

ILLÉS ISTVÁN BALÁZS – NAGY SÁNDOR – KÉKESI TAMÁS

## LCD-hulladékokból történő indium fémkinyerés hidrometallurgiai úton

*Egy környezetbarát és hatékony indium előállítási eljárás lehetőségét laboratóriumi kísérletekkel vizsgáltuk. A hulladékká vált folyadékkristályos kijelzők (LCD) szétszerelése, majd a polarizálófólia hőkezelést követő mechanikus eltávolítása után a panel anyagából a folyadékkristály ultrahangos mosással eltávolítható. A kapott üveg alapú törmelék indium-ón-oxid (ITO) rétegéből az indium sósavas kioldása hatékony és részben szelektív lehet a kinetikai viszonyok kihasználásával. Az oldatból a fő szennyezők (Fe, Sn) alapvetően hidrolitikus precipitációval eltávolíthatók. A tisztító lépések hatásfoka növelhető a vas Fe(II) állapotba történő redukciójával. Az In fémes állapotban történő kinyerését alumíniumlemez felületén történő cementálással valósítottuk meg. A termék jó olvasztási hatásfoka több módon is biztosítható.*

### 1. Bevezetés

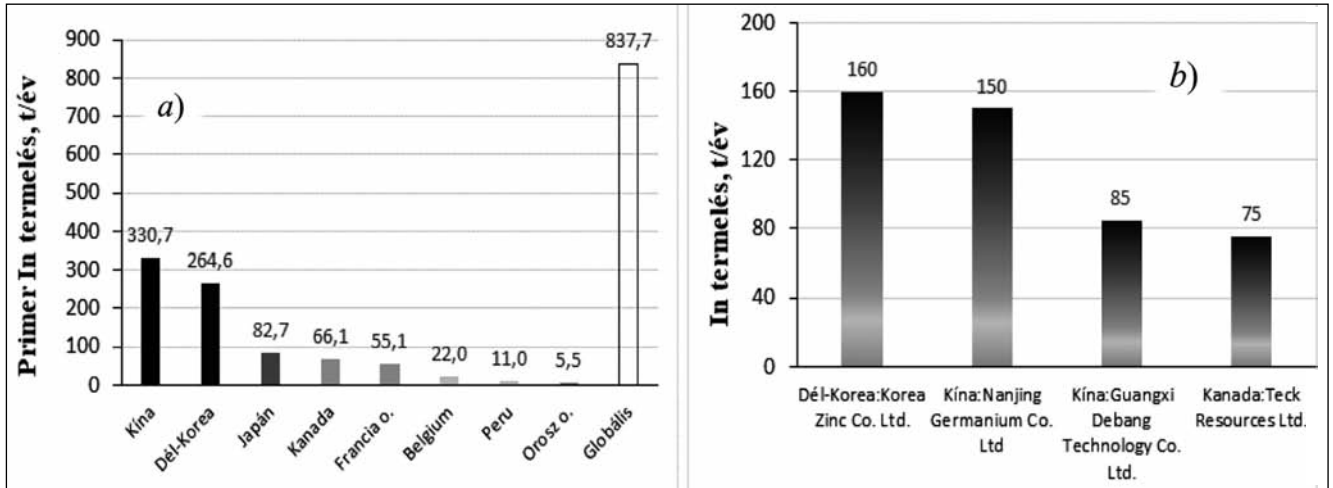
A globális ~ 800 t nagyságrendű primer indiumtermelés kb. 90% része a modern folyadékkristályos (LCD) kijelzők optikailag aktív ITO (indium-tin-oxid) gyártását szolgálja az átlátszó elektródreteg, illetve az előállításához használt target anyagok formájában [1]. Mivel az indiumot alapvetően a primer cinkkohászat melléktermékeiből nyerik ki, a rendelkezésre álló In-fém mennyisége ezeknek az iparágaknak a termelésétől függ. A földkéreg jelenleg ismert In-készlete csupán ~ 16000 t, valamint a jelenlegi felhasználás üteme 1600-1800 t/év [2, 3]. Így a szekunder In-előállítás kulcsfontosságú, amelynek alapját jelenleg az ITO-előállítás során keletkező ipari melléktermékek (pl. ITO target maradvány) jelentik [4]. Az ITO legelterjedtebben alkalmazott változata 91/9 In-Sn arányú, ónnal csupán kismértékben adalékolt oxid [3]. Az így kapott ITO a látható fényt képes teljes mértékben átengedni, míg az infravörös sugárzást visszaveri. Noha az ITO-réteg csak maximum ~ 0,15 µm vastag, az egyes monitor és tv-képernyők 200-250 mg/kg In-ot is tartalmazhatnak [5]. Az LCD-kijelzők a 2000-es évek elejétől fokozatosan váltak dominánssá. Átlagos élettartamuk 5 ~ 10 év, így ezek a szekunder nyersanyagok már napjainkban is nagy mennyiségben rendelkezésre állhatnak. Továbbá, az indiumnak komoly egészségkárosító hatásokat is tulajdonítanak, így a hulladékok egyszerű deponálása egyre kevésbé elfogadható [6, 7]. A kereskedelmi forgalomban lévő 99,99% (4-kilences) tisztaságú indium piaci ára 167 USD/kg (~ 52 000 Ft/kg). Az 5-kilences tisztaságú fém ára már egy nagyságrenddel nagyobb, valamint 6-kilences (különleges elektromos minőség) esetén az ár 4 millió Ft/kg is lehet.

*Illés István Balázs és Kékési Tamás, Miskolci Egyetem, Metallurgiai Intézet.*

*Nagy Sándor Miskolci Egyetem, Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézet.*

Az indium primer előállítása is a hidrometallurgiához kötődik, ugyanis a primer forrást jelentő szfalerit cinkércet is már csaknem teljes mértékben hidrometallurgiai módszerekkel dolgozzák fel az oxidáló pörkölést követően. A kénsavas nyers oldat vastalanítása során az In is kiesik az oldatból. A szfalerit In-tartalma 0,0001-0,01% között változik [8], noha a vasas csapadékban ehhez képest már dúsabb, az In kinyerése egy meglehetősen hosszú és sok különböző reagenst igénylő hidrometallurgiai műveletsorból álló folyamat, ami többszöri egymást követő feloldást és kicsapást tartalmazó lépésekből épül fel, majd a kellően nagy koncentrációjú oldatot oldószeres extrakcióval dúsítják és tisztítják. Ezt követően cementálást vagy elektrolízist alkalmaznak a fém kinyerésére. Jelenleg a primer In-termelés zöme néhány ország néhány nagy vállalata között oszlik meg, ezt szemlélteti az 1. ábra.

