redukcijom kromita s koksom u električnim pećima nastaje ferokrom, legura željeza i kroma koja se upotrebljava u metalurgiji za dobivanje različitih legura s kromom. Postoje dvije vrste takvih legura. Čelik s malenom količinom kroma (maseni udio do 1%) ima veliku tvrdoću i čvrstoću. Čelik s velikom količinom kroma (maseni udio do 30%), tzv. nerđajući čelik, ističe se vrlo velikom otpornošću prema koroziji. Za kemijsku industriju osobito su važni nerđajući Cr – Ni čelici s različitim sadržajem kroma i nikla. Jedna od najpoznatijih vrsta takvog čelika ima 18% Cr i 8% Ni. Za dobivanje metalnog kroma kromit se zagrijava s kalij-karbonatom u prisutnosti zraka. Smjesi se obično dodaje stanovita količina kalcij-oksida da bi se spriječilo staljivanje. Otapanjem u vodi odvaja se topljivi kalij-kromat od netopljivog željezo(III)-oksida. Zakiseljavanjem dobivene otopine i kristalizacijom dobiva se kalij-dikromat, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Zagrijavanjem smjese kalij-dikromata i amonij-klorid dobiva se krom(III)-oksid, kalij klorid, dušik i voda. Topljivi kalij-klorid odjeljuje se od netopljivog krom(III)-oksida otapanjem u vodi, te se zatim čisti krom(III)-oksid reducira s aluminijem. Metalni krom je vrlo tvrd, srebrno bijele boje, s plavkastom nijansom koja se može polirati na visoki sjaj. Premda ima negativan standardni redoks-potencijal, krom je iznenađujuće otporan prema kiselinama. Ne otapa se u nitratnoj kiselini ni u zlatotopci, ali polako se otapa u razrijeđenoj kloridnoj i razrijeđenoj sulfatnoj kiselini ali otapanje

ubrza ako se upotrijebi vruća kloridna i sulfatna kiselina. Tu otpornost krom zahvaljuje pasivnom stanju koje se lako stvara na njegovoj površini. Zapravo je pasivitet kroma u nitritnoj kiselini veći od pasiviteta bilo kojeg drugog metala. Krom se upotrebljava i kao prevlaka na drugim materijalima pri čemu služi, uz zaštitu od korizije i kao dekorativni element (Filipović & Lipanović, 1991).

1.9.3 Cink

U Zemljinoj kori cinka ima otprilike stotinu puta više nego bakra. Glavne rude su mi sfalerit (ZnS) i smitsonit ($ZnCO_3$). Sfalerit sadrži uvijek nešto kadmij(II)-sulfida pa je dobivanje kadmija vezano uz dobivanje cinka. Postupak za dobivanje metala svodi se uglavnom na dobivanje cink(II)-oksida prženjem sfalerita ili žarenjem smitsonita. Cink i spojevi cinka imaju široku primjenu u građevinarstvu, posebice za izradu kablova, ali i za krovne ploče, cijevi. Koristi se i za galvanizaciju željeznih i čeličnih proizvoda kako bi se spriječila korozija. Vrlo često se koristi i kao dodatak različitim smjesama radi stvaranja visokokvalitetnih legura. (Filipović & Lipanović, 1991).

1.9.4 Olovo

Olovo metal koji je mekan i slabih mehaničkih svojstava. Kada je u elementarnom stanju sivkaste je boje, a kada se koristi u premazima ima modro-bijelu boju. Zbog svojih svojstava (mekoća) lako se kuje, valja u tanke folije, preša ili ekstrudira u različite oblike. Talište olova je $327,5^{\circ}C$, a kada je rastaljen, spojevi olova hlape kao otrovni i ispod vrelišta ($1750^{\circ}C$). Olovo je topivo u nitratnoj i octenoj kiselini (koje daju topljive soli), dok fosfatna, kloridna i sulfatna kiselina tvore na površini olova tanak netopljiv sloj, koji ga štiti od daljnjeg nagrivanja. Ne reagira sa klorom, fluoridnom kiselinom, sadrom, vodovodnom vodom, nekim sumpornim spojevima i organskim kiselinama. . , (Dopuđa, 1999-2008). Olovo se u prirodi najčešće pojavljuje u obliku sulfida, PbS , kao mineral galenit. Za dobivanje olova iz galenita postoji nekoliko različitih postupaka. Po jednom od njih galenit se što potpunije prži sa zrakom tako da sav sulfid prijeđe u oksid koji se reducira s koksom u metalno olovo (Filipović & Lipanović, 1991). Veliku primjenu olova nalazimo u akumulatorima, raznim kablovima, kod električnih osigurača. Zbog svojih svojstava koristi se kao zaštita od rendgenskih zraka i sumporne i drugih kiselina. (Dopuđa, 1999-2008).

1.9.5 Aluminij

Aluminij je metal srebrno bijele boje. Karakteristično je mekan i krt, ali sjajan. Vrlo je lagan, lako se kuje u tanke slojeve i fine niti. Ima dobra vodljiva svojstva za toplinu i električnu struju. Otporan je na korozivne tvari i nije otrovan. Lako se otapa u lužinama pri sobnoj temperaturi kada nastaju aluminati, dok u neoksidirajućim kiselinama nastaju aluminijske soli. (Dopuđa, 1999-2008). Vrlo je rasprostranjen u prirodi, te se smatra kao treći element (maseni udio je 7,5%). U prirodi se nikad ne pojavljuje kao elementarna tvar već kao razni alumosilikati u rudi boksitu. Za industrijsko dobivanje aluminija upotrebljava se isključivo ruda boksit nakon niza kompleksnih postupaka pročišćavanja (Filipović & Lipanović, 1991). U praksi ima vrlo široku primjenu od građevinarstva, metalurgije, strojogradnje i raznim drugih djelatnostima. Ima široku primjenu za industrijsku ambalažu, (Dopuđa, 1999-2008).

1.9.6 Arsen

Arsen se u prirodi može naći kao spoj u obliku sulfida - arsenopirit ($\text{FeAs}_2 \times \text{FeS}_2$), realgar ili crveni arsenov blistavac (As_4S_4) i auripigment ili žuti arsenov blistavac (As_2S_3) koji često prate bakrene rude (Filipović & Lipanović, 1991). Jedna od najstabilnijih modifikacija arsena je alfa – arsen koji ima romboedarsku slojevit mikrostrukturu, ima metalni sjaj, čelično-sivu boju, mekan je i vrlo krt i provodi električnu struju. Pri atmosferskom tlaku sublimira pri temperaturi 613°C (ne tali se), a pri tlaku od 36,4 kPa što je tlak vlastitih para, tali se pri 817°C .

Elementarni arsen nema posebnu primjenu. Koristi se u malim količinama kako bi poboljšao svojstva nekih legura kao što su otpornost, sjaj ili tvrdoću. Koristi se u tehnologiji izrade poluvodiča, kod laserskih medija, u industriji kože i krzna te staklarskoj i farmaceutskoj industriji te u poljoprivredi kao dodatak sredstvima za zaštitu od štetočina (Dopuđa, 1999-2008).

2. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA

Istraživanja u području recikliranja i iskorištavanja vrijednih svojstava EE otpada u značajnom su porastu posljednjih godina, pogotovo nakon postavljanja novih zahtjeva cirkularne ekonomije, čiji je primarni cilj u području gospodarenja otpadom iskoristiti vrijedna svojstva otpada (Europska komisija, 2015), (Cucchiella, et al., 2015). Otpad nastao iz EEO smatra se brzo rastući globalnim problemom (Kolias, et al., 2014). Napredak u električnoj i elektroničkoj opremi poboljšao je kvalitetu života, potaknuo gospodarstvo i ekonomski rast, ali uz ove benefite, stvorila se ovisnost o električnim i elektroničkim proizvodima, pa je njihova količina sve veća i veća a EEO se smatra jednom od najbrže rastućih kategorija u količinama otpada. (Charles, et al., 2017). Dodatno ova kategorija otpada ima sve više i više različitih tvari koje se dodaju kako bi se poboljšale performanse EE uređaja, tako da EEO sadrži preko tisuću različitih tvari, a neke se smatraju rijetkim zemljanim metalima, dok su neke, uz to što su rijetke i potencijalno opasne po okoliš i ljude. Dodatno, zbog povećane mase proizvoda rastu i količine otpada koje, s obzirom da sadrže veliki broj tvari predstavljaju vrijedne resurse te imaju ekonomsku vrijednost, a sustav gospodarenja otpadom financira se iz prodaje sirovina nakon recikliranja (Rocchetti, et al., 2015), (Fontana, et al., 2015). Televizijske katodne cijevi (CRT) kao dio EE otpada se zbog razvitka tehnologije zamjenjuju sa zaslonima koji koriste tehnologiju tekućih kristala (eng. *Liquid Crystal Displays–LCDs*). Ova se tehnologija koristi kao temeljna komponenta u većini potrošačke elektronike, uključujući televizore, osobna računala, prijenosna računala, tablet računala, pametne telefone, navigacijske sustave i sl. Trenutno se istražuje i razvija niz postupaka kojima bi se osigurala ponovna uporaba vrijednih komponenti iz otpadnih LCD zaslona. Indij svakako spada u jedan od značajnijih elemenata koji bi bilo moguće reciklirati, kako ga u prirodi ima u malim i ograničenim količinama. (Europska komisija, 2015), (Swain, et al., 2016), (Zhang, et al., 2015). Indij kositar oksid (ITO) je smjesa indija (III) oksida (In_2O_3) i kositra (IV) oksida (SnO_2), obično 90% In_2O_3 i 10% SnO_2 i koristi se kao transparentni vodljivi premaz. Tipične primjene podloge presvučene ITO-om su kontakti na dodirnoj površini, elektrode za LCD i elektrokromatski ekrani, prozori koji štede energiju, odmašćivanje prozora zrakoplova i automobila, premazi koji odbijaju toplinu čime se povećava učinkovitost žarulje, plinske senzore, antistatički premazi za prozore i slojevi otporni na habanje na staklu (Lin, et al., 2009). U istraživanjima se posebna pažnja obraća na recikliranje otpadnih

LCD-a pri čemu se fokusira na izdvajanje komponenti koje će u budućnosti biti isplative, a izdvojene komponente (sirovine) mogu se koristiti za istu ili drugu namjenu. (Wang & Huang, 2010). Pri obradi otpadnih LCD naglasak se stavlja na recikliranje najvrjednijih sastojaka ili onih koji su potencijalno opasni za zdravlje ljudi ili okoliš (Rocchetti, et al., 2015), (Savvilotidou, et al., 2015), (Yang, et al., 2013) s naglaskom na razvoj tehnologija koje su usklađene s kružnim gospodarstvom. Istraživanja koja su išla u pravcu recikliranja otpadnih LCD-a bila su usmjerena na korištenje usitnjenog otpadnog LCD-a u kao sekundarne sirovine (Savvilotidou, et al., 2015), dok su neka istraživanja išla dalje pa su se ispitivale mogućnosti izluživanja indija prije korištenja otpadnih LCD kao zamjene za dio agregata u pripremi betona. (Ruello, et al., 2016).

2.1 Mogućnost upotrebe otpadnog LCD-a u betonskoj galanteriji

Svaki otpad je nužno obraditi na način da se iskoriste vrijedna svojstva ili da se smanji njegov štetan utjecaj, a odlaganje na odlagališta je zadnja opcija. (Wang, 2009). Građevinska industrija, posebice izrada betona smatra se granom koja ima mogućnost prihvatiti različite vrste otpada, tako da se sve više razmatraju mogućnosti upotrebe recikliranog LCD stakla u betonu. Istraživanja su pokazala da se otpadno staklo može u određenim uvjetima koristiti kao zamjena za agregat u betonu (Wang & Huang, 2010). Beton se intenzivno koristi kao konstrukcijski materijal u modernom društvu a potražnja za prirodnim resursima raste iz dana u dan (Aprianti, 2017), (Luhar & Luhar, 2019) i (Patange, 2020). Provedena su mnoga istraživanja u smislu smanjenja korištenja cementa (Kim, et al., 2017), u nastojanju da istraže mogući prijelaz s linearnog na kružno gospodarstvo (Gnoni, et al., 2017), (Sparrevik, et al., 2021). U nastavku su navedeni rezultati nekih istraživanja provedenih s otpadnim LCD-ima.

Istraživanje korištenja otpadnog LCD stakla iz proizvodnje LCD panela pokazalo je da je moguće koristiti do 20 % finog stakla u zidanim blokovima, a brušeno otpadno staklo može zamijeniti do 30% cementa zbog svojih poculanskih vrijednosti. Ovo istraživanje provedeno je u Tajvanu koji ima udio u svjetskoj proizvodnji LCD 25%, a u proizvodnji im nastaje oko 1000 t otpadnog stakla godišnje (Wang, 2009). Naime, otpadni LCD sadrže SiO₂ (oko 60%), Al₂O₃ (oko 15%), Na₂O (oko 0,6%) te ostalih metala u manjim udjelima. Istraživanjem mogućnosti primjena usitnjenog LCD stakla različitih granulacija i koncentracija došlo se do zaključka da se LCD staklo može koristiti kao

supstitucija za cement u cementnom mortu, te da udio od 10% povećava otpornost na kisele i lužnate medije (Wang, 2011). Za Tajvan ovo su značajni rezultati, jer su obzirom na geografske karakteristike prisiljeni razmišljati o dodatnim izvorima sirovina za građevinske materijal. Stoga su pri provedbi istraživanja mogućnosti zamjene sirovina otpadnim staklom u izradi betonske galanterije praćeni različiti parametri kako bi se utvrdio optimalan sadržaj stakla i time osigurala kvaliteta betona u skladu s normama za kvalitetu proizvoda. U betonske mješavine dodano je otpadno staklo LCD-a u udjelima od 0%, 20%, 40%, 60% i 80% umjesto pijesaka te su se ispitivala svojstva betona. Utvrđeno je da se gubitak obradivosti povećava s količinom otpadnog stakla LCD-a. Nadalje, tlačne čvrstoće smanjene su s povećanjem količine otpadnog stakla LCD-a, dok je uzorak s 80% otpadnog stakla LCD-a pokazao najmanju tlačnu čvrstoću. Nakon 28 dana tlačne čvrstoće uzoraka bile su veće od proračunatih. Kod uzoraka koji sadrže 20% otpadnog stakla LCD-a, tlačna čvrstoća je kod tri pokusne mješavine dala najbolje rezultate, 94%, 93% i 95% u odnosu na kontrolne uzorke kod vremena stvrdnjavanja od 7 dana što dokazuje rano postizanje razvoja čvrstoće betonskog uzorka. Produljenjem vremena sušenja betona koji sadrži 20% otpadnog stakla LCD-a, čvrstoća na savijanje bila je blizu kontrolne skupine u srednjoj i kasnoj fazi očvršćivanja betona (minimalno 96% od kontrolnog uzorka) (Wang, 2009).

Autori su istraživali i trajnost samozbijajućeg betona i to na način da su zamijenili agregat s otpadnim staklom LCD-a (0%, 10%, 20% i 30%). Rezultati su pokazali da konzistencija takvih betona pada povećanjem sadržaja otpadnog LCD-a stakla. Povećanjem količine otpadnog stakla LCD-a do 30%, količina penetracije klorid iona se smanjuje i trajnost samozbijajućeg betona se poboljšava (zbog sposobnosti pijeska da popuni pore i smanji mogućnost prodora). Tlačna i vlačna čvrstoća na savijanje, proporcionalno se smanjuju povećanjem količina otpadnog stakla. Dodatak stakla smanjuje sposobnost betona da upija vodu čime se smanjuje suho stezanje betona (Wang & Huang, 2010).

2.2 Upotreba otpadnog LCD stakla u proizvodnji keramike

Neki znanstvenici pokušali su utvrditi mogućnost korištenja otpadnih LCD elemenata u keramici. Keramika se proizvodi postupkom sinteriranja temperature od 800 – 950°C. Na uzorcima koji su analizirani provelo se nekoliko testova za utvrđivanje tvrdoće ako se koriste određeni udjeli otpadnog LCD stakla kao što su testovi tvrdoća po Vickersu,

upijanje vode i test poroznosti. Temeljem dobivenih rezultata utvrđeno je da se TFT-LCD otpadno staklo može smatrati kao dobar zamjenski materijal za staklenu keramiku (Li, et al., 2009).

Slična istraživanja provedena su i u proizvodnji glinenog crijepa i udjelima otpadnog stakla (0 – 50%) uz porast temperature od 5°C/min. (Lin, 2007). Umješavanje 50% TFT-LCD otpadnog stakla uzrokuje povećanje poroznosti ispitivanih uzoraka kod keramičkih pločica. Povećanje temperature procesa uzrokovalo je povećanje čvrstoće na savijanje i otpornost na abraziju. Poroznost se smanjivala kako se povećavalo stezanje uzorka (Lin, 2007).

2.3 Postupci recikliranja i izdvajanja indija iz LCD-a

Prethodna istraživanja primjene LCD-a u građevinskoj industriji nisu obuhvaćala prethodno uklanjanje indija kao vrijednog resursa, koje je primjenom ove metode ostalo zarobljen u betonu, odnosno keramici. Rast tržišta zaslona koji imaju u sebi spojeve indija, povećava potrebu za ovom sirovinom, međutim, recikliranje indija iz otpadnih LCD zaslona još uvijek nije isplativo zbog vrlo niskog sadržaja indija u LCD uređajima. Povećanjem količina otpadnih uređaja koji imaju LCD, svakako će utjecati na ekonomičnost postupka recikliranja indija i uštedu izvornih količina indija (Yang, et al., 2013). Za recikliranje indija iz sekundarnih sirovina postoje različite metode kao što su piroliza, električno razdvajanje te neke fizikalno – kemijske metode. Kako se u većini ovih postupaka koriste visoke temperature te velika količina energije, metode se nisu pokazale kao isplative, a učinkovitost nije bila na razini visoke čistoće (Yang, et al., 2013).

2.3.1 Predobrada otpadnih LCD uređaja

Kako bi se omogućilo recikliranje ITO sloja iz LCD-a nužno je provesti postupak predobrade. Predobrada se u pravilu sastoji od rastavljanja na komponente, a postupci ovise o obradi koja slijedi (Zhang, et al., 2015).

U postupku predobrade, rastavljanjem je nužno ukloniti opasne komponente kao što su fluorescentne žarulje, a zatim i vrijedni materijali i dijelovi kao što su tiskane pločice. Rastavljanje, ovisno o vrsti otpadnog uređaja i razvijenosti tehnologije može biti ručno,

mehaničko ili kombinacija ovih pristupa. Ručno rastavljanje zahtjeva radnu snagu i određene uvjete rada, što može povećati troškove (Zhang, et al., 2015).

Separacija (mehanička) je jedan od koraka koji je važan u predobradi kako bi se kvalitetno izdvojio ITO koji može ići dalje u proces recikliranja. Ovaj postupak uključuje uklanjanje polarizirajućeg filma i tekućih kristala kako bi se dobio ITO sloj na staklu koji se kasnije koristi kao sirovina za oporabu indija (Zhang, et al., 2015).

2.3.1.1 Usitnjavanje

Usitnjavanje podrazumijeva mehaničko smanjivanje veličina čestica otpadnog LCD i može se po potrebi ponavljati kako bi se dobila zahtjevana veličina čestica. Nekada se ovi postupci usitnjavanja odvijaju na samom početku procesa recikliranja, a nekada nakon mehaničkog rastavljanja. Mehaničko usitnjavanje odnosno usitnjavanje na najsitnije granulacije koje se provodi u nekoliko faza zbog vrlo niskih koncentracija plemenitih metala može uzrokovati dodatni gubitak vrijednih sirovina (Zhang, et al., 2015).

Istraživanjem mogućnosti uklanjanja indija sa različitih granulacija usitnjenog otpadnog LCD-a, utvrđeno je da se koncentracija izluženog indija povećava sa smanjenjem frakcije usitnjenog otpadnog LCDa (Rocchetti, et al., 2015), jer se usitnjavanjem postiže lakše miješanje s otopinama kiselina u svrhu izluživanja indija kao vrijedne sirovine te se postiže visok postotak izluživanja indija iz ITO sloja (Zhang, et al., 2015). Povećanjem vremena usitnjavanja stvaraju se sitne čestice koje se okupljaju u aglomerate te time smanjuju aktivnu površinu čestica pa samim time je izdvajanje indija, unatoč očekivanom povećanju, manje. Naime, čestice veličine 10 μm nastale nakon 1 minute mljevenja su optimalne, budući da duže vrijeme mljevenja utječe na formiranje nepoželjnih aglomerata (Lin, 2007).

2.3.1.2 Piroliza

Veliki broj autora koristio je pirolizu kao metodu uklanjanja organskih materijal iz otpada koji se obrađuje. Pirolitičke metode tako mogu poslužiti i za uklanjanje tekućih kristala iz otpadnih LDC i ITO sloja, te se kasnije opet provodi izluživanje indija. Obrada otpadnog LCD-a pirolitički može se provesti u struji dušika i vakuomskom pirolizom pri čemu svaka metoda ima prednosti i nedostatke. Piroliza u struji dušika zahtjeva

dodatne postupke uklanjanja dušika u izlaznim proizvodima, dok se vakuum piroliza, zbog uvjeta vakuuma provodi pri znatno nižim temperaturama, manje je energetski zahtjevna, što omogućava lakšu kasniju primjenu izlaznih produkata (Zhang, et al., 2015).

2.3.1.3 Fizikalno-kemijske metode

Fizikalno-kemijske metode recikliranja obuhvaćaju podvrgavanje otpadnog LCD-a visokim temperaturama kako bi se postiglo razdvajanje tekućih kristala i polarizirajućeg filma iz sloja LCD i izluživanje na površinu te je njihovo uklanjanje jednostavnije. Ova metoda toplinskog udara pokazala se kao učinkovitom za izdvajanje ITO sloja u kojem se nalazi indij. Nakon toga se ITO sloj podvrgava daljnjim postupcima izluživanja (Zhang, et al., 2015).

2.3.1.4 Električno razdvajanje

Električno razdvajanje indija, za razliku od mehaničke obrade nema tolike gubitke. Postupak električnog razdvajanja ne utječe na količine indija, međutim, za ovaj postupak nužna je velika energija što ga čini neisplativim (Zhang, et al., 2015).

2.3.2 Izluživanje indija s ITO sloja

Uz usitnjavanje, postupak izluživanja indija s ITO sloja je sljedeći bitan proces. Rađena su različita istraživanja koja su uključivala korištenje različitih kiselina kako bi se odvojio ITO od otpadnog LCD-a. Kiseline su se koristile u različitim omjerima, a sa ciljem da se postigne maksimalna učinkovitost izluživanja. Gotovo sva istraživanja pokazala su da je izluživanje s otopinom koja sadrži kloridnu kiselinu vrlo učinkovito, i to preko 90%. Ostale kiseline poput nitratne i sulfatne nisu pokazale nešto lošije rezultate. Nadalje, u slučajevima kada se u otopinu kloridne kiseline dodao i udio nekih jakih kiselina (oksidacijskih) kao što je nitratna ili sulfatna kiselina, tada su istraživanja pokazala veću uspješnost u učinkovitosti izluživanja indija (Zhang, et al., 2015).

Najučinkovitiji način izluživanja indija je tretiranje ITO sloja u kiselom mediju (Rocchetti, et al., 2015), (Zhang, et al., 2015), (Lee, et al., 2013). Sulfatna kiselina pokazala se kao učinkovit medij za izluživanje, relativno je jeftina i ima ograničen utjecaj na okoliš

(Rocchetti, et al., 2015). Smanjenjem koncentracije sulfatne kiseline mogućnost učinkovitosti izluživanja je veća jer se s povećanjem kiselosti otopine povećava izluženost indija. Rezultati su pokazali da je sav indij izlužen pri koncentraciji od 0.1 M otopine sulfatne kiseline, pri čemu nije bilo popratnog izluživanja kositra koje se očituje u 1 M otopinama prema navije (Rocchetti, et al., 2015). Upotreba sulfatne kiseline kao medija za izluživanje utječe na smanjenje izluživanja opasnog arsen (III) oksida i relativno je jeftina, dok s druge strane, pokazala se kao medij koji ima lošije rezultete u odnosu na otopinu kloridne i nitratne kiselinu (Lee, et al., 2013), (Li, et al., 2009). Otopina nitratne kiseline kao medij za izluživanje ne utječe na izluživanje indija, no u kombinaciji s otopinom kloridne kiseline, utvrđeno je da se povećava izluživanje indija u kratkom vremenu ali pri većoj temperaturi (Li, et al., 2009).

Prema Her – Yung Wang najznačajniji rezultati ostvareni su u slučaju obrade uzoraka otpadnih LCD-a kloridnom kiselinom (968,5 mg-In/kg-LCD) i sulfatnom kiselinom. Prije postupka izdvajanja indija 6 M kloridnom kiselinom, otpadni LCD se podvrgavao temperaturi iznad 200°C što uključuje utrošak energije, nakon čega se otpadni LCD tretira otopinom kiseline na sobnoj temperaturi u vremenu od 2h što posljedično smanjuje potrošnju energije (Dodbiba, et al., 2012) za usporedbu s procesima u kraćem vremenskom periodu (42 minute), ali pri nižoj temperaturi (65,6°C) (Wang, et al., 2013).

Pri istraživanju utjecaja vremena zadržavanja, varijacije omjera kiselih medija i utjecaja temperature utvrđeno je da se 86% indija iz otpadnog LCD stakla se može odvojiti za 30 minuta, a optimalni omjer je HCl:H₂O =40:50 (Lee, et al., 2013).

Provedena je studija koja je kombinacija tehnologije recikliranja, a obuhvaća tri ključna procesa, uključujući odvajanje LCD polarizacijskog filma metodom toplinskog šoka prilikom čega se uklanjaju tekući kristali između staklenih supstrata pomoću ultrazvučnog čišćenja i odvajanje indija sa stakla otapanjem. Rezultati pokazuju da se vrijedni materijali (npr. Indij) i štetne tvari (npr. Tekući kristali) mogu učinkovito reciklirati ili razdvojiti pri čemu su optimalni uvjeti: temperatura za odvajanje polarizirajućeg filma od 230 – 240°C uz ultrazvučno čišćenje koje je najučinkovitije na frekvenciji od 40 KHz (P = 40 W) i izloženost podloge industrijskim deterdžentima 10 minuta te odvajanje indija od stakla u mješavini koncentrirane kloridne kiseline (38%) i nitratne kiseline (69%) (HCl:HNO₃:H₂O = 45:5:50, omjer volumena). Proces odvajanja indija proveden je s vremenom ekspozicije od 30 minuta pri konstantnoj temperaturi od 60°C (Li, et al., 2009).

2.3.3 Izdvajanje indija iz otopina

Nakon što se dobije otopina koja sadrži indij, u idućem koraku nužno je iz otopine izdvojiti čistu sirovinu koju je moguće dalje koristiti u proizvodnji određenih proizvoda. Neke od mogućnosti uključuju vakuumsko kloriranje ili vakuumsku karbonizaciju kako bi se dobila visoka čistoća indij (III) klorida. Tako je klorovodičnim plinom moguće odvojiti kositar i indij do 95% učinkovitosti, a korištenjem amonijevog klorida moguća je učinkovitost i do 98%.

Tradicionalni hidrometalurški proces za odvajanje indija je ekstrakcija otapala. Međutim, u ovom procesu nastaju značajne količine otpadnih otapala koje predstavljaju problem pri zbrinjavanju. Obrnuto, primjena smole za izdvajanje indija iz otpadnog LCD-a jedna je od novijih učinkovitih tehnika odvajanja koja štedi energiju. Zbog velikog kapaciteta i kratkog vremena reakcije smola je postala sve popularnija. LCD zasloni se ispiru s koncentriranom kloridnom kiselinom ili zlatotopkom te ekstrahiraju s TRPO (engl. *tri-alkyl phosphine oxide*) nakon čega se otopina propušta kroz stupce smole napunjene zasebno sa Cyanex 923 i Al-iquat 336. Cyanex 923 može adsorbirati indij u koloni selektivno, dok Al-iquat 336 adsorbira i druge metale kao Fe, Zn i Sn. (Zhang, et al., 2015). Indij se u koloni može povratno ekstrahirati u H_2SO_4 .

Uranjanje LCD bez mljevenja u aceton na 4 sata omogućilo je učinkovito odvajanje polarizirajućeg filma, nakon čega je ITO sloj korišten kao sirovina za oporabu indija pri čemu je postignuta 89% učinkovitost oporabe indija. (Zhang, et al., 2015).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

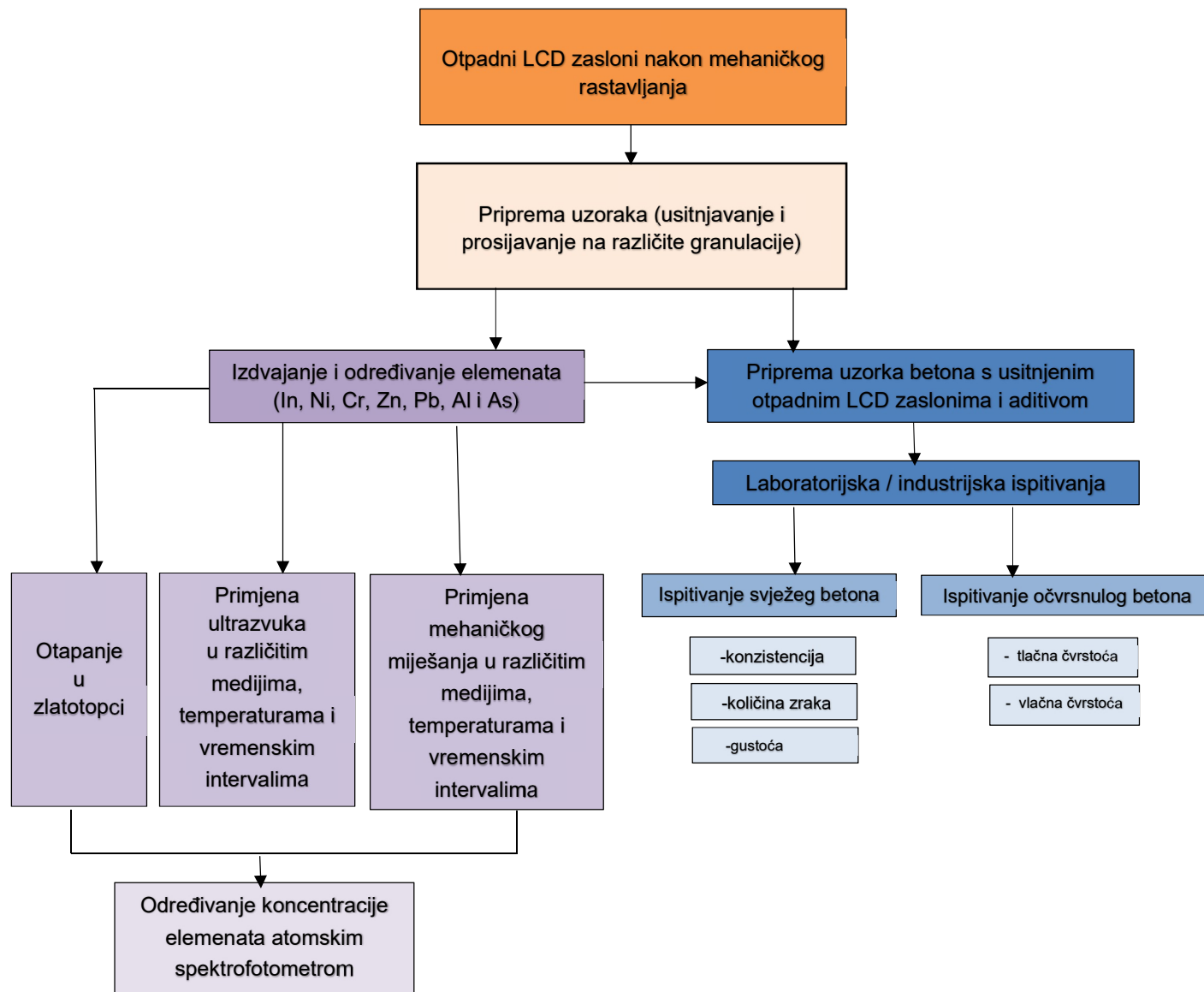
3.1 Plan istraživanja

Pristup istraživanju u ovom doktorskom radu napravljen je na način da se napravilo nekoliko istraživačkih pravaca, od kojih je svaki dodatno razrađen. Plan istraživanja prikazan je na slici 14.

U laboratorijskom istraživanju provedena su ispitivanja mogućnosti izluživanja indija, nikla, kroma, cinka, olova, aluminijskih, bakra i arsena iz otpadnih usitnjenih LCD zaslona pomoću različitih vodenih otopina (otopina $H_2O:HCl=4:1$, otopina $H_2O:HCl:HNO_3=6:2:1$, otopina $H_2O:HCl:H_2SO_4 = 6:2:1$ i 1M NaOH). Uzorci su se dodatno tretirali ultrazvukom ili su se mehanički miješali, te su varirale temperature i to $20^{\circ}C$, $40^{\circ}C$ i $60^{\circ}C$ te je variralo vrijeme zadržavanja (20 min, 40 min i 60 min). Drugi pravac istraživanja uključivao je ispitivanje mogućnosti umješavanja usitnjenih LCD zaslona u betone u industrijskom okruženju. Preliminarni rezultati su pokazali da voda za piće i 1M NaOH nisu učinkovite kao medij za izluživanje, te s ovim otopinama nisu napravljena cjelovita daljnja istraživanja.

Istraživanje u sklopu ovog rada je uključivalo slijedeće aktivnosti:

1. priprema uzoraka otpadnih LCD zaslona (prosijavanje, pripremanje otopina),
2. postupak izluživanja elemenata (In, Ni, Cr, Zn, Pb, Al i As) u zlatotopci i određivanje kapaciteta izluživanja elemenata atomskim spektrofotometrom,
3. postupak izluživanja elemenata (In, Ni, Cr, Zn, Pb, Al i As) primjenom otopina $H_2O:HCl=4:1$, otopina $H_2O:HCl:HNO_3=6:2:1$ i otopina $H_2O:HCl:H_2SO_4 = 6:2:1$) uz primjenu ultrazvuka i mehaničkog miješanja pri temperaturama $20^{\circ}C$, $40^{\circ}C$ i $60^{\circ}C$ i u tri vremenska intervala (20 min, 40 min i 60 min) te određivanje kapaciteta izluživanja elemenata atomskim spektrofotometrom
4. umješavanje otpadnih LCD-a usitnjenih na 10 mm bez prethodne obrade i prethodno obrađenih u zlatotopci u udjelima 1, 5 i 10%, kao zamjenskog agregata u betonu. U svježem betonu određivana je konzistencija, količina zraka i gustoća, a u očvrslom betonu nakon 28 dana određivana je tlačna i vlačna čvrstoća.
5. analizu i diskusiju dobivenih rezultata.



Slika 14 Hodogram eksperimentalnog dijela istraživanja

3.2 Materijali

3.2.1 Otpadni LCD zasloni

Uzorci koji su se koristili u ovom istraživanju - otpadni LCD zasloni za potrebe ovog istraživanja dobiveni su rastavljanjem starih LCD zaslona iz realnog sektora. U pogonu za recikliranje električnog i elektroničkog otpada tvrtke Spectra Media d.o.o. iz Donje Bistre uzeta su dva tipa uzoraka. Prvi, cjeloviti uzorak LCD zaslona dobiven je rastavljanje i izuzimanje dijelova ekrana, dok je drugi uzorak usitnjen mehanički (opisano u poglavlju 3.2.2.). Uzorci su dopremljeni u Laboratorij Geotehničkog fakulteta u Varaždinu za određivanje kapaciteta izluženih elemenata i usitnjeni uzorak u laboratorij tvrtke Zagorje Tehnobeton d.d. u Varaždinu za potrebe izrade betonskih uzoraka korištenih u industrijskim ispitivanjima. Uzorci su prikazani na Slici 15.



Slika 15 Otpadni LCD zasloni

3.2.2 Priprema uzoraka

Uzorci su dobiveni mljevenjem LCD zaslona u tvrtki Spectra Media d.o.o. Mlin za mljevenje iz kojeg su dobiveni uzorci mljevenih LCD panela korištenih u radu modela VM/60, težine 400 kg, širine 1280 mm, duljine 690 mm i visine 1640 mm, s radnim promjerom područja rotora od 160 mm i snage od 1,1 kW prikazani su na Slici 16.



Slika 16 Mlin za mljevenje

LCD zasloni mljeveni na veličinu 10 mm prikazani su na slici 17.



Slika 17 Usitnjeni LCD zasloni na 10 mm

Za dobivanje reprezentativnog uzoraka koristila se metoda četvrtanjem. Veća količina usitnjenog uzorka se rasprostrani na ravnoj površini u obliku kvadrata, podijeli se na četiri dijela, te su dva nasuprotna dijela odbace, a ostala dva se miješaju. Postupak se ponavlja dok se dobije željena količina za obavljanje analize. Nakon obavljenog četvrtanja dobiveni uzorak je prosijan kako bi se odredio granulometrijski sastav. Na Slici 18 prikazana su sita za prosijavanje agregata i uzoraka LCD-a.



Slika 18 Sita za prosijavanje

Svaka frakcija je odvagana, a nakon toga uzorci su razdvojeni na tri granulacije, ponovno izmiješani u zasebnoj posudi iz kojeg se dalje uzimao uzorak za provedbu istraživanja (granulacija I).

Granulacija LCD-a veličine do 10 mm (granulacija I.) koristila se za određivanje kapaciteta izluženih elemenata (In, Ni, Cr, Zn, Pb, Al i As), gdje se uzimao uzorak od 10 grama. S ovom granulacijom provedena su i istraživanja umješavanja u betone.

Granulacija II predstavljala je uzorke LCD zaslona usitnjen ručnim škarama na komadiće dimenzija 10x10 mm te se uzimao uzorak od 10 g za određivanje elemenata (In, Ni, Cr, Zn, Pb, Al i As).