Látható, hogy a primer In-termelésben Kína és Dél-Korea a főszereplő. A hulladék alapú In országokénti megoszlása nem ismert, azonban valószínű, hogy a primer In-előállításra felszerelkezett cégek gyűjtik be az ITO-előállítás során keletkező hulladékok jelentős részét, amelyek főleg az ITO-réteg képzése során visszamaradó target anyagokból és az ITO-gyártás során idővel kimerülő páclevékből áll. Az LCD-hulladékok ipari feldolgozása azonban még nincs megoldva. Ez pedig az éves (közel 1 Mt LCD-panel) forgalmi adatok és az ITO-réteg átlagos vastagsága alapján számolt 200-250 mg/kg In-koncentráció szerint a 2010-es évek közepén 400 t/év indiumforrás elvesztését jelenti [10], ami a felhasználás legalább negyed része. Ugyanakkor a szekunder In-előállítás nemcsak kisebb energiaigényű, de az LCD-hulladékok feldolgozása egyben képes lehet az egyes indiumot igénylő cégek kínai piactól való függését is csökkenteni. A vizsgálatainkkal a közönséges eszközökkel kivitelezhető egyszerű hidrometallurgiai eljárás alapjait igyekeztünk tisztázni, amely alkalmas lehet az indium LCD-hulladékokból történő hatékony előállítására.

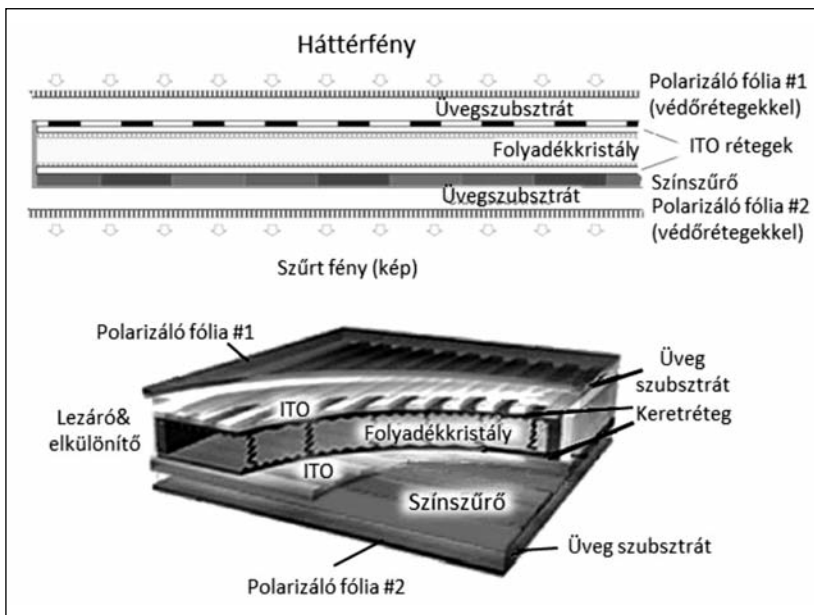


■ 1. ábra. A globális primer indiumtermelés országonkénti megoszlása (a), valamint a mérvadó cégek éves termelési kapacitása (b) [9]

A célzott nyersanyagból történő fémkinyerés módszerének a kialakításához fontos ismerni az LCD-panelek szerkezetét, illetve az ITO-réteg elhelyezkedését. Az általánosan jellemző többrétegű kialakítást a 2. ábra szemlélteti.

## 2. A kísérleti eljárás feltételei és kivitelezése

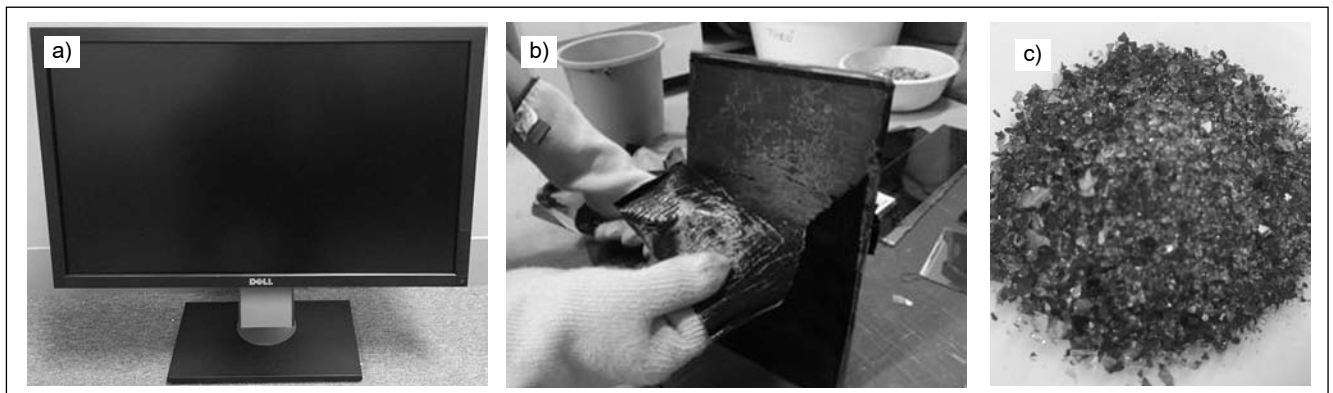
A hidrometallurgiai kísérletekhez használt LCD-üvegtörmelék nyersanyag DELL- és HP-monitorok, valamint Siemens televízió kijelzőiből származtak. Az ITO-réteg feltárását és dúsítását célzó fizikai előkészítés a Miskolci Egyetem Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézetében kialakított módszerrel történt. Az aprított LCD-üveghulladék 1 mol/dm<sup>3</sup> sósavval, illetve ugyanilyen koncentrációjú kénsavval végzett kioldását, valamint az oldatba került nagyszámú fém adott pH-(3, 3,5; 4; 4,5 és 5) értékek beállítása mellett elemzett megmaradó fémkoncentrációját a fenti egyetemi kutatóhelyen már vizsgálta. Ezek az eredmények [11–13] a kutatás tervezéséhez adtak jó alapot. A hidrometallurgiai kioldási, oldattisztítási és az oldatból kinyerési, valamint a termék olvasztási folyamatait vizsgáló kísérleti munka a Miskolci Egyetem Metallurgiai Intézetében zajlott.