Granulacija III obuhvaćala je uzorke LCD zaslona koji su usitnjeni ručnim škarama na komadiće dimenzija 15x15 mm te se uzimao uzorak od 10 g za određivanje elemenata (In, Ni, Cr, Zn, Pb, Al i As).

Za granulaciju II i III nisu rađena ispitivanja s betonima.

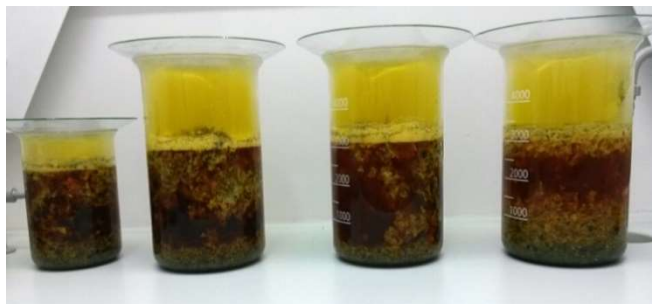
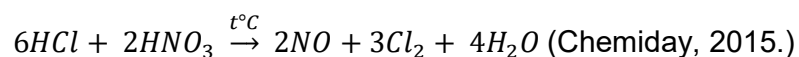
3.2.2.1 Priprema uzorka LCD-a za umješavanje u betone bez obrade

Granulacija I koja nije obrađena niti s jednom otopinom (ITO je na uzorku) korištena je kao zamjena za fini agregat (pijesak veličine zrna 0-4) i to u masenim udjelima 1, 5 i 10%.

3.2.2.2 Obrada otpadnih LCD u zlatotopci za umješavanje u betone

Za potrebe utvrđivanja mogućnosti umješavanja udjela LCD u betone, uzorak LCD je prethodno obrađen na način da je provedeno nasumično uzorkovanje granulacije I te je uzorak stavljen u veliku staklenu čašu (ukupno 1500 g uzorka) kako je prikazano na Slici 19. Zatim je dodana zlatotopka (HCl:HNO₃ = 3:1), te je ostavljeno 48 sati kako bi se omogućilo odvijanje reakcije do kraja (čišćenje LCD stakla) što je prikazano na Slici 20. Cijeli pokus provodio se u digestoru jer je reakcija egzotermna i dolazi do razvijanja temperature, te se trenutno razvija žuti dim koji je rezultat reakcije pri kojoj nastaje klor.

Jednadžba reakcije je sljedeća:



Slika 19 Uzorak tek stavljen u zlatotopku



Slika 20 Uzorak LCD-a u zlatotopci nakon 48 sati

Nakon 48 sata uzorak je filtriran uz pomoć sita i filter papira što je prikazano na Slici 21 i Slici 22. Nakon filtracije cijeli uzorak LCD-a se neutralizirao dodatkom otopine natrijeve lužine. Neutralizacija se kontrolirala pH papirom te se proces provodio dok nije postignut pH 7 (neutralna reakcija). Naime, uzorak koji ima nizak pH nije moguće ugrađivati u betone.



Slika 21 Filtracija uzoraka



Slika 22 Filtracija uzoraka

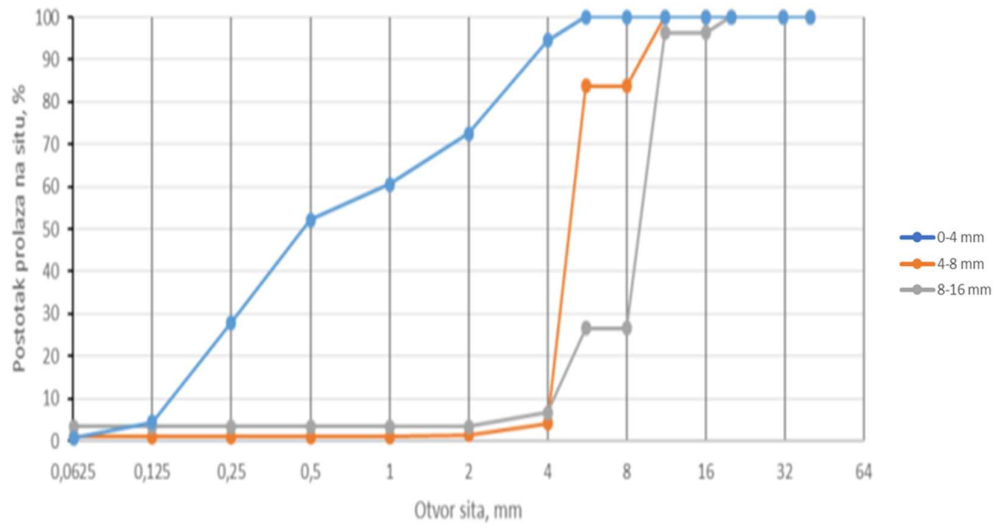
Nakon provedene neutralizacije uzorak se sušio na zraku dok nije postignuta stalna masa što je prikazano na Slici 23.



Slika 23 Suhi pročišćeni uzorak otpadnih LCD-a

3.2.3 Priprema betonskih uzoraka - materijali

Betonski uzorci pripremali su se za industrijska ispitivanja pri čemu je korišteno mineralno punilo – fino (0-4 mm) i grubi agregat (4-8, 8-16 mm) (Coalas mineral d.o.o.). Kocke su se pripremale prema svim uvjetima u kojima se odvija normalna proizvodnja u tvrtki Tehno-beton d.o.o. Navedeni agregat dobiva se eksploatacijom i postupcima oplemenjivanja građevnog šljunka i pijeska na eksploatacijskom polju Hrastovljan. Za potrebe izrade ovog rada korištena je granulometrijska krivulja prikazana na Slici 19. Kao vezivo korišten je cement Specijal, CEM II/A-S 42,5 R (norma HRN EN 197-1:2013). Nadalje, u istraživanju je korištena vodovodna voda.



Slika 24 Granulometrijska krivulja agregata korištenog u betonskim uzorcima

3.3 Metode

3.3.1 Određivanje ukupne koncentracije elemenata (In, Ni, Cr, Zn, Pb, Al i As) u otpadnim LCD-ima

3.3.1.1 Određivanje elemenata u zlatotopci (HCl:HNO₃ = 3:1)

Kako bi se odredile ukupne koncentracije pojedinih elemenata u uzorcima uzorci pojedinih granulacija (I, II i III) ostavljeni su 68 sati u otopini zlatotopke (HCl:HNO₃ = 3:1) i to 10 g uzorka u 40 ml otopine. Nakon proteka 68 sati uzorci su se filtrirali kako bi se odvojio talog. Filtrat je analiziran atomskim spektrofotometrom kako bi se utvrdila ukupna koncentracija pojedinog izluženog elementa (In, Ni, Cr, Zn, Pb, Al i As). Za granulaciju I napravljena su tri ponavljanja, te je uzeta aritmetička sredina radi heterogenosti uzorka. Za granulaciju II i III napravljeno je jedno ponavljanje. Oznake i objašnjenje nalaze se u Tablici 1.

Tablica 1 Prikaz oznaka i značenja oznaka za utvrđivanje ukupne koncentracije elemenata u uzorcima različite granulacije

Oznaka uzorka	Objašnjenje
I.Z ₁ G	Prvi uzorak (1 u indeksu pored Z), prve granulacije (I.) u zlatotopci (Z). G – mljeveni uzorak
I.Z ₂ G	Drugi uzorak (2 u indeksu pored Z), prve granulacije (I.) u zlatotopci (Z). G – mljeveni uzorak.
I.Z ₃ G	Treći uzorak (1 u indeksu pored Z), prve granulacije (I.) u zlatotopci (Z). G – mljeveni uzorak.
II.Z 10x10 mm	Uzorak druge granulacije (II.) u zlatotopci (Z) s naznakom dimenzija uzorka.
III.Z 15x15 mm	Uzorak treće granulacije (II.) u zlatotopci (Z) s naznakom dimenzija uzorka.

Analiziranje ukupne koncentracije izluženih elemenata (In, Ni, Cr, Zn, Pb, Al i As) u pripremljenim filtriranim uzorcima obavljani su u Laboratoriju za geokemiju okoliša Geotehničkog fakulteta pomoću atomskog spektrofotometra Hach Lange DR 5000.

Spektrofotometar je instrument koji se koristi u UV/VIS spektroskopiji i mjeri intenzitet svjetla koje je prošlo kroz analizirani uzorak te ga uspoređuje s intenzitetom upadnog svjetla. Najčešće se mjere tekući uzorci, iako se mogu mjeriti i kruti i plinoviti uzorci. Uzorak je smješten u prozirnoj posudi (kiveti) koja

je načinjena od kvarca. Ovim uređajem određuje se indij, nikal, krom, cink, olovo, aluminij i arsen.

3.3.1.2 Metode obrade LCD-a pri određivanju koncentracije elemenata

3.3.1.2.1 Ultrazvučna metoda

Istraživanje se provodilo sa 3 različite granulacije, na 3 različite temperature (20, 40 i 60 °C) i tokom 3 različita vremenska intervala (20, 40 i 60 min), a kao mediji su korišteni: otopina $H_2O:HCl = 4:1$, otopina $H_2O:HCl:HNO_3 = 6:2:1$ i otopina $H_2O:HCl:H_2SO_4 = 6:2:1$.

Priprema uzoraka se obavljala na način da je u staklenu čašu od 250 ml dodani 10 g uzorka određene granulacije i 50 ml tekućeg medija. Uzorci su se pojedinačno vagali u čaši zapremnine 250 ml da se izbjegnu odstupanja u masi svake pojedine čaše.

Kratice za označivanje uzoraka određene su na sljedeći opisan način.

1. Broj (I. – III.) označava o kojoj granulaciji uzorka se radi.
2. Slova (B, C i D) označavaju medij korišten u pokusu
 - B - otopina $H_2O:HCl = 4:1$
 - C - otopina $H_2O:HCl:HNO_3 = 6:2:1$
 - D - otopina $H_2O:HCl:H_2SO_4 = 5:2:1$
3. Slovo „t“ s indeksom ($t_1 - t_3$), označava u kojem vremenskom razdoblju su uzorci bili tretirani: 20 min (t_1), 40 min (t_2) ili 60 min (t_3).
4. Temperatura na kojoj su uzorci bili podvrgnuti, 20 °C, 40 °C ili 60 °C.
5. Metoda miješanja: U – ultrazvuk

Primjer jedne oznake: I. Bt₁ 20°C U

U ispitivanjima u ultrazvučnoj kupelji, staklene čaše bile su zatvorene parafilmom kako bi se spriječilo isparavanje kiseline tijekom izvođenja pokusa. Ultrazvučna kupelj je prikazana na Slici 25 te ima mogućnost reguliranja temperature. U ultrazvučnoj kupelji paralelno je moglo stati 6 uzorka kako je prikazano na Slici

26. Nakon završetka pokusa u ultrazvučnoj kupelji, uzorci su ostavljeni da se hlade na sobnoj temperaturi. Uzorak se zatim profiltrirao u digestoru, a uzorci su dodatno isprani s vodom. Filtrat je prikupljen u staklene bočice i adekvatno označen kako je prikazano na Slici 27.



BANDELIN

DL156BH

Slika 25 Ultrazvučna kupelj



Slika 26 Ultrazvučna kupelj u radu



Slika 27 Filtrirani uzorci

U Laboratoriju za geokemiju okoliša uzorci su analizirani za slijedeće elemente (In, Ni, Cr, Zn, Pb, Al i As) pomoću atomskog spektrofotometra Hach Lange DR 5000.

3.3.1.2.2 Metoda mehaničkog miješanja

Kod istraživanja utjecaja izluživanja indija uz mehaničko miješanje postupak pripreme uzorka isti je kao i za ultrazvučnu metodu, U čaši od 250 ml pripremljeni su uzorci po istoj recepturi (10 g uzorka i 50 ml medija za izluživanje). (Slika 28 Prikaz uzoraka



Slika 28 Prikaz uzoraka

Kratice za označivanje uzoraka određene su na sljedeći opisan način.

1. Broj (I. – III.) označava o kojoj granulaciji uzorka se radi.
2. Slova (B, C i D) označavaju medij korišten u pokusu
B - otopina $H_2O:HCl = 4:1$
C - otopina $H_2O:HCl:HNO_3 = 6:2:1$
D - otopina $H_2O:HCl:H_2SO_4 = 5:2:1$
3. Slovo „t“ s indeksom ($t_1 - t_3$), označava u kojem vremenskom razdoblju su uzorci bili tretirani: 20 min (t_1), 40 min (t_2) ili 60 min (t_3).
4. Temperatura na kojoj su uzorci bili podvrgnuti, 20 °C, 40 °C ili 60 °C.
5. Metoda miješanja: M – mehaničko miješanje

Primjer jedne oznake: III. Ct₁ 20°C M

Uzorak je miješan na mehaničkom miješalici tipa RSM-03KH (Phoenix Instruments) pri 270 rpm (okretaja u minuti).

Filtriranje uzoraka se obavilo na plavoj vrpici u digestoru radi sprječavanja eventualnog isparavanja iz uzoraka i širenje neugodnih mirisa, dok su uzorci tretirani u vodi za piće filtrirani na filter papiru 0,45 µm. Filtrat je prikupljan u staklene bočice od 50 ml te je svaka dobila oznaku uzorka.

Koncentracija izluženih elemenata In, Ni, Cr, Zn, Pb, Al i As u filtriranim uzorcima određena je na atomskom spektrofotometru Hach Lange DR 500 u Laboratoriju za geokemiju okoliša Geotehničkog fakulteta

3.3.2 Priprema betonskih uzoraka

Betonski uzorci pripremljeni su na način da je fini agregat (pijesak veličine zrna 0-4 mm) zamijenjen otpadnim LCD-ima u postotcima 1, 5 i 10%. Uz navedeni uzorak za pripremu betona korišteni su agregat, cement i voda te superplastifikator Dynamon LZF 35.

Uzorak je pripremljen u miješalici pri čemu se dodavao uzorak Granulacije I i to obrađeni i neobrađeni uzorak.

Obzirom na to da su oprema i uređaji za ispitivanje karakteristika betonskih uzoraka identični u Laboratoriju za inženjerstvo okoliša Geotehničkog fakulteta

gdje se inicijalno planiralo laboratorijsko istraživanje jednaki kao i u laboratoriju tvrtke Zagorje Tehnobeton d.d. gdje je planirana provedba industrijskog istraživanja, procijenjeno je da se cjelokupno istraživanje provede samo u tvrtki Zagorje Tehnobeton d.d. Varaždin radi racionalizacije istraživanja. Procedura provedbe istraživanja (norme navedene u Tablici 2), kao i volumen uzoraka i kalupi koji se koriste također su bili isti. U laboratoriju Zagorje Tehnobeton d.d. istraživanja koja su provedena u ovom doktorskom radu provode se za potrebe industrijskog istraživanja na način da je pripremljen svježi beton recepture čvrstoće C 20/25. U Tablici 3 prikazane su recepture mješavine klase betona C20/25 za 1m³.

Na svježem betonu ispitivala su se svojstva betona – konzistencija, količina zraka i gustoća i na očvrslom betonu ispitivali su se tlačna čvrstoća, vlačna čvrstoća cijepanje prema normi HRN EN 12350. Popis metoda naveden je u Tablici 2.

Prema zahtjevima iz navedene norme uzorak je pripremljen u kalupima dimenzija 150 mm (kocka). Unutrašnjost kalupa premazana je nereaktivnim materijalom kako bi se spriječilo prijanjanje betona za kalup prije stavljanja uzorka u kalup. Nakon što se uzorak stavio u kalup, uzorak je kompaktiran kako bi se spriječilo razdvajanje faza (pojava cementnog mlijeka na vrhu).

Nakon što su uzorci označeni stavljeni su u vlažnu komoru, ($20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ i relativne vlažnosti $\geq 95\%$) i ostavljeni kroz 24 sata u kalupu, nakon čega su izvađeni i ostavljeni u vlažnoj komori do dana ispitivanja odnosno 28 dana. Na Slikama 29 i 30 prikazane su pripremljene svježe betonske mješavine i njihovo punjenje u standardne kalupe za izradu kocki dimenzija 150 x 150 x 150 mm.

Tablica 2 Popis korištenih metoda

	NORMA
Svježi beton	
Uzorkovanje	HRN EN 12350-1:2009
Ispitivanje slijeganjem	HRN EN 12350-2:2009 (Hrvatski zavod za norme, 2009)
Sadržaj pora – tlačne metode	HRN EN 12350-7:2009 (Hrvatski zavod za norme, 2009)
Očvrsnuli beton	
Oblik, dimenzije i drugi zahtjevi za uzorke i kalupe	HRN EN 12390-1:2012 (Hrvatski zavod za norme, 2012)
Izrada i njega ispitnih uzoraka za ispitivanje čvrstoća	HRN EN 12390-2:2009 (Hrvatski zavod za norme, 2009)
Tlačna čvrstoća ispitnih uzoraka	HRN EN 12390-3:2009 (Hrvatski zavod za norme, 2009)
Vlačna čvrstoća cijepanjem ispitnih uzoraka	HRN EN 12390-6:2009 (Hrvatski zavod za norme, 2010)

Tablica 3 Recepture mješavine klase betona C20/25 - za 1m³

Udio mješavine u punilu, %	REFERENTNA MJEŠAVINA BETONA		LCD 1% BO		LCD 1% BO		LCD 1% obrađeni		LCD 5% BO		LCD 5% BO		LCD 5% obrađeni		LCD 10% BO		LCD 10% BO		LCD 10% obrađeni	
	%	kg	%	kg	%	kg	%	kg	%	kg	%	kg	%	kg	%	kg	%	kg	%	kg
Komponenta																				
LCD 10 mm, BO	0	0	1	7	-	-	-	-	5	36	-	-	-	-	10	72	-	-	-	-
LCD 10 mm, obrađeni	0	0	-	-	-	-	1	7	-	-	-	-	5	36	-	-	-	-	10	72
0 - 4	43,0	803	42,0	784	42,0	784	42,0	784	38,0	710			38,0	704	33	616	33	616	38,0	616
4-8	18,0	336	18,0	336	18,0	336	18,0	336	18,0	336	18,0	336	18,0	333	18	336	18	336	18,0	336
8-16	39,0	728	39,0	728	39,0	728	39,0	728	39,0	728	39,0	728	39,0	722	39	728	39	728	39,0	728
Cement 42,5 R		280		280		280		280		280		280		280		280		280		280
Voda	0,6393	179	0,6393	179	0,6393	179	0,6393	179	0,6393	179	0,6393	179	0,6393	179	0,6393	179	0,6393	179	0,6393	179
Dynamon LZF 35	0,3	0,84	0,3	0,84	0,3	0,84	0,3	0,84	0,3	0,84	0,3	0,84	0,3	0,84	0,3	0,84	0,3	0,84	0,3	0,84
UKUPNA MASA		2327		2315		2320		2316		2270		2287		2256		2212		2246		2213



Slika 29 Prazni pripremljeni kalupi i napunjeni svježim betonom



Slika 30 Betonska mješavina s 1% zamjene otpadnog LCD 10

3.3.2.1 Ispitivanje svježeg betona

Beton koji nastaje neposredno nakon miješanja smatra se svježim betonom, Nakon što se beton ugradi postepeno prelazi u čvrsto stanje (Majcen, 2010). Obradivost je jedna od karakteristika i svježeg i očvrnutog betona u što spada gustoća, sadržaj zraka i čvrstoća. Ovi faktori ovise o karakteristikama komponenti koje se koriste u izradi betona. (De Brito & Saikia, 2013).

3.3.2.1.1 Gustoća betona

Izbor određene vrste granulata (pijesak, šljunak, glinopor, drvena vlakna i dr.) i njihove količine kao i određivanje međusobnog odnosa mase cementa i vode, a ako je potrebno i dodavanjem dodatnih sredstava moguće je proizvesti beton prilagođen svakoj pojedinoj namjeni (Alagušić & Lavriv, 2010).

Prema gustoći betoni se svrstavaju u 3 skupine:

1. običan beton: $\rho = 2000 - 2600 \text{ kg/m}^3$,
2. lagani beton: $\rho = 800- 2000 \text{ kg/m}^3$,
3. teški beton: $\rho > 2600 \text{ kg/m}^3$ (Paić, 2015).

Na uzorcima je gustoća svježeg betona određena u skladu s normom HRN EN 12350-6:2000 Ispitivanje svježega betona - 6. dio: Gustoća.

Tijekom ispitivanjima primjenjujući navedenu normu korištena je sljedeća oprema:

- posuda – volumena 5 L, nepropusna, dovoljne krutosti, pravilne geometrije,
- uređaj za zbijanje betona (pervibrator, vibro-stol, šipka za zbijanje kružnog poprečnog presjeka, šipka za zbijanje kvadratnog presjeka),
- vaga (točnosti 0,1% mase betona),
- grabilica (širine 100 mm),
- spremnik za miješanje, zidarska žlica, kvadratna lopata, ravni nožasti strugač.

Sviježi beton puni se u posudu čiji volumen je poznat, nakon toga se obavlja zbijanje i to u barem dva sloja kako bi se postigla puna zbijenost bez suviše segregacije ili pojave cementnog mlijeka. Ovaj postupak provodi se pomoću pervibratora ili se obavlja ručno pomoću šipke za zbijanje.

Nakon što se postigne zbijenost, višak betona uklanja se pomoću čelične zidarske žlice u ravnini s posudom. Posuda i sadržaj se izvažu te se određuje masa i izračuna se gustoća pomoću slijedeće jednadžbe:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right] \quad (\text{Herak - Marović, 2007}) \quad (1)$$

gdje je:

m = masa svježeg betona

V = obujam posude

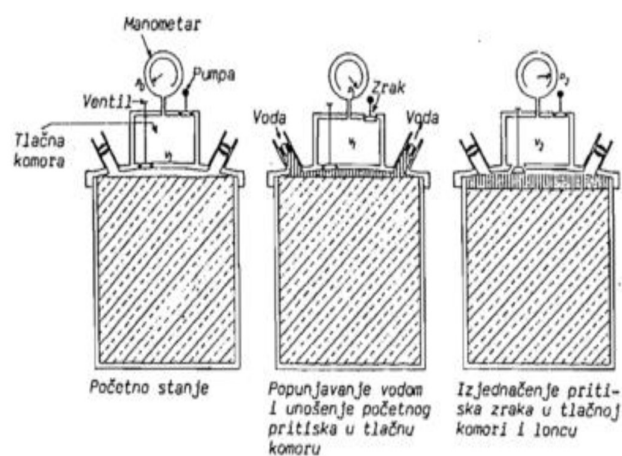
ρ = gustoća svježeg betona

3.3.2.1.2 Količina zraka u svježem betonu

Beton je porozni materijal te se mjere pore u betonu, a mogu se podijeliti u četiri skupine i to pore gela, kapilarne pore, zahvaćeni zrak koji nastao tijekom miješanja i uvućeni zrak namjerno stvoren u betonu. (Mikulić, et al., 2007).

Količina zahvaćenog zraka je pokazatelj o kvaliteti granulometrijske krivulje agregata (Radić, 2006).

Za potrebe izrade ovog istraživanja sadržaj pora određen je prema normi HRN EN 12350-7:2009 Ispitivanje svježega betona - 7. dio: Sadržaj pora - Tlačne metode.



Slika 31 Porometar za svježi beton (Mikulić, et al., 2007)



Slika 32 Porometar korišten u istraživanju

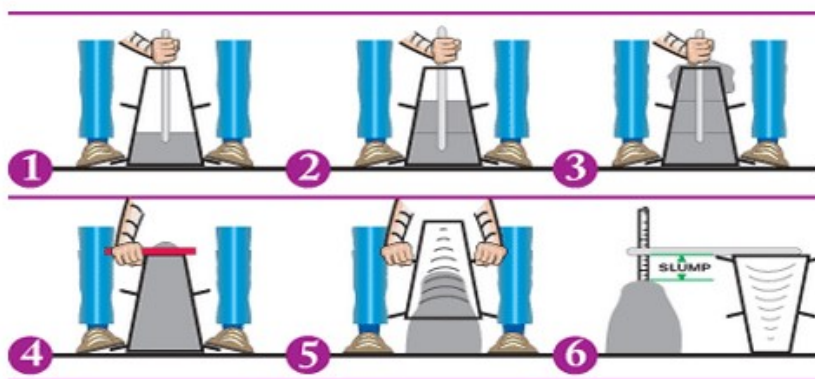
Prije provođenja testa posuda i poklopac se moraju lagano navlažiti na način da na površinama nema slobodne vode. U posudu poznatog volumena stavi se uzorak betona, pokopi se, a prostor između uzorka i poklopca se popuni vodom. U poklopcu se nalazi tlačna komora kojoj se zna volumen. Pomoću pumpe moguće je postići točno određeni tlak. Kada se ventil otvori, tlak se raspodjeli na zrak u porama te se na manometru može očitati srednja vrijednost tlaka u porama i u tlačnoj komori, a skala pokazuje udio zraka u ispitivanom uzorku (Radmilo, 2014).

3.3.2.1.3 Konzistencija svježeg betona

Konzistencija svježeg betona je skup svih osobina svježeg betona koji se iskazuju putem pokazatelja pokretljivosti i krutosti mješavine. U ovom istraživanju ispitivanje konzistencije je određeno postupkom slijeganja (engl. *slump test*). Slump test je sredstvo za procjenu konzistentnosti svježeg betona. Koristi se, posredno, kao sredstvo provjere da je točna količina vode dodana u primjese. Test se provodi u skladu s HR EN 12350-2 - ispitivanje svježeg betona. Postupak slijeganja krnjeg stošca koji je ugrađen u kalup način je određivanja konzistencije betona (Nekić, 2017):

- promjer dna: 200 mm,
- promjer vrha: 100 mm,
- visina: 300 mm.

Kalup koji služi za ispitivanje slijeganja puni se tri puta. Svaki sloj koji zapuni 1/3 zbjija se na način da se kalup udara štapom 25 puta. Nakon toga dodaje se druga trećina i postupak se ponavlja, a zatim se dodaje i treći sloj. Beton se po potrebi nadopuni. Nakon toga se kalup izvuče (2-5 sekundi) i odmah se izmjeri slijeganje. Mjeri se visina uzorka bazena i visina kalupa (Nekić, 2017). Princip ispitivanja *slump test*-om prikazan je na Slici 33, dok je na slici 34 prikazan *slump test* pokusne mješavine.



Slika 33 Princip ispitivanja *slump testom* (The constructor, 2016)



Slika 34 Kalup za mjerenje konzistencije betona i uzorak

Svježi beton se na temelju testa slijeganja može podijeliti u pet razreda koji su prikazani u Tablici 4.

Tablica 4 Razredi slijeganja (Nekić, 2017)

Razred	Slijeganje (mm)	Odstupanje (mm)
S1	od 10 do 40	+/- 10
S2	od 50 do 90	+/- 20
S3	od 100 do 150	+/- 30
S4	od 160 do 210	+/-30
S5	≥ 220	-

Tablica 5 Preporuke za odabir konzistencije slijeganjem prema vrsti konstrukcijskog elementa (Radić, 2006)

Tip konstrukcije	Transportna sredstva	Konzistencija slijeganje (mm)
Slabo armirani ili nearmirani temelji i blokovi	trake, specijalne posude	10 - 50
Armirani temelji, ploče, zidovi, stupovi	pumpa, posuda na kranu	60 - 120
Jako armirani presjeci stupova i greda	pumpa, posuda na kranu	80 - 160
Kolničke ploče, industrijski podovi	trake, kamioni	10 - 50
Betoniranje pod vodom	pumpe, cijevi	120 - 180
Masivni hidrotehnički betoni	trake, kamioni, silobusi	10 - 50
Zalijevanje sidara, podlijevanje ploča strojeva	posude	130 - 200

3.3.2.2 Ispitivanja betona u očvrslom stanju

Kako bi se utvrdila svojstva očvrslulog betona potrebno je izmjeriti tlačnu i vlačnu čvrstoću betona. Ovi parametri govore o sposobnosti reakcije pojedinog betona na unutrašnja naprezanja pod vanjskim opterećenjem.

Na Slici 35 prikazani su uzorci betona u vlažnoj komori na kojima je provedeno ispitivanje nakon 28 dana.



Slika 35 Betonske testne kocke u vlažnoj komori

Za uzorke sa udjelima obrađenog i neobrađenog otpadnog LCD ispitani su i tlačna i vlačna čvrstoća betona.

3.3.2.2.1 Ispitivanje tlačne čvrstoće betonskih kocki

Najvažnije svojstvo očvrsnulih betona je tlačna čvrstoća (Radić, 2006). Tlačna čvrstoća je indikator osnovne kvalitete betona i ukazuje na ponašanje betona pri opterećenju. Tlačna je čvrstoća istražena je na uzorcima u kojima je dodan obrađeni i neobrađeni otpadni LCD. Veličina ispitivanih uzoraka i način proveden je prema normi HRN EN 12390-3:2009 nakon 28 dana na uređaju za utvrđivanje tlačne čvrstoće tvrtke Form+Test Prüfsysteme. Uređaj za ispitivanje tlačne čvrstoće betona i ispitivani uzorci veličine 150x150x150 mm prikazani su na Slici 36.



Slika 36 Uređaj za ispitivanje tlačne čvrstoće betona

Uzorak se stavlja u uređaj i opterećuje dok ne dođe do sloma uzorak. Nakon toga se očita naprezanje i sila za trenutak sloma. Testiranje je provedeno sa tri ponavljanja kako bi se dobila srednja vrijednost. (Radmilo, 2014).

Prema sljedećoj jednadžbi se izračuna tlačna čvrstoća:

$$f_c = \frac{F}{A} \quad (2)$$

Gdje je:

f_c – tlačna čvrstoća, [MPa] ili [N/mm²];

F – sila loma, [N];

A – površina plohe ispitnog tijela na koju djeluje opterećenje, [mm²]

Tlačna čvrstoća prema HRN EN 206 -1:(2006) (Hrvatski zavod za norme, 2006) se izražava kao razred čvrstoće. Karakteristična tlačna čvrstoća (klasa betona) određuje se temeljem računa vjerojatnosti korištenjem rezultata ispitivanja probnih uzoraka u obliku valjka dimenzija 150/300 mm, starih 28 dana. Zahtijeva se da najmanje 95% svih rezultata pokaže čvrstoću veću ili jednaku propisanoj klasi betona, odnosno da najviše 5% rezultata može biti manje čvrstoće od određene klase betona (Bamforth, 2008).

Tlačna čvrstoća valjka je približno 20% manja od tlačne čvrstoće kocke. Kako bi se prilagodilo tome, klasa betona se definira i čvrstoćom valjka i čvrstoćom kocke, npr. C 30/37 – C valjak/kocka) te je navedeno prikazano u Tablici 6 (Bamforth, 2008).

Tablica 6 Razredi čvrstoće betona (Bamforth, 2008)

Razredi tlačne čvrstoće	Najmanja karakteristična čvrstoća valjka f_{ck} , valj [N/mm ²]	Najmanja karakteristična čvrstoća kocke f_{ck} , koc [N/mm ²]
C 8/10	8	10
C 12/15	12	15
C 16/20	16	20
C 20/25	20	25
C 25/30	25	30
C 30/37	30	37
C 35/45	35	45
C 40/50	40	50

$$f_{ck} = f_{cm} - 8 \quad (3)$$

Gdje je:

f_{ck} - karakteristična čvrstoća, [MPa]

f_{cm} - ciljana srednja čvrstoća, [MPa].

U Tablici 7 su dane srednje tlačne čvrstoće valjka i kocke za različite razrede čvrstoće betona.

Tablica 7 Srednje tlačne čvrstoće valjka i kocke za različite razrede čvrstoća (Bamforth, 2008)

Razredi tlačne čvrstoće	C16/20	20/25	C25/30	C30/37	C35/45
Karakteristična čvrstoća valjka f_{ck}	16	20	25	30	35
Ciljana srednja čvrstoća valjka f_{cm}	24	28	33	38	43
Karakteristična čvrstoća kocke $f_{ck, cube}$	20	25	30	37	45
Ciljana srednja čvrstoća kocke $f_{cm, cube}$	30	35	40	47	55

3.3.2.2 Vlačna čvrstoća očvrstnalog betona

Vlačna čvrstoća običnog betona najčešće se prikazuje kao funkcija tlačne čvrstoće, a mnogostruko je manja od tlačne čvrstoće. Njezina vrijednost ovisi o nizu parametara poput oblika i teksture agregata te je u odnosu na tlačnu čvrstoću znatno promjenjiva (Bjegović & Štrimer, 2015).

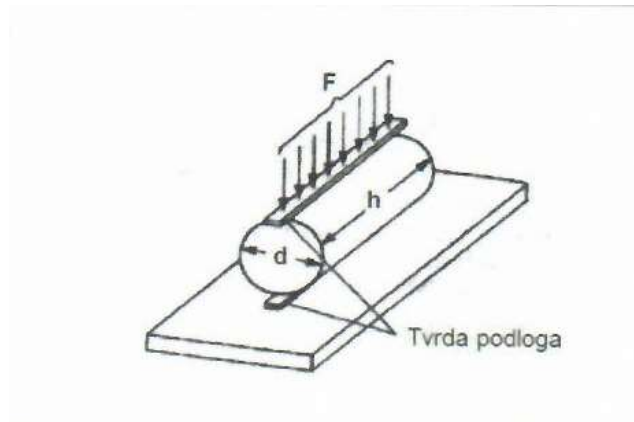
Metode ispitivanja vlačne čvrstoće:

$f_{ct,ax}$ - vlačna čvrstoća dobivena ispitivanjem uzorka jednoosnim vlačnim ispitivanjem,

$f_{ct,sp}$ - vlačna čvrstoća dobivena cijepanjem i

$f_{ct,fl}$ - vlačna čvrstoća dobivena savijanjem uzorka (Gukov, 2011).

U ovom istraživanju ispitivanje vlačne čvrstoće betonskih testnih kocki provedeno je prema standardu HRN EN 12390-6:2009 Ispitivanje očvrstnalog betona - 6. dio: Vlačna čvrstoća cijepanjem ispitnih uzoraka a princip ispitivanja je prikazan na Slici 37 i Slici 38.



Slika 37 Ispitivanje vlačne čvrstoće cijepanjem (Bjegović & Štrimer, 2015)



Slika 38 Određivanje vlačne čvrstoće betona

Vlačna čvrstoća cijepanjem je 10 – 15 % veća od čvrstoće direktnim vlakom, a određuje se prema izrazu (Bjegović & Štrimer, 2015):

$$f_s = \frac{2 * F}{\pi * h * d} \quad (4)$$

Gdje je:

f_s – vlačna sila cijepanjem, MPa;
 F – sila loma, [N];
 h – visina uzorka, [mm];
 d – promjer uzorka, [mm].

Ovisno o razredu tlačne čvrstoće betona, vlačna čvrstoća se dijeli kako je prikazano u Tablici 8.

Tablica 8 Razredi betona i pripadajuće vlačne čvrstoće [MPa] (Bjegović & Štrimer, 2015)

Razred betona	C16/20	C 20/25	C25/30	C30/37	C35/45
Srednja aksijalna vlačna čvrstoća f_{ctm}	1,9	2,2	2,6	2,9	3,2
Vlačna aksijalna čvrstoća $f_{ctk,min}$	1,3	1,5	1,8	2,0	2,2
Vlačna aksijalna čvrstoća $f_{ctk,max}$	2,5	2,9	3,3	3,8	4,3

3.3.2.2.3 Ispitivanje betona u svježem stanju

Ispitivanje svojstava betona u koji je umješan obrađeni uzorak LCD obavljeno je u laboratoriju tvrtke ZAGORJE TEHNOBETON d.d. Osušeni LCD umiješavani su u beton u omjerima od 1%, 5% i 10% kao zamjena za agregat te su ispitivana sljedeća svojstva: gustoća betona, količina zraka u betonu i konzistencija (obradivost) betona. Ispitivanje navedenih svojstava betona u svježem stanju u koje je umješan obrađeni uzorak LCD obavljena su istim postupcima koji su opisani pod 3.3.2.1.1, 3.3.2.1.2 i 3.3.2.1.3.

3.3.2.2.4 Ispitivanja betona u očvrslulom stanju

Ispitivanje svojstava očvrslulog betona u koji je umješan obrađeni LCD obavljeno je u laboratoriju tvrtke ZAGORJE TEHNOBETON d.d. Usitnjeni LCD umiješavani su u beton u omjerima od 1%, 5% i 10% kao zamjena za agregat te su ispitivana tlačna čvrstoća prethodno opisana pod 3.3.2.2.1 i vlačna čvrstoća opisana pod 3.3.2.2.2.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1 Koncentracija indija, nikla, kroma, cinka, olova, aluminija i arsena u uzorcima različitih granulacija otopljenim u otopini (HCl:HNO₃ = 3:1)

U svrhu usporedbe rezultata napravljene su analize u kojima su određen ukupne koncentracije indija, nikla, kroma, cinka, olova, aluminija i arsena u uzorcima otopljenim u zlatotopci (HCl:HNO₃ = 3:1) što je prikazano u Tablici 9. Obzirom da su uzorci otopljeni u zlatotopci imali drugačiji volumen otopine u odnosu na one koji su otopljeni u vodovodnoj vodi, otopini H₂O:HCl = 4:1, otopini H₂O:HCl:HNO₃ = 6:2:1, otopini H₂O:HCl:H₂SO₄ = 5:2:1 i otopini 1M NaOH, dobivene vrijednosti analiziranih uzoraka bilo je potrebno preračunati kako bi se ispravno mogli uspoređivati te da bi se mogli grafički prikazati.

Rezultati su preračunati na temelju kapaciteta izluživanja prema formuli:

$$R = \frac{C \times V}{M} \text{ (mg/kg LCD-a)} \quad (5)$$

gdje je:

R - kapacitet izluživanja, mg/kg

M - masa uzorka, kg

V - volumen otopine, L

C - koncentracija izluženog elementa, mg/L (Savvilotidou, et al., 2015).

Time je omogućeno izražavanje rezultata u izdvojenom miligramu indija, nikla, kroma, cinka, olova, aluminija i arsena po kg LCD uzorka.

Tablica 9 Kapacitet izluživanja indija, nikla, kroma, cinka, olova, aluminija i arsena u uzorcima različitih granulacija otopljenim u zlatotopci

Granulacija	In			Ni			Cr			Zn			Pb			Al			As		
	R* (mg/kg - LCD)	A**	SD***	R* (mg/kg - LCD)	A**	SD***	R* (mg/kg - LCD)	A**	SD***	R* (mg/kg - LCD)	A**	SD***	R* (mg/kg - LCD)	A**	SD***	R* (mg/kg - LCD)	A**	SD***	R* (mg/kg - LCD)	A**	SD***
I.Z1	217,56	221,77	8,63	7,86	5,29	1,89	1,89	2,96	1,75	18,12	19,14	4,11	37,99	40,02	3,13	129,84	156,84	45,62	1,86	2,87	1,19
I.Z2	213,96			3,36			1,56			14,69			37,64			119,60			2,21		
I.Z3	233,80			4,67			5,44			24,60			44,44			221,08			4,54		
II.Z 10 x 10 mm	223,96	-	-	1,91	-	-	2,27	-	-	1,81	-	-	0,11	-	-	69,08	-	-	2,88	-	-
III.Z 15 x 15 mm	254,32	-	-	2,87	-	-	1,12	-	-	2,83	-	-	0,21	-	-	65,16	-	-	2,63	-	-

*Kapacitet izluživanja; **Aritmetička sredina; ***Standardna devijacija

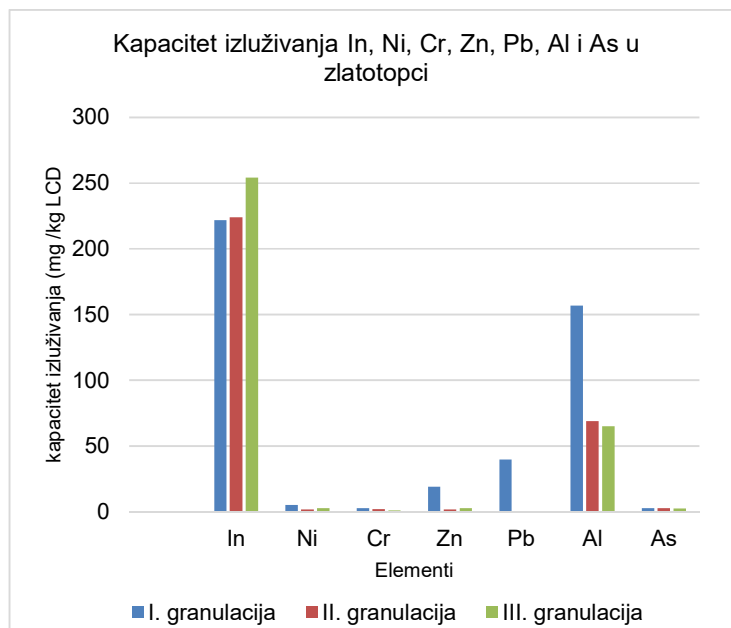
Iz Tablice 9 razvidno je da su za prvu granulaciju rađena tri pokusna mjerenja izluživanja za sve ispitivane elemente zbog neujednačenosti uzorka. Vrijednost ukupnog kapaciteta izluživanja za prvu granulaciju izračunata je na temelju srednje vrijednosti navedena tri mjerenja kod svih elemenata. Provedenim otapanjem uzoraka II. i III. granulacije u zlatotopci određene su ukupne koncentracije indija, nikla, kroma, cinka, olova, aluminijska i arsena te je određen kapacitet izluživanja.

Uspoređivanjem dobivenih kapaciteta izluživanja u zlatotopci razvidno je da najveći kapacitet izluživanja indija postignut kod III. granulacije – 254,32 mg In/kg - LCD, nešto manji kod I. granulacije - 221,77 mg In/ kg – LCD i II. granulacije – 223,96 mg In/ kg – LCD dok su u svojim istraživanjima (Moutiy, et al., 2020), (Rocchetti, et al., 2015) (Lee, et al., 2013), (Hasegawa, et al., 2013) dobili vrijednosti u rasponu od 50 – 400 mg In/kg LCD.

Osim indija razvidno je da je značajniji kapacitet izluživanja postignut kod aluminijska - 156,84 mg Al/kg – LCD kod I. granulacije, nešto manji 69,08 mg Al/kg - LCD kod II. granulacije i kod III. granulacije 65,16 mg Al/kg – LCD. Od ostalih elemenata u I. granulaciji značajniji kapacitet izluživanja postignut je kod cinka 19,14 mg Zn/ kg – LCD i olova – 40,02 mg Pb/ kg – LCD. Na Slici 41. prikazan je kapacitet izluživanja In, Ni, Cr, Zn, Pb, Al i As iz uzoraka LCD-a u zlatotopci. U Tablici 10 prikazani su rezultati koncentracija navedenih elemenata u otpadim LCD-ima koje su (Moutiy, et al., 2020) i (Wang, 2009) odredili u svojim istraživanjima. Rezultati indija dobiveni u ovom istraživanju su znatno veći zbog korištenja jakog oksidacijskog sredstva, zlatotopke, dok se koncentracije nikla, cinka i olova kreću u okvirima navedenih istraživanja, a koncentracija kroma, aluminijska i arsena znatno su veće nego u ovom istraživanju što se može obrazložiti sastavom otpadnog LCD zaslona.

Tablica 10 Koncentracija In, Ni, Cr, Zn, Pb, Al i As u LCD-u

Element	In	Ni	Cr	Zn	Pb	Al	As
	mg/kg LCD						
(Moutiy, et al., 2020)	108	8,35	15,0	23,0	-	890	24,9
(Wang, 2009)	102	4,69	5,56	17,8	0,167	-	-



Slika 39 Kapacitet izluživanja elemenata iz uzoraka LCD-a u zlatotopci (HCl:HNO₃ = 3:1)

4.2 Učinkovitost izluživanja elemenata u uzorcima LCD-a

Postupci izluživanja indija, nikla, kroma, cinka, olova, aluminijsa i arsena provedeni su u vodovodnoj vodi, otopini B (H₂O:HCl = 4:1), otopini C (H₂O:HCl:HNO₃ = 6:2:1), otopini D (H₂O:HCl:H₂SO₄ = 5:2:1) i otopini 1M NaOH uz primjenu ultrazvuka i uz primjenu mehaničkog miješanja kod tri granulacije (I. granulacija - 10 mm, II. granulacija -10 x 10 mm i III. granulacija -15 x 15 mm), kroz tri različita vremenska razdoblja (20 minuta, 40 minuta i 60 minuta) i kod tri različite temperature (20°C, 40°C i 60°C). Nakon provedenih analiza filtriranih uzoraka te pregledom dobivenih rezultata utvrđeno je da svi uzorci u vodenom i lužnatom mediju su bili ispod granice detekcije te stoga nisu nadalje uzeti u obzir u ovom radu.

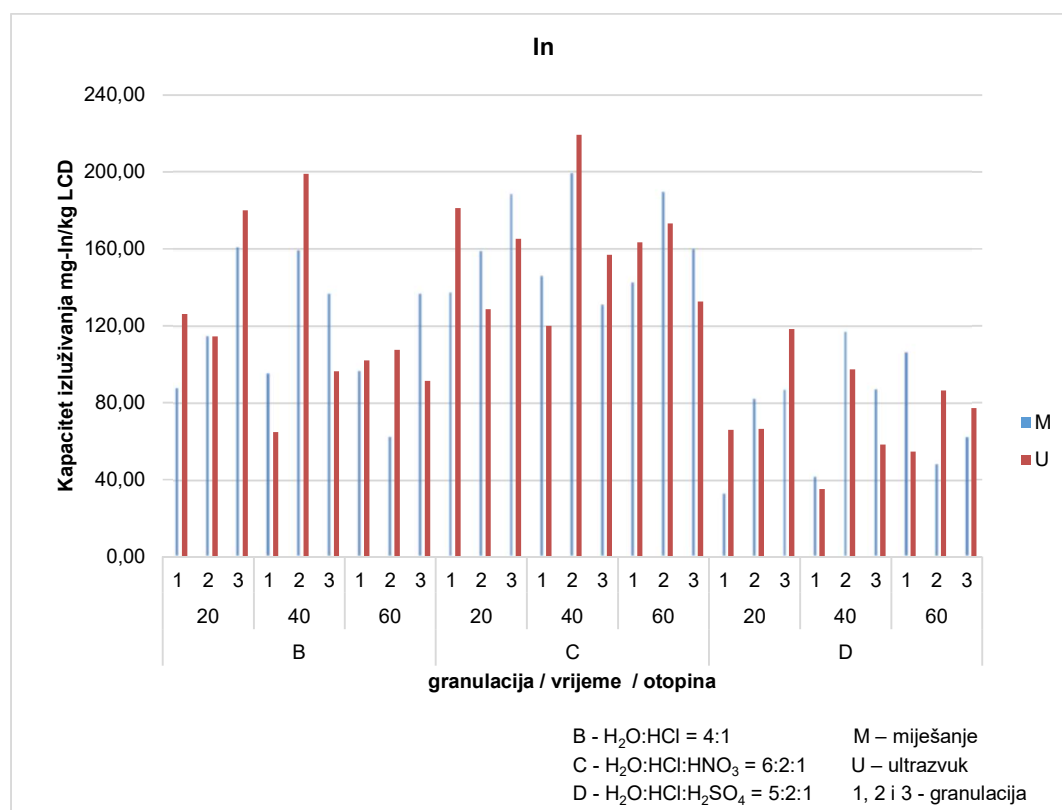
U Pravitku 1 ovog doktorskog rada pod nazivom Rezultati ispitivanja izluživanja indija, nikla, kroma, cinka, olova, aluminijsa i arsena u Tablici 11, Tablici 12, Tablici 13, Tablici 14, Tablici 15, Tablici 16 i Tablici 17 nalaze se dobiveni rezultati ispitivanja izluživanja svakog pojedinog elementa iz otpadnih LCD-a.

U nastavku su prikazani rezultati dobiveni istraživanjem izluživanja pri različitim uvjetima za svaki pojedini element zasebno. Obzirom na to da su istraživanja provedena s većim brojem varijacija za svaki pojedini element prvo su prikazani kumulativni rezultati s varijacijama istraživanja (otopine, granulacije, vrijeme zadržavanja, metoda mehaničkog miješanja i primjena ultrazvuka) a zatim radi jednostavnijeg prikaza dani su rezultati po grupama ispitivanja.

4.2.1 Indij

Izluživanje indija je provedeno kod tri granulacije (I. granulacija - 10 mm, II. granulacija -10 x 10 mm i III. granulacija -15 x 15 mm) kroz tri različita vremenska razdoblja (20 min, 40 min i 60 min) i tri različite temperature (20°C, 40°C i 60°C) u otopinama B - H₂O:HCl = 4:1, C - H₂O:HCl:HNO₃ = 6:2:1 i D - H₂O:HCl:H₂SO₄ = 5:2:1 uz primjenu ultrazvuka (U) i metode mehaničkog miješanja (M).

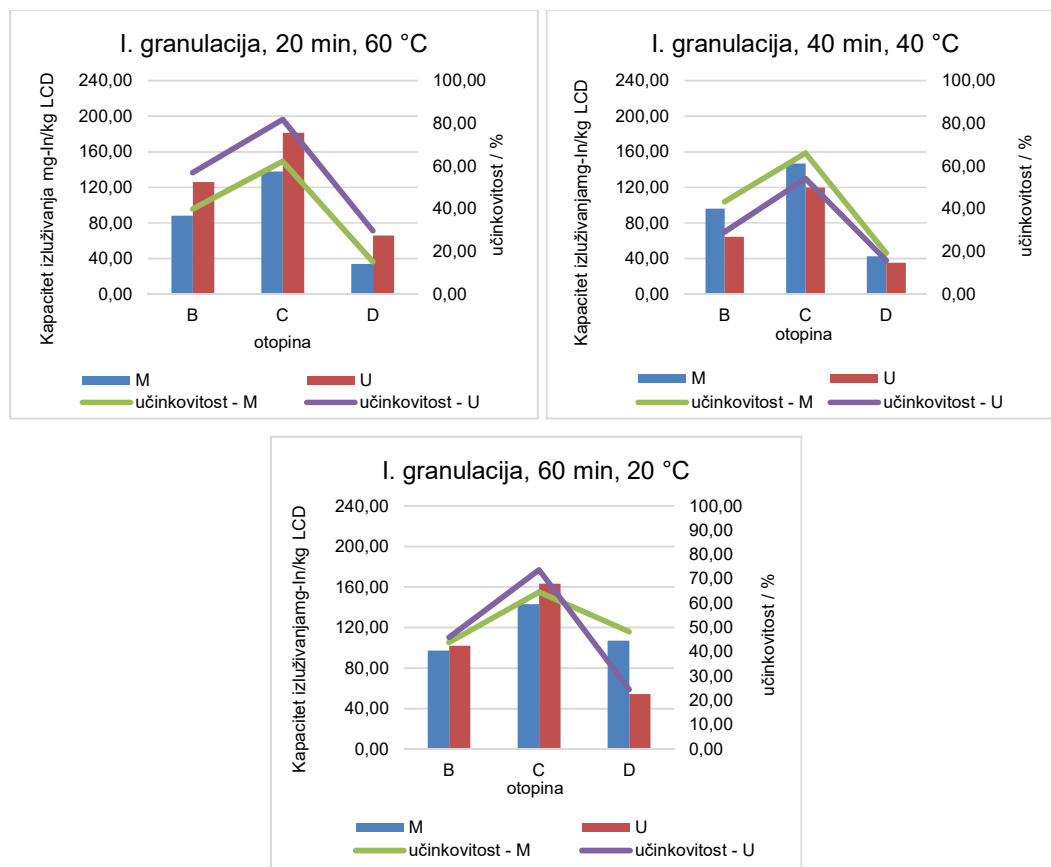
Grafički prikaz rezultata prikazanih u Privitku 1 u Tablici 11 Rezultati ispitivanja izluživanja indija iz otpadnih LCD-a može se vidjeti na Slici 40.



Slika 40 Kapacitet izluženog indija

U nastavku se nalaze grafički rezultati ispitivanja iz Privitka 1, Tablice 11 Rezultati ispitivanja izluživanja indija iz otpadnih LCD-a prema granulacijama (Slika 41, Slika 42 i Slika 43).

4.2.1.1 Granulacija I. – 10 mm

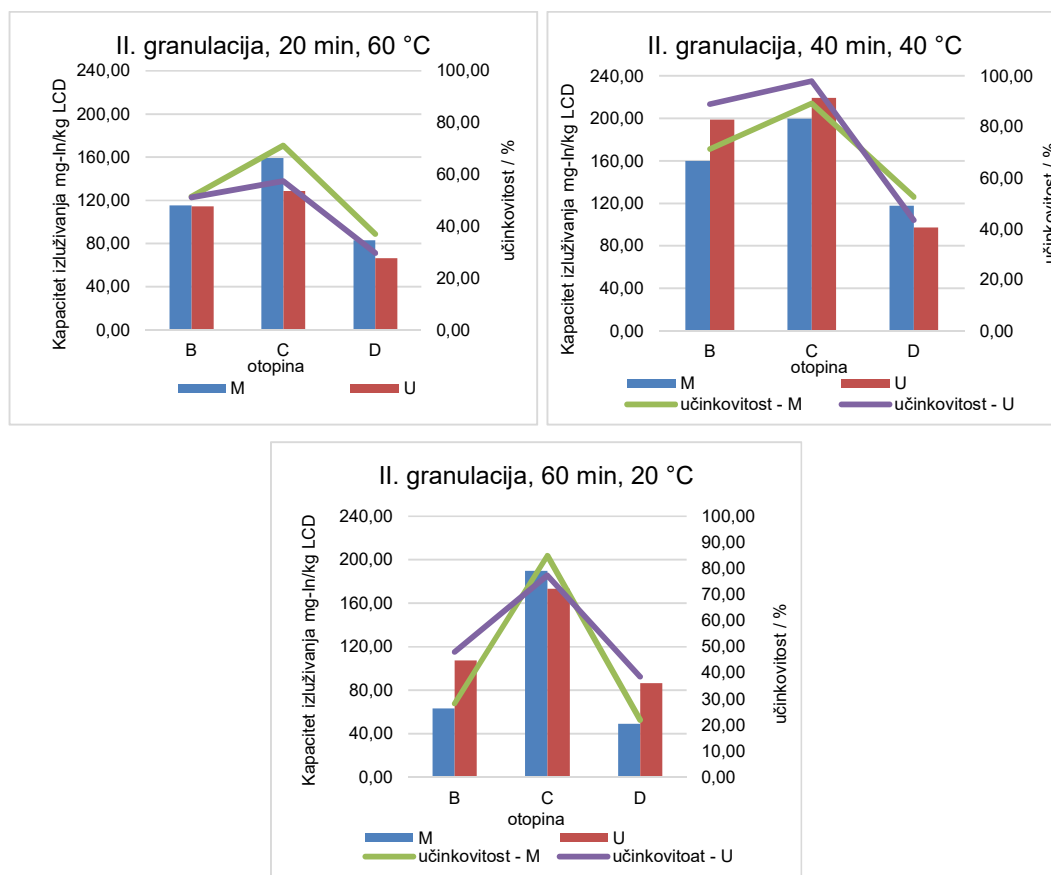


Slika 41 Kapacitet i učinkovitost izluženog indija u I. granulaciji

Kod granulacije I. prilikom korištenja otopine B i C za izluživanje indija postignuti su bolji rezultati u odnosu na izluživanje u otopini D u kojoj je učinkovitost izluživanja indija ispod 50%. Primjenom otopine C pri temperaturi 60°C i u vremenskom razdoblju od 20 minuta uz primjenu ultrazvuka postignut je najveći kapacitet izluženog indija za granulaciju I. koji iznosi 181,25 mg-In/kg LCD odnosno učinkovitost izluživanja indija iznosi 81,73%. Najbolji kapacitet izluživanja indija primjenom mehaničkog miješanja kod I. granulacije postignut je pri 40°C u vremenu od 40 minuta primjenom otopine C i iznosi 146,60 mg-In/kg LCD odnosno učinkovitost indija iznosi 66,10%. Iz dobivenih rezultata vidljivo je da se

obradom otopine C postiže najveća učinkovitost izluživanja indija bez obzira na uvjete obrade. Otopina C ($\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}:\text{HNO}_3 = 6:2:1$) je razrijeđena zlatotopka koja je jako oksidacijsko otapalo i ima vrlo niski pH što omogućuje najbolje otapanje indija iz LCD-a kako je potvrđeno u literaturnim podacima (Filipović & Lipanović, 1991). Isto tako može se zaključiti da otopina D ($\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}:\text{H}_2\text{SO}_4 = 5:2:1$) u svim razmatranim mjerenjima ima najmanju učinkovitost. Povećanje temperature nije pokazalo značajni utjecaj za izluživanje indija pri otopini B.

4.2.1.2 Granulacija II. – 10 x 10 mm

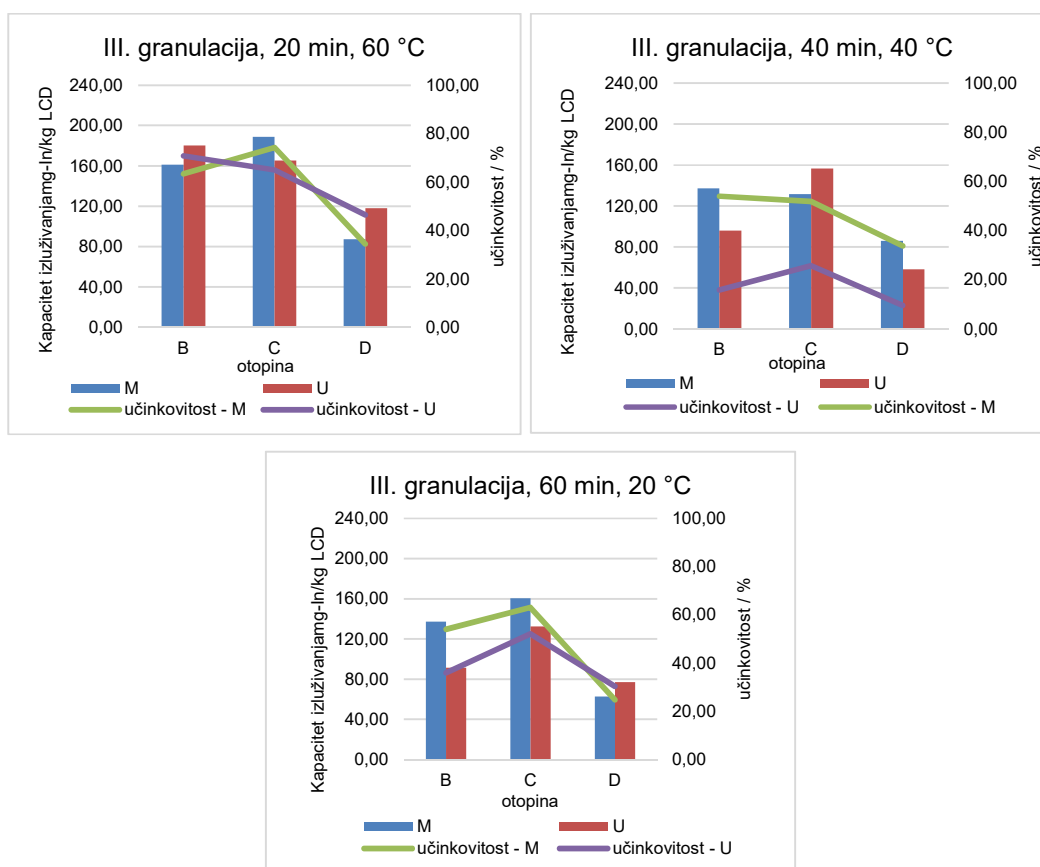


Slika 42 Kapacitet i učinkovitost izluženog indija u II. granulaciji

Kod granulacije II. najbolji kapacitet izluživanja indija postignut je prilikom korištenja otopine C u odnosu na otopine B i D. Primjenom otopine C pri temperaturi 40°C i vremenskom razdoblju od 40 minuta uz primjenu ultrazvuka najveći kapacitet izluživanja indija postignut je u iznosu od 219,300 mg-In/kg LCD odnosno učinkovitost indija je 97,92%. Najmanji kapacitet izluženog indija za granulaciju II. dobiven je primjenom otopine D bez obzira na uvjete. Prema

dobivenim rezultatima ispitivanja učinkovitost kapaciteta izluživanja iznad 50% postignut je primjenom otopine C kod svih ostalih uvjeta, te otopine B pri temperaturi 40°C i vremenskom razdoblju od 40 minuta uz primjenu ultrazvuka i mehaničkog miješanja. Iz dobivenih rezultata razvidno je kako temperatura i ostali parametri nemaju značajan utjecaj na izluživanje indija obzirom da su najbolji rezultati izluživanja za granulaciju II. dobiveni primjenom otopine C koja je jako oksidacijsko otapalo i ima nisku pH vrijednost koja pospješuje otapanje indija iz otpadnih LCD-a što je potvrđeno u literaturi (Filipović & Lipanović, 1991).

4.2.1.3 Granulacija III. – 15 x 15 mm



Slika 43 Kapacitet i učinkovitost izluženog indija u III. granulaciji

Kod granulacije III. prilikom korištenja otopine B i C za izluživanje indija postignuti su bolji rezultati u odnosu na izluživanje u otopini D u kojoj je učinkovitost izluživanja indija ispod 50%. Uspoređujući učinkovitost izluživanja primjenom otopina B i C razvidno je da su vrijednosti približno slične. Primjenom otopine C pri temperaturi 60°C i u vremenskom razdoblju od 20 minuta uz primjenu

mehaničkog miješanja postignut je najveći kapacitet izluženog indija za granulaciju III. koji iznosi 188,90 mg-In/kg LCD odnosno učinkovitost izluživanja iznosi 74,28%. Najbolji kapacitet izluživanja indija primjenom ultrazvuka kod III. granulacije postignut je pri temperaturi 60°C i u vremenskom razdoblju od 20 minuta primjenom otopine B i iznosi 180,05 mg-In/kg LCD odnosno učinkovitost indija iznosi 70,80%. Iz navedenog je proizlazi da se najbolji rezultati izluživanja postižu primjenom otopine C kao i kod granulacije I. i granulacije II. iz razloga što je otopina C jako oksidacijsko otapalo i ima nisku pH vrijednost. Otopina C je ključni čimbenik za najuspješnije izluživanje indija, a ujedno se može primijetiti da je još jedan važan čimbenik za izluživanje indija primjenjena granulacija uzoraka jer se iz granulacije III. uspjelo izlužiti najveća količina indija iz LCD u odnosu na granulaciju I. gdje u postupku usitnjavanja postoji mogućnost gubitaka indija.

4.2.1.4 Usporedba rezultata kapaciteta izluženog indija

Uspoređujući uzorke tretirane pri različitim uvjetima, temeljem prethodne rasprave i grafičkog prikaza rezultata (Slika 40, Slika 41, Slika 42 i Slika 43) može se uočiti da je najbolji rezultat izluživanja indija ostvaren kod Granulacije II. -10 x 10 mm uz primjenu ultrazvuka pri 40°C i 40 minuta uz korištenje otopine C (H₂O:HCl:HNO₃ = 6:2:1) pri čemu je postignut najveći kapacitet izluživanja indija u iznosu od 219,30 mg-In/kg LCD odnosno učinkovitost izluživanja indija iznosi 97,92%. Slična istraživanja su na uzorcima LCD-a granulacije 5 mm proveli Li i sur. (2009) i Savvilotidou i sur. (2015) pri čemu su uzorke tretirali otopinom HCl:HNO₃:H₂O=45:5:50 pri temperaturama 20, 45, 60 i 85°C uz primjenu ultrazvuka pri čemu su najbolji rezultati izluživanja indija dobiveni pri temperaturi 60°C s vremenom zadržavanja 30 minuta pri čemu je učinkovitost izluživanja indija 92%. Manja učinkovitost izluživanja indija u istraživanju Li i sur. (2009) u odnosu na učinkovitost izluživanja indija u ovom radu može se obrazložiti sitnijom granulacijom jer postupkom usitnjavanja postoji mogućnost gubitka indija, dok granulacija 10 x 10 mm dobivena je rezanjem LCD panela i gubitak indija je sveden na najmanju moguću mjeru, a ujedno je potrebno manje energije za usitnjavanje. Nadalje, istraživači Savvilotidou i sur. (2015) su proveli istraživanje na uzorcima granulacije 10 x 10 mm i tretirali otopinom HCl:HNO₃:H₂O=5:1:4 pri

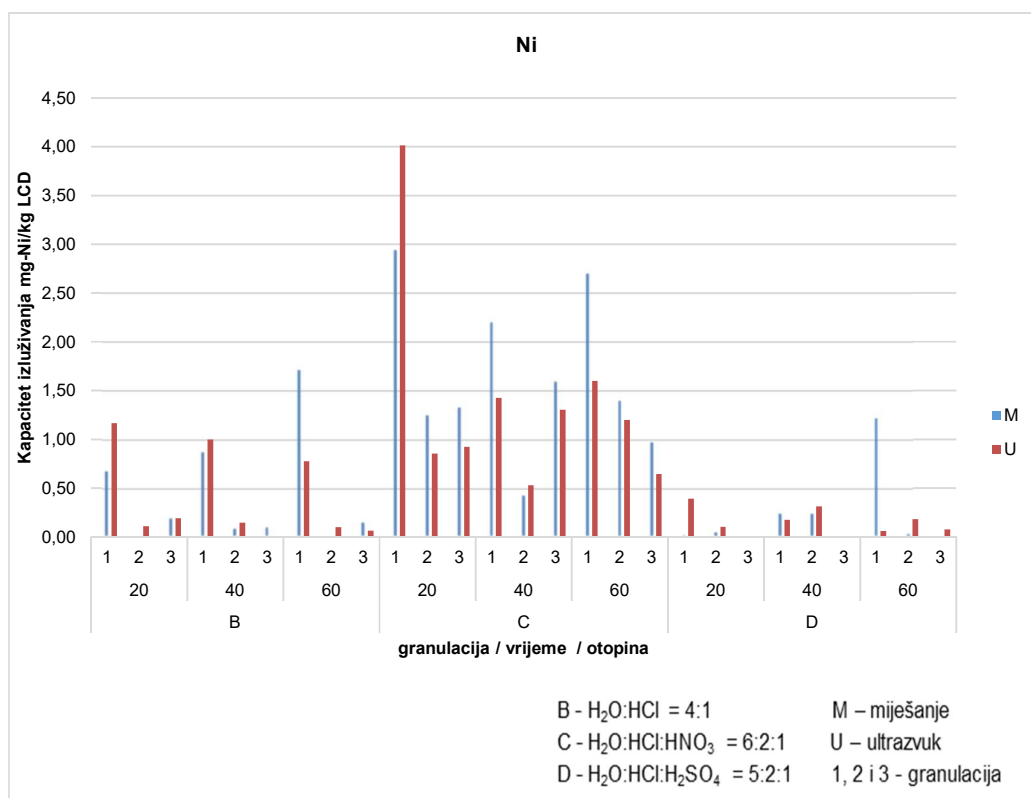
temperaturi 20°C kroz 60 minuta pri čemu je dobiven kapacitet izluživanja 236 mg-In/kg LCD što je skladu s dobivenim rezultatom u ovom radu. (Zhang, et al., 2017) su proveli istraživanje u kojem su primijenili metodu ispiranja bez usitnjavanja otpadnih LCD-ova uz primjenu ultrazvučnih valova. Rezultati su pokazali da se indij može učinkovito ispirati čak i s niskom koncentracijom kloridne kiseline (HCl) bez dodatnog zagrijavanja. Oko 96,80% indija se izlužilo u 60 minuta, kada je ITO staklo isprano s 0,8 M HCl uz pojačanje ultrazvučnih valova od 300 W. Utjecaj ultrazvučnih valova na proces ispiranja je objašnjen djelovanjem na mikro strukturu ITO stakla.

Analizom svih dobivenih rezultata proizlazi da je najveća učinkovitost izluživanja indija postignuta kod granulacije 10 x 10 mm bez obzira što sitniji uzorak (10 mm) ima najveću kontaktnu površinu. Dobiveni rezultati ukazuju na manju učinkovitost sitnije granulacije od 10 mm a kao razlog smanjene učinkovitosti može se smatrati gubitak indija pri pripremi uzorka (usitnjavanje). Sagledavanjem svih dobivenih rezultata ne može se sa sigurnošću utvrdi veza između povećanja temperature i izluživanja indija. Utjecaj temperature na učinak izluživanja se pokazao samo kod uzorka granulacije 15 x 15 mm jer pri formiranju uzoraka dolazi do najmanjih gubitaka. Iako je za očekivati da će se povećanjem temperature povećati učinkovitost za uzorke I. i II. granulacije to nije potvrđeno, dok je temperatura značajno utjecala kod uzorka koji ima najveću površinu.

4.2.2 Nikal

Iako je sadržaj nikla manji u LCD zaslonima od indija provedba ovog istraživanja u istim medijima i uvjetima kao i za indij pokazala je da se nikal također može izlužiti iz ITO stakla. Izluživanje nikla je provedeno kod tri granulacije (I. granulacija - 10 mm, II. granulacija - 10 x 10 mm i III. granulacija - 15 x 15 mm) kroz tri različita vremenska razdoblja (20 min, 40 min i 60 min) i tri različite temperature (20°C, 40°C i 60°C) u otopinama B - H₂O:HCl = 4:1, C - H₂O:HCl:HNO₃ = 6:2:1 i D - H₂O:HCl:H₂SO₄ = 5:2:1 uz primjenu ultrazvuka (U) i metode mehaničkog miješanja (M).

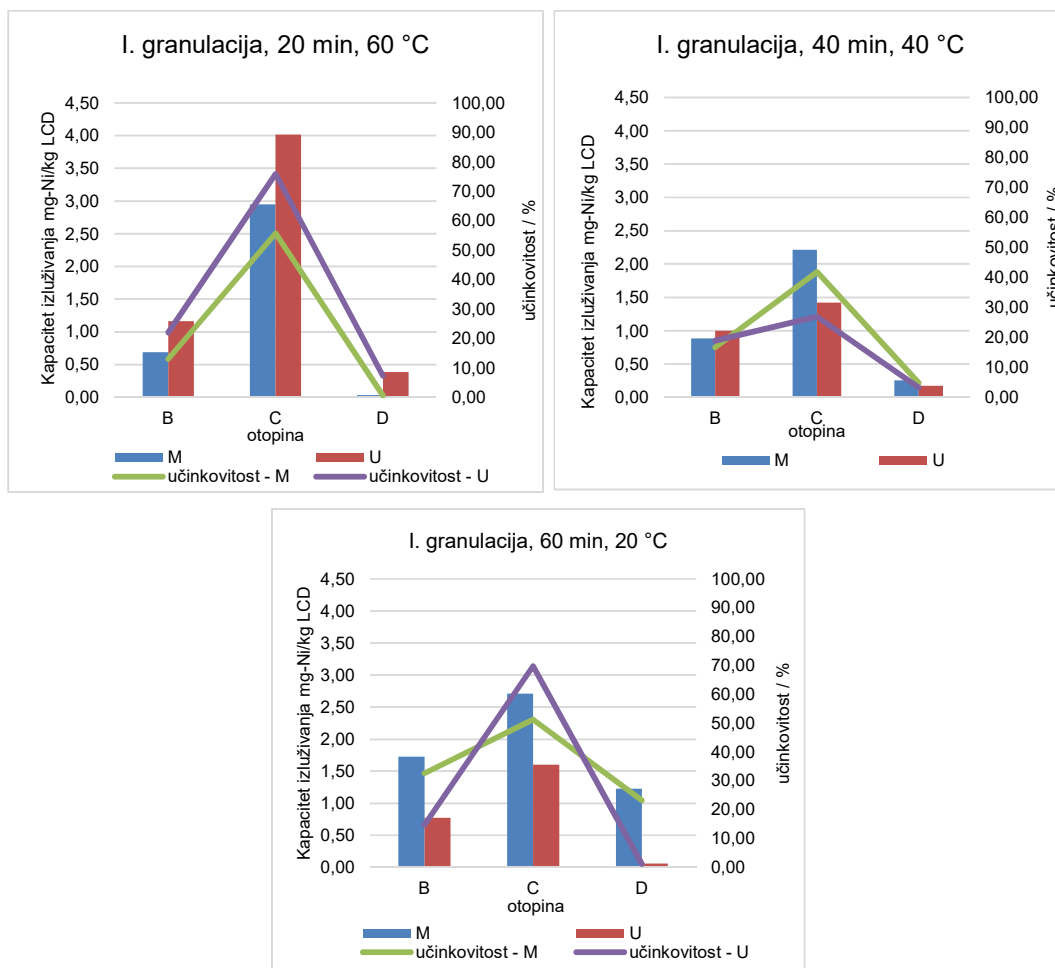
Grafički prikaz rezultata prikazanih u Pravitku 1 u Tablici 12 Rezultati ispitivanja izluživanja nikla iz otpadnih LCD-a može se vidjeti na Slici 44.



Slika 44 Kapacitet izluženog nikla

U nastavku se nalaze grafički rezultati ispitivanja iz Privitka 1, Tablice 12 Rezultati ispitivanja izluživanja nikla iz otpadnih LCD-a prema granulacijama (Slika 45, Slika 46 i Slika 47).

4.2.2.1 Granulacija – 10 mm

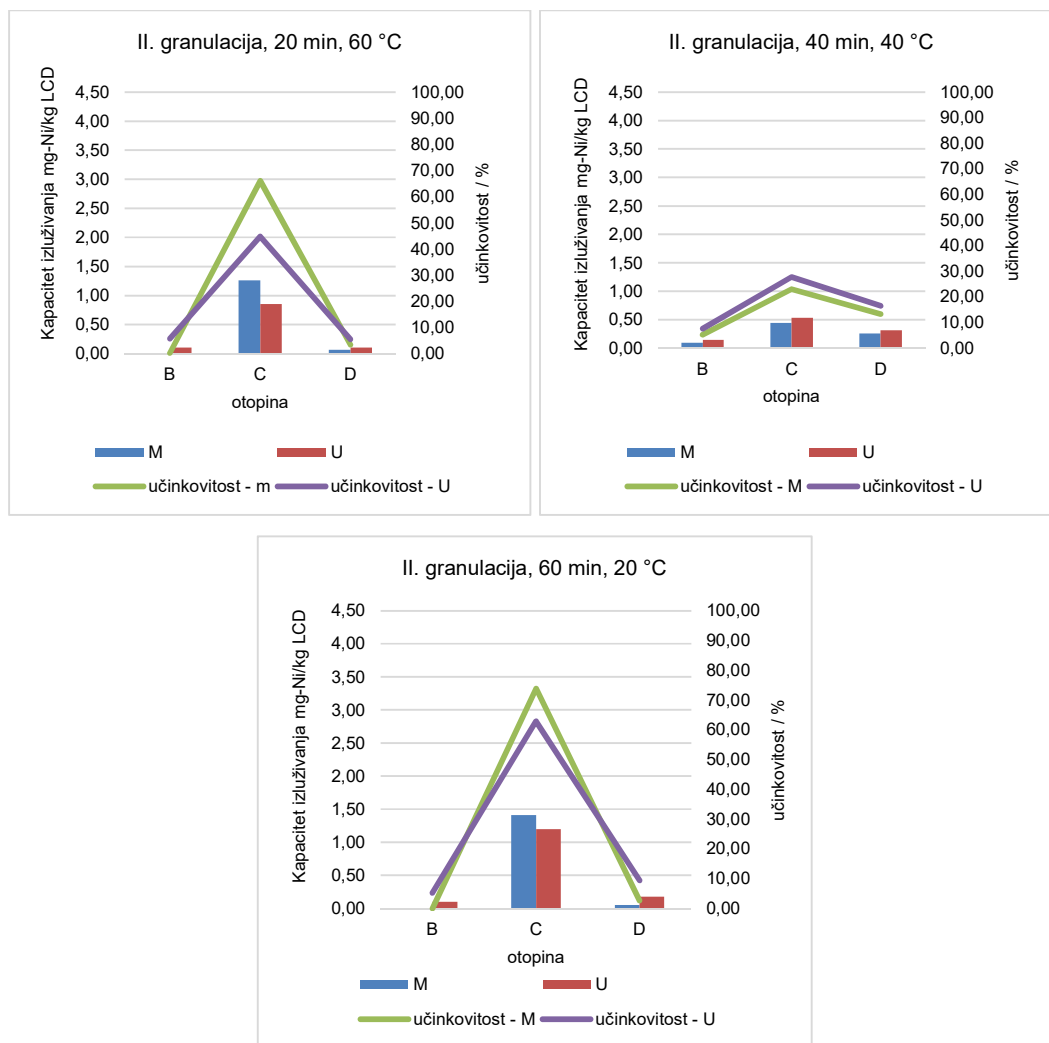


Slika 45 Kapacitet i učinkovitost izluženog nikla u I. granulaciji

Kod granulacije I. prilikom korištenja otopina B i C za izluživanje nikla postignuti su bolji rezultati u odnosu na izluživanje u otopini D. Otopina C kao jako oksidacijsko otapalo i zbog niske pH vrijednosti kao i u slučaju izluživanja indija pokazala najbolje rezultate izluživanja nikla što je potvrđeno u literaturnim podacima (Filipović & Lipanović, 1991). Primjenom otopine C pri temperaturi 60°C i u vremenskom razdoblju od 20 minuta uz primjenu ultrazvuka postignut je najveći kapacitet izluženog nikla za granulaciju I. koji iznosi 4,015 mg-Ni/kg LCD odnosno učinkovitost kapaciteta izluživanja iznosio je 75,83% slijedom čega se zaključuje viša temperatura u kraćem vremenu postiže bolje rezultate obzirom da temperature iznad 500°C uz oksidirajuće kiseline djeluju na otapanje nikla (Filipović & Lipanović, 1991). Najmanji kapacitet izluženog nikla za granulaciju I.

ostvaren je korištenjem otopine D bez obzira na parametre (temperaturu, vrijeme te primjenu ultrazvuka i metode miješanja).