■ 2. ábra. Az LCD-panelek jellemző szerkezete

### 2.1. Az LCD-nyersanyag előkészítése

A kézi bontás után az LCD-panelről a



■ 3. ábra. A feldolgozandó monitor (a), polarizálófólia-eltávolítás (b) és az aprított LCD-üveg (c)

polarizálófóliák eltávolítása fontos a nyersanyag hatékony hidrometallurgiai feldolgozása szempontjából. Ezt segíti elő a ~ 225 °C-on végzett rövid (kb. 5 perces) hőkezelés [11, 12]. A polivinil-alkohol termikus bomlása és a cellulóz kellő meglágyulása után a fólia – a 3. ábrán látható módon – lehúzhatóvá válik az üvegfelületről, ami a végső aprítás kivitelezését elősegíti. Az aprításnál így nem okoz veszteséget az ITO-réteggel érintkezésbe kerülő ragasztóanyag sem.

A mosási lépésnél az ultrahang, illetve „Organizone” tenzideknek a desztillált vízhez adagolása növelte a ~ 0,5 mg/cm<sup>2</sup> mennyiségű folyadékkristályok üvegfelületről történő leválasztásának hatékonyságát. A 8%-os tenzid-tartalommal rendelkező vizes oldatban 30 perc ultrahangos kezeléssel a folyadékkristály teljes mértékben eltávolítható. Ezt igazolta a szárítás után felvett tömegmérés. Az előkészítés utolsó lépésében a durva anyagot 5 mm szemcseméret alá őröltük (GKML 10-6 típusú) kalapácsos malomban a korábban optimalizált módon [11–13].

A nyersanyag összetett fémtartalmának meghatározása érdekében az LCD törmelékot tömény sósavban, illetve királyvízben 2 órán át forraltuk, majd az oldatok mikrohullámú plazmaemissziós spektrométerrel (MPAES) végzett multielemes elemzésre kerültek. A kétféle savval kapott koncentrációértékek közül a nagyobbat elfogadva, az LCD-törmelék gyakorlatilag kinyerhető fémtartalmát az 1. táblázat jellemzi.

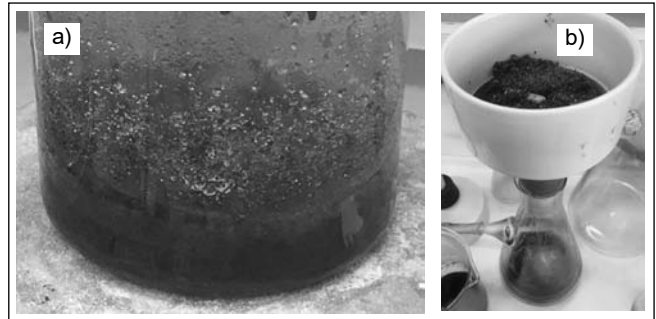
1. táblázat. Az LCD-üveg tömény forró savas oldással kinyerhető fémkoncentrációi (MPAES multielemes analitika)

Koncentráció, %						
Al	Au	B	Ce	Cr	Cu	Fe
0,12	0,0006	0,0454	0,0008	0,0005	0,0070	0,14
In	Mn	Mo	Ni	Sn	Ti	Zn
0,015	0,0123	0,0079	0,0201	0,0046	0,0008	0,0091

A törmelékek vaskoncentrációja nagyobb a szakirodalomban [5, 14] található 100 ~ 200 mg/kg adatoknál. Ez bizonyára az őrlés és kalapácsos törés során bekerült szennyezésből adódik. Mivel a vas oldatba kerülése az alapanyag összetételéből adódóan is elkerülhetetlen, így a nyers oldat hatékony vastalanítása mindenképpen szükséges a tiszta indium kinyerése érdekében. Mivel az In jelentős része az elektronikai iparban kerül felhasználásra, a kinyert indium tisztasága kulcsfontosságú, ezért az oldatban lévő egyéb jellemző szennyezők eltávolításáról is gondoskodni kell.

## 2.2. A kioldás módszere

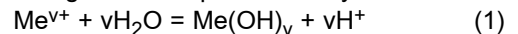
A 2.1. szakaszban leírt módon előkészített mintából – kerámiamozsárban finomra őrlés után – egyenlő 2 g tömegeket különböző hőmérsékleteken kezeltük eltérő koncentrációjú 10 cm<sup>3</sup> térfogatú sósavval. A kioldást üveg reaktoredényekben végeztük az edény száját vízzel telített óraüveggel lefedve a 4a ábrán látható módon. Így csekély volt az oldat kipárolgása. A szilárd maradvány könnyen elkülöníthető volt a 4b ábrán látható vákuumszűréssel.



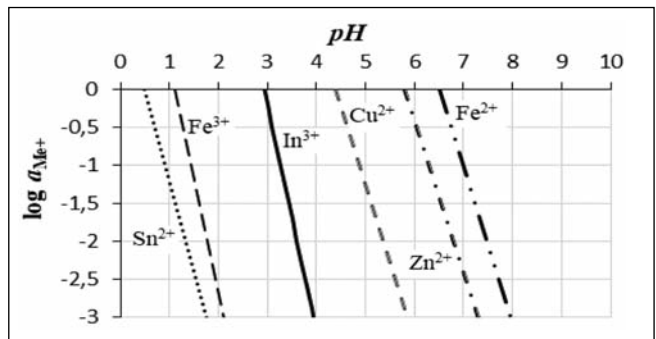
4. ábra. Az LCD-törmelék oldása sósavban (a) és a vákuumszűrés (b)

## 2.3. Az indium-klorid-oldat tisztítása

Az oldat fő szennyezőinek, a vasnak és az ónnak az eltávolítására – első közelítésben – alkalmas lehet a hidrolitikus precipitáció. Ugyanakkor egyéb színesfém szennyezők is eltávolíthatók a szabályozott pH mellett kialakítható hidrolízis reakciókkal. A vas, a réz és cink Me<sup>2+</sup> kétegyértékű ionok formájában oldódnak le az LCD-üvegről, majd a vasat az oldott oxigéntartalom háromvegyértékű Fe<sup>3+</sup> állapotba oxidálja. Az egyes fémionok a rájuk jellemző meghatározott pH-tartományban a



reakció szerint hidrolizálnak és hidroxid csapadékként kiválnak az oldatból. Az 5. ábrán láthatók a hidroxidok oldhatósági szorzatai alapján számított kritikus pH-tartományok.