4.2.2.2 Granulacija II. – 10 x 10 mm

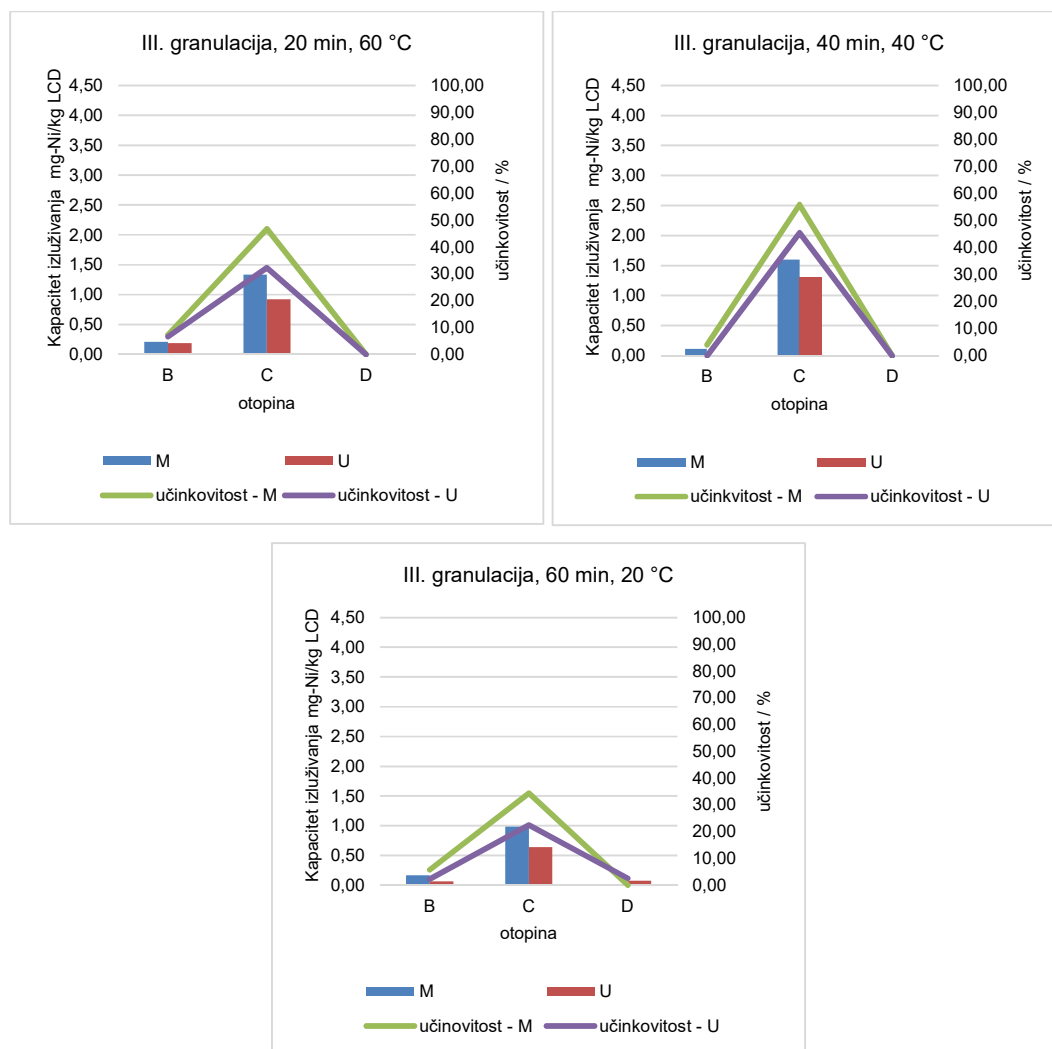


Slika 46 Kapacitet i učinkovitost izluženog nikla u II. granulaciji

Kao i kod granulacije I. najbolji kapacitet izluživanja nikla postignut je prilikom korištenja otopine C u odnosu na izluživanje u otopinama B i D. Primjenom otopine C i metodom mehaničkog miješanja pri temperaturi 20°C i u vremenskom razdoblju od 60 minuta postignut je najveći kapacitet izluženog nikla za granulaciju II. koji iznosi 1,41 mg-Ni/kg LCD odnosno učinkovitost kapaciteta izluživanja iznosio je 73,90%. Nešto manji kapacitet izluženog nikla 1,26 mg-Ni/kg LCD dobiven je korištenjem otopine C pri temperaturi 60°C i u vremenskom

razdoblju od 20 minuta uz primjenu mehaničkog miješanja. Temeljem provedenog ispitivanja zaključuje se da su najbolji rezultati izluživanja nikla postignuti s otopinom C jer je ona jako oksidacijsko otapalo i ima vrlo nisku pH vrijednost, a pri tome ostali parametri nemaju značajni utjecaj na izluživanje nikla.

4.2.2.3 Granulacija III. – 15 x 15 mm



Slika 47 Kapacitet i učinkovitost izluženog nikla u III. granulaciji

Kod granulacije III. najbolji kapacitet izluživanja nikla postignut je kao i kod granulacije I. i II. prilikom korištenja otopine C a razlog je što se nikal vrlo brzo otapa u oksidirajućim kiselinama (Filipović & Lipanović, 1991), a ostali parametri ne utječu na izluživanje nikla. Izluživanje nikla u otopinama B i D je vrlo niska, gotovo zanemarivazanemariva.

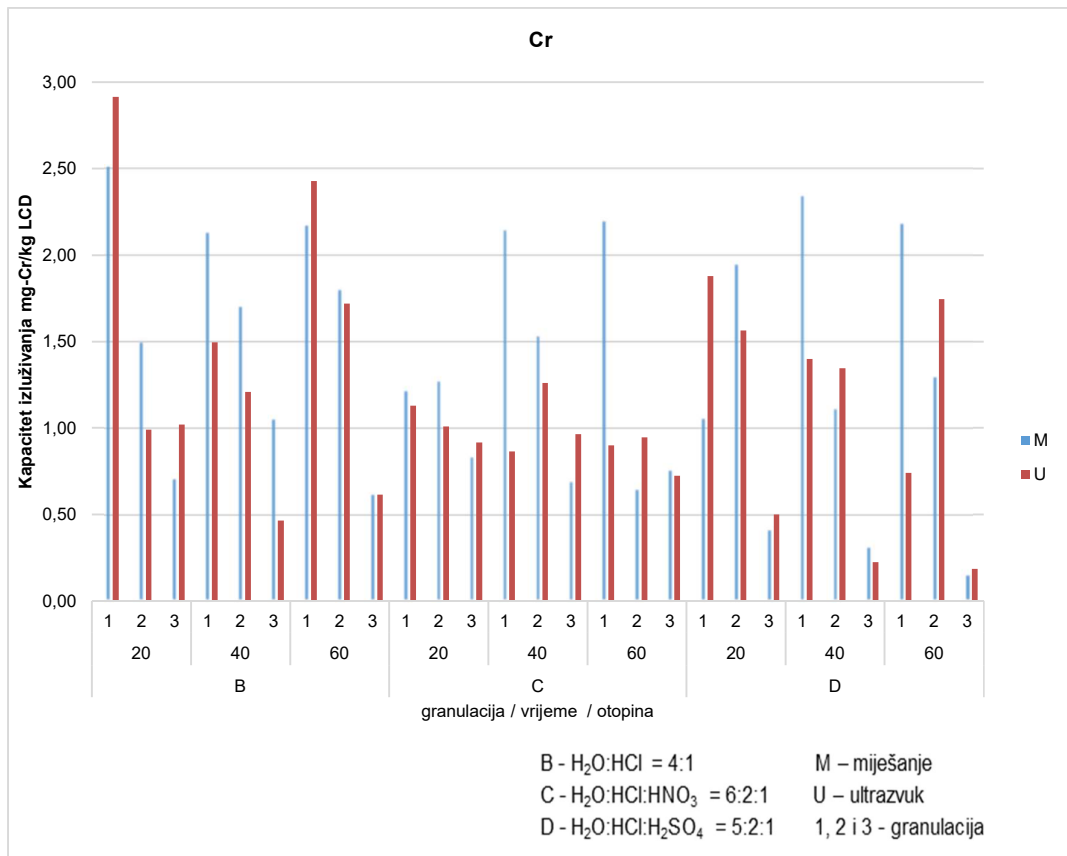
4.2.2.4 Usporedba rezultata kapaciteta izluženog nikla

Uspoređujući dobivene rezultate izluživanja nikla ispitanih granulacija I., II. i III. primjenom ultrazvuka i primjenom mehaničkog miješanja u otopinama B, C i D u vremenskim intervalima (20, 40 i 60 minuta) proizlazi da je idealna varijabla za izluživanje nikla ostvarena kod I. granulacija - 10 mm gdje je primjenom ultrazvuka pri 60°C u vremenskom razdoblju od 20 minuta u otopini C ($\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}:\text{HNO}_3 = 6:2:1$) postignuta izluživanje nikla 4,02 mg-Ni/kg LCD odnosno učinkovitost kapaciteta izluživanja iznosio je 75,83%. Uspoređujući dobivene rezultate kapaciteta izluženog nikla odnosno učinkovitost kapaciteta izluživanja može se zaključiti da primjenom otopine C koja je jako oksidacijsko otapalo, kod granulacije I. dobiven najveći kapacitet izluživanja nikla u odnosu na granulacije II. i III. Temeljem toga se može zaključiti da je granulacija jedan od ključnih parametara. Što je uzorak usitnjeniji odnosno što je aktivna površina veća, kapacitet izluživanja nikla uz djelovanje jakog oksidacijskog otapala (otopine C) je veći. Istraživači (Moutiy, et al., 2020) provodili su izluživanje elemenata iz usitnjenih LCD-a granulacije <4 mm prilikom čega je ostvareno izluživanje 8,35 mg-Ni/kg LCD što je u skladu s dobivenim rezultatima u ovom radu (4,02 mg-Ni/kg LCD) obzirom da je u ovom radu korištena granulacija 10 mm koja je dvostruke veličine u odnosu na granulaciju u istraživanju, <4 mm (Moutiy, et al., 2020).

4.2.3 Krom

Krom spada u teške metale koji su izrazito toksični i nalaze se u vrlo malim količinama u LCD-u. U ovom istraživanju je provedeno izluživanje kroma iz uzoraka otpadnih LCD-a kod tri granulacije (I. granulacija - 10 mm, II. granulacija -10 x 10 mm i III. granulacija -15 x 15 mm) kroz tri različita vremenska razdoblja (20 min, 40 min i 60 min) i tri različite temperature (20°C, 40°C i 60°C) u otopinama B - $\text{H}_2\text{O}:\text{HCl} = 4:1$, C - $\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}:\text{HNO}_3 = 6:2:1$ i D - $\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}:\text{H}_2\text{SO}_4 = 5:2:1$ uz primjenu ultrazvuka (U) i metode mehaničkog miješanja (M).

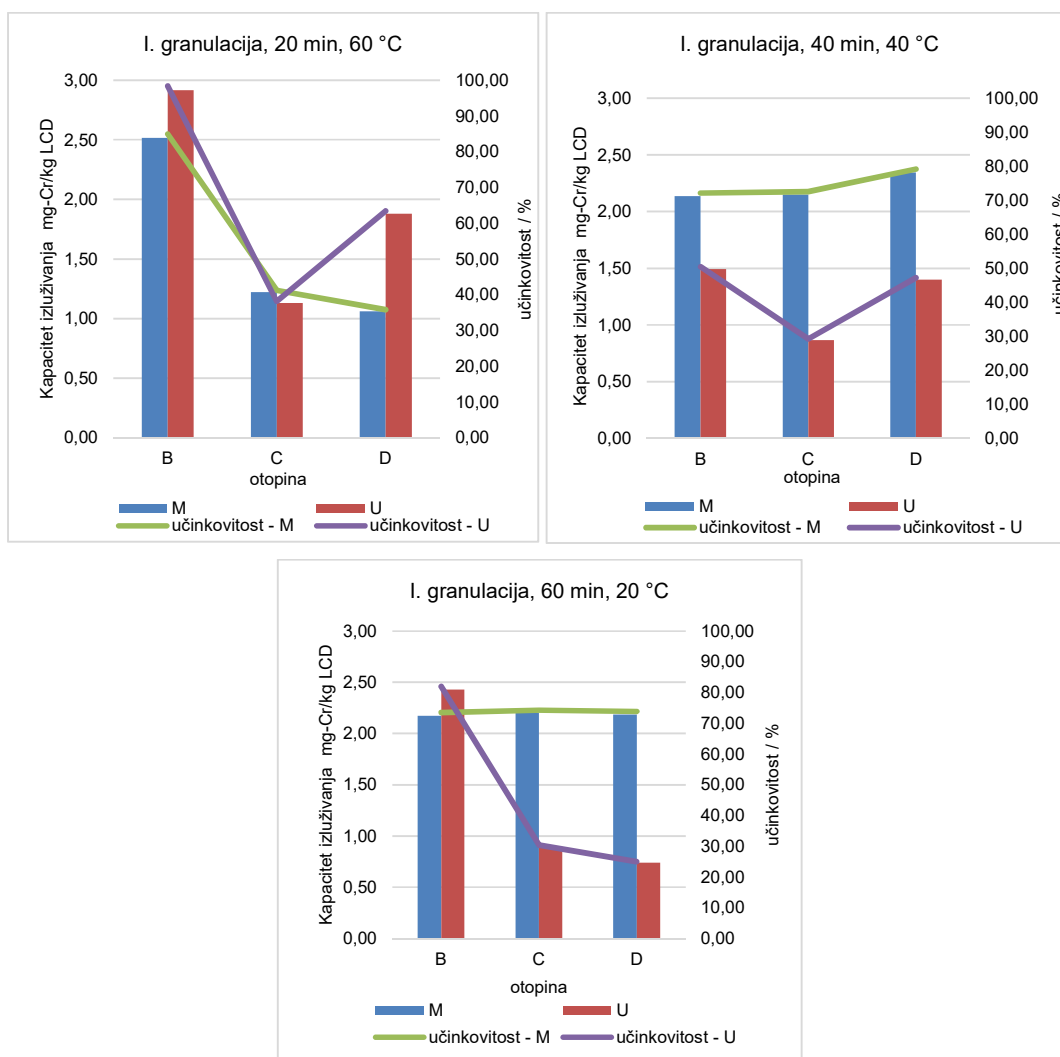
Grafički prikaz rezultata prikazanih u Pravitku 1 u Tablici 13 Rezultati ispitivanja izluživanja kroma iz otpadnih LCD-a može se vidjeti na Slici 48.



Slika 48 Kapacitet izluženog kroma

U nastavku se nalaze grafički rezultati ispitivanja iz Privitka 1, Tablice 13 Rezultati ispitivanja izluživanja kroma iz otpadnih LCD-a prema granulacijama (Slika 49, Slika 50 i Slika 51).

4.2.3.1 Granulacija I. – 10 mm

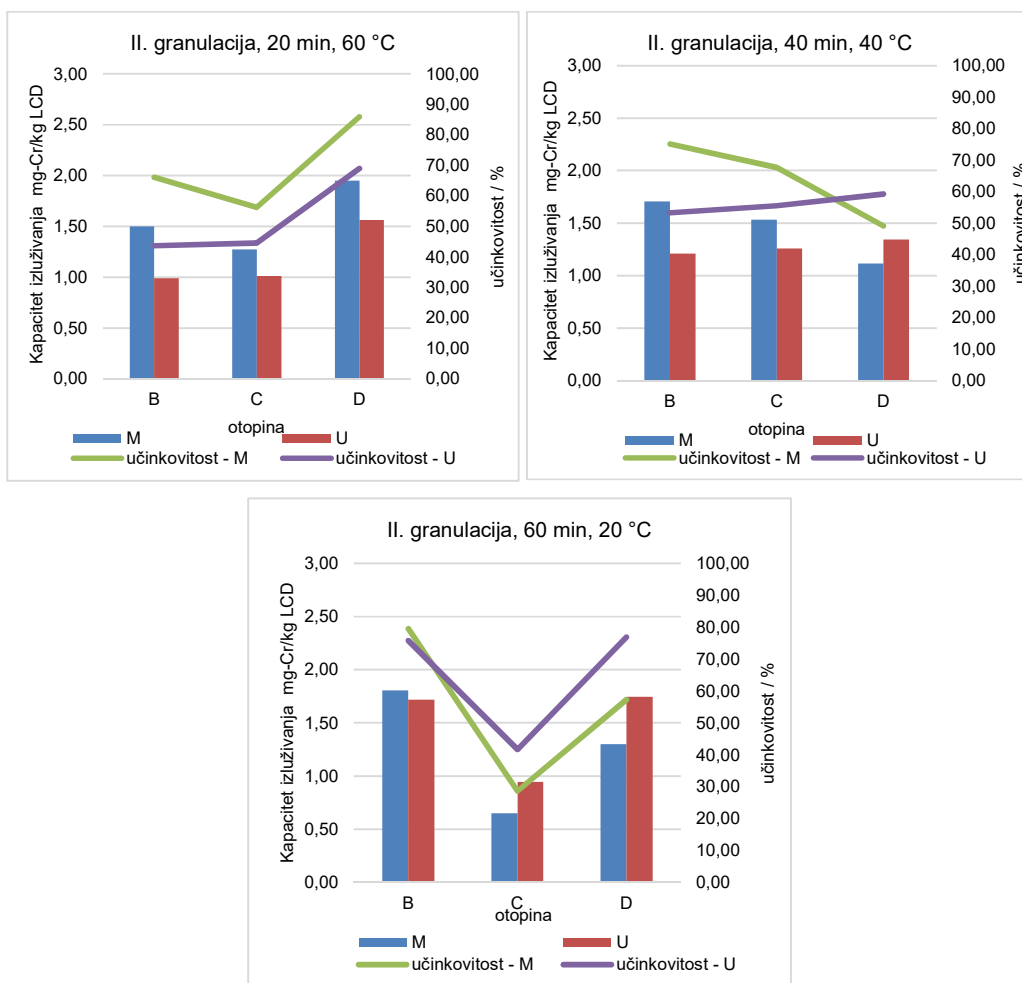


Slika 49 Kapacitet i učinkovitost izluženog kroma u I. granulaciji

Najbolji rezultati izluživanja kroma postignuti su kod granulacije I. – 10 mm primjenom mehaničkog miješanja uz primjenu otopina B, C i D. Učinkovitost izluživanja kroma uz primjenu mehaničkog miješanja kod svih parametara osim pri 60°C i vremenu zadržavanja od 20 minuta uz primjenu otopina C i D iznosi iznad 50%. Primjenom otopine B pri temperaturi 60°C i u vremenskom razdoblju od 20 minuta uz primjenu ultrazvuka postignut je najveći kapacitet izluženog kroma za granulaciju I. koji iznosi 2,92 mg-Cr/kg LCD odnosno učinkovitost kapaciteta izluživanja iznosio je 98,39 % slijedom čega se zaključuje da primjena ultrazvuka uz povećanjem temperature daje najbolje rezultate. Uz iste uvjete, ali uz primjenu mehaničkog miješanja kapacitet izluženog kroma iznosi 2,52 mg-Cr/kg LCD što

je nešto manje nego primjenom ultrazvuka slijedom čega se zaključuje da su ključni parametri za postizanje najboljih rezultata izluživanja kroma temperatura i primijenjena otopina (B - H₂O:HCl = 4:1). Uvjerljivo najmanji kapacitet izluženog kroma za granulaciju I. – 10 mm (0,74 mg-Cr/kg LCD) dobiven je korištenjem otopine D uz primjenu ultrazvuka pri 20°C i vremenu zadržavanja od 60 minuta slijedom čega se zaključuje da je ključni parametar za izluživanje kroma temperatura. Prema literaturnim podacima krom se ne otapa u HNO₃ ni u zlatotopci, ali se polako otapa u razrijeđenoj kloridnoj kiselini i razrijeđenoj sulfatnoj kiselini uz zagrijavanje (Filipović & Lipanović, 1991) što je potvrđeno u ovom istraživanju.

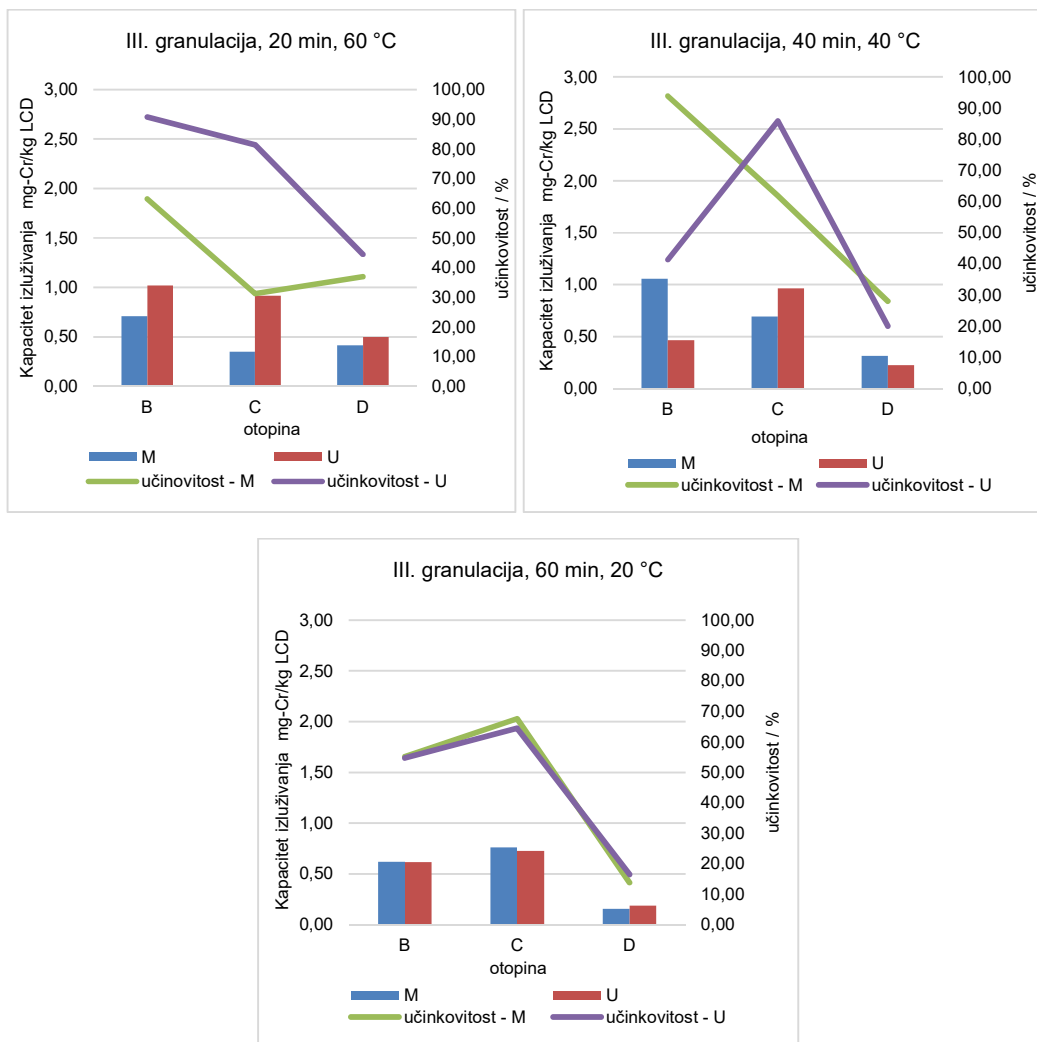
4.2.3.2 Granulacija II. – 10 x 10 mm



Slika 50 Kapacitet i učinkovitost izluženog kroma u II. granulaciji

Kod granulacije II. – 10 x 10 mm najbolji kapacitet izluživanja kroma postignut je prilikom korištenja otopine D u odnosu na izluživanje u otopini C. Primjenom otopine D i metodom mehaničkog miješanja pri temperaturi 60°C i u vremenskom razdoblju od 20 minuta postignut je najveći kapacitet izluženog kroma za granulaciju II. koji iznosi 1,95 mg-Cr/kg LCD odnosno učinkovitost 85,90% slijedom čega se zaključuje da je ključni parametar za izluživanje kroma kao i kod granulacije I. temperatura. Najmanji kapacitet izluženog kroma za granulaciju II. dobiven je korištenjem otopine C uz mehaničko miješanje i primjenu ultrazvuka pri temperaturi 20°C i u vremenskom razdoblju od 60 minuta slijedom čega se zaključuje da je ključni parametar za izluživanje kroma temperatura.

4.2.3.3 Granulacija III. – 15 x 15 mm



Slika 51 Kapacitet i učinkovitost izluženog kroma u III. granulaciji

Kapacitet izluživanja kroma kod granulacije III. - 15 x 15 mm daleko je manji u odnosu na granulaciju I. i II. što se može obrazložiti većom granulacijom. Najveći kapacitet je dobiven prilikom korištenja otopine B ($H_2O:HCl = 4:1$) primjenom metode mehaničkog miješanja pri temperaturi $40^{\circ}C$ i u vremenskom razdoblju od 40 minuta koji iznosi 1,06 mg-Cr/kg LCD-a odnosno učinkovitost kapaciteta izluživanja je iznosila 93,86%. Primjenom otopine D postignuta je najmanja učinkovitost izluživanja kroma u odnosu na sve parametre.

4.2.3.4 Usporedba rezultata kapaciteta izluženog kroma

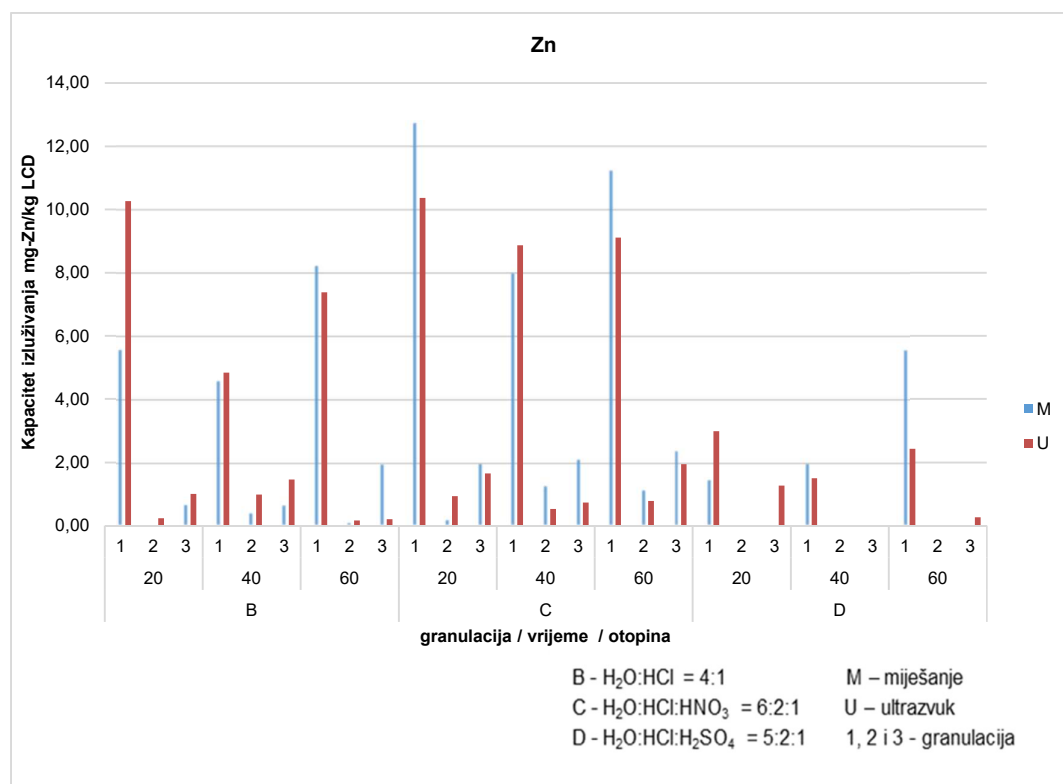
Obzirom na karakteristike kroma koji se ne otapa u HNO_3 ni u zlatotopci, ali se polako otapa u razrijeđenoj kloridnoj kiselini i razrijeđenoj sulfatnoj kiselini uz zagrijavanje (Filipović & Lipanović, 1991) najbolji rezultati izluživanja kroma su ostvareni kod granulacije I. primjenom otopine B ($H_2O:HCl = 4:1$) pri temperaturi $60^{\circ}C$ i u vremenskom razdoblju od 20 minuta uz primjenu ultrazvuka koji iznosi 2,92 mg-Cr/kg LCD odnosno učinkovitost kapaciteta izluživanja iznosi 98,39%. Temeljem dobivenih rezultata zaključuje se da su granulacija i temperatura ključni čimbenici za najbolje izluživanje kroma. S povećanjem granulacije smanjuje se kapacitet izluživanja kroma, dok temperatura povećava izluživanje kroma. Uspoređujući rezultate ovog istraživanja s rezultatima istraživanja (Savvilotidou, et al., 2014) gdje je koncentracija cinka iznosila od 116,67 - 446,29 mg/kg, te s rezultatima istraživanja (Lin, 2007) u kojem je određena koncentracija cinka u vrijednosti od 1,07 mg/kg zaključuje se da dobivene vrijednosti koncentracija kroma ovise prije svega o ispitivanim uzorcima LCD-a te različitim metodama digestije.

4.2.4 Cink

LCD u svom sastavu od elemenata sadrži i cink koji je dobar vodič električne energije i prilično je stabilan na zraku slijedom čega je provedeno izluživanje cinka kod tri granulacije (I. granulacija - 10 mm, II. granulacija -10 x 10 mm i III. granulacija -15 x 15 mm) kroz tri različita vremenska razdoblja (20 min, 40 min i 60 min) i tri različite temperature ($20^{\circ}C$, $40^{\circ}C$ i $60^{\circ}C$) u otopinama B - $H_2O:HCl =$

4:1, C - $\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}:\text{HNO}_3 = 6:2:1$ i D - $\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}:\text{H}_2\text{SO}_4 = 5:2:1$ uz primjenu ultrazvuka (U) i metode mehaničkog miješanja (M).

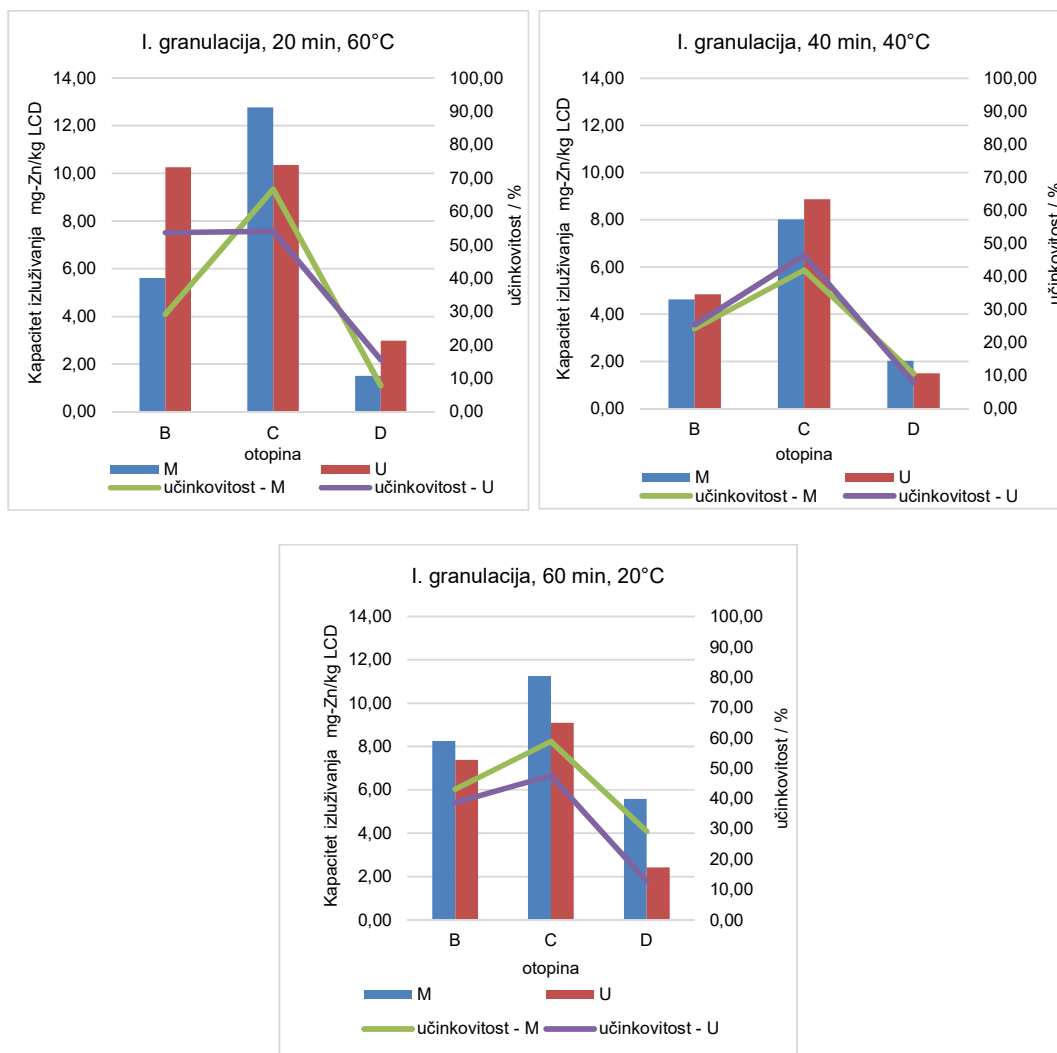
Grafički prikaz rezultata prikazanih u Privitku 1 u Tablici 14 Rezultati ispitivanja izluživanja cinka iz otpadnih LCD-a može se vidjeti na Slici 52. U načelu cink se otapa u bilo kojoj kiselini jer su potrebni samo H^+ ioni, a kod oksidirajućih kiselina i kiselinski ostatak može djelovati kao oksidans stoga se cink može otapati u nitratnoj kiselini (Filipović & Lipanović, 1991).



Slika 52 Kapacitet izluženog cinka

U nastavku se nalaze grafički rezultati ispitivanja iz Privitka 1, Tablice 14 Rezultati ispitivanja izluživanja cinka iz otpadnih LCD-a prema granulacijama (Slika 53, Slika 54 i Slika 55).

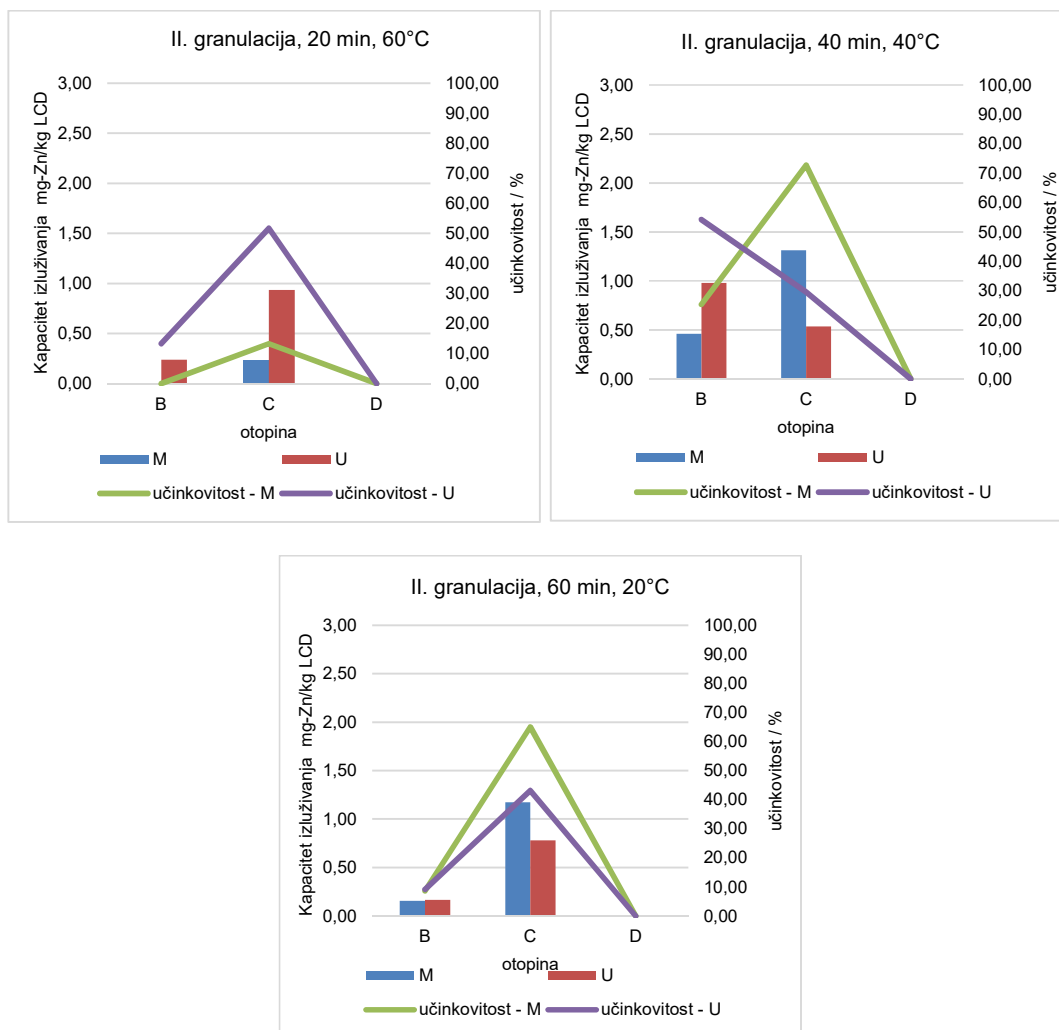
4.2.4.1 Granulacija I. – 10 mm



Slika 53 Kapacitet i učinkovitost izluženog cinka u I. granulaciji

Vidljivo je da su najbolji kapaciteti izluživanja cinka za sva tri slučaja gledano s aspekta primjene otopine dobiveni korištenjem otopine C ($H_2O:HCl:HNO_3 = 6:2:1$) koja je ustvari razrijeđena zlatotopka i koja je jako oksidacijsko otapalo. Također je razvidno da u sva tri slučaja, temperatura i vrijeme zadržavanja, kao i primjena ultrazvuka i mehaničkog miješanja nemaju značajan utjecaj na izluživanje cinka obzirom na podjednake vrijednosti izluženog cinka primjenom otopine C. Najveći kapacitet izluženog cinka za granulaciju I. iznosi 12,76 mg-Zn/kg LCD odnosno učinkovitost izluživanja iznosi 66,65%. Uvjerljivo najmanji kapaciteti izluženog cinka za granulaciju I. su dobiveni prilikom korištenja otopine D ($H_2O:HCl:H_2SO_4 = 5:2:1$) za sve tri varijante.

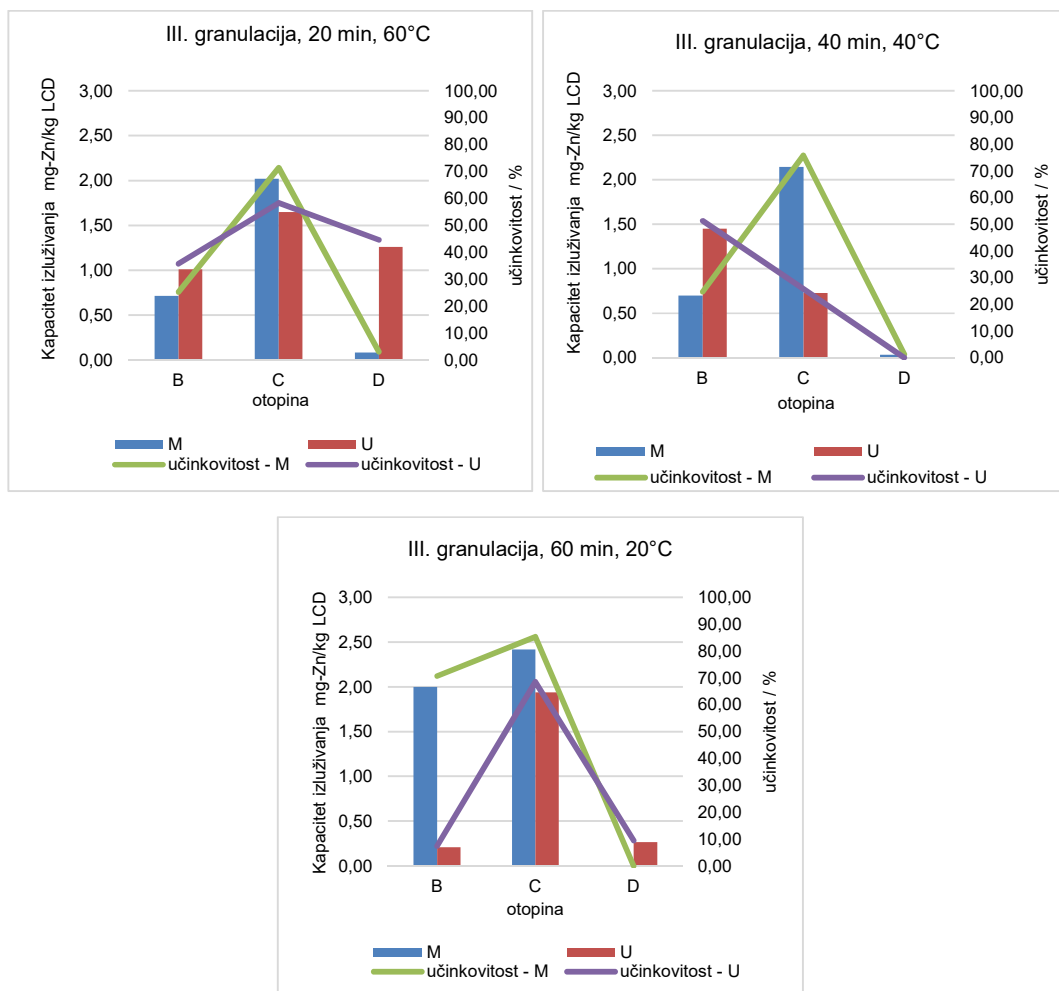
4.2.4.2 Granulacija II. – 10 x10 mm



Slika 54 Kapacitet i učinkovitost izluženog cinka u II. granulaciji

Kod granulacije II. dobiveni kapacitet izluživanja cinka je oko pet puta manji od kapaciteta izluživanja cinka koji je dobiven primjenom otopine C kod granulacije I. slijedom čega se može zaključiti da uz otopinu C značajan utjecaj na izluživanje cinka ima i granulacija. Primjenom otopine D nema izluživanja cinka, dok kod otopine B je neznatno.

4.2.4.3 Granulacija III. – 15 x 15 mm



Slika 55 Kapacitet i učinkovitost izluženog cinka u III. granulaciji

Kod granulacije III. najbolji kapacitet izluživanja cinka postignut je prilikom korištenja otopine C metodom mehaničkog miješanja pri temperaturi 20°C i u vremenskom razdoblju od 60 minuta te je kapacitet izluženog cinka iznosio 2,42 mg-Zn/kg LCD odnosno učinkovitost izluživanja iznosi 85,33%. Najbolji kapacitet izluživanja cinka primjenom otopine C uz primjenu ultrazvuka postignut je također pri temperaturi 20°C i u vremenskom razdoblju od 60 minuta i iznosi 1,94 mg-Zn/kg LCD odnosno učinkovitost izluživanja cinka iznosi 68,55% iz čega se može zaključiti da temperatura i vrijeme zadržavanja nemaju značajan utjecaj na izluživanja cinka. Ključni čimbenik za izluživanje cinka je otopina C (H₂O:HCl:HNO₃= 6:2:1) koja je jako oksidacijsko otapalo i ima vrlo nisku pH vrijednost što povoljno utječe na izluživanje cinka što je potvrđeno u literaturi

(Filipović & Lipanović, 1991) Uočeno je da primjenom otopine D učinkovitost izluživanja cinka ispod 45%.

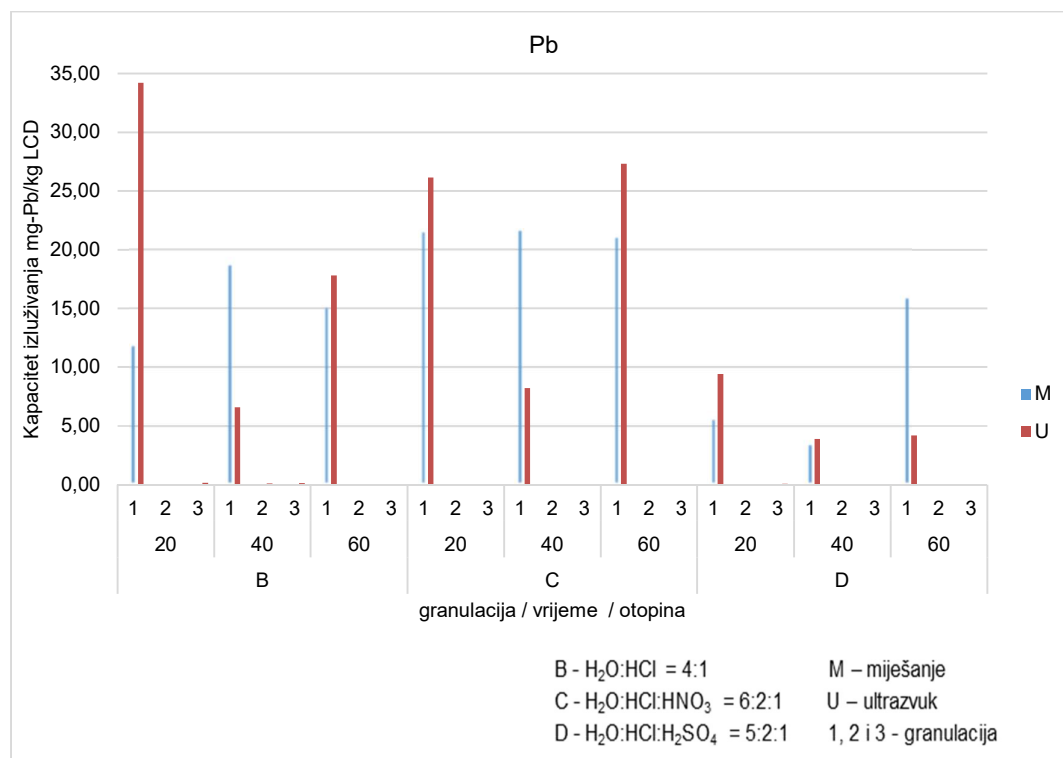
4.2.4.4 Usporedba rezultata kapaciteta izluženog cinka

Uspoređujući dobivene rezultate izluživanja cinka ispitanih granulacija I., II. i III. primjenom ultrazvuka i primjenom mehaničkog miješanja u otopinama B, C i D u vremenskim intervalima (20, 40 i 60 minuta) idealne varijable za izluživanje cinka bila je I. granulacija (10 mm) gdje je primjenom metode mehaničkog miješanja pri 60°C u vremenskom razdoblju od 20 minuta u otopini C ($\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}:\text{HNO}_3 = 6:2:1$) postignut kapacitet izluživanja cinka 12,76 mg-Zn/kg LCD odnosno kapacitet izluživanja je iznosio 58,84%. Temperatura i vrijeme zadržavanja, kao i primjena ultrazvuka i mehaničkog miješanja nemaju značajan utjecaj na izluživanje cinka međutim može zaključiti da je granulacija I. – 10 mm i otopina C ključni parametri za postizanje najboljeg izluživanja cinka, što je uzorak usitnjeniji odnosno što je aktivna površina veća, kapacitet izluživanja cinka uz djelovanje jakog oksidacijskog otapala (otopine C) je veći. Najlošiji rezultati izluživanja cinka dobiveni su za II. i III. granulaciju uz primjenu otopine D bez obzira na primjenu ultrazvuka ili metodu mehaničkog miješanja. Uspoređujući rezultate ovog istraživanja s rezultatima istraživanja (Savvilotidou, et al., 2014) gdje je koncentracija cinka iznosila od 136,49 - 175,98 mg/kg, te s rezultatima istraživanja (Lin, 2007) u kojem je određena koncentracija cinka u vrijednosti od 0,5 mg/kg zaključuje se da dobivene vrijednosti ovise prije svega o ispitivanim uzorcima LCD-a te različitim metodama digestije.

4.2.5 Olovo

Olovo je jedan od elementa koji se nalazi u LCD zaslonim slijedom čega je u ovom istraživanju provedeno njegovo izluživanje kod tri granulacije (I. granulacija - 10 mm, II. granulacija -10 x 10 mm i III. granulacija -15 x 15 mm) kroz tri različita vremenska razdoblja (20 min, 40 min i 60 min) i tri različite temperature (20°C, 40°C i 60°C) u otopinama B - $\text{H}_2\text{O}:\text{HCl} = 4:1$, C - $\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}:\text{HNO}_3 = 6:2:1$ i D - $\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}:\text{H}_2\text{SO}_4 = 5:2:1$ uz primjenu ultrazvuka (U) i metode mehaničkog miješanja (M). Grafički prikaz rezultata prikazanih u Pravitku 1 u Tablici 15

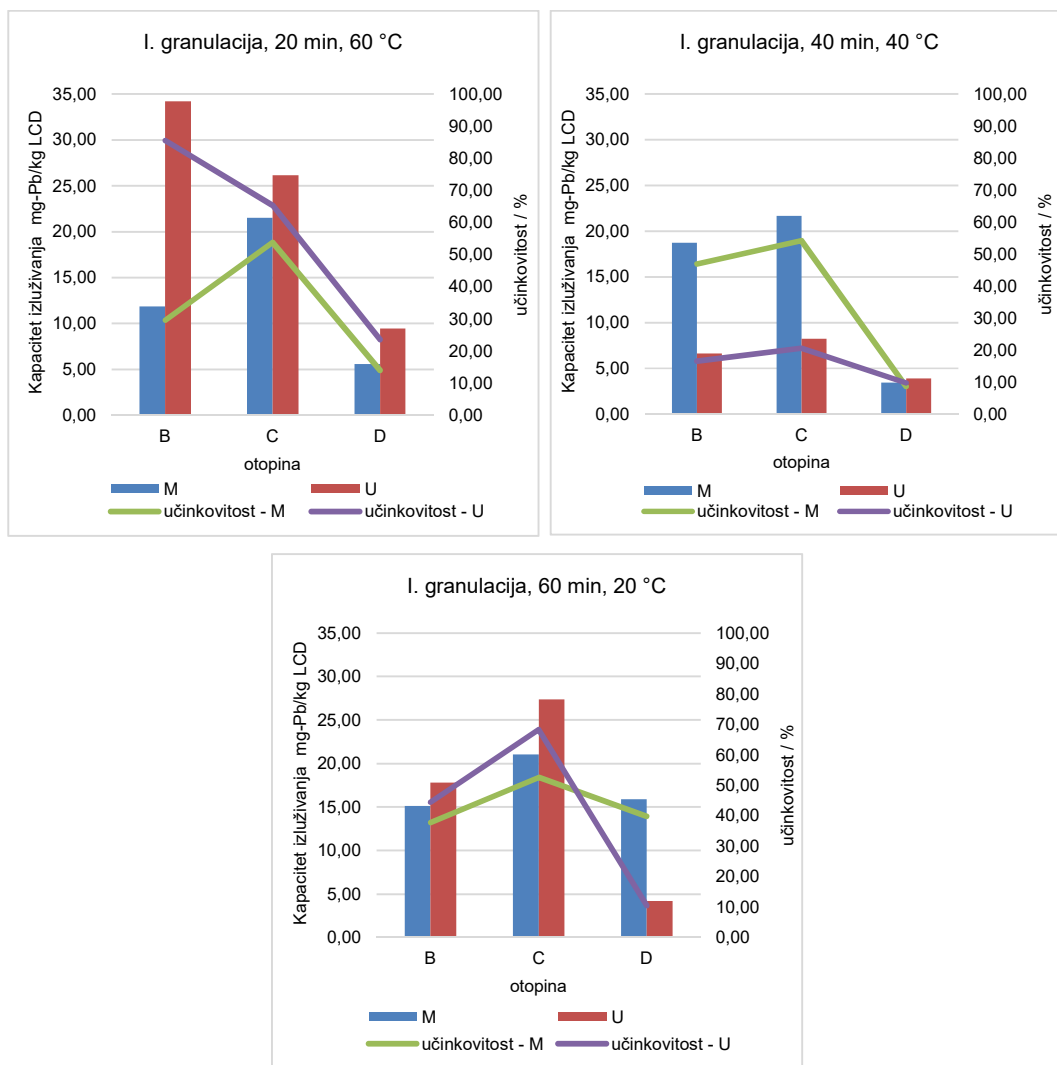
Rezultati ispitivanja izluživanja olova iz otpadnih LCD-a može se vidjeti na Slici 56.



Slika 56 Kapacitet izluženog olova

U nastavku se nalaze grafički rezultati ispitivanja iz Privitka 1, Tablice 15 Rezultati ispitivanja izluživanja olova iz otpadnih LCD-a prema granulacijama (Slika 57, Slika 58 i Slika 59).

4.2.5.1 Granulacija I. – 10 mm

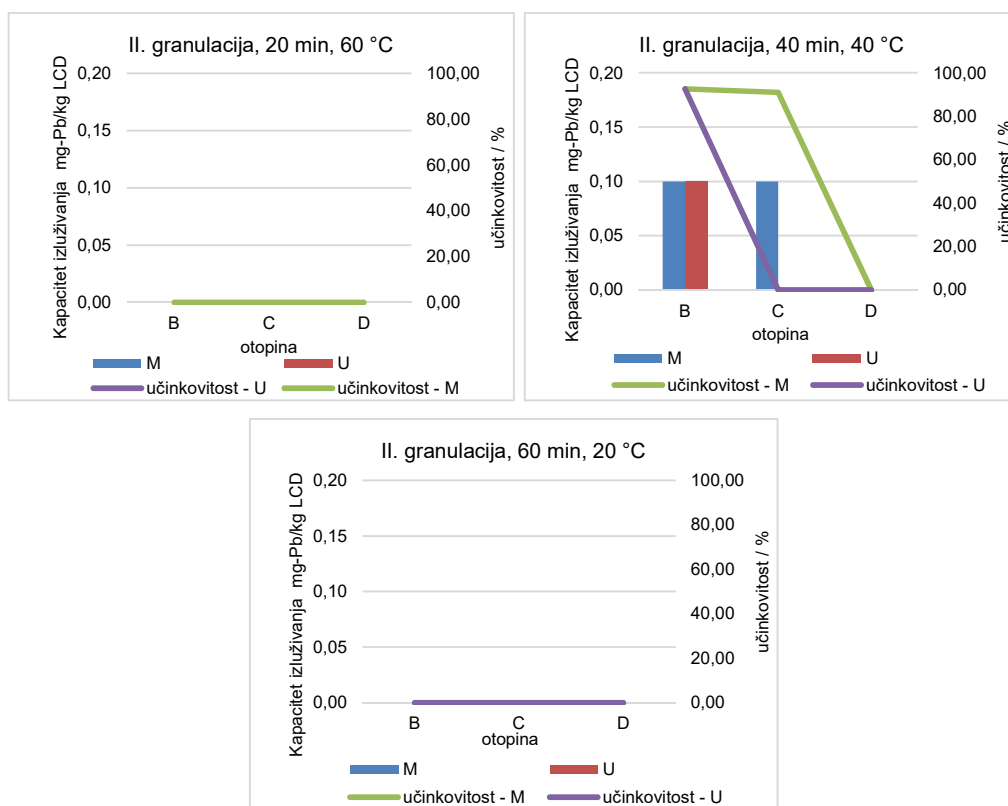


Slika 57 Kapacitet i učinkovitost izluženog olova u I. granulaciji

Kod granulacije I. prilikom korištenja otopina B i C za izluživanje olova postignuti su bolji rezultati u odnosu na izluživanje u otopini D. Primjećuje se da je najbolji kapaciteti izluživanja olova gledano s aspekta primjene otopine dobiven korištenjem otopine B ($H_2O:HCl=4:1$) uz primjenu ultrazvuka pri temperaturi $60^\circ C$ i u vremenskom razdoblju od 20 minuta pri čemu je postignut najveći kapacitet izluženog olova u iznosu 34,22 mg-Pb/kg LCD odnosno učinkovitost izluživanja olova iznosi 85,49%. Nešto manje vrijednosti izluženog olova dobivene su korištenjem otopine C ($H_2O:HCl:HNO_3 = 6:2:1$) pri uvjetima ($t=20$ min, $T=60^\circ C$ i $t=60$ min, $T=20^\circ C$) uz primjenu ultrazvuka (26,15 mg-Pb/kg LCD i 27,34 mg-Pb/kg LCD). Najbolji kapaciteti izluživanja olova primjenom metode mehaničkog

miješanja postignut je u otopini C ($H_2O:HCl:HNO_3 = 6:2:1$) pri temperaturi $40^\circ C$ i u vremenskom razdoblju od 40 minuta i iznosi $21,68 \text{ mg-Pb/kg LCD}$. Uvjerljivo najmanji kapaciteti izluženog olova za granulaciju I. su dobiveni prilikom korištenja otopine D za sve tri varijante gdje je učinkovitost izluženog olova ispod 50%. Olovo se otapa samo u oksidirajućim kiselinama, a sulfatna kiselina masenog udjela do 80% ne otapa ga jer se na njegovoj površini stvori teško topljiv talog olovo (II)-sulfat koji štiti olovo od daljnjeg djelovanja kiseline (Filipović & Lipanović, 1991) što je potvrđeno u ovom istraživanju. Može se zaključiti da temperatura i vrijeme zadržavanja, kao i primjena ultrazvuka i mehaničkog miješanja nemaju značajan utjecaj na izluživanje olova. Granulacija I. – 10 mm i otopine B i C ključni su parametri za postizanje najboljeg izluživanja olova jer što je uzorak usitnjeniji veća je aktivna površina pa je kapacitet izluživanja olova uz djelovanje oksidirajućih kiselina veći.

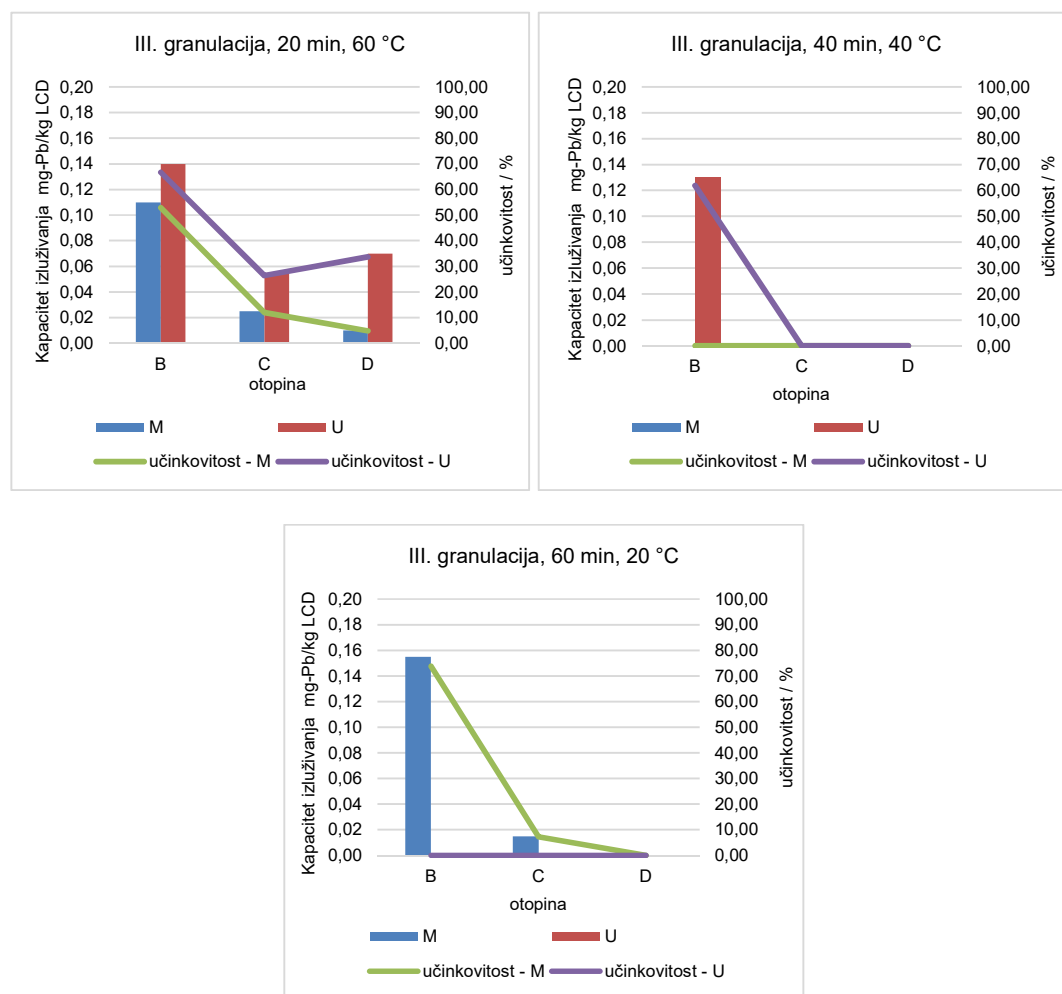
4.2.5.2 Granulacija II. – 10 x 10 mm



Slika 58 Kapacitet i učinkovitost izluženog olova u II. granulaciji

Kod granulacije II. - 10 x 10 mm postignuto je vrlo malo izluživanje olova, 0,10 mg-Pb/kg LCD i to samo prilikom korištenja otopina B ($H_2O:HCl = 4:1$) i C ($H_2O:HCl:HNO_3 = 6:2:1$) pri 40°C u vremenskom razdoblju od 40 minuta. Kod otopine D ($H_2O:HCl:H_2SO_4 = 5:2:1$) u nijednoj varijanti nije postignuto izluživanje olova. Temeljem dobivenih rezultata zaključuje se da za izluživanje olova ključni čimbenik je granulacija uzorka i medij korišten za izluživanje.

4.2.5.3 Granulacija III. – 15 x 15 mm



Slika 59 Kapacitet i učinkovitost izluženog olova u III. granulaciji

Kod III. granulacije primjećuje se da je najbolji kapaciteti izluživanja olova gledano s aspekta primjene otopine dobiven korištenjem otopine B ($H_2O:HCl=4:1$) uz primjenu mehaničkog miješanja pri temperaturi 20°C i u vremenskom razdoblju od 60 minuta pri čemu je postignut najveći kapacitet izluženog olova u iznosu

0,14 mg-Pb/kg LCD odnosno učinkovitost izluživanja olova iznosi 73,81%. Najslabiji kapaciteti izluživanja olova postignuti su primjenom otopina C ($\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}:\text{HNO}_3 = 6:2:1$) i D ($\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}:\text{H}_2\text{SO}_4 = 5:2:1$) odnosno učinkovitost kapaciteta izluživanja iznosi ispod 40%.

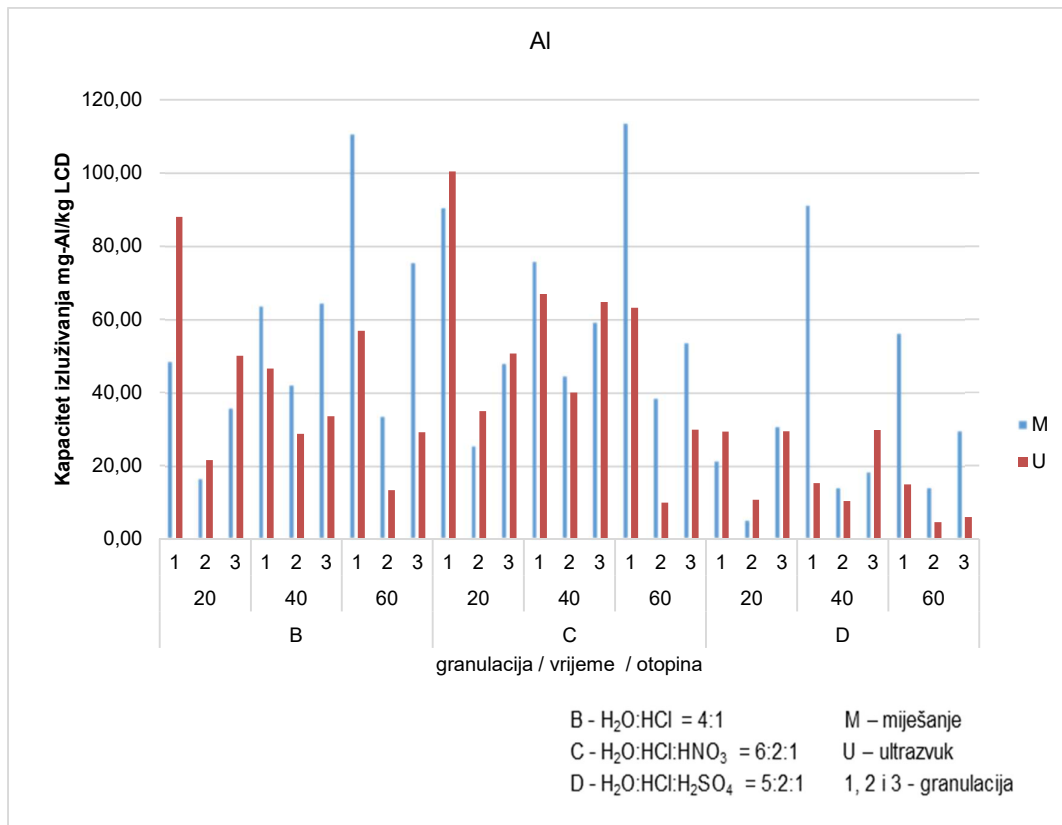
4.2.5.4 Usporedba rezultata kapaciteta izluženog olova

Uspoređujući dobivene rezultate izluživanja olova ispitanih granulacija I., II. i III. primjenom ultrazvuka i primjenom mehaničkog miješanja u otopinama B, C i D u vremenskim intervalima (20, 40 i 60 minuta) uočeno je kako je kod granulacije I. i primjenom otopine C ($\text{H}_2\text{O}:\text{HCl} = 4:1$) pri 60°C i vremenu zadržavanja 20 minuta te uz djelovanje ultrazvuka postignuta najbolja učinkovitost izluživanja olova 34,22 mg-Pb/kg LCD odnosno učinkovitost izluživanja olova iznosi 85,49%, dok je kod ostalih granulacija kapacitet izluživanja olova značajno manji i iznosi tek jednu dvadesetinu u usporedbi s I. granulacijom. Kao razlog ovako velike razlike u izluživanju olova može se obrazložiti na način da je dio olova prenesen iz noževa prilikom usitnjavanja otpadnih LCD za što su potrebna daljnja istraživanja.

4.2.6 Aluminij

Uz prethodno navedene elemente LCD sadrži i aluminij, stoga je provedeno njegovo izluživanje kod tri granulacije (I. granulacija - 10 mm, II. granulacija - 10 x 10 mm i III. granulacija - 15 x 15 mm) kroz tri različita vremenska razdoblja (20 min, 40 min i 60 min) i tri različite temperature (20°C , 40°C i 60°C) u otopinama B - $\text{H}_2\text{O}:\text{HCl} = 4:1$, C - $\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}:\text{HNO}_3 = 6:2:1$ i D - $\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}:\text{H}_2\text{SO}_4 = 5:2:1$ uz primjenu ultrazvuka (U) i metode mehaničkog miješanja (M). Aluminij se otapa u jakim kiselinama te se lako spaja s kisikom iz zraka stvarajući na površini zaštitni sloj Al_2O_3 koji se ne otapa u vodi te je iz tog razloga otporan prema svim otopinama čiji je pH između 4,5 - 8,5 (Filipović & Lipanović, 1991).

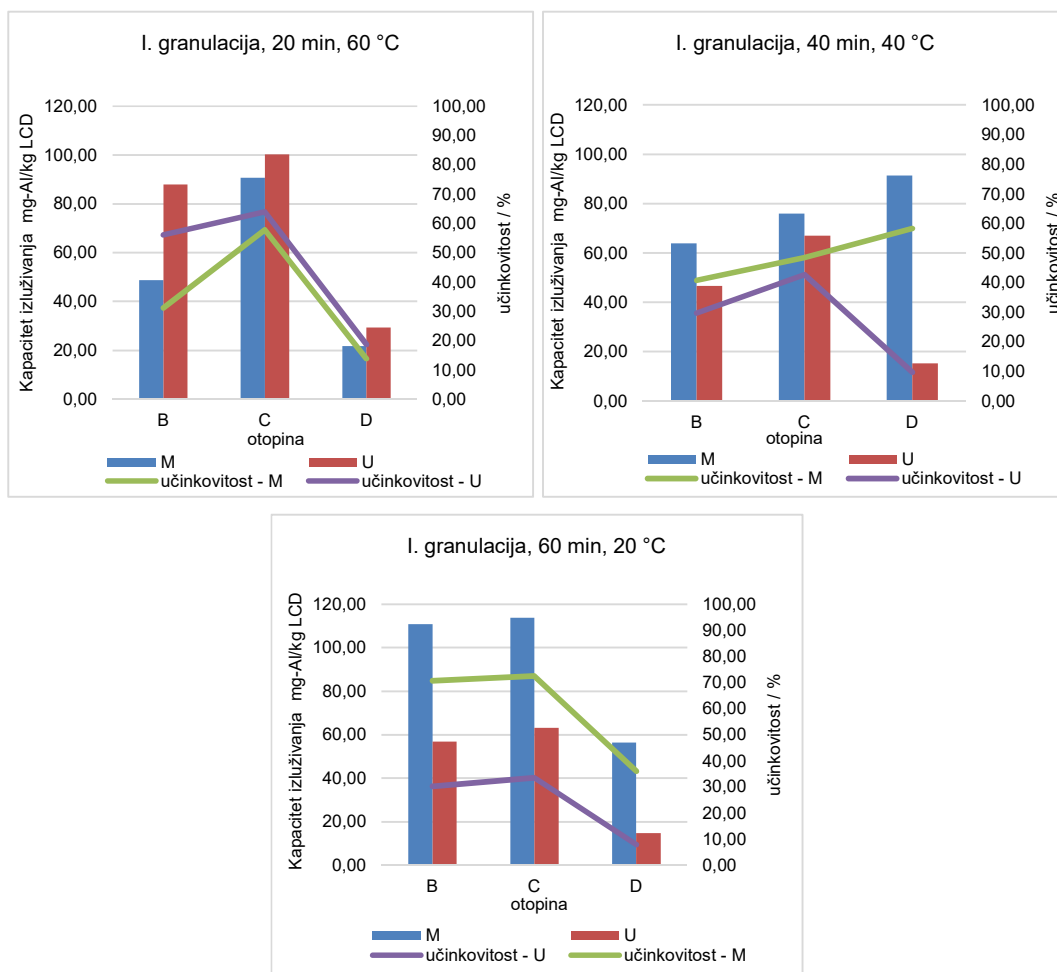
Grafički prikaz rezultata prikazanih u Pravitku 1 u Tablici 16 Rezultati ispitivanja izluživanja aluminija iz otpadnih LCD-a može se vidjeti na Slici 60.



Slika 60 Kapacitet izluživanja aluminija

U nastavku se nalaze grafički rezultati ispitivanja iz Privitka 1, Tablice 15 Rezultati ispitivanja izluživanja aluminija iz otpadnih LCD-a prema granulacijama (Slika 61, Slika 62 i Slika 63).

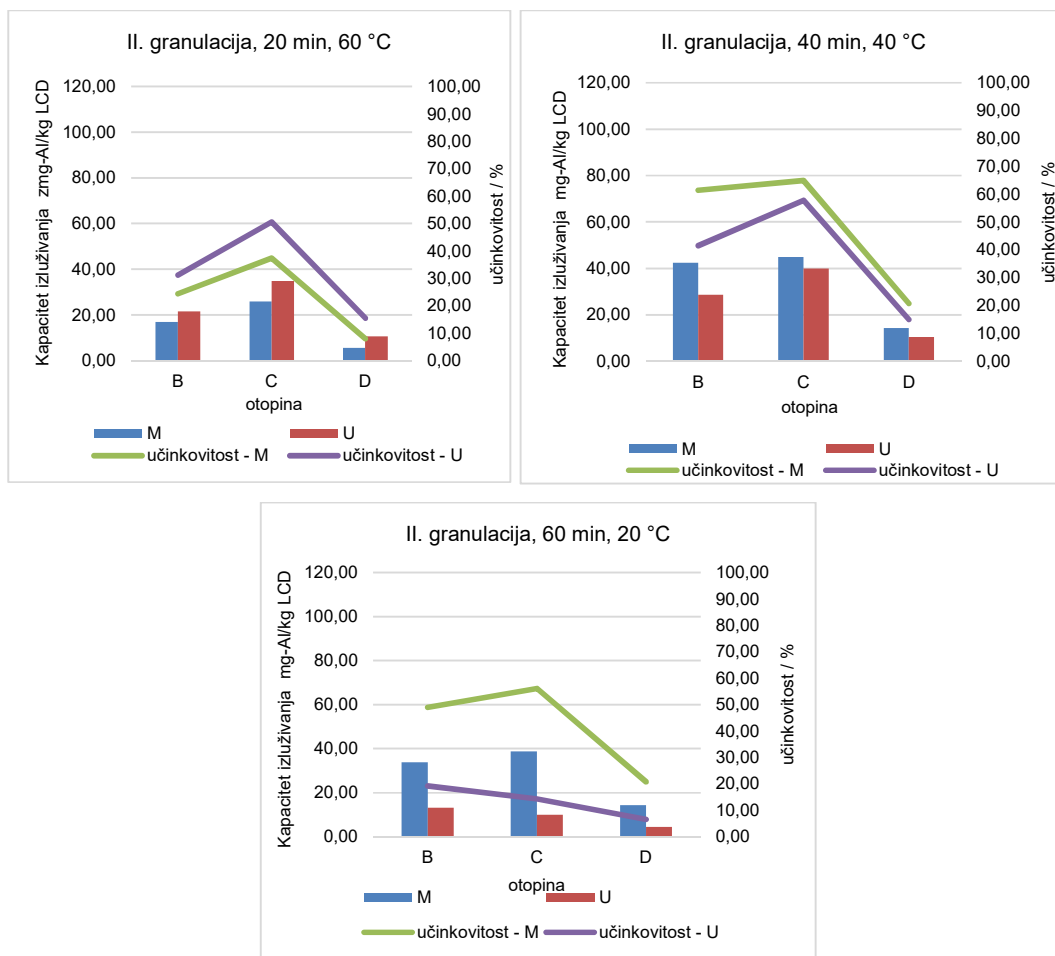
4.2.6.1 Granulacija I. – 10 mm



Slika 61 Kapacitet i učinkovitost izluženog aluminija u I. granulaciji

Kod granulacije I. prilikom korištenja otopine C za izluživanje aluminija postignuti su bolji rezultati u odnosu na izluživanje u otopinama B i D. Iz dobivenih rezultata vidljivo je da primjenom otopine C postiže najveća učinkovitost izluživanja aluminija bez obzira na uvjete obrade iz razloga što je otopina C ($\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}:\text{HNO}_3 = 6:2:1$) razrijeđena zlatotopka koja je jako oksidacijsko otapalo što omogućuje najbolje otapanje aluminija što je potvrđeno u literaturnim podacima (Filipović & Lipanović, 1991). Isto tako može se zaključiti da otopina D ($\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}:\text{H}_2\text{SO}_4 = 5:2:1$) u svim razmatranim mjerenjima ima najmanju učinkovitost. Povećanje temperature i vrijeme zadržavanja te primjena ultrazvuka i mehaničko miješanje nisu pokazali značajni utjecaj za izluživanje aluminija.