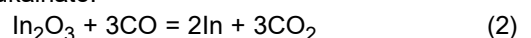


5. ábra. Az oldott fémionok egyensúlyi aktivitása a pH függvényében

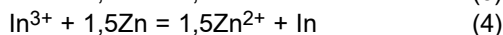
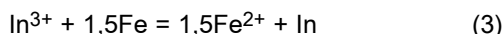
Az indium a vastól eltérő tartományban hidrolizál közönséges, levegővel érintkezésben lévő stabil oldatokból is. Az indiumot és a szennyező fémeket viszonylag nagy (~ 5 g/dm<sup>3</sup>) koncentrációban tartalmazó modelloldatokhoz keverés mellett fokozatosan adagoltunk 1 M NaOH reagenst, miközben a pH-értékét digitális műszerrel folyamatosan regisztráltuk és az oldatból rendszeresen 1 cm<sup>3</sup> térfogatú mintákat vettünk ki, amiket hígítás és üleptetés után atomabszorpciós spektrometriával elemeztünk.

## 2.4. Az indium kinyerése a tiszta oldatból

Noha az In(OH)<sub>3</sub> már 150 °C-on indium-oxidá (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) bontható, a kapott termék karbotermikus módszerrel csak a Boudouard-reakció által biztosítható nagy CO felesleg mellett redukálható:



Ez legalább 1000 °C hőmérsékletet igényelne, ahol az illanási veszteségek is fellépnek továbbá az eljárásnak nemcsak súlyos környezetvédelmi vonatkozásai lennének, de lényegesen szennyezettebb terméket eredményezne, mint a hidrometallurgiai út. A tiszta indiumoldatból a fém kinyerésére egy előnyös és egyszerű módszer lehet a cementálás. Ez hatékonyan és olcsón kivitelezhető, ezért ezt a módszert alkalmaztuk [15–16]. Ezt az indium kevésbé negatív standard elektródpotenciálja ( $E^\circ$ ) segíti elő. Az elsősorban alkalmazható fémek és az oldott indium ionok közötti elektronsere-reakciók az alábbiak:



A vizsgált cementálási reakciókban szereplő fémek standard elektródpotenciáljait, technikai minőségű anyagok piaci árait, és a művelet elméleti fémigényét a 2. táblázat adja meg.

**2. táblázat.** A cementálás szempontjából fontos fémek elektródpotenciáljai [17–19]

Elektród–redox pár	$E^\circ$ , V	Fém ára, Ft/kg	Cementálófém-igény, kg/kg In
In/In <sup>3+</sup>	– 0,34	50584	-
Fe/Fe <sup>2+</sup>	– 0,44	151	0,732
Zn/Zn <sup>2+</sup>	– 0,76	743	0,854
Al/Al <sup>3+</sup>	– 1,67	545	0,235

A legolcsóbb redukálószer az ötvözetlen vas, azonban a kis elektródpotenciál-különbségből eredően az egyensúly még viszonylag nagy oldott In-koncentráció mellett beállna, valamint tiszta állapotú vasra lenne szükség. Az alumínium drágább, de a cementáláshoz kisebb mennyiség kell, továbbá a nagy elektródpotenciál-különbség a cementálási reakció gyakorlatilag teljes és gyors lejátszódását segíti elő. A kapott AlCl<sub>3</sub>-oldatból a só bepárlással kikristályosítható és melléktermékként hasznosítható. Ugyanakkor savas oldatok esetében figyelembe kell venni a reakcióképesebb redukáló fém spontán oldódását is. Megvizsgáltuk a cink alkalmazhatóságát is, ugyanis eb-

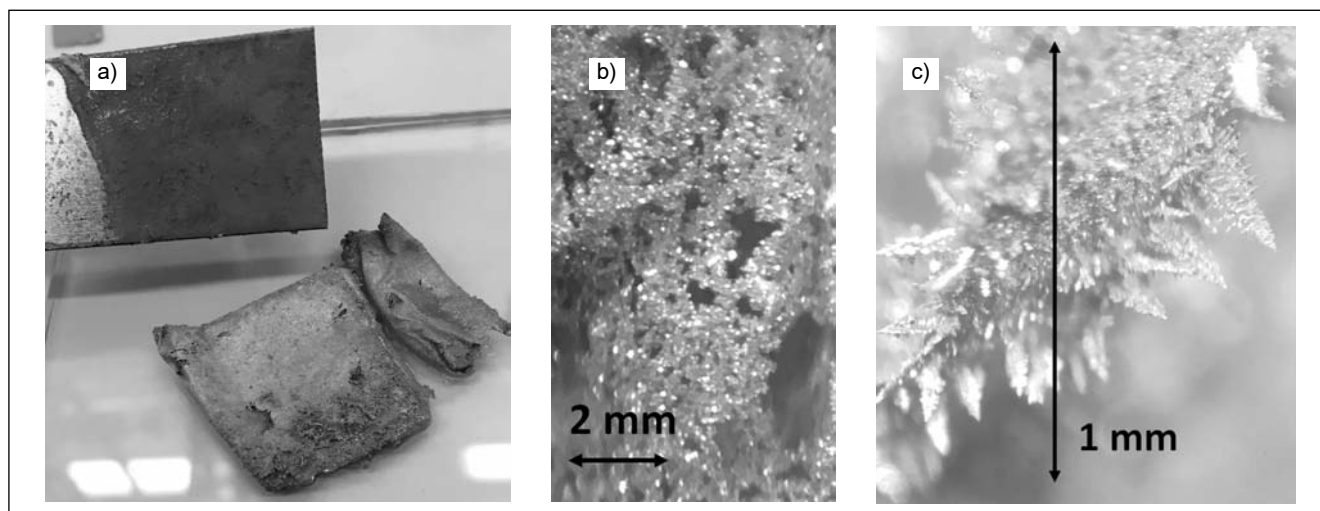
ben az esetben a maradék cink-kloridos oldatból a cink elektrolízissel visszanyerhető.

A kísérletek során az alumínium redukálószeret lemezes kivitelben alkalmaztuk, ami a gyors reakció mellett előnyös forma, hiszen a levált laza és puha indiumréteg egyben lefejtethető. A cementálás fő kísérleteit 25–70 °C hőmérsékleti tartományban vizsgáltuk. A cink esetében a keletkezett In-réteg tömör, így elzárja a reagáló felületet az oldattól így a cementálás nagy maradék In-koncentráció mellett megáll. Továbbá, a mechanikus eltávolítása sem elég hatékony. Az alumíniumlemezen azonban laza szerkezettel válik le a fém. Ez összefüggésben van a cementálási folyamatot a savas oldatokban kísérő spontán alumíniumoldódással, ami hidrogénbuborékokat termelve meggátolhatja a tömör indiumréteg kialakulását. A kísérletek során 50 cm<sup>3</sup> térfogatú és erősen kevert oldatokba merítettük az alumíniumlemezt. Rendszeresen vettünk 0,2 cm<sup>3</sup> térfogatú mintákat, amelyek fémkoncentrációit – hígítás után – atomabszorpciós spektrometriával elemeztük. A termékeket a 6. ábra szemlélteti. Látható az Al-lemeztől könnyedén leválasztott In-szivacs makro- és mikroképe.