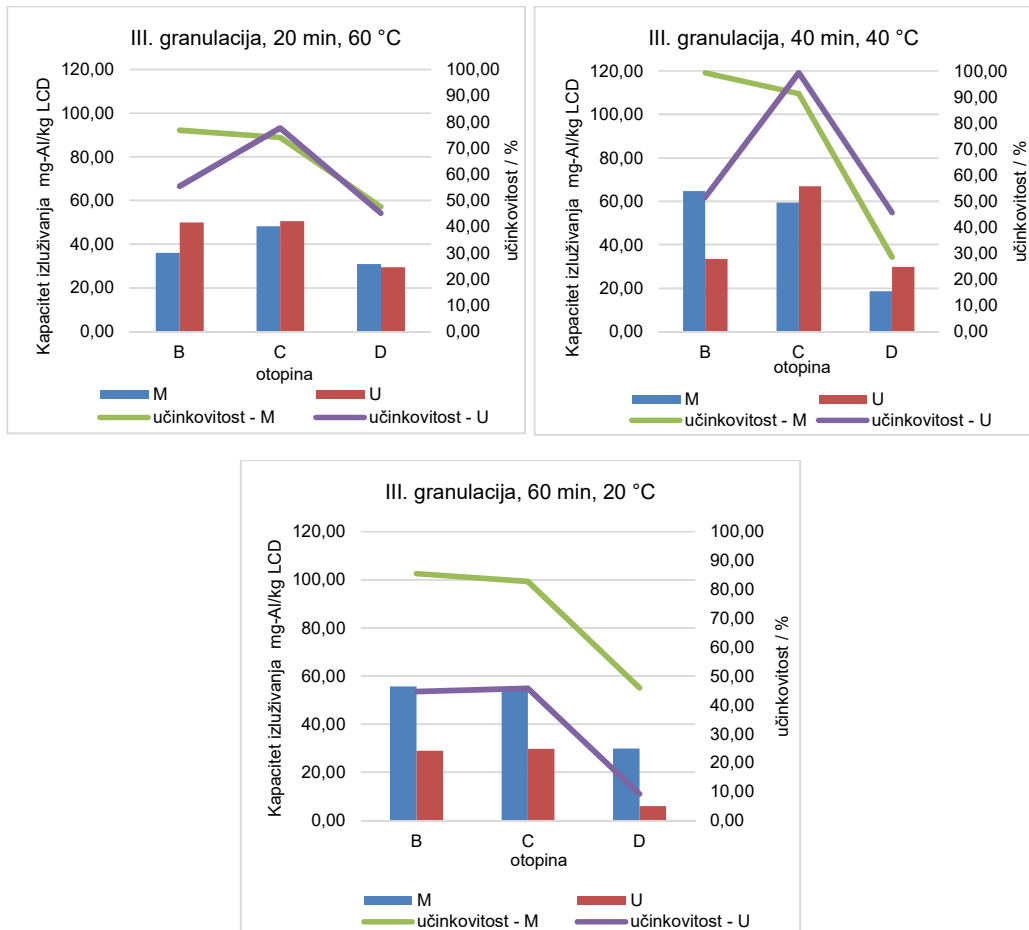
4.2.6.2 Granulacija II. – 10x10 mm



Slika 62 Kapacitet i učinkovitost izluženog aluminija u II. granulaciji

Najbolji rezultati izluživanja aluminija kod granulacije II. postignuti su primjenom otopine C primjenom mehaničkog miješanja pri 40°C i vremenu zadržavanja od 40 minuta gdje je učinkovitost izluživanja aluminija iznosila 64,92%, dok je uz iste parametre ali uz primjenu ultrazvuka učinkovitost kapacitet izluživanja aluminija iznosio 57,78%. Najmanji kapaciteti izluženog aluminija dobiveni su korištenjem otopine D primjenom metode mehaničkog miješanja i ultrazvuka u sva tri slučaja gdje je učinkovitost izluživanja aluminija iznosila ispod 25%.

4.2.6.3 Granulacija III. – 15 x 15 mm



Slika 63 Kapacitet i učinkovitost isluženog aluminija u III. granulaciji

Kod granulacije III. najbolji kapacitet izluživanja aluminija postignut je prilikom korištenja otopine C ($H_2O:HCl:HNO_3 = 6:2:1$) u odnosu na izluživanje u otopinama B i D. Korištenjem otopine C i primjenom ultrazvuka pri temperaturi $40^\circ C$ i u vremenskom razdoblju od 40 minuta postignut je najveći kapacitet izluženog aluminija za granulaciju III. koji iznosi 66,90 mg-Al/kg LCD, odnosno učinkovitost kapaciteta izluživanja iznosi 99,29%. Nešto slabiji kapacitet izluživanja aluminija (64,65 mg-Al/kg LCD) postignut je primjenom metode mehaničkog miješanja u otopini B ($H_2O:HCl = 4:1$) pri temperaturi $40^\circ C$ i u vremenskom razdoblju od 40 minuta gdje je učinkovitost kapaciteta izluživanja iznosi 99,22%. Najmanji kapaciteti izluženog aluminija dobiveni su korištenjem otopine D primjenom

metode mehaničkog miješanja i ultrazvuka u sva tri slučaja gdje je učinkovitost kapaciteta izluživanja iznosio ispod 50%.

4.2.6.4 Usporedba rezultata kapaciteta izluženog aluminijsa

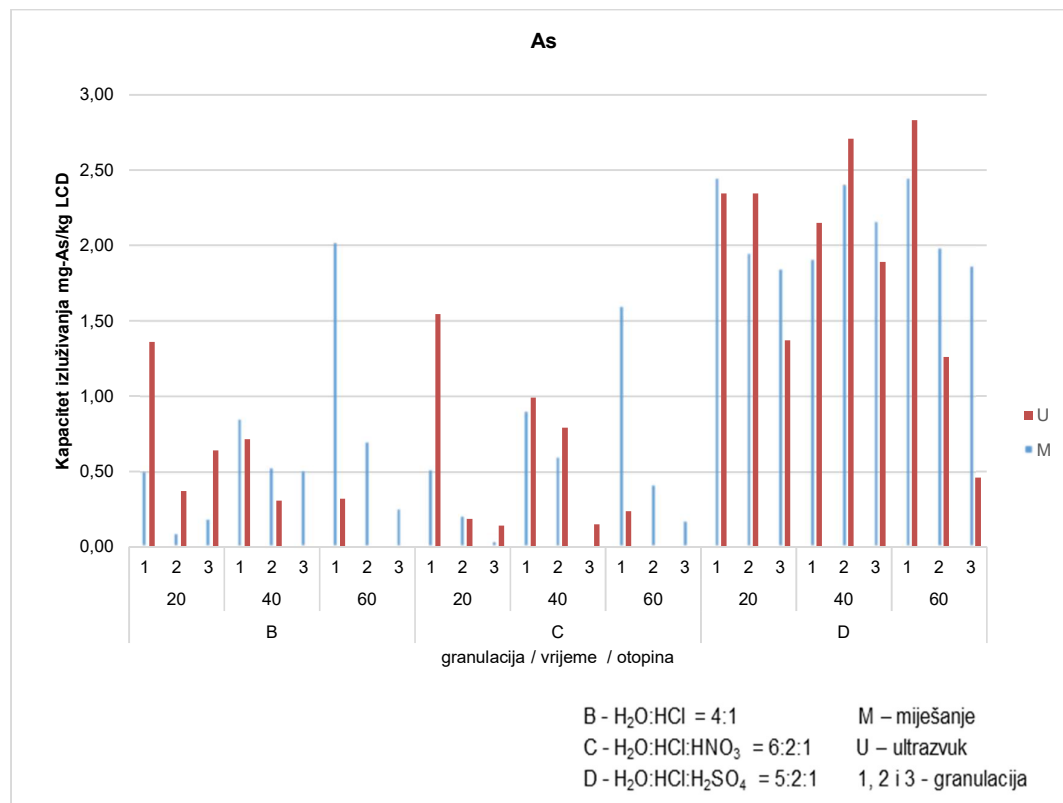
Najbolji kapacitet izluženog aluminijsa postignut je prilikom korištenja otopine C ($\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}:\text{HNO}_3 = 6:2:1$) u odnosu na izluživanje u otopinama B i D obzirom da se aluminij otapa u jakim kiselinama (Filipović & Lipanović, 1991). Uspoređujući dobivene rezultate izluživanja aluminijsa ispitanih granulacija I., II. i III. primjenom ultrazvuka i primjenom mehaničkog miješanja u otopinama B, C i D u vremenskim intervalima (20, 40 i 60 minuta), najbolji rezultati izluživanja aluminijsa postignuti su kod granulacije I. (10 mm) gdje je primjenom mehaničkog miješanja pri temperaturi 20°C i u vremenskom razdoblju od 60 minuta u otopini C ($\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}:\text{HNO}_3 = 6:2:1$) izluženo 113,70 mg-Al/kg LCD. Prema dobivenim vrijednostima kapaciteta izluženog aluminijsa može se zaključiti da su granulacija I. i primjena otopine C ključni čimbenici za ostvarivanje najvećeg kapaciteta izluživanja aluminijsa uz primjenu mehaničkog miješanja. Iz dobivenih rezultata razvidno je da je najmanji kapacitet izluženog aluminijsa dobiven primjenom otopine D bez obzira na uvjete što može biti predmet nekog novog istraživanja. U ovom istraživanju učinkovitost izluživanja aluminijsa kretao se od 6,56 do 99,29% dok je prema istraživanju (Yang, et al., 2013) iznosio od 1,2 do 20% što je znatno manje nego u ovom istraživanju. Velika razlika u učinkovitosti izluživanja aluminijsa može se obrazložiti porijeklom i vrsti otpadnih LCD panela.

4.2.7 Arsen

Arsen spada u teške metale koji su izrazito toksični i ima primjenu u sredstvima za očuvanje stakla pa se iz tih razloga nalazi se u vrlo malim količinama u LCD-ima. Otporan je na vodu, obične kiseline i lužine, ali ipak reagira s vrućim kiselinama (Dopuđa, 1999-2008). U ovom istraživanju provedeno je izluživanje arsena kod tri granulacije (I. granulacija - 10 mm, II. granulacija -10 x 10 mm i III. granulacija -15 x 15 mm) kroz tri različita vremenska razdoblja (20 min, 40 min i 60 min) i tri različite temperature (20°C, 40°C i 60°C) u otopinama B - $\text{H}_2\text{O}:\text{HCl} =$

4:1, C - $\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}:\text{HNO}_3 = 6:2:1$ i D - $\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}:\text{H}_2\text{SO}_4 = 5:2:1$ uz primjenu ultrazvuka (U) i metode mehaničkog miješanja (M).

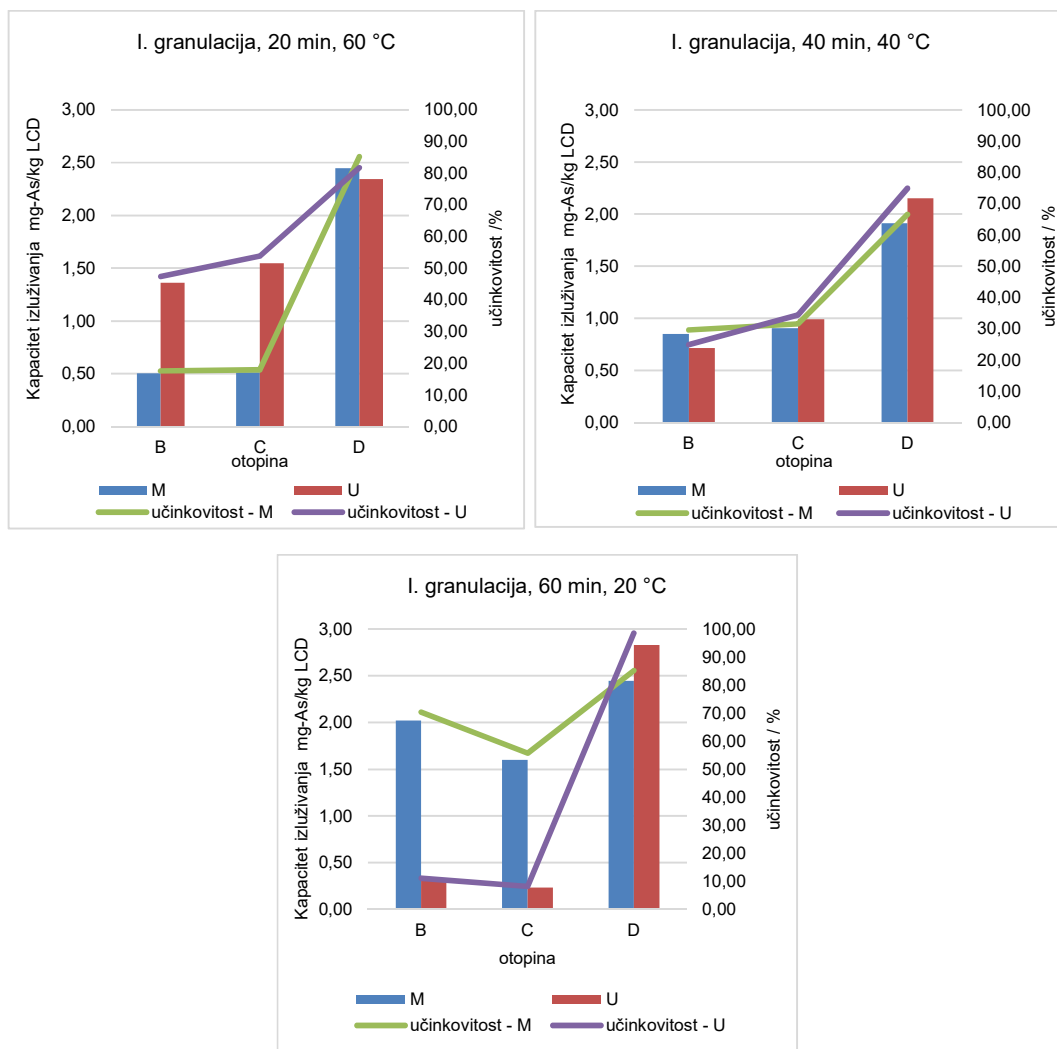
Grafički prikaz rezultata prikazanih u Pravitku 1 u Tablici 17 Rezultati ispitivanja izluživanja arsena iz otpadnih LCD-a može se vidjeti na Slici 64.



Slika 64 Kapacitet izluživanja arsena

U nastavku se nalaze grafički rezultati ispitivanja iz Pravitka 1, Tablice 17 Rezultati ispitivanja izluživanja arsena iz otpadnih LCD-a prema granulacijama (Slika 65, Slika 66 i Slika 67).

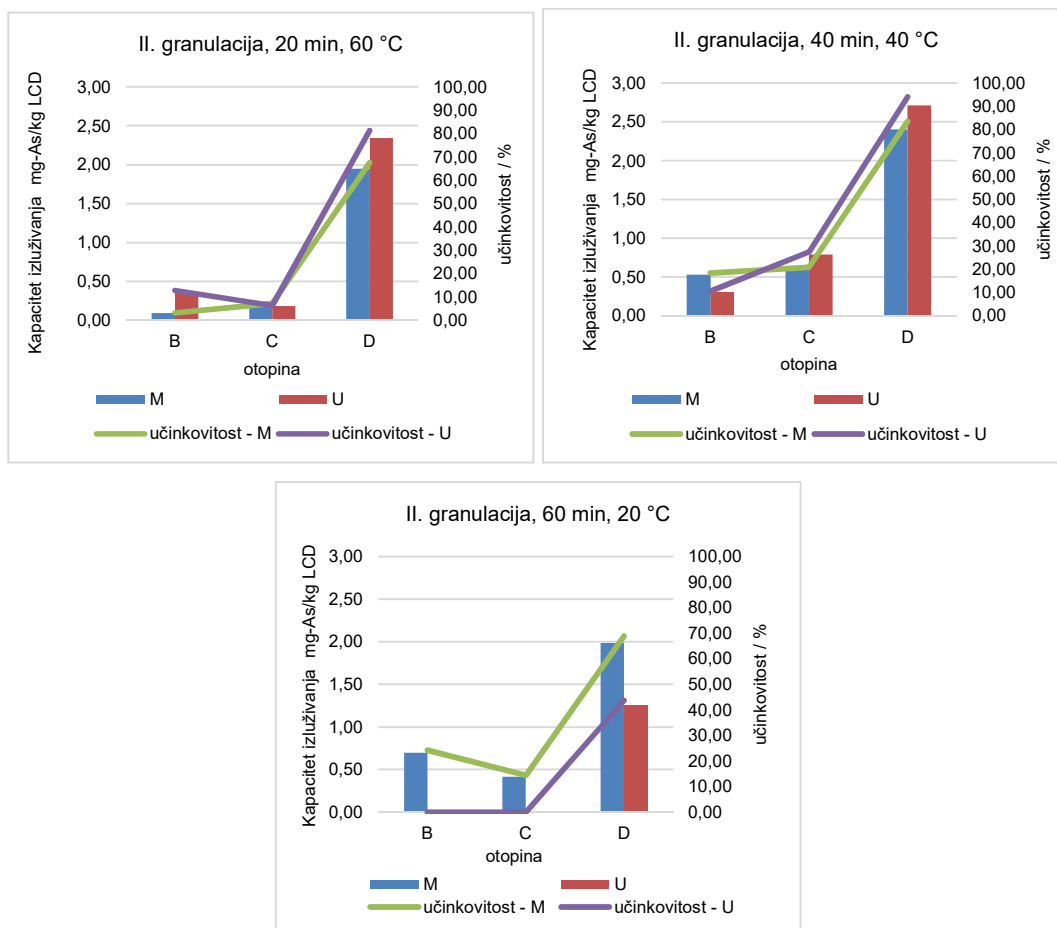
4.2.7.1 Granulacija I. – 10 mm



Slika 65 Kapacitet i učinkovitost izluženog arsena u I. granulaciji

Kod granulacije I. prilikom korištenja otopine D - H₂O:HCl:H₂SO₄ = 5:2:1 dobiveni su najbolji rezultati izluženog arsena u odnosu na izluživanje u otopinama B i C. Najveći kapaciteti izluživanja arsena gledano s aspekta primjene otopine su dobiveni korištenjem otopine D u kombinaciji s ultrazvukom pri temperaturi 20°C u vremenu od 60 minuta pri čemu je izluženo 2,83 mg - As/kg LCD odnosno učinkovitost izluživanja arsena iznosi 98,58%. Primjenom mehaničkog miješanja uz otopinu D učinkovitost izluživanja arsena iznosi od 66,55% do 85,19%.

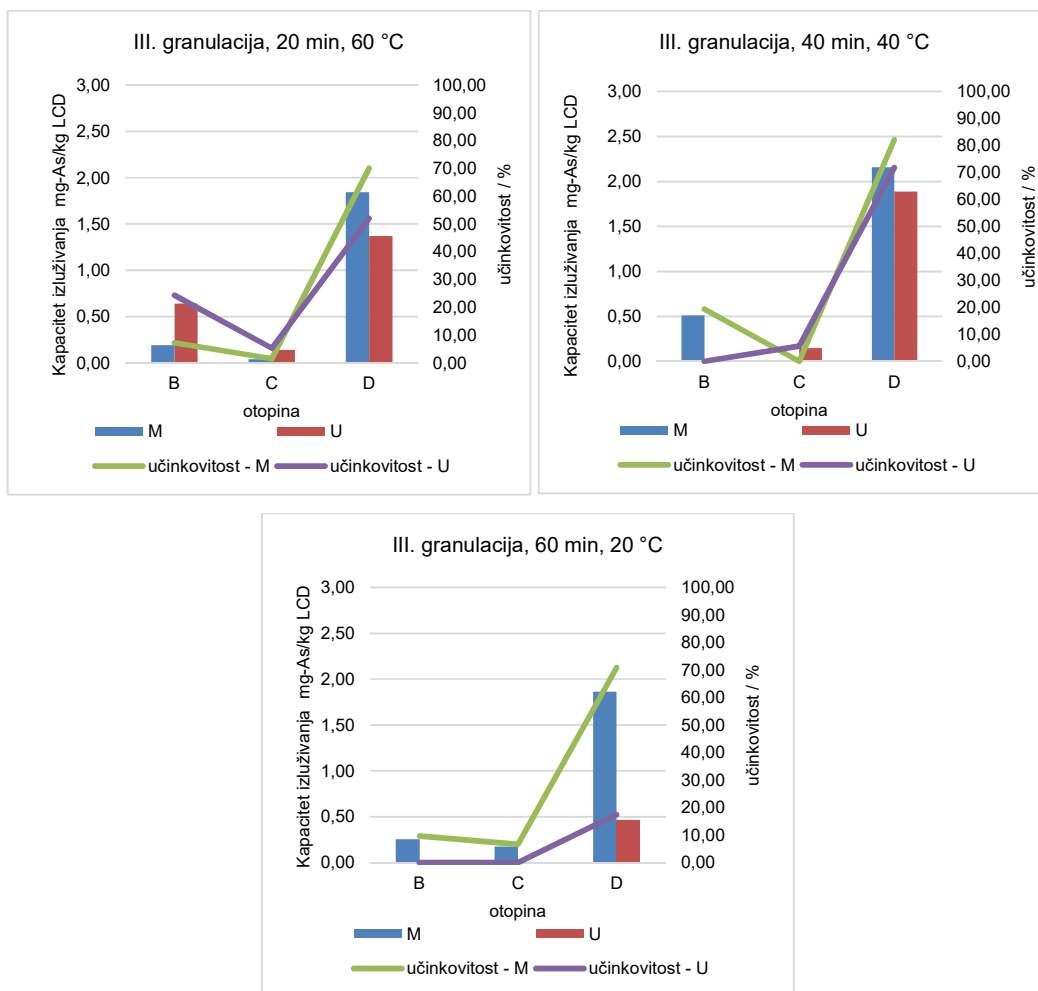
4.2.7.2 Granulacija II. – 10 x 10 mm



Slika 66 Kapacitet i učinkovitost izluženog arsena u II. granulaciji

Najveći kapaciteti izluživanja arsena kod granulacije II. gledano s aspekta primjene otopine dobiveni su korištenjem otopine D u kombinaciji s ultrazvukom pri temperaturi 40°C u vremenu od 40 minuta pri čemu je izluženo 2,71 mg - As/kg LCD odnosno učinkovitost izluživanja arsena iznosi 94,10%. Primjenom mehaničkog miješanja uz otopinu D učinkovitost izluživanja arsena iznosi od 68,92% do 83,51%. Ostale otopine B ($H_2O:HCl = 4:1$) i C ($H_2O:HCl:HNO_3 = 6:2:1$) pokazale su zanemarive količine izluženog arsena.

4.2.7.3 Granulacija III. – 15 x 15 mm



Slika 67 Kapacitet i učinkovitost izloženog arsena u III. granulaciji

Najveći kapaciteti izluživanja arsena kod granulacije III. gledano s aspekta primjene otopine dobiveni su korištenjem otopine D u kombinaciji s mehaničkim miješanjem pri temperaturi 40°C u vremenu od 40 minuta pri čemu je izluženo 2,16 mg - As/kg LCD odnosno učinkovitost izluživanja arsena iznosi 82,07%. Primjenom ultrazvuka uz otopinu D najbolja učinkovitost izluživanja arsena iznosi od 71,81% pri temperaturi 40°C u vremenu od 40 minuta. Ostale otopine B (H₂O:HCl = 4:1) i C (H₂O:HCl:HNO₃ = 6:2:1) pokazale su zanemarive količine izluženog arsena.

4.2.7.4 Usporedba rezultata kapaciteta izluženog arsena

Najbolji kapacitet izluženog arsena postignut je prilikom korištenja otopine D u odnosu na izluživanje u otopinama B i C. Uspoređujući dobivene rezultate izluživanja indija ispitanih granulacija I., II. i III. primjenom ultrazvuka i primjenom mehaničkog miješanja u otopinama B, C i D u vremenskim intervalima (20, 40 i 60 minuta) idealne varijable za izluživanje indija bila je I. granulacija -10 mm gdje je primjenom ultrazvuka pri 20°C u vremenskom razdoblju od 60 minuta u otopini D ($\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}:\text{H}_2\text{SO}_4 = 5:2:1$) postignuto izluživanja arsena 2,83 mg - As/kg LCD odnosno učinkovitost izluživanja arsena iznosi 98,58%. Prema literaturnim podacima odnosno prema istraživanju (Savvilotidou, et al., 2015) kapacitet izluživanja arsena iznosio je 0,63 mg - As/kg LCD pri 80°C u vremenskom razdoblju od 60 minuta primjenom otopine $\text{HCl}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}=5:1:4$, kod granulacije 10 x 10 mm, što je 4,5 puta manje od najveće vrijednosti izluženog arsena u ovom istraživanju. Pretpostavlja se da je veća vrijednost izluženog arsena u ovom istraživanju (2,83 mg - As/kg LCD) u odnosu na navedeni literaturni podatak zbog primjene sitnije granulacije (10 mm) i primjenjene otopine $\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}:\text{H}_2\text{SO}_4 = 5:2:1$ uz primjenu ultrazvuka jer djelovanjem sulfatne kiseline mogu nastati soli arsena koje sadrže sulfatne ione (SO_4^{2-} -sulfati) i kisele soli koje sadrže hidrogensulfatne ione (HSO_4^- -hidrogensulfati).

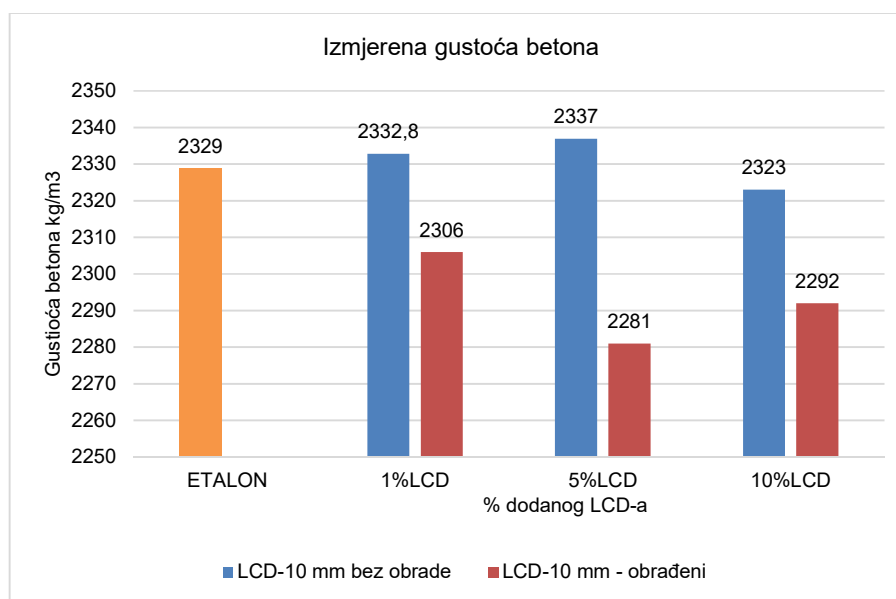
4.3 Utjecaj umješavanja otpadnih LCD-a na kvalitetu betona

Beton se dobiva miješanjem od sljedećih sastojaka: cement, voda, pijesak i zrnja stijena koji čine agregat ili granulat. Osim tih sastojaka upotrebljavaju se i aditivi, a u smjesi je uvijek prisutan i zrak. Miješanjem cementnog praha s vodom dobije se cementna pasta nakon čega počinje kemijski vrlo složeni proces hidratacije koji traje vrlo dugo. Cementna pasta prelazi u cementni kamen koji očvršćava, a kemijsku reakciju prate određeni fizikalni procesi pri kojima osobito važnu ulogu ima voda (Ukrainczyk, 1994). Najveći udio betona čini agregat, gotovo tri četvrtine volumena određene mase betona, a veličine čestica agregata se mijenjaju obično kontinuirano od sitnog pijeska do najčešće 32 mm. Četvrtina prostora koju ne zauzima agregat ispunjena je cementnim kamenom koji betonu daje čvrstoću i omogućuje njegovu uporabu kao konstrukcijsko gradivo (Ukrainczyk, 1994).

4.3.1 Karakteristike svježeg betona

Kao zamjena za agregat u različitim udjelima (1%, 5% ili 10%) u betone su umješavani neobrađeni i obrađeni otpadni LCD-ovi usitnjeni na granulaciju 10 mm. Kontrolna smjesa (etalon) je beton dobiven bez umješavanja otpadnih LCD-a. Kod svakog mjerenja konzistencije ispituje se gustoća svježeg betona, sadržaj zraka. Ispitivanje se provodi na način da se svježi beton ugradi i zbijе u posudi poznatog volumena. Gustoća betona i količina zraka su usko povezani tako da se određivanjem gustoće betona može se odrediti količina zraka u betonu (Ukrainczyk, 1994).

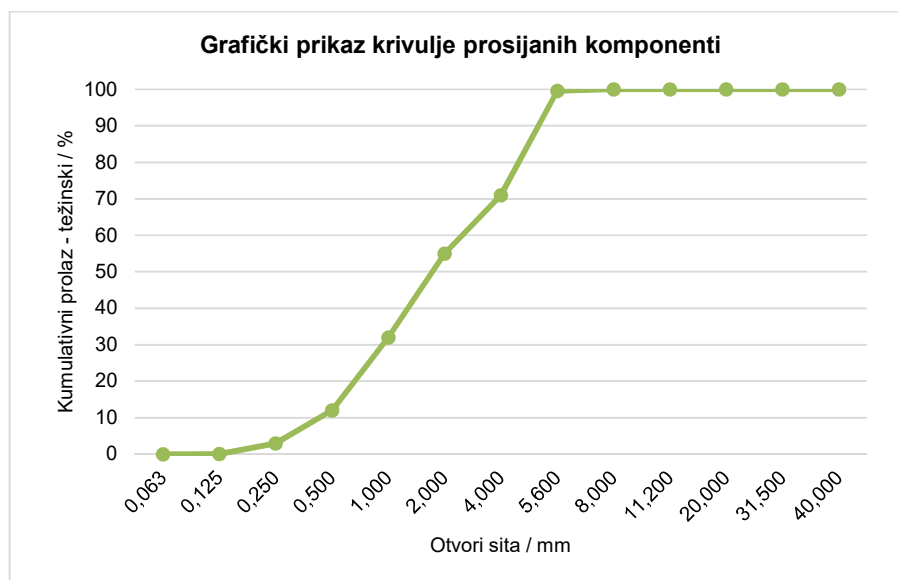
Slika 61 prikazuje dobivene rezultate gustoće svježeg betona u ovom istraživanju.



Slika 68 Rezultati mjerenja gustoće svježih pokusnih mješavina betona

Temeljem dobivenih rezultata koji su prikazani na Slici 61 može se zaključiti da bez obzira na udio neobrađenog ili obrađenog LCD-a u betonu vrijednosti gustoće betona zadovoljavaju gustoću normalnog betona $\rho = 2000 - 2600 \text{ kg/m}^3$ (Herak - Marović, 2007). Iz Slike 61 razvidno je da je najveća gustoća svježeg betona dobivena dodatkom 5% LCD (bez prethodne obrade) dok je najmanja gustoća postignuta dodatkom 5% LCD (sa prethodnom obradom).

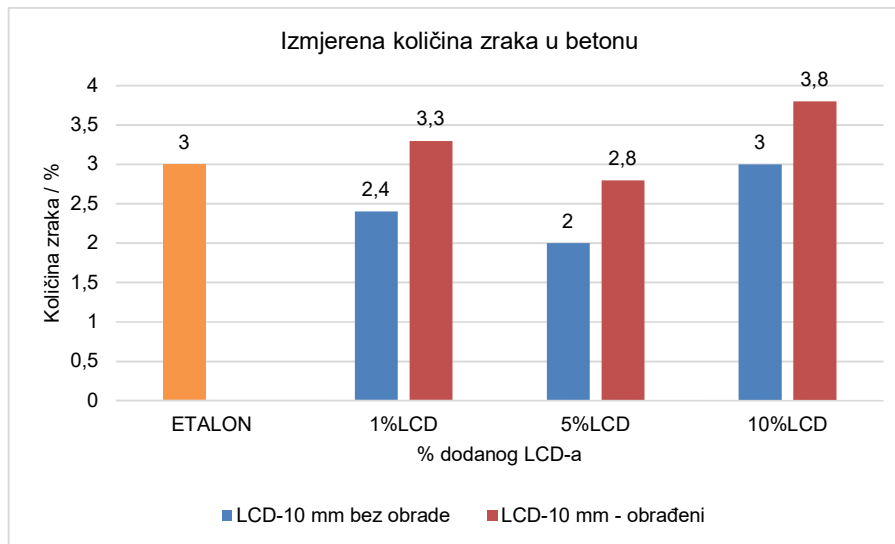
Granulometrijski sastav uzoraka LCD stakla u sitima za prosijavanje prikazani su dijagramom na Slici 62.



Slika 69 Granulometrijski sastav uzoraka LCD-a veličine 10 mm

Dobivena krivulja na Slici 62. pokazuje dobar postupak prilikom određivanja granulometrijskog sastava.

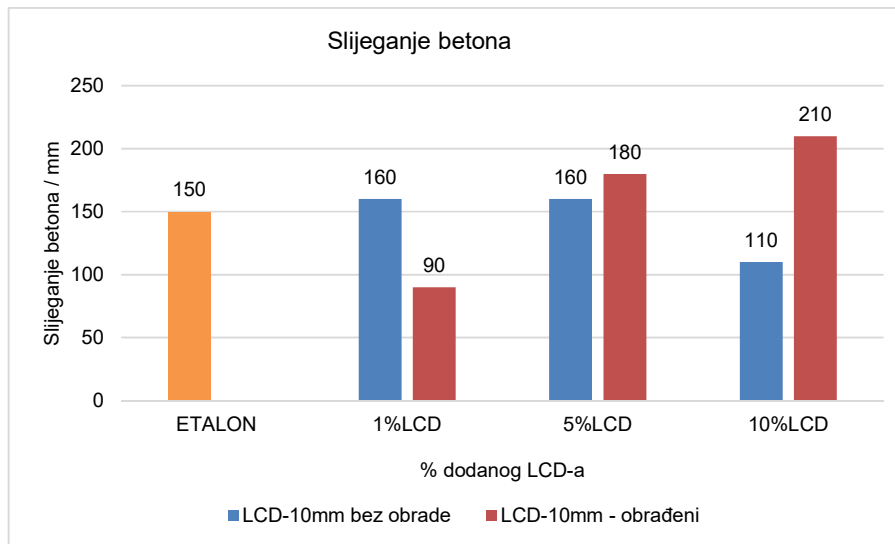
Obzirom da u cementnom kamenu zaostane određena količina zahvaćenog zraka, prilikom miješanja betona dodaju se dodaci (aeranti) koji imaju ulogu smanjenja količine zraka u betonima i ona ne smije prelaziti 2 do 5% volumena betona (Ukrainczyk, 1994), (Majcen, 2010). Vrijednosti izmjerenog zraka u svježem betonu prikazani su na Slici 63.



Slika 70 Rezultati izmjerene količine zraka u svježem betonu

Izmjerene količine zraka u betonima kod obrađenih LCD-a su veće od vrijednosti količine zraka u betonima s LCD-ima bez obrade. Umiješavanjem obrađenog LCD-a u beton povećava se količina pora ispunjenih zrakom, dok se umiješavanjem neobrađenog LCD-a smanjuje ta količina. Sadržaj zahvaćenog zraka je veći što je vidljivo kod betona s manjim količinama cementne paste (Ukrainczyk, 1994). Navedeno se može promatrati u istraživanjima opisanim u (Melnjak, et al., 2019), (Premur, et al., 2018).

Da li beton ispunjava propisane tehničke standarde i zahtjeve za kvalitetom određuje se obradivost betona koja se može ispitati na nekoliko načina. Najviše se primjenjuje postupak slijeganja krnjeg stošca odnosno *slump-test* i postupak rasprostiranja na potresnom stolu (Guo, et al., 2020), (Majcen, 2010), (Ukrainczyk, 1994). U ovo radu ispitivanje je provedeno *slump-testom* čiji su rezultati prikazani na Slici 64.