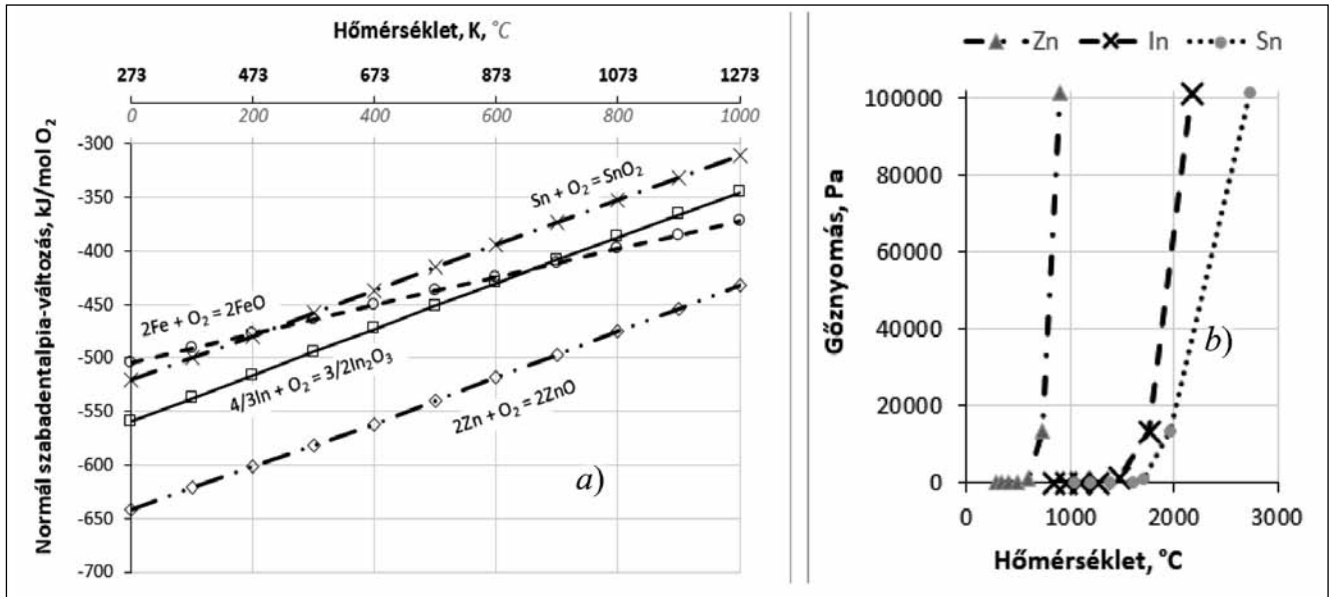
A leválasztott indium dendrites kristályokat alkot, azonban az elektrolízissel szemben itt az elektronfelvétel csak az Al-felületén lehetséges, így a dendritek növekedése hamar leáll. A leválasztott indiumnak az alumíniumlemeztől való eltávolíthatóságát és morfológiáját az oldat savtartalmától függő mértékben képződő hidrogén mennyisége és sebessége alapvetően befolyásolja. Így a cementálás optimalizálása szempontjából fontos a megfelelő idő, hőmérséklet és pH beállítása.

## 2.5. A kinyert fém olvasztása és tömbösítése

A kinyert fém fizikai állapota még nem felel meg a gyakorlati felhasználás, illetve az értékesíthetőség, sőt a hosszabb tárolhatóság követelményeinek sem. A laza szerkezetű anyagot olvasztással kell tömör állapotba hozni. Noha az indium olvadáspontja csupán 157 °C, a finom cementált szemcsékből képződő cseppek hatékony koaleszcenciája nagyobb hőmérsékletet, valamint keve-



**6. ábra.** Az alumíniumlemeztől mechanikusan leszedett In-termék (a), az In-termék sztereomikroszkópos felvételei: kisebb (b), és nagyobb (c) nagyításban



■ 7. ábra. Az In és néhány hasonló reakcióképeségű fém oxidképződését kísérő normál szabadentalpia-változás (a) és a gőznyomás a hőmérséklet függvényében (b)

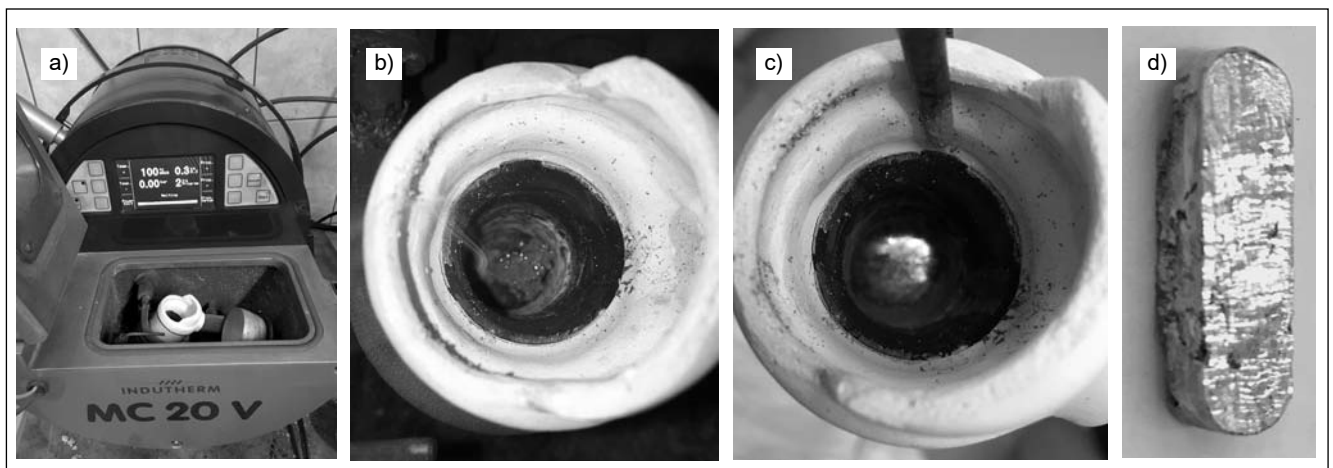
rest igényel. A tömbösítő öntéshez is nagyobb hőmérsékletű fémolvadékra van szükség. A hevítéskor veszélyt jelentő oxidáció termodinamikai feltételeit, valamint az illanás egyensúlyi gőznyomását a HSC-Chemistry szoftver segítségével meghatározott 7. ábra szemlélteti normál állapotokra vonatkozó összehasonlításokkal.

Látható, hogy az olvadáspont közelében az In viszonylag stabil oxidot képez. Hasonló módon kiszámítottuk a légköri nitrogénnel történő reakciók szabadentalpia-változását, ami általában jelentősen pozitív értékeket adott, ennek a veszélye nem áll fenn. Továbbá, alacsony olvadáspontja ellenére, az In nem illékony fém. A néhány száz Celsius-fok tartományban a párolgási veszteségek elhanyagolhatók. A szivacsos fémet a kísérleti olvasztás előtt kiszárítottuk, majd üveglapok között összepréslítettük. A kristályosított tömb formájában kapható fém kihozatali jellemzőit alapvetően levegőatmoszférában történő 200 °C hőmérsékletre hevítő (1-2 perces időt igénylő) indukciós olvasztásokkal vizsgáltuk. A műveletet a 8. ábra képsorozata szemlélteti. Az olvadék a grafitbélésű tégelyben

gömbölyű alakot vett fel, így könnyen eltávolítható, majd a tömege mérhető is volt. Továbbá, a gyakorlat számára javasolt referenciaként, a nagy fajlagos felületű szivacsos állapotú fém hatékony olvasztására védőgázzal öblített kemencetérben vákuum alatt is végeztünk olvasztásokat a kísérlethez használt Indutherm MC 20V típusú vákuumindukciós kemencében. Így az oxidáció, valamint az ezzel szintén együtt járó rosszabb koaleszcencia veszélye inkább elkerülhető volt. Az indukciós fűtéssel járó keveredés kedvez az apró cseppek koaleszcenciájának, amely hatására nagyobb mértékű fémkihozatal érhető el, mint egy közvetett fűtésű kemencében.

### 3. A kísérleti eredmények értékelése

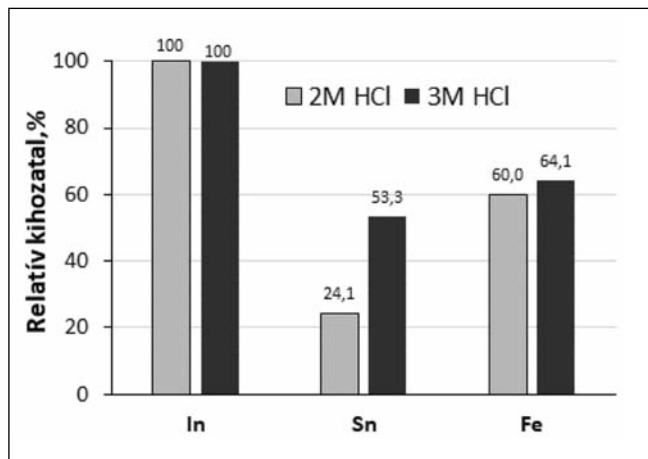
Az LCD-nyersanyag szerkezetének a tanulmányozása, valamint a fent bemutatott elméleti alapokon megtervezett és kivitelezett kísérleti eljárás lépéseit a kapott laboratóriumi eredmények alapján igyekeztünk optimalizálni.



■ 8. ábra. Az In-szivacs beolvasztása: a vákuumindukciós kemence (a), az In-szivacs olvadása (b), az In-olvadék (c) és a csapolt indiumtömb (d)

### 3.1. Az indiumkioldás hatékonysági és szelektivitási jellemzői

A kioldási folyamatokat 30 és 60 °C-on vizsgáltuk 350 1/perc keverési intenzitás mellett különböző időtartamú kezelésekkel. Az 1. táblázatban szereplő feltárt koncentrációk alapján határoztuk meg a relatív kihozatali eredményeket. Ezt a 2–3 M HCl koncentrációs tartományban találtuk optimálisnak az egy órás időtartamú kioldási művelet során rendszeresen gyűjtött, valamint hígított és szűrt oldatminták atomabszorpciós (AAS) elemzésével. A 9. ábra az indiumkihozatal és az In/Sn szelektivitás szerint legmegfelelőbbnek ítélt beállításokkal kapott eredményeket mutatja.



■ 9. ábra. Az LCD-hulladékok intenzív kioldása különböző beállítások mellett (60 °C, 15 perc, 350 1/min keverés mellett)

Az ón kis koncentrációban van jelen, hiszen az oxidja savakkal szemben ellenálló, de az ITO-réteg ismert In/Sn ~ 9 tömegarányú összetétele [20] alapján várt értéknel jelentősen nagyobb a 9. ábrából leolvasható (~ 4) arány, ami jelezheti az LCD-anyagban maradt forrasztási nyomokat. Ezt megerősíti a feltáró kioldás alapján az 1. táblázatban szereplő eredmény is. Az ITO-réteg fő alkotója,