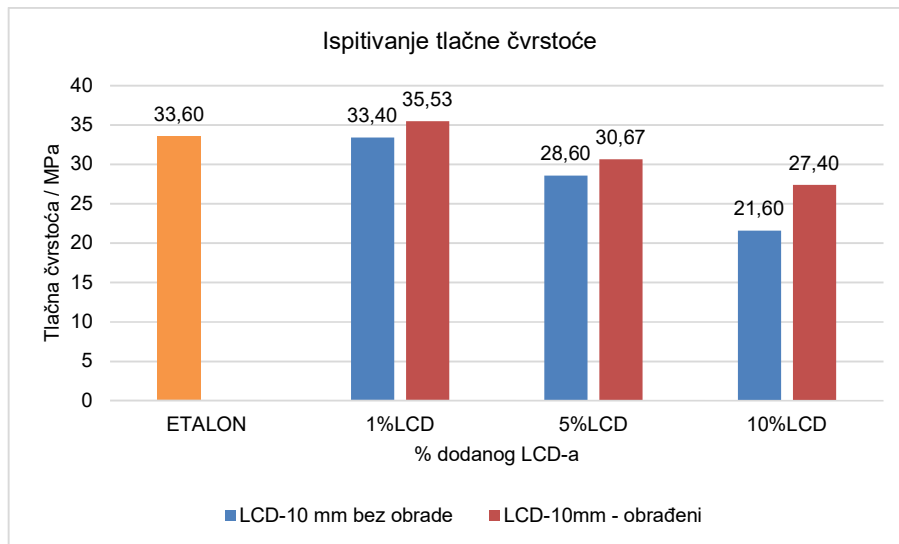


Slika 71 Rezultati ispitivanja konzistencije *slump testom*

Rezultati ispitivanja umješavanja neobrađenog LCD-a u betonske mješavine prikazani su na Slici 64 iz koje je vidljiv blag porast slijeganja betona s udjelom od 1 i 5 % neobrađenog LCD-a u odnosu na kontrolnu smjesu nakon čega dolazi do znatnog pada kod betona s udjelom od 10% neobrađenog LCD-a. Betoni s udjelom 1 i 5 % neobrađenog LCD-a zadovoljavaju propisane kriterije konzistencije te u odnosu na razrede slijeganja navedene u Tablici 4 ovog doktorskog rada mogu se svrstati u razred slijeganja S4, a beton s udjelom od 10% neobrađenog LCD-a spada u razred slijeganja S3. Kod betona s 1% obrađenog LCD-a pada vrijednost slijeganja u odnosu na kontrolnu smjesu i prema Tablici 4 mogu se svrstati u razred S2, dok se kod betona s udjelima 5% i 10% obrađenog LCD-a uočava rast vrijednosti slijeganja te se mogu svrstati u razred slijeganja S4 prema Tablici 4. Što je udio obrađenog LCD-a veći slijeganje se povećava a konzistencija pada. Dodavanjem 10% obrađenog LCD-a slijeganje je znatno veće u odnosu na kontrolnu smjesu betona. Zbog povećanja vlažnosti agregata može doći do povećanja slijeganja (Neville, 2011).

4.3.2 Ispitivanje karakteristika očvrsnulog betona

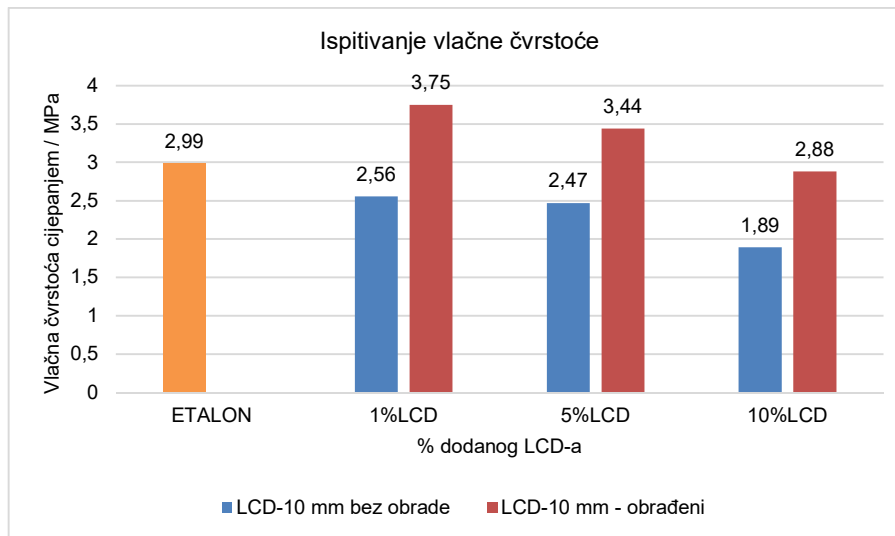
Tlačna čvrstoća je najvažnije svojstvo koje se definira za očvrsnuli beton (Radić, 2006), (Bamforth, 2008). Na Slici 65 prikazani su rezultati ispitivanja tlačne čvrstoće očvrsnulog betona koji su opisani u poglavlju 3.3.2.2.1.



Slika 72 Rezultati tlačnih čvrstoća betona nakon 28 dana

Porastom udjela neobrađenog LCD-a u betonu u odnosu na kontrolnu smjesu dolazi do pada vrijednosti tlačne čvrstoće. Beton s udjelom neobrađenog LCD-a od 1% i 5% zadovoljava kriterij čvrstoće, a beton s udjelom neobrađenog LCD-a od 10% prikazuje manju vrijednost tlačne čvrstoće. U slučaju sa 1% zamjene obrađenim i neobrađenim LCD-om tlačna čvrstoća betona je gotovo ista ili se lagano povećava. Smanjenje ostalih čvrstoća betona je posljedica slabijeg površinskog vezivanja LCD komadića s cementom i lošija mehanička svojstva LCD čestica. Slično su u svojim istraživanjima primijetili (Góra, et al., 2019) i (Premur, et al., 2018).

Beton s udjelom obrađenog LCD-a od 1% pokazuje najveću čvrstoću. Povećanjem udjela obrađenog LCD-a u betonu tlačna čvrstoća opada do čega je u svojem istraživanju došao (Her - Yung Wang, 2009.).



Slika 73 Rezultati mjerenja vlačne čvrstoće

Na Slici 66 prikazni su rezultati vlačne čvrstoće betona iz koje je razvidno da povećanjem udjela neobrađenog LCD-a vrijednost vlačne čvrstoće betona opada međutim svi betoni sa svim udjelima betona zadovoljavaju kriterij vlačne čvrstoće (Bjegović & Štrimer, 2015).

Beton s udjelom LCD-a od 1% pokazuje najveću vrijednost vlačne čvrstoće koja je veća od vrijednosti kontrolne smjese. Povećanjem udjela obrađenog LCD-a opada vrijednost vlačne čvrstoće betona iako rezultati vlačne čvrstoće za udjele LCD- od 1% i 5% prelaze gornje granice vlačnih čvrstoća kontrolne smjese što ukazuje da je njihova čvrstoća veća i da su izdržljiviji (Bjegović & Štrimer, 2015). Ako se usporede rezultati vrijednosti vlačne čvrstoće betona s neobrađenim i obrađenim LCD-om vidljivo je da beton koji sadrži prethodno obrađen LCD pokazuje veću vrijednost vlačne čvrstoće. Obje vrste betona se mogu upotrebljavati jer zadovoljavaju kriterij vlačne čvrstoće.

Prema istraživanju (Her - Yung Wang, 2009.), na čvrstoću betona utječe udio stakla LCD-a pa se može zaključiti kako se s obradom LCD-a pospješuje izdvajanje staklenih čestica iz LCD-a na što ukazuju veće vrijednosti čvrstoća betona s umiješanim obrađenim betonom.

5. ZAKLJUČAK

Elektronički i električni otpad predstavlja jednu od najbrže rastućih vrsta otpada u svijetu. Otpadni LCD ekrani spadaju u elektronički i električni otpad, a kako je cilj gospodarenja otpada smanjenje nastanka količine otpada i upotrebljavanje recikliranih materijala kao sirovina, u ovom doktorskom radu provedena su istraživanja o mogućnostima recikliranja otpadnih LCD-a primjenom načela kružnog gospodarstva. Kako bi se provjerile postavljene hipoteze analizirana je mogućnost izluživanja indija i drugih elemenata (nikla, kroma, cinka, olova, aluminijsa i arsena) pri različitim uvjetima te je ispitivana mogućnost ugradnje otpadnog LCD stakla kao zamjene za agregat (pijesak) u pripremu betona.

U svim ispitivanim uvjetima otopina C ($\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}:\text{HNO}_3 = 6:2:1$) pokazala se kao najučinkovitiji medij za izluživanje.

Istraživanjem je utvrđeno da je najveći kapacitet izluživanja indija iz otpadnih LCD-a dobiven kod granulacije II. (10 x 10 mm) uz primjenu ultrazvuka pri 40°C i 40 minuta uz korištenje otopine C ($\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}:\text{HNO}_3 = 6:2:1$) u iznosu od 219,300 mg-In/kg LCD odnosno učinkovitost izluživanja indija iznosila je 97,92%.

Očekivano je da će se najbolji rezultati učinkovitosti uklanjanja indija izluživanjem ostvariti pri najsitnijoj ispitivanoj granulaciji (granulacija I. – 10 mm) zbog velike kontaktne površine, međutim dobiveni rezultati navedeno nisu potvrdili, a pretpostavka je da se je dio indija izgubio pri usitnjavanju.

Ostale ispitivane granulacije nisu pokazale značajne razlike u učinkovitosti izluživanja indija u svim razmatranim uvjetima.

Iz dobivenih rezultata utvrđeno je da je najveće izluživanje nikla (4,015 mg-Ni/kg LCD), cinka (12,755 mg-Zn/kg LCD), olova (34,215 mg-Pb/kg LCD) i aluminijsa (113,70 mg-Al/kg LCD) ostvareno kod granulacije I. (10 mm) uz primjenu otopine C ($\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}:\text{HNO}_3 = 6:2:1$) pri 60°C kroz 20 minuta (osim kod aluminijsa gdje je temperatura 20°C).

Ultrazvuk je imao pozitivan učinak na izluživanje nikla i olova, dok primjenom mehaničkog miješanja ostvareni su bolji rezultate kod kroma i aluminijsa. Zaključuje se da najsitniji uzorak (granulacija I. – 10 mm) zbog velike kontaktne površine te djelovanja jakog oksidacijskog otapala, kao što je u ovom istraživanju otopina C ($\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}:\text{HNO}_3 = 6:2:1$) pri temperaturi 60°C u vremenu od 20 minuta

uz djelovanje ultrazvuka i mehaničkog miješanja daju najbolje rezultate izluživanja.

Najbolji rezultati izluživanja kroma (2,915 mg-Cr/kg LCD) ostvareni su kod granulacije I. (10 mm) uz primjenu otopine B ($H_2O:HCl = 4:1$) pri $60^{\circ}C$ kroz 20 minuta uz primjenu ultrazvuka jer se krom ne otapa u HNO_3 ni u zlatotopci, ali se otapa u razrijeđenoj kloridnoj kiselini uz zagrijavanje.

Provedenim istraživanjem optimalni parametri za izluživanje arsena (2,830 mg - As/kg LCD) su dobiveni kod granulacije I. (10 mm) uz primjenu otopine D ($H_2O:HCl:H_2SO_4=5:2:1$) uz mehaničko miješanje pri $40^{\circ}C$ i vremenu zadržavanja 40 minuta.

Recikliranje indija (In), nikla (Ni), kroma (Cr), cinka (Zn), olova (Pb), aluminija (Al) i arsena (As) iz otpadnih LCD-a trenutno nije ekonomski isplativo zbog visokih cijena energenata i kemikalija jer cijena npr. indija u svijetu trenutno iznosi oko 210 - 260 dolara po kilogramu slijedom čega se zaključuje da je djelomično dokazana hipoteza ovog doktorskog rada jer u kružnom gospodarstvu, održivost procesa recikliranja uvelike ovisi o tržišnim uvjetima, a ne samo o savjesnom gospodarenju otpadom.

U ovom znanstvenom istraživanju otpadni LCD-ovi usitnjeni na granulaciju 10 mm su korišteni kao zamjena za sitni agregat (pijesak) u betonu u različitim postocima (1%, 5% i 10%). Korištene su dvije vrste usitnjenog LCD-a za pripremu betona - neobrađeni LCD i obrađeni LCD u zlatotopki - $HCl:HNO_3 = 3:1$.

Provedenim ispitivanjem gustoće svježeg betona dokazano je da dodani LCD-ovi u udjelima 1, 5 i 10% ne utječu značajno na gustoću samog betona bez obzira radi li se o obrađenom ili neobrađenom LCD-u. Vrijednosti gustoće betona bez prethodne obrade LCD-a neznatno su veće od gustoće betona s obrađenim LCD-om.

Provedenim istraživanjem je utvrđeno da je količina zahvaćenog zraka veća kod betona u kojima su dodavani obrađeni LCD-ovi od betona u koje su dodavani LCD-ovi bez prethodne obrade. Čvrstoća betona ovisi o količini zahvaćenog zraka u betonima, ali u ovom istraživanju količina zraka se ne mijenja znatno pa tako ne utječe na čvrstoću betona.

Betoni s 1% i 5% zamjene s neobrađenim i obrađenim LCD-om imaju slične vrijednosti tlačne čvrstoće kao kontrolna smjesa (klasa C20/25). Tlačna čvrstoća kontrolne smjese (0% zamjena) bila je 33,60 MPa, dok je za 1% zamjene s

neobrađenim LCD-om tlačna čvrstoća iznosila 33,40 MPa za razliku od 35,53 MPa za beton s istom zamjenom s obrađenim LCD-om. Vlačna čvrstoća kontrolne smjese (0% zamjene) iznosila je 2,99 MPa, dok je za 1% zamjenu neobrađenog LCD-a vrijednost bila 2,56 MPa dok je za isti postotak zamjene s obrađenim LCD vlačna čvrstoća iznosila 3,75 MPa. Može se zaključiti da se obradom LCD-a ekstrahiraju staklene čestice sa stakla što rezultira većim vrijednostima čvrstoće betona.

Provedeno istraživanje je pokazalo opravdanost upotrebe neobrađenog i obrađenog LCD-a kao zamjena za agregat (pijesak) za 1% i 5% pri izradi betona. Beton s udjelom od 10% neobrađenog LCD-a ima slabije rezultate tlačne i vlačne čvrstoće u odnosu na kontrolnu smjesu slijedom čega ne zadovoljava propisane kriterije.

Sumarno, provedena istraživanja i dobiveni rezultati potvrdili su postavljene hipoteze ovog doktorskog rada kako slijedi:

1. Moguće je reciklirati otpadne LCD zaslone po načelima kružnog gospodarstva.
2. Različiti paramteri izluživanja mogu povećati učinkovitost izluživanja indija i drugih elemenata u otpadnim LCD zaslonima.
3. Moguće je korištenje otpadnih LCD zaslona kao zamjena za agregat u betonskoj galanteriji pri čemu se neće značajno promijeniti standardna svojstva betona. Provedba istraživanja u laboratorijskim uvjetima identična je metodama utvrđivanju kvalitete industrijskih proizvoda te stoga utvrđivanje međusobne korelacije nije bilo svrsishodno.

POPIS LITERATURE

- [1] Alagušić, M. & Lavriv, F., 2010. *Eksperimentalno određivanje reoloških svojstava samozbijajućeg betona*: Građevinski fakultet Sveučilišta u Zagrebu.
- [2] Aprianti, E. S., 2017. A huge number of artificial waste material can be supplementary cementitious material (SCM) for concrete production – a review part II. *Journal of Cleaner Production* 142, 4, 20 January, pp. 4178-4194.
- [3] Baldé, C. P., Forti, V. & Kuehr, R., 2017. *The Global E-waste Monitor 2017: Quantities, Flows, and Resources*, United Nations University.
- [4] Bamforth, P. C. D. G. J. H. T., 2008. *Properties of Concrete for use in Eurocode 2: How to optimise the engineering properties of concrete in design to Eurocode 2*, The Concrete Centre. s.l.:an.
- [5] Bjegović, D. & Štrimer, N., 2015. *Teorija i tehnologija betona*. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Građevinski fakultet.
- [6] Boundy, T., 2020. How much material can a recycling facility source? A business-incentive based model for secondary material sourcing applied to waste LCD screen material. *Resources, Conservation & Recycling* 152, January, p. 104528.
- [7] Charles, R. G. i dr., 2017. An investigation of trends in precious metal and copper content of RAM modules in WEEE: Implications for long term recycling potential. *Waste Management, Volume 60*, February, pp. 505-520.
- [8] Chemiday, 2015.. *Hydrogen chloride react with nitric acid*. [Mrežno], <https://chemiday.com/en/reaction/3-1-0-2281>, Pokušaj pristupa 20. 08. 2017.
- [9] Chou, W.-S. i dr., 2016. Recovery of Indium from the Etching Solution of Indium Tin Oxide by Solvent Extraction. Wiley Online Library. 2016, Svez. DOI 10.1002/ep.12304.. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 18 January, pp. 758-763.
- [10] Cucchiella, F., D'Adamo, I., Koh, S. L. & Rosa, P., 2015. Recycling of WEEEs: An economic assessment of present and future e-waste streams. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 51, p. 263–272.
- [11] Cui, J. i dr., 2020. Rapid and green process for valuable materials recovery from waste liquid crystal displays. *Resources, Conservation & Recycling* 153, February, p. 104544.

- [12] De Brito, J. & Saikia, N., 2013. *Recycled Aggregate in Concrete, Use of Industrial, Construction and Demolition Waste*. s.l.:Springer London, United Kingdom.
- [13] Dodbiba, G. i dr., 2011. Processing of discarded Liquid Crystal Display for recovering indium. *Recycling of Electronic Waste II: Proceedings of the Second Symposium*, 28 February.
- [14] Dodbiba, G. i dr., 2012. Leaching of indium from obsolete liquid crystal displays: Comparing grinding with electrical disintegration in context of LCA. *Waste Management* 32, pp. 1327-1944.
- [15] Dopuđa, B., 1999-2008. *Periodni sustav elemenata*. [Mrežno], <http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/pb/index.html#OPCENITO>, Pokušaj pristupa: 4. travnja 2023.
- [16] Dopuđa, B., 1999-2008. *Periodni sustav elemenata*. [Mrežno] www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/al/spojevi.html, Pokušaj pristupa: 4. travnja 2023.
- [17] Dopuđa, B., 1999-2008. *Periodni sustav elemenata*. [Mrežno] Available at: www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/as/spojevi.html, Pokušaj pristupa: 5. travanj 2023].
- [18] Dopuđa, B., 2008. *Periodni sustav elemenata, Indij*. [Mrežno] <http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/in/spojevi.html>, Pokušaj pristupa: 10. ožujka 2022.
- [19] Ellen MacArthur Foundation, 2015. *Towards the Circular Economy: Economic and business rationale for an accelerated transition*. [Mrežno], Pokušaj pristupa: 26. ožujka 2020.
- [20] EL-PRO-CUS, D., 2013. *What is an LCD Display : Construction & Its Working*. [Mrežno], <https://www.elprocus.com/ever-wondered-lcd-works/>, Pokušaj pristupa: 28 travnja 2023.
- [21] Europska komisija, 2015. Zatvaranje kruga — akcijski plan EU-a za kružno gospodarstvo COM (2015) 614, Brussels.
- [22] Europski parlament, 2015. *Kružno gospodarstvo: definicija, vrijednosti i korist*. [Mrežno] <https://www.europarl.europa.eu/news/hr/headlines/economy/20151201STO05603/kruzno-gospodarstvo-definicija-vrijednosti-i-korist>
- [23] Eurostat, 2., 2023. *Waste statistics - electrical and electronic equipment*. [Mrežno] https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Waste_statistics_-_electrical_and_electronic_equipment#Electrical_and

- electronic equipment .28EEE.29_put_on_the_market_and_WEEE_processed_in_the_EU, Pokušaj pristupa: 2. svibnja 2023.
- [24] Ferella, F. i dr., 2017. Separation and recovery of glass, plastic and indium from spent LCD panels. *Waste Management*, 60, 569-581.
- [25] Filipović, I. & Lipanović, S., 1991. *Opća i anorganska kemija, II dio, Kemijski elementi i njihovi spojevi*. Zagreb: Školska knjiga.
- [26] Fontana, D., Forte, F., De Carolis, R. & Grosso, M., 2015. Materials recovery from waste liquid crystal displays: A focus on indium. *Waste Management, Volume 45*,, November, pp. 325-333.
- [27] Forti, V., Baldé, C. P., Kuehr, R. & Bel, G., 2020. *The Global E-waste Monitor 2020: Quantities, flows, and the circular economy potential*. [Mrežno], https://ewastemonitor.info/wp-content/uploads/2020/11/GEM_2020_def_july1_low.pdf, Pokušaj pristupa: 24 travnja 2023.
- [28] Gnoni, M. G. i dr., 2017. Circular economy strategies for electric and electronic equipment: A fuzzy cognitive map. *Environmental Engineering and Management Journal* 16, 1 August, 1807-1818.
- [29] Góra, J., Franus, M., Barnat-Hunek, D. & Franus, W., 2019. Utilization of Recycled Liquid Crystal Display (LCD) Panel Waste in Concrete. *Materials* 12, 2941.
- [30] Gukov, I., 2011. *Granična stanja nosivosti betonskih konstrukcija, Tehničko veleučilište u Zagrebu*.
- [31] Guo, P. i dr., 2020. New perspectives on recycling waste glass in manufacturing concrete for sustainable civil infrastructure. *Construction and Building Materials*, 257, 10 October, 119579.
- [32] Gupta, B., Mudhar, N. & Singh, I., 2007. Separations and recovery of indium and gallium using bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid (Cyanex 272). *Separation and Purification Technology* 57, 294-303.
- [33] Hasegawa, H. i dr., 2013. Recovery of indium from end-of-life liquid-crystal display panels using aminopolycarboxylate chelants with the aid of mechanochemical treatment. *Microchemical Journal* 106, 289–294.
- [34] Her - Yung Wang, 2009.. Durability of self-consolidating concrete using waste LCD glass. Svezak 24.
- [35] Herak - Marović, V., 2007. *Betonske konstrukcije I*. s.l.: Sveučilište u Splitu Fakultet građevinarstva, arhitekture i geodezije.
- [36] Hijerarhija gospodarenja otpadom, 2019. *Reciklažno dvorište Grad Solin*. [Mrežno], www.reciklaznodvoriste.solin.hr/index.php/gospodarenje-

- otpadom/hijerarhija-gospodarenja-otpadom, Pokušaj pristupa: 2. svibnja 2023.
- [37] Hirohisa, K., 2002. The History of Liquid-Crystal Displays. *PROCEEDINGS OF THE IEEE, VOL. 90, NO. 4, APRIL*, 460-500.
- [38] Hrvatski zavod za norme, 2009. *HRN EN 12350-2:2009 Ispitivanje svježega betona - 2. dio: Ispitivanje slijeganjem.*
- [39] Hrvatski zavod za norme, 2009. *HRN EN 12350-7:2009 Ispitivanje svježega betona - 7. dio: Sadržaj pora - Tlačne metode.*
- [40] Hrvatski zavod za norme, 2009. *HRN EN 12390-2:2009 Ispitivanje očvrstnuloa betona - 2.dio: Izrada i njega ispitnih uzoraka za ispitivanje čvrstoća.*
- [41] Hrvatski zavod za norme, 2009. *HRN EN 12390-3:2009 Ispitivanje očvrstnuloa betona - 3.dio: Tlačna čvrstoća ispitnih uzoraka.*
- [42] Hrvatski zavod za norme, 2010. *HRN EN 12390-6:2009 Ispitivanje očvrstnuloa betona - 6.dio: Vlačna čvrstoća cijepanjem ispitnih uzoraka.*
- [43] Hrvatski zavod za norme, 2012. *HRN EN 12390-1:2012 – 1. dio: Oblik, dimenzije i drugi zahtjevi za uzorke i kalupe.*
- [44] Hrvatski zavod za norme, 2., 2006. *HRN EN 206-1:2006 Beton - 1. dio: Specifikacije, svojstva, proizvodnja i sukladnost.*
- [45] Hussain, A., Pina, A. S. & Roque, A. C. A., 2009. Bio-recognition and detection using liquid crystals. *Biosensors & Bioelectronics* 25 (1), 1-8.
- [46] Indium corporation, 2007. *Indium Tin Oxide (ITO) (In₂O₃):(SnO₂).* [Mrežno], <https://www.indium.com/products/inorganic-compounds/indium-compounds/#indium-tin-oxide>, Pokušaj pristupa: 2. svibnja 2023.
- [47] Kim, G. H., Kim, W. J., Kim, S. M. & Son, J. G., 2005. Analysis of thermo-physical and optical properties of a diffuser using PET/PC/PBT copolymer in LCD backlight units. *Displays* 26, Issue 1, January, 37-43.
- [48] Kim, S. K., Kang, S. T., Kim, J. K. & Jang, I. Y. Y., 2017. Effects of Particle Size and Cement Replacement of LCD Glass Powder in Concrete. *Advances in Materials Science and Engineering*, 12.
- [49] Koliass, K., Hahladakis, J. N. & Gidarakos, E., 2014. Assessment of toxic metals in waste personal computers. *Waste Management* 34, 1480–1487.
- [50] Kwok, H.-S., Naemura, S. & Ong, H. L., 2013. *Progress in Liquid Crystal Science and Technology.* [Mrežno], <https://books.google.hr/books?id=hvG6CgAAQBAJ>, Pokušaj pristupa: 25. ožujka 2023.

- [51] Lee, C.-H. i dr., 2013. Recovery of indium from used LCD panel by a time efficient and environmentally sound method assisted HEBM. *Waste Management* 33, 730-734.
- [52] Li, J., Gao, S., Duan, H. & Liu, L., 2009. Recovery of valuable materials from waste liquid crystal display panel. *Waste Management* 29, 2033-2039.
- [53] Lin, K.-L., 2007. The effect of heating temperature of thin film transistor-liquid crystal Display (TFT-LCD) optical waste glass as a partial substitute partial for clay in eco-bric. *Journal of Cleaner Production* 15, 1755-1759.
- [54] Lin, K.-L., 2007. Use of thin film transistor liquid crystal display (TFT-LCD) waste glass in the production of ceramic tiles. *Journal of Hazardous Materials* 148, 91–97.
- [55] Lin, K.-L. i dr., 2009. Recycling thin film transistor liquid crystal display (TFT-LCD) waste glass produced as glass-ceramics. *Journal of Cleaner Production* 17, 1499-1503.
- [56] Li, Y. i dr., 2020. Leaching of indium from waste LCD screens by oxalic acid in temperature-controlled aciduric stirred reactor. *Process Safety and Environmental Protection* 133, January, 137-148.
- [57] Luhar, S. & Luhar, I., 2019. Potential application of E-wastes in construction industry: A review. *Construction and Building Materials* 303, 222-240.
- [58] Lu, R., Ma, E. & Xu, Z., 2012. Application of pyrolysis process to remove and recover liquid crystal and films from waste liquid crystal display glass. *Journal of Hazardous Materials* 243, 311-318.
- [59] Ma, E. & Xu, Z., 2013. Technological process and optimum design of organic materials vacuum pyrolysis and indium chlorinated separation from wasteliquid crystal display panels. *Journal of Hazardous Materials* 263, Part 2, 610–617.
- [60] Majcen, I., 2010. *Proizvodnja betona - recikliranje*, Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet.
- [61] Maragkos, K. G., Hahladakis, J. N. & Gidakos, E., 2013. Qualitative and quantitative determination of heavy metals in waste cellular phones. *Waste Management* 33, 1882-1889.
- [62] Melnjak, I., Anić Vučinić, A., Radetić, L. & Grčić, I., 2019. Waste toner powder in concrete industry: An approach towards circular economy. *Environmental Engineering and Management Journal*, 18, 1897-1906.

- [63] Mikulić, D., Gabrijel, I., Hranilović Trubić, A. & Uzelac, S., 2007. Analiza pora u betonu - Međulaboratorijska ispitivanja. *Gradevinar* 59, 387–393.
- [64] Ministarstvo gospodarstva i održivog razvoja, 2023.. *Izvešće o gospodarenju otpadnom električnom i elektroničkom opremom u 2020. i 2021.*, Zagreb: an.
- [65] Moundoungou, I. i dr., 2022. End-of-Life Liquid Crystal Displays Recycling: Physico-Chemical Properties of Recovered Liquid Crystals. *Crystals* 2022, 12(11), 1672.
- [66] Moutiy, E. H. i dr., 2020. Optimized indium solubilization from LCD panels using H₂SO₄ leaching. *Waste Management* 114, 53-61.
- [67] Narodne novine, br. 20/20, 87/20, 104/21, 126/21, 46/22, 111/22 i 17/23. *Pravilnik o ograničavanju uporabe određenih opasnih tvari u električnoj i elektroničkoj opremi.*
- [68] Narodne novine, br. 3/17 i 1/22. *Plan gospodarenja otpadom Republike Hrvatske za razdoblje 2017. - 2022.*
- [69] Narodne novine, br. 42/14, 48/14, 107/14, 139/14, 11/19, 7/20 i 84/21. *Pravilnik o gospodarenju otpadnom električnom i elektroničkom opremom.*
- [70] Narodne novine, broj 106/22. *Pravilnik o gospodarenju otpadom.*
- [71] Narodne novine, broj 130/05. *Strategija gospodarenja otpadom Republike Hrvatske.*
- [72] Narodne novine, broj 84/21. *Zakon o gospodarenju otpadom.*
- [73] Nekić, J., 2017. *Plan kvalitete kod izvođenja betonskih radova.* Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku Građevinski fakultet.
- [74] Neville, A. M., 2011. *Properties of concrete.* Pearson Education Limited, Essex, United Kingdom.
- [75] Paić, H., 2015. *Tvornička kontrola kvalitete građevnih proizvoda.* Građevinski fakultet, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku.
- [76] Patange, A., 2020. Review on supplementary cementitious materials (SCM's) from agri cultural waste. *International Journal of Advance Research and Innovative Ideas in Education* 6, 140-148.
- [77] Pavlović, D., 2012. *Ekrani: LCD vs. AMOLED; RGB vs. PenTile.* [Mrežno] <https://mob.hr/ekrani-lcd-vs-amoled-rgb-vs-pentile/>, Pokušaj pristupa: 25. travnja 2023.

- [78] Pejčić Bilić, S., 2016. Otpad i cirkularna ekonomija. *Suvremena trgovina*, Vol. 41, broj 3, Zagreb, 23 - 25.
- [79] Premur, V., Anić Vučinić, A., Meljnjak, I. & Radetić, L., 2018. Reuse of the recycled nonmetallic fraction from waste printed circuit boards in pavement industry. *Environmental Engineering and Management Journal* 17, 2719-2729.
- [80] Qin, J. i dr., 2021. Leaching of indium and tin from waste LCD by a time-efficient method assisted planetary high energy ball milling. *Waste Management* 120, 1 February, 193-201.
- [81] QS Study, 2023. *Liquid Crystals*. [Mrežno], <https://www.qsstudy.com/chemistry/liquid-crystals>, Pokušaj pristupa: 24. ožujka 2023.
- [82] Radić, J., 2006. *Betonske konstrukcije: priručnik.*, Hrvatska sveučilišna naklada.
- [83] Radmilo, I., 2014. *Laki beton*, Sveučilište u Splitu, Fakultet građevinarstva, arhitekture i geodezije.
- [84] Rizos, V. & Bryhn, J., 2022. Implementation of circular economy approaches in the electrical and electronic equipment (EEE) sector: Barriers, enablers and policy insights. *Journal of Cleaner Production* 338, 130617.
- [85] Rizos, V., Tuokko, K. & Behrens, A., 2017. *The Circular Economy: A review of definitions, processes and impacts*. [Mrežno], https://www.researchgate.net/publication/315837092_The_Circular_Economy_A_review_of_definitions_processes_and_impacts
- [86] Rocchetti, L. i dr., 2015. Innovative Method to Extract Indium from LCD Panels. *The Italian Association of Chemical Engineering* 43.
- [87] Rocchetti, L. i dr., 2015. Cross-current leaching of indium from end-of-life LCD panels. *Waste Management* 42, 180-187.
- [88] Ruello, M. L., Amato, A., Beolchini, F. & Monosi, S., 2016. Valorizing end-of-life LCD scraps after indium recovery. *Physica Status Solidi (C)* 13, 1011-1016.
- [89] Samsung, 2023. www.samsung.com/hr/. [Mrežno], <https://www.samsung.com/hr/tvs/tv-buying-guide/what-is-8k-tv/>, Pokušaj pristupa: 27. srpnja 2023.
- [90] 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.

- [91] Savvilotidou, V., Hahladakis, J. N. & Gidarakos, E., 2015. Leaching capacity of metals-metalloids and recovery of valuable materials from waste LCDs. *Waste Management* 45, 314-324.
- [92] Shittu, O. S., Williams, I. D. & Shaw, P. J., 2021. Global E-waste management: Can WEEE make a difference? A review of e-waste trends, legislation, contemporary issues and future challenges. *Waste Management*, 120, 549–563.
- [93] Silberberg, M., 2008. *Chemistry - The Molecular Nature of Matter of Change*. New York: 5 th ed., McGraw-Hill.
- [94] Službeni list Europske unije, 2011. *Direktiva 2011/65/EU Europskog parlamenta i Vijeća od 8. lipnja 2011. o ograničenju uporabe određenih opasnih tvari u električnoj i elektroničkoj opremi*.
- [95] Službeni list Europske unije, 2012. *Direktiva 2012/19/EU Europskog parlamenta i Vijeća od 4. srpnja 2012. o otpadnoj električnoj i elektroničkoj opremi (OEEO)*.
- [96] Sparrevik, M. i dr., 2021. Circular economy in the construction sector: advancing environmental performance through systemic and holistic thinking. *Environment Systems and Decisions* 41(3), 23.
- [97] Statista, 2023. *Indium price in the United States 2018-2022*. [Mrežno], <https://www.statista.com/statistics/1060354/price-of-indium-united-states/>
- [98] Swain, B., Mishra, C., Hong, H. S. & Cho, S.-S., 2016. Beneficiation and recovery of indium from liquid-crystal-display glass by hydrometallurgy. *Waste Management* 57, 207–214.
- [99] The constructor, 2016. *Concrete Slump Test for Workability*. [Mrežno] <https://theconstructor.org/concrete/concrete-slump-test/1558/>, Pokušaj pristupa: 2. svibnja 2023.
- [100] Tiljak, D., 2007. *ITO premaz*. [Mrežno], <https://fot-o-grafiti.hr/novosti/tehnologija/ito-premaz>, Pokušaj pristupa: 17. travnja 2022.
- [101] Tomašić, V., 2011., *Tekući kristali*.
- [102] Tudor, M., 2010. *Primjena elektroničkih računala*. Rijeka: Sveučilište u Rijeci, Pomorski fakultet u Rijeci.
- [103] Tyson, J., 2015. *How LCDs work. How stuff works*. [Mrežno] <https://electronics.howstuffworks.com/lcd.htm>, Pokušaj pristupa: 2 svibnja 2023.
- [104] U.S. Geological Survey, 2006, 2007, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021, 2022. [Mrežno]

- <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/>, Pokušaj pristupa: 17. travnja 2023.
- [105] U.S. Geological Survey, 2006. *Mineral Commodity Summaries 2006*, U.S. Geological Survey. [Mrežno].
- [106] U.S. Geological Survey, 2007. *Mineral Commodity Summaries 2007*, U.S. Geological Survey. [Mrežno].
- [107] U.S. Geological Survey, 2008. *Mineral Commodity Summaries 2008*, U.S. Geological Survey. [Mrežno], <https://d9-wret.s3.us-west-2.amazonaws.com/assets/palladium/production/mineral-pubs/mcs/mcs2006.pdf>, Pokušaj pristupa: 17. travnja 2023.
- [108] U.S. Geological Survey, 2009. *Mineral Commodity Summaries 2009*, U.S. Geological Survey. [Mrežno] <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/>, Pokušaj pristupa: 17 travnja 2023.
- [109] U.S. Geological Survey, 2010. *Mineral Commodity Summaries 2010*, U.S. Geological Survey. [Mrežno] <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/>, Pokušaj pristupa: 17 travnja 2023.
- [110] U.S. Geological Survey, 2011. *Mineral Commodity Summaries 2011*, U.S. Geological Survey. [Mrežno] <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/>, Pokušaj pristupa: 17 travnja 2023.
- [111] U.S. Geological Survey, 2012. *Mineral Commodity Summaries 2012*, U.S. Geological Survey. [Mrežno] <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/>, Pokušaj pristupa 17. travnja 2023.
- [112] U.S. Geological Survey, 2013. *Mineral Commodity Summaries 2013*, U.S. Geological Survey. [Mrežno] <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/>, [Pokušaj pristupa: 17 travnja 2023].
- [113] U.S. Geological Survey, 2014. *Mineral Commodity Summaries 2014*, U.S. Geological Survey. [Mrežno] <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/>, Pokušaj pristupa: 17 travnja 2023.
- [114] U.S. Geological Survey, 2015. *Mineral Commodity Summaries 2015*, U.S. Geological Survey. [Mrežno] <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/>, Pokušaj pristupa: 17 travnja 2023.
- [115] U.S. Geological Survey, 2016. *Mineral Commodity Summaries 2016*, U.S. Geological Survey. [Mrežno] <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/>, Pokušaj pristupa: 17 travnja 2023.