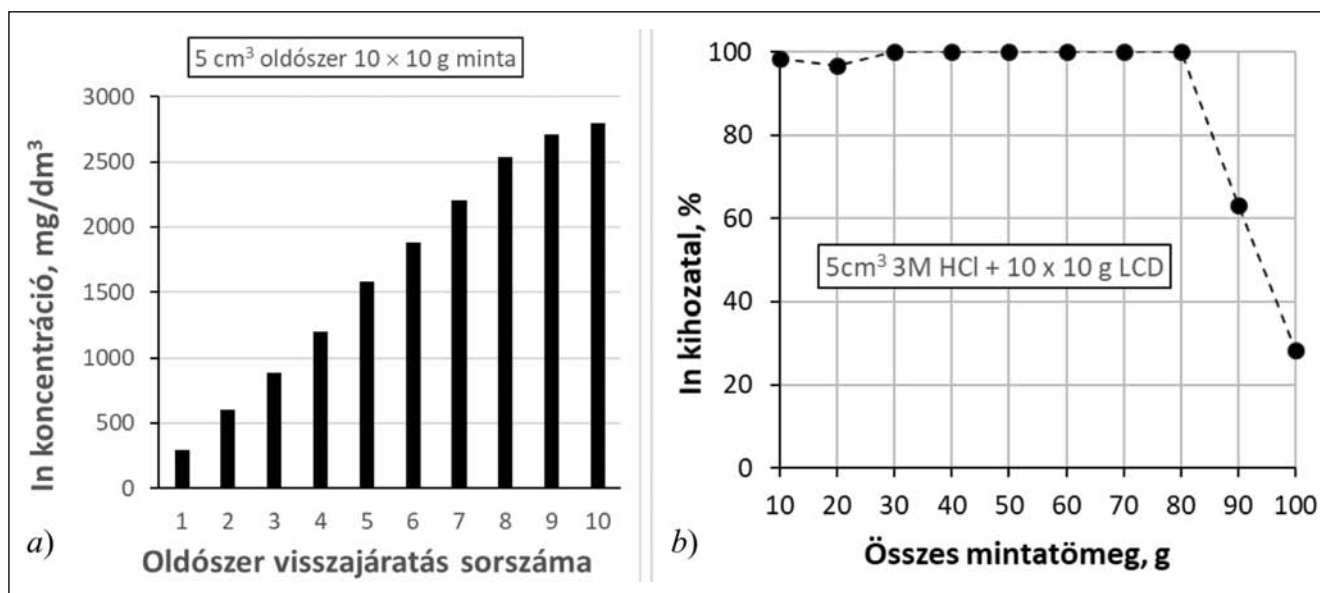
az amfoter természetű indium-oxid ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) viszonylag jól oldható. Az elvégzett kinetikai kísérletek alapján kedvezőnek talált körülményeket 2 mol/dm<sup>3</sup> HCl koncentráció, 60 °C hőmérséklet és intenzív (~ 350 1/perc) keverés jellemzik. Figyelembe véve az ón oldódási jellemzőit is, ~ 15 perces műveleti idő a legkedvezőbb, ami alatt az indium közel teljes mennyisége oldódik, de az ónnak ~ 70%-a, a vasnak pedig ~ 40%-a még oldatlanul visszamarad. A viszonylag kicsi, 1:1 folyadék/szilárd arány alkalmazásával is csak kis (150-170 ppm) indiumkoncentráció volt elérhető. A hatékony kinyerés érdekében lehetséges a koncentráció növelése az oldat bepárlásával, azonban ez a művelet költséges és időigényes, valamint a technikai megvalósítás a víztartalom erős csökkenése során nehézkessé válik. Egyszerűbb és hatékonyabb módszer lehet a kapott oldat azonnali visszajáratása újabb adag törmelék kioldásához. Ilyen dúsítási technikát vizsgáltunk 10 g LCD-törmelékhez 5 ml 3 M HCl oldattal 40 percen keresztül 55 °C-on keverés mellett érintkeztetve. Az oldatot dekantálás után újabb 10 g LCD-mintához járattuk vissza. A 10-szer elvégzett ismétlésekkel kapott eredményeket a 10. ábra mutatja.

Az indium-klorid oldhatósága 1950 g 1 liter vízben, míg ez az érték vas-klorid esetében csak 912 g, az alumínium-kloridra pedig 466 g. Így az ITO-kioldás során az oldhatóság sem jelent gyakorlati akadályt.

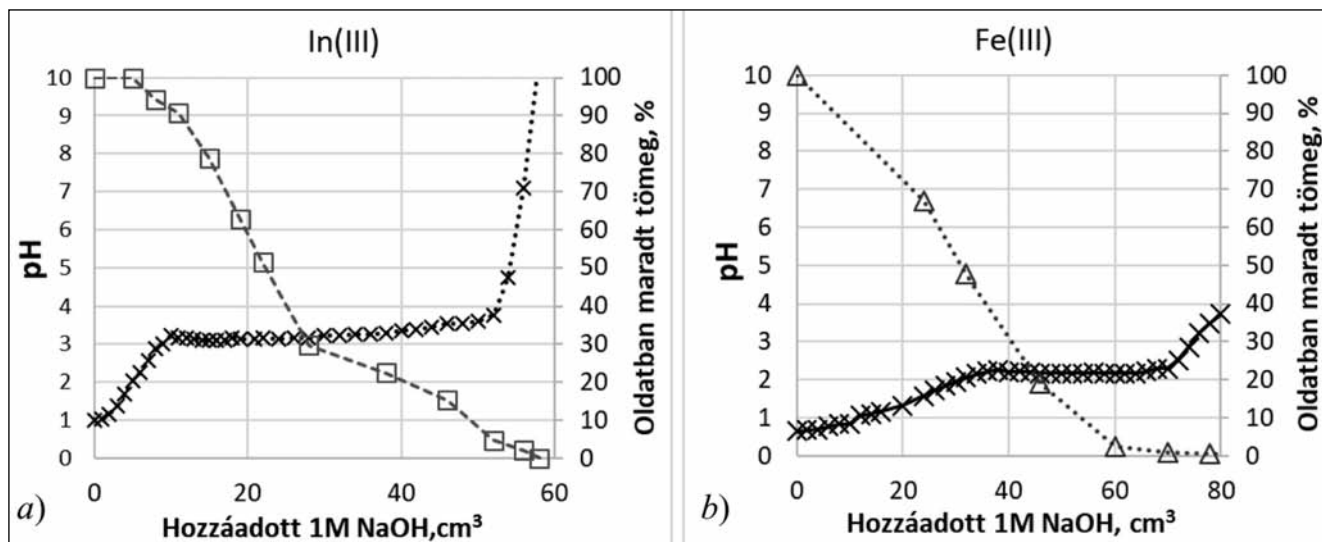
### 3.2. Az indium oldat tisztítási hatékonysága

A tiszta indium, illetve vas-klorid-oldatokkal kapott eredményeket a 11. ábra mutatja. Látható, hogy a gyakorlatban a vas az 1,5-2 között pH-tartományban csapódik ki, az indium pedig a 3-4-es tartományban hidrolizál.