- [116] U.S. Geological Survey, 2017. *Mineral Commodity Summaries 2017, U.S. Geological Survey*. [Mrežno] <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/>, Pokušaj pristupa: 17 travnja 2023.
- [117] U.S. Geological Survey, 2018. *Mineral Commodity Summaries 2018, U.S. Geological Survey*. [Mrežno] <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/>, Pokušaj pristupa: 17. travnja 2023].
- [118] U.S. Geological Survey, 2019. *Mineral Commodity Summaries 2019, U.S. Geological Survey*. [Mrežno] <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/>, Pokušaj pristupa: 17. travnja 2023.
- [119] U.S. Geological Survey, 2020. *Mineral Commodity Summaries 2020, U.S. Geological Survey*. [Mrežno] <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/>, Pokušaj pristupa: 17. travnja 2023.
- [120] U.S. Geological Survey, 2021. *Mineral Commodity Summaries 2021, U.S. Geological Survey*. [Mrežno] <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2021/mcs2021.pdf>, Pokušaj pristupa: 17. travnja 2023.
- [121] U.S. Geological Survey, 2022. *Mineral Commodity Summaries 2022, U.S. Geological Survey*. [Mrežno] <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2022/mcs2022.pdf>, Pokušaj pristupa: 17. travnja 2023.
- [122] Ukrainczyk, V., 1994. *Beton*. Zagreb: ALCOR.
- [123] Van Schaik, A. & Reuter, M. A., 2016. Recycling Indices Visualizing the Performance of the Circular Economy. *World of Metallurgy – ERZMETALL* 69, 201–216.
- [124] Wang, H.-Y., 2009. A study of the effects of LCD glass sand on the properties of concrete. *Waste Management* 29, 335–341.
- [125] Wang, H.-Y., 2009. A study of the engineering properties of waste LCD glass applied to controlled low strength materials concrete. 23, 6 June, 2127-2131.
- [126] Wang, H.-Y., 2011. The effect of the proportion of thin film transistor-liquid crystal display (TFT_LCD) optical waste glass as a partial substitute for cement in cement mortar. *Construction and Building Materials* 25, 791-797.
- [127] Wang, H.-Y. & Huang, W.-L., 2010. Durability of self-consolidating concrete using waste LCD glass. *Construction and Building Materials* 24, 1008-1013.

- [128] Wang, X., Lu, X. & Zhang, S., 2013. Study on the waste liquid crystal display treatment: Focus on the resource recovery. *Journal of Hazardous Materials* 244 – 245, 15 January 2013, 342 – 347.
- [129] Wang, Y., Wang, R., Zhang, C. & Wang, J., 2021. Full components recovery of organic matter and indium from discarded liquid crystal display panels. *Journal of Cleaner Production* 299, 126862.
- [130] Winter, M., 1993-2023 . *Web elements, Indium: compounds information*. [Mrežno] <https://www.webelements.com/indium/compounds.html>, Pokušaj pristupa: 2 svibnja 2023.
- [131] www.philips.hr, 2023. https://www.philips.hr/c-p/231B4QPYCB_00/brilliance-led-pozadinsko-osvjetljenje-lcd-monitor-s-tehnologijom-powersensor. [Mrežno], Pokušaj pristupa: 10. lipnja 2023.
- [132] Yang, J., Retegan, T. & Ekberg, C., 2013. Indium recovery from discarded LCD panel glass by solvent extraction. *Hydrometallurgy* 137, 68-77.
- [133] Zhang, K. i dr., 2017. Recycling of indium from waste LCD: A promising non-crushing leaching with the aid of ultrasonic wave. *Waste Management* 64, 236-243.
- [134] Zhang, K. i dr., 2015. Recycling indium from waste LCDs: A review Resources. *Resources, Conservation and Recycling, Volume 104, Part A*, 276-290.
- [135] Zhang, L. & Xu, Z., 2016. A Review of Current Progress of Recycling Technologies for Metals from Waste Electrical and Electronic Equipment. *Journal of Cleaner Production* 127, 19-36.

POPIS SLIKA

Slika 1 Količina EEO stavljenih na tržište RH, skupljenih i oporabljenih količina otpadne EEO 2008. do 2018. godine (Ministarstvo gospodarstva i održivog razvoja, 2023.)	4
Slika 2 LCD monitor (www.philips.hr, 2023.)	5
Slika 3 Prikaz razvoja tehnologije tekućih kristala (Hussain, et al., 2009)	6
Slika 4 Shematski prikaz građe LCD zaslona (Ma & Xu, 2013)	7
Slika 5 Prikaz strukture molekula u ovisnosti o temperaturi (QS Study, 2023) ...	7
Slika 6 Prikaz molekula u nematičnoj fazi (Silberberg, 2008)	8
Slika 7 Usmjerenost molekula u smektičnoj fazi (Silberberg, 2008)	8
Slika 8 Usmjerenost molekula u kiralnoj fazi (Silberberg, 2008)	9
Slika 9 Presjek LCD-a (Pavlović, 2012)	9
Slika 10 Prikaz linearnog i kružnog gospodarstva (Europski parlament, 2015), (Narodne novine, broj 84/2023)	13
Slika 11 Red prvenstva gospodarenja otpadom (Hijerarhija gospodarenja otpadom, 2019)	14
Slika 12 Proizvodnja indija po državama (U.S. Geological Survey, 2006, 2007, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021, 2022)	17
Slika 13 ITO kao prah i mikroskopski (Indium corporation, 2007)	18
Slika 14 Hodogram eksperimentalnog dijela istraživanja	31
Slika 15 Otpadni LCD zasloni	32
Slika 16 Mlin za mljevenje	33
Slika 17 Usitnjeni LCD zasloni na 10 mm	33
Slika 18 Sita za prosijavanje	34
Slika 19 Uzorak tek stavljen u zlatotopku	35
Slika 20 Uzorak LCD-a u zlatotopci nakon 48 sati	36
Slika 21 Filtracija uzoraka	36
Slika 22 Filtracija uzoraka	36
Slika 23 Suhi pročišćeni uzorak otpadnih LCD-a	37
Slika 24 Granulometrijska krivulja agregata korištenog u betonskim uzorcima	38
Slika 25 Ultrazvučna kupelj	41
Slika 26 Ultrazvučna kupelj u radu	41
Slika 27 Filtrirani uzorci	42
Slika 28 Prikaz uzoraka	42
Slika 29 Prazni pripremljeni kalupi i napunjeni svježim betonom	47
Slika 30 Betonska mješavina s 1% zamjene otpadnog LCD 10	47
Slika 31 Porometar za svježi beton (Mikulić, et al., 2007)	49
Slika 32 Porometar korišten u istraživanju	50
Slika 33 Princip ispitivanja <i>slump testom</i> (The constructor, 2016)	51
Slika 34 Kalup za mjerenje konzistencije betona i uzorak	51
Slika 35 Betonske testne kocke u vlažnoj komori	53

Slika 36 Uređaj za ispitivanje tlačne čvrstoće betona	54
Slika 37 Ispitivanje vlačne čvrstoće cijepanjem (Bjegović & Štrimer, 2015)	57
Slika 38 Određivanje vlačne čvrstoće betona	57
Slika 39 Kapacitet izluživanja elemenata iz uzoraka LCD-a	62
Slika 40 Kapacitet izluženog indija	63
Slika 41 Kapacitet i učinkovitost izluženog indija u I. granulaciji	64
Slika 42 Kapacitet i učinkovitost izluženog indija u II. granulaciji	65
Slika 43 Kapacitet i učinkovitost izluženog indija u III. granulaciji	66
Slika 44 Kapacitet izluženog nikla	69
Slika 45 Kapacitet i učinkovitost izluženog nikla u I. granulaciji	70
Slika 46 Kapacitet i učinkovitost izluženog nikla u II. granulaciji	71
Slika 47 Kapacitet i učinkovitost izluženog nikla u III. granulaciji	72
Slika 48 Kapacitet izluženog kroma	74
Slika 49 Kapacitet i učinkovitost izluženog kroma u I. granulaciji	75
Slika 50 Kapacitet i učinkovitost izluženog kroma u II. granulaciji	76
Slika 51 Kapacitet i učinkovitost izluženog kroma u III. granulaciji	77
Slika 52 Kapacitet izluženog cinka	79
Slika 53 Kapacitet i učinkovitost izluženog cinka u I. granulaciji	80
Slika 54 Kapacitet i učinkovitost izluženog cinka u II. granulaciji	81
Slika 55 Kapacitet i učinkovitost izluženog cinka u III. granulaciji	82
Slika 56 Kapacitet izluženog olova	84
Slika 57 Kapacitet i učinkovitost izluženog olova u I. granulaciji	85
Slika 58 Kapacitet i učinkovitost izluženog olova u II. granulaciji	86
Slika 59 Kapacitet i učinkovitost izluženog olova u III. granulaciji	87
Slika 60 Kapacitet izluživanja aluminijskog oksida	89
Slika 61 Kapacitet i učinkovitost izluženog aluminijskog oksida u I. granulaciji	90
Slika 62 Kapacitet i učinkovitost izluženog aluminijskog oksida u II. granulaciji	91
Slika 63 Kapacitet i učinkovitost izluženog aluminijskog oksida u III. granulaciji	92
Slika 64 Kapacitet izluživanja arsena	94
Slika 65 Kapacitet i učinkovitost izluženog arsena u I. granulaciji	95
Slika 66 Kapacitet i učinkovitost izluženog arsena u II. granulaciji	96
Slika 67 Kapacitet i učinkovitost izluženog arsena u III. granulaciji	97
Slika 68 Rezultati mjerenja gustoće svježih pokusnih mješavina betona	99
Slika 69 Granulometrijski sastav uzoraka LCD-a veličine 10 mm	100
Slika 70 Rezultati izmjerene količine zraka u svježem betonu	101
Slika 71 Rezultati ispitivanja konzistencije <i>slump testom</i>	102
Slika 72 Rezultati tlačnih čvrstoća betona nakon 28 dana	103
Slika 73 Rezultati mjerenja vlačne čvrstoće	104

POPIS TABLICA

Tablica 1 Prikaz oznaka i značenja oznaka za utvrđivanje ukupne koncentracije elemenata u uzorcima različite granulacije	39
Tablica 2 Popis korištenih metoda	45
Tablica 3 Recepture mješavine klase betona C20/25 - za 1m ³	46
Tablica 4 Razredi slijeganja (Nekić, 2017).....	52
Tablica 5 Preporuke za odabir konzistencije slijeganjem prema vrsti konstrukcijskog elementa (Radić, 2006)	52
Tablica 6 Razredi čvrstoće betona (Bamforth, 2008).....	55
Tablica 7 Srednje tlačne čvrstoće valjka i kocke za različite razrede čvrstoća (Bamforth, 2008)	56
Tablica 8 Razredi betona i pripadajuće vlačne čvrstoće [MPa] (Bjegović & Štrimer, 2015)	58
Tablica 9 Kapacitet izluživanja indija, nikla, kroma, cinka, olova, aluminija i arsena u uzorcima različitih granulacija otopljenim u zlatotopci	60
Tablica 10 Koncentracija In, Ni, Cr, Zn, Pb, Al i As u LCD-u	61
Tablica 11 Rezultati ispitivanja izluživanja indija iz otpadnih LCD-a	123
Tablica 12. Rezultati ispitivanja izluživanja nikla iz otpadnih LCD-a	124
Tablica 13 Rezultati ispitivanja izluživanja kroma iz otpadnih LCD-a	125
Tablica 14 Rezultati ispitivanja izluživanja cinka iz otpadnih LCD-a	126
Tablica 15 Rezultati ispitivanja izluživanja olova iz otpadnih LCD-a	127
Tablica 16 Rezultati ispitivanja izluživanja aluminija iz otpadnih LCD-a	128
Tablica 17 Rezultati ispitivanja izluživanja arsena iz otpadnih LCD-a	129

POPIS KRATICA I OZNAKA

EEO	električna i elektronička oprema
EE otpad	otpadna električna i elektronička oprema
WEEE	engl. <i>waste electrical and electronical equipment</i> , otpadna električna i elektronička oprema
RoHS	engl. <i>Restriction of use of certain Hazardous Substances</i> , zabrana upotrebe određenih opasnih supstanci
EU	Europska unija
LCD	engl. <i>liquid crystal display</i> , zaslon s tekućim kristalima
ITO	indij kositar oksid
CLSM	kontrolirani materijal niske čvrstoće (engl. <i>controlled low strength materials</i>)
CRT	Katodna cijev (engl. <i>Cathode Ray Tube</i>)
TFT-LCD	TFT: Tankoslojni tranzistor, LCD: Ekran s tekućim kristalima
TRPO	engl. <i>tri-alkyl phosphine oxide</i>

PRIVITCI

Privitak 1 – Rezultati ispitivanja izluživanja indija, nikla, kroma, cinka, olova, aluminija i arsena iz otpadnih LCD-a

Tablica 11 Rezultati ispitivanja izluživanja indija iz otpadnih LCD-a

Otopina	Temperatura / °C	Vrijeme / min	Metoda	Granulacija	Koncentracija / mg/L	Kapacitet izluživanja -R -mg/L	Učinkovitost / %
B	20	60	U	I.	20,39	101,95	45,97
B	20	60	U	II.	21,47	107,35	47,93
B	20	60	U	III.	18,27	91,35	35,92
B	20	60	M	I.	19,46	97,30	43,87
B	20	60	M	II.	12,64	63,20	28,22
B	20	60	M	III.	27,47	137,35	54,01
B	40	40	U	I.	12,93	64,65	29,15
B	40	40	U	II.	39,80	199,00	88,86
B	40	40	U	III.	19,25	96,25	37,85
B	40	40	M	I.	19,20	96,00	43,29
B	40	40	M	II.	31,95	159,75	71,33
B	40	40	M	III.	27,45	137,25	53,97
B	60	20	U	I.	25,24	126,20	56,90
B	60	20	U	II.	22,90	114,50	51,13
B	60	20	U	III.	36,01	180,05	70,80
B	60	20	M	I.	17,66	88,30	39,82
B	60	20	M	II.	23,05	115,25	51,46
B	60	20	M	III.	32,25	161,25	63,40
C	20	60	U	I.	32,68	163,40	73,68
C	20	60	U	II.	34,65	173,25	77,36
C	20	60	U	III.	26,51	132,55	52,12
C	20	60	M	I.	28,63	143,15	64,55
C	20	60	M	II.	38,02	190,10	84,88
C	20	60	M	III.	32,08	160,40	63,07
C	40	40	U	I.	24,00	120,00	54,11
C	40	40	U	II.	43,86	219,30	97,92
C	40	40	U	III.	31,36	156,80	61,65
C	40	40	M	I.	29,32	146,60	66,10
C	40	40	M	II.	39,95	199,75	89,19
C	40	40	M	III.	26,35	131,75	51,80
C	60	20	U	I.	36,25	181,25	81,73
C	60	20	U	II.	25,73	128,65	57,44
C	60	20	U	III.	33,06	165,30	65,00
C	60	20	M	I.	27,60	138,00	62,23
C	60	20	M	II.	31,87	159,35	71,15
C	60	20	M	III.	37,78	188,90	74,28
D	20	60	U	I.	10,90	54,50	24,57
D	20	60	U	II.	17,25	86,25	38,51
D	20	60	U	III.	15,44	77,20	30,36
D	20	60	M	I.	21,39	106,95	48,22
D	20	60	M	II.	9,79	48,93	21,85
D	20	60	M	III.	12,59	62,95	24,75
D	40	40	U	I.	7,02	35,09	15,82
D	40	40	U	II.	19,44	97,20	43,40
D	40	40	U	III.	11,67	58,35	22,94
D	40	40	M	I.	8,51	42,56	19,19
D	40	40	M	II.	23,52	117,60	52,51
D	40	40	M	III.	17,15	85,75	33,72
D	60	20	U	I.	13,17	65,85	29,69
D	60	20	U	II.	13,28	66,40	29,65
D	60	20	U	III.	23,63	118,15	46,46
D	60	20	M	I.	6,75	33,75	15,22
D	60	20	M	II.	16,57	82,85	36,99
D	60	20	M	III.	17,51	87,55	34,43

Tablica 12. Rezultati ispitivanja izluživanja nikla iz otpadnih LCD-a

Otopina	Temperatura / °C	Vrijeme / min	Metoda	Granulacija	Koncentracija / mg/L	Kapacitet izluživanja -R -mg/L	Učinkovitost / %
B	20	60	U	I.	0,155	0,775	14,64
B	20	60	U	II.	0,020	0,100	5,24
B	20	60	U	III.	0,013	0,065	2,27
B	20	60	M	I.	0,345	1,725	32,58
B	20	60	M	II.	0	0	0
B	20	60	M	III.	0,033	0,165	5,75
B	40	40	U	I.	0,200	1,000	18,89
B	40	40	U	II.	0,029	0,145	7,60
B	40	40	U	III.	0	0	0
B	40	40	M	I.	0,177	0,885	16,71
B	40	40	M	II.	0,020	0,100	5,24
B	40	40	M	III.	0,023	0,115	4,01
B	60	20	U	I.	0,233	1,165	22,00
B	60	20	U	II.	0,022	0,110	5,77
B	60	20	U	III.	0,038	0,190	6,62
B	60	20	M	I.	0,138	0,690	13,03
B	60	20	M	II.	0,001	0,005	0,26
B	60	20	M	III.	0,042	0,210	7,32
C	20	60	U	I.	1,120	1,600	105,77
C	20	60	U	II.	0,240	1,200	62,89
C	20	60	U	III.	0,129	0,645	22,49
C	20	60	M	I.	2,142	2,710	202,28
C	20	60	M	II.	0,282	1,410	73,90
C	20	60	M	III.	0,197	0,985	34,34
C	40	40	U	I.	0,285	1,425	26,91
C	40	40	U	II.	0,106	0,530	27,750
C	40	40	U	III.	0,261	1,305	45,50
C	40	40	M	I.	0,443	2,215	41,83
C	40	40	M	II.	0,088	0,440	23,040
C	40	40	M	III.	0,321	1,605	55,920
C	60	20	U	I.	0,803	4,015	75,83
C	60	20	U	II.	0,171	0,855	44,81
C	60	20	U	III.	0,185	0,925	32,25
C	60	20	M	I.	0,590	2,950	55,72
C	60	20	M	II.	0,252	1,260	66,04
C	60	20	M	III.	0,268	1,340	46,72
D	20	60	U	I.	0,012	0,060	1,13
D	20	60	U	II.	0,036	0,180	9,43
D	20	60	U	III.	0,015	0,075	2,62
D	20	60	M	I.	0,246	1,230	23,23
D	20	60	M	II.	0,010	0,050	2,62
D	20	60	M	III.	0	0	0
D	40	40	U	I.	0,035	0,175	3,31
D	40	40	U	II.	0,063	0,315	16,51
D	40	40	U	III.	0	0	0
D	40	40	M	I.	0,051	0,255	4,82
D	40	40	M	II.	0,051	0,255	13,36
D	40	40	M	III.	0	0	0
D	60	20	U	I.	0,078	0,390	7,37
D	60	20	U	II.	0,021	0,105	5,50
D	60	20	U	III.	0	0	0
D	60	20	M	I.	0,007	0,035	0,66
D	60	20	M	II.	0,013	0,065	3,41
D	60	20	M	III.	0	0	0

Tablica 13 Rezultati ispitivanja izluživanja kroma iz otpadnih LCD-a

Otopina	Temperatura / °C	Vrijeme / min	Metoda	Granulacija	Koncentracija / mg/L	Oporaba -R- mg/L	Učinkovitost / %
B	20	60	U	I.	0,486	2,430	82,02
B	20	60	U	II.	0,189	1,720	75,77
B	20	60	U	III.	0,123	0,615	54,72
B	20	60	M	I.	0,167	2,175	73,48
B	20	60	M	II.	0,112	1,805	79,52
B	20	60	M	III.	0,124	0,620	55,16
B	40	40	U	I.	0,299	1,495	50,46
B	40	40	U	II.	0,328	1,210	53,30
B	40	40	U	III.	0,093	0,465	41,37
B	40	40	M	I.	0,125	2,135	72,13
B	40	40	M	II.	0,268	1,705	75,11
B	40	40	M	III.	0,211	1,055	93,86
B	60	20	U	I.	0,583	2,915	98,39
B	60	20	U	II.	0,198	0,990	43,65
B	60	20	U	III.	0,204	1,020	90,75
B	60	20	M	I.	0,503	2,515	84,89
B	60	20	M	II.	0,340	1,500	66,07
B	60	20	M	III.	0,142	0,710	63,17
C	20	60	U	I.	0,180	0,900	30,38
C	20	60	U	II.	0,189	0,945	41,67
C	20	60	U	III.	0,145	0,725	64,50
C	20	60	M	I.	0,440	2,200	74,26
C	20	60	M	II.	0,130	0,650	28,66
C	20	60	M	III.	0,152	0,760	67,62
C	40	40	U	I.	0,173	0,865	29,20
C	40	40	U	II.	0,252	1,260	55,56
C	40	40	U	III.	0,193	0,965	85,85
C	40	40	M	I.	0,430	2,150	72,57
C	40	40	M	II.	0,307	1,535	67,68
C	40	40	M	III.	0,139	0,695	61,83
C	60	20	U	I.	0,226	1,130	38,14
C	60	20	U	II.	0,202	1,010	44,53
C	60	20	U	III.	0,183	0,915	81,41
C	60	20	M	I.	0,244	1,220	41,18
C	60	20	M	II.	0,255	1,275	56,22
C	60	20	M	III.	0,167	0,835	74,29
D	20	60	U	I.	0,148	0,740	24,98
D	20	60	U	II.	0,630	1,745	76,87
D	20	60	U	III.	0,037	0,185	16,46
D	20	60	M	I.	0,207	2,185	73,82
D	20	60	M	II.	0,172	1,300	57,27
D	20	60	M	III.	0,031	0,155	13,79
D	40	40	U	I.	0,280	1,400	47,25
D	40	40	U	II.	0,894	1,345	59,25
D	40	40	U	III.	0,045	0,225	20,02
D	40	40	M	I.	0,469	2,345	79,15
D	40	40	M	II.	0,885	1,115	49,12
D	40	40	M	III.	0,063	0,315	28,02
D	60	20	U	I.	0,376	1,880	63,46
D	60	20	U	II.	0,423	1,565	68,94
D	60	20	U	III.	0,100	0,500	44,48
D	60	20	M	I.	0,212	1,060	35,78
D	60	20	M	II.	0,758	1,950	85,90
D	60	20	M	III.	0,083	0,415	36,92

Tablica 14 Rezultati ispitivanja izluživanja cinka iz otpadnih LCD-a

Otopina	Temperatura / °C	Vrijeme / min	Metoda	Granulacija	Koncentracija / mg/L	Oporaba -R -mg/L	Učinkovitost / %
B	20	60	U	I.	1,477	7,385	38,59
B	20	60	U	II.	0,033	0,165	9,13
B	20	60	U	III.	0,042	0,210	7,43
B	20	60	M	I.	1,651	8,255	43,14
B	20	60	M	II.	0,031	0,155	8,57
B	20	60	M	III.	0,400	2,000	70,72
B	40	40	U	I.	0,969	4,845	25,32
B	40	40	U	II.	0,196	0,980	54,20
B	40	40	U	III.	0,290	1,450	51,27
B	40	40	M	I.	0,924	4,620	24,14
B	40	40	M	II.	0,092	0,460	25,44
B	40	40	M	III.	0,140	0,700	24,75
B	60	20	U	I.	2,053	10,265	53,64
B	60	20	U	II.	0,048	0,240	13,27
B	60	20	U	III.	0,202	1,010	35,71
B	60	20	M	I.	1,121	5,605	29,29
B	60	20	M	II.	0	0	0
B	60	20	M	III.	0,143	0,715	25,28
C	20	60	U	I.	1,822	9,110	47,60
C	20	60	U	II.	0,156	0,780	43,14
C	20	60	U	III.	0,118	1,940	68,55
C	20	60	M	I.	2,252	11,260	58,84
C	20	60	M	II.	0,235	1,175	64,99
C	20	60	M	III.	0,137	2,415	85,33
C	40	40	U	I.	1,774	8,870	46,35
C	40	40	U	II.	0,107	0,535	29,59
C	40	40	U	III.	0,146	0,730	25,81
C	40	40	M	I.	1,603	8,015	41,88
C	40	40	M	II.	0,263	1,315	72,73
C	40	40	M	III.	0,126	2,145	75,80
C	60	20	U	I.	2,071	10,355	54,11
C	60	20	U	II.	0,187	0,935	51,71
C	60	20	U	III.	0,330	1,650	58,35
C	60	20	M	I.	2,551	12,755	66,65
C	60	20	M	II.	0,048	0,240	13,27
C	60	20	M	III.	0,404	2,020	71,43
D	20	60	U	I.	0,484	2,420	12,65
D	20	60	U	II.	0	0	0
D	20	60	U	III.	0,053	0,265	9,37
D	20	60	M	I.	1,119	5,595	29,24
D	20	60	M	II.	0	0	0
D	20	60	M	III.	0	0	0
D	40	40	U	I.	0,300	1,500	7,84
D	40	40	U	II.	0	0	0
D	40	40	U	III.	0	0	0
D	40	40	M	I.	0,404	2,020	10,56
D	40	40	M	II.	0	0	0
D	40	40	M	III.	0,007	0,035	1,24
D	60	20	U	I.	0,598	2,990	15,62
D	60	20	U	II.	0	0	0
D	60	20	U	III.	0,252	1,260	44,55
D	60	20	M	I.	0,301	1,505	7,86
D	60	20	M	II.	0	0	0
D	60	20	M	III.	0,017	0,085	3,01

Tablica 15 Rezultati ispitivanja izluživanja olova iz otpadnih LCD-a

Otopina	Temperatura / °C	Vrijeme / min	Metoda	Granulacija	Koncentracija / mg/L	Oporaba – R -mg/L	Učinkovitost / %
B	20	60	U	I.	3,560	17,800	44,47
B	20	60	U	II.	0	0	0
B	20	60	U	III.	0	0	0
B	20	60	M	I.	3,023	15,115	37,77
B	20	60	M	II.	0	0	0
B	20	60	M	III.	0,034	0,155	73,81
B	40	40	U	I.	1,318	6,590	16,47
B	40	40	U	II.	0,020	0,100	92,59
B	40	40	U	III.	0,009	0,130	61,90
B	40	40	M	I.	3,752	18,760	46,87
B	40	40	M	II.	0,020	0,100	92,59
B	40	40	M	III.	0	0	0
B	60	20	U	I.	6,843	34,215	85,49
B	60	20	U	II.	0	0	0
B	60	20	U	III.	0,010	0,140	66,67
B	60	20	M	I.	2,371	11,855	29,62
B	60	20	M	II.	0	0	0
B	60	20	M	III.	0,022	0,110	52,88
C	20	60	U	I.	5,468	27,340	68,31
C	20	60	U	II.	0	0	0
C	20	60	U	III.	0	0	0
C	20	60	M	I.	4,210	21,050	52,60
C	20	60	M	II.	0	0	0
C	20	60	M	III.	0,003	0,015	7,21
C	40	40	U	I.	1,646	8,230	20,56
C	40	40	U	II.	0	0	0
C	40	40	U	III.	0	0	0
C	40	40	M	I.	4,336	21,680	54,17
C	40	40	M	II.	0,005	0,100	90,91
C	40	40	M	III.	0	0	0
C	60	20	U	I.	5,229	26,145	65,33
C	60	20	U	II.	0	0	0
C	60	20	U	III.	0,011	0,055	26,44
C	60	20	M	I.	4,308	21,540	53,82
C	60	20	M	II.	0	0	0
C	60	20	M	III.	0,005	0,025	12,02
D	20	60	U	I.	0,840	4,200	10,49
D	20	60	U	II.	0	0	0
D	20	60	U	III.	0	0	0
D	20	60	M	I.	3,184	15,920	39,78
D	20	60	M	II.	0	0	0
D	20	60	M	III.	0	0	0
D	40	40	U	I.	0,777	3,885	9,71
D	40	40	U	II.	0	0	0
D	40	40	U	III.	0	0	0
D	40	40	M	I.	0,686	3,430	8,57
D	40	40	M	II.	0,000	0,000	0
D	40	40	M	III.	0	0	0
D	60	20	U	I.	1,886	9,430	23,56
D	60	20	U	II.	0	0	0
D	60	20	U	III.	0,014	0,070	33,65
D	60	20	M	I.	1,118	5,590	13,97
D	60	20	M	II.	0	0	0
D	60	20	M	III.	0,002	0,010	4,81

Tablica 16 Rezultati ispitivanja izluživanja aluminija iz otpadnih LCD-a

Otopina	Temperatura / °C	Vrijeme / min	Metoda	Granulacija	Koncentracija / mg/L	Oporaba – R -mg/L	Učinkovitost / %
B	20	60	U	I.	11,370	56,850	36,25
B	20	60	U	II.	2,654	13,270	19,21
B	20	60	U	III.	5,821	29,105	44,67
B	20	60	M	I.	22,170	110,850	70,68
B	20	60	M	II.	6,763	33,815	48,95
B	20	60	M	III.	3,028	55,700	85,48
B	40	40	U	I.	9,304	46,520	29,66
B	40	40	U	II.	5,740	28,700	41,55
B	40	40	U	III.	6,711	33,555	51,50
B	40	40	M	I.	12,770	63,850	40,71
B	40	40	M	II.	8,473	42,365	61,33
B	40	40	M	III.	12,930	64,650	99,22
B	60	20	U	I.	17,590	87,950	56,08
B	60	20	U	II.	4,302	21,510	31,14
B	60	20	U	III.	10,010	50,050	76,81
B	60	20	M	I.	9,755	48,775	31,10
B	60	20	M	II.	3,367	16,835	24,37
B	60	20	M	III.	7,220	36,100	55,40
C	20	60	U	I.	12,620	63,100	40,23
C	20	60	U	II.	1,981	9,905	14,34
C	20	60	U	III.	5,959	29,795	45,73
C	20	60	M	I.	8,548	113,700	72,49
C	20	60	M	II.	7,753	38,765	56,12
C	20	60	M	III.	10,780	53,900	82,72
C	40	40	U	I.	13,380	66,900	42,65
C	40	40	U	II.	7,983	39,915	57,78
C	40	40	U	III.	12,940	64,700	99,29
C	40	40	M	I.	15,200	76,000	48,46
C	40	40	M	II.	8,969	44,845	64,92
C	40	40	M	III.	11,900	59,500	91,31
C	60	20	U	I.	7,614	100,350	63,98
C	60	20	U	II.	6,987	34,935	50,57
C	60	20	U	III.	3,224	50,600	77,66
C	60	20	M	I.	18,130	90,650	57,80
C	60	20	M	II.	5,165	25,825	37,38
C	60	20	M	III.	9,653	48,265	74,07
D	20	60	U	I.	2,977	14,885	9,49
D	20	60	U	II.	0,907	4,535	6,56
D	20	60	U	III.	1,195	5,975	9,17
D	20	60	M	I.	11,300	56,500	36,02
D	20	60	M	II.	2,874	14,370	20,80
D	20	60	M	III.	5,983	29,915	45,91
D	40	40	U	I.	3,038	15,190	9,69
D	40	40	U	II.	2,070	10,350	14,98
D	40	40	U	III.	5,952	29,760	45,67
D	40	40	M	I.	18,270	91,350	58,24
D	40	40	M	II.	2,863	14,315	20,72
D	40	40	M	III.	3,728	18,640	28,61
D	60	20	U	I.	5,864	29,320	18,69
D	60	20	U	II.	2,138	10,690	15,47
D	60	20	U	III.	5,885	29,425	45,16
D	60	20	M	I.	4,337	21,685	13,83
D	60	20	M	II.	1,102	5,510	7,98
D	60	20	M	III.	6,207	31,035	47,63

Tablica 17 Rezultati ispitivanja izluživanja arsena iz otpadnih LCD-a

Otopina	Temperatura / °C	Vrijeme / min	Metoda	Granulacija	Koncentracija / mg/L	Oporaba -R -mg/L	Učinkovitost / %
B	20	60	U	I.	0,061	0,320	11,15
B	20	60	U	II.	0	0	0
B	20	60	U	III.	0	0	0
B	20	60	M	I.	0,400	2,020	70,37
B	20	60	M	II.	0,142	0,700	24,27
B	20	60	M	III.	0,052	0,255	9,69
B	40	40	U	I.	0,143	0,715	24,91
B	40	40	U	II.	0,061	0,305	10,58
B	40	40	U	III.	0	0	0
B	40	40	M	I.	0,173	0,850	29,61
B	40	40	M	II.	0,114	0,530	18,38
B	40	40	M	III.	0,104	0,510	19,38
B	60	20	U	I.	0,271	1,360	47,38
B	60	20	U	II.	0,072	0,370	12,83
B	60	20	U	III.	0,131	0,640	24,32
B	60	20	M	I.	0,104	0,505	17,59
B	60	20	M	II.	0,023	0,095	3,29
B	60	20	M	III.	0,042	0,190	7,22
C	20	60	U	I.	0,051	0,235	8,19
C	20	60	U	II.	0	0	0
C	20	60	U	III.	0	0	0
C	20	60	M	I.	0,324	1,600	55,74
C	20	60	M	II.	0,083	0,415	14,39
C	20	60	M	III.	0,043	0,175	6,65
C	40	40	U	I.	0,203	0,990	34,49
C	40	40	U	II.	0,164	0,790	27,39
C	40	40	U	III.	0,030	0,150	5,70
C	40	40	M	I.	0,180	0,905	31,53
C	40	40	M	II.	0,121	0,600	20,80
C	40	40	M	III.	0	0	0
C	60	20	U	I.	0,312	1,545	53,82
C	60	20	U	II.	0,042	0,185	6,41
C	60	20	U	III.	0,031	0,140	5,32
C	60	20	M	I.	0,100	0,515	17,94
C	60	20	M	II.	0,042	0,210	7,28
C	60	20	M	III.	0,012	0,040	1,52
D	20	60	U	I.	0,571	2,830	98,58
D	20	60	U	II.	0,251	1,260	43,69
D	20	60	U	III.	0,093	0,460	17,48
D	20	60	M	I.	0,420	2,445	85,19
D	20	60	M	II.	0,241	1,985	68,92
D	20	60	M	III.	0,154	1,865	70,91
D	40	40	U	I.	0,206	2,150	74,91
D	40	40	U	II.	0,188	2,710	94,10
D	40	40	U	III.	0,381	1,890	71,81
D	40	40	M	I.	0,156	1,910	66,55
D	40	40	M	II.	0,136	2,405	83,51
D	40	40	M	III.	0,431	2,160	82,07
D	60	20	U	I.	0,134	2,345	81,71
D	60	20	U	II.	0,471	2,345	81,31
D	60	20	U	III.	0,27	1,370	52,05
D	60	20	M	I.	0,138	2,445	85,19
D	60	20	M	II.	0,392	1,950	67,61
D	60	20	M	III.	0,371	1,845	70,10

ŽIVOTOPIS

Snježana Šimunić (rođ. Suša) rođena je 02.07.1972. u Karlovcu gdje je završila osnovnu i srednju školu i stekla zanimanje kemijski tehničar. Upisuje Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu koji završava 1997. te stječe akademski naziv diplomirani inženjer kemijske tehnologije. Nakon završenog studija zapošljava se u tvrtki PPK karlovačka mesna industrija d.d. gdje odrađuje pripravnički staž i postaje voditelj kemijskog laboratorija, te obavlja poslove vezano uz zaštitu okoliša. Na Prehrambeno biotehnološkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu upisuje specijalistički poslijediplomski studij Mikrobiologija i analitika namirnica koji završava 2000. i stječe akademski naziv magistar specijalist mikrobiologije i analitike namirnica. U studenom 2008. zapošljava se u Ministarstvu zaštite okoliša, prostornog uređenja i graditeljstva kao inspektor zaštite okoliša na kojem ostaje raditi do listopada 2020. U rujnu 2013. upisuje Poslijediplomski doktorski studij iz Tehničkih znanosti, znanstveno polje Interdisciplinarnih tehničkih znanosti, modul: Ekološko inženjerstvo i zaštita okoliša na Tehničkom fakultetu Sveučilišta u Rijeci. Od listopada 2020. zaposlena je u Ministarstvu gospodarstva i održivog razvoja na mjestu više savjetnice – specijalistice gdje obavlja poslove usko vezane uz pravna pitanja u zaštiti okoliša, a naročito u području gospodarenja otpadom. Autorica je ili koautorica nekoliko radova objavljenih u domaćim i stranim znanstvenim i stručnim časopisima.

POPIS OBJAVLJENIH RADOVA

1. Anić Vučinić, A.; Šimunić, S.; Radetić, L.; Presečki, I., Indium Recycling from Waste Liquid Crystal Displays: Is It Possible? // *Processes*, 11 (2023), 6; 1162, 11 doi: org/ 10.3390/pr11061662 (međunarodna recenzija, članak, znanstveni).
2. Petković S., Anić-Vučinić A., Šimunić S.(2022), "Industrial research of physical properties of waste sludge from distillation processes as anticorrosive coating", 5th South East European Conference on Sustainable Development of Energy, Water and EnvironmentSystems, Vlorë, Albania, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, Zagreb, (predavanje, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)
3. Mesić I., Šimunić S., Anić Vučinić A.(2022), "Landfill Mining - Croatian Case Study", 5th South East European Conference on Sustainable Development of Energy, Water and EnvironmentSystems, Vlorë, Albania, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, Zagreb, (predavanje, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)
4. S. Šimunić, A. Anić Vučinić, I. Presečki, G. Kniewald (2021), "Waste liquid crystal displays (LCDs) glass as aggregate substitute in concrete products", *Environmental Engineering and Management Journal*
5. A. Anić Vučinić, V. Tuk, S. Šimunić, I. Presečki, „Composting of fine fraction after mechanical-biological treatment of municipal solid waste“, *Environmental Engineering - Inženjerstvo okoliša*, Vol. 8 No. 1-2, 2021.
6. Anić Vučinić, A., Šimunić, S., Grčić, I., Melnjak, I. & Radetić, L. (2018), "Possibility of recycling of waste LCD residues in concrete industry". U: *NAXOS 2018 - Proceedings*. Naxos, Grčka, str. 1-2.

7. S. Šimunić, A. Anić Vučinić, L. Radetić, D. Canjuga, M. Vuković (2016), „Iskoristivost otpadnih LCD zaslona“ Međunarodni simpozij gospodarenje otpadom Zagreb (elektronička publikacija). Zagreb, Sveučilište u Zagrebu Geotehnički fakultet, str. 374-388., 2016. (predavanje)

8. Anić Vučinić, A., Šimunić, S., Bućan, S. & Melnjak, I. (2014) „Mogućnost primjene otpadnog stakla u građevinskoj industriji // Zbornik radova XIII. Međunarodni simpozij gospodarenje otpadom Zagreb (elektronička publikacija) str. 374 - 388 (predavanje, međunarodna recenzija, cjeloviti rad (in extenso))