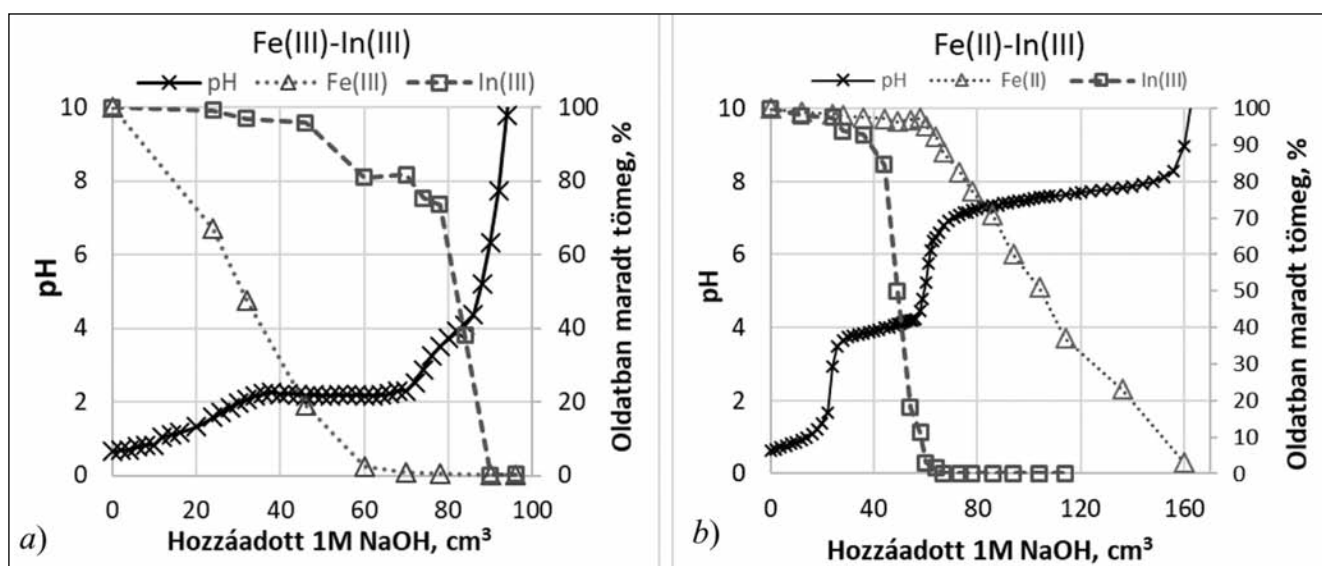
A levegőn stabil több komponensű oldatokkal kapott eredményeket a 12a ábra mutatja. Ebben az esetben a frissen képződött  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -csírák körül a lokális pH-viszonyok eltérhetnek az átlagos értéktől, továbbá vas-hidroxid képes a felületén adszorbeálni a környezetéből rákristályosodó egyéb fém-hidroxidokat. Ezek a kinetikai viszo-



■ 10. ábra. Az LCD-ből nyert In-oldatok dúsulása új minta adagolásával (a), valamint az egyes adagok In-kihozatala (b)

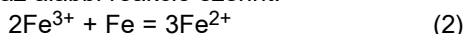


■ 11. ábra. Az In(III) (a) és a Fe(III) (b) hidrolitikus precipitációjának kinetikai görbéi

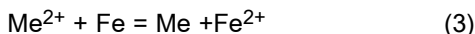


■ 12. ábra. A vas és indium hidrolitikus precipitációval történő elválasztásának kinetikai görbéi levegőn stabil esetben (a), illetve vasforgáccsal végzett redukció után (b)

nyok járulnak hozzá, hogy a vas precipitáltatása során az indium ~ 20%-a is kicsapódik az oldatból. Kedvezőbb megoldást nyújthat a kapott oldatban a Fe(III) redukciója Fe(II) állapotba az alábbi reakció szerint:



Ez egyszerűen végrehajtható vasforgács adagolásával, kevergetés mellett [21]. Ez a kondicionáló művelet – az elektródpotenciálok megfelelő különbsége alapján – egyben az oldat ön- és réztartalmának az eltávolítását is szolgálja az alábbi cementálási reakciókkal:



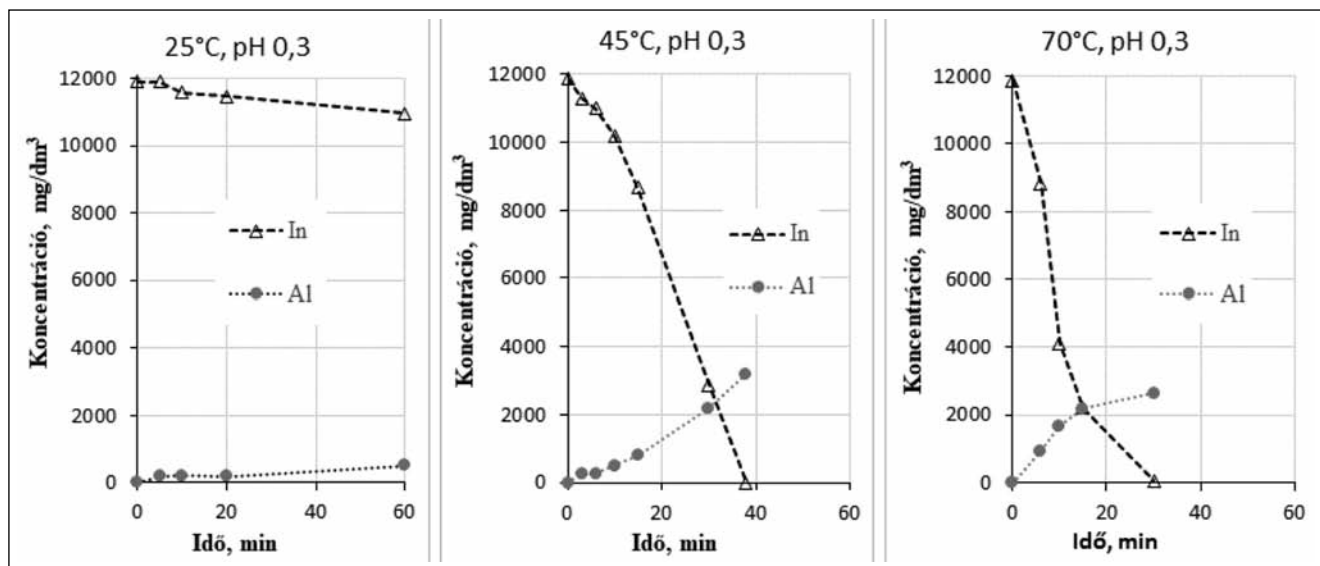
Az előzőhöz hasonló 200 cm<sup>3</sup> vas(III) - In(III) oldatba 30 gramm vasforgácsot adagoltunk. Az Fe(III)-klorid sárga színének az eltűnése jelezte a (2) folyamat gyakorlatilag teljes mértékét. Ez után kezdtük a NaOH adagolást. Az eredményt a 12b ábra mutatja.

A szelektíven kicsapott In(OH)<sub>3</sub> például híg sósavas oldattal könnyedén ismét oldatba vihető. Ez a másodlagos oldat már mentes lehet a kioldásnál bekerülő szennyező fémektől, valamint az InCl<sub>3</sub> jó oldhatósága miatt az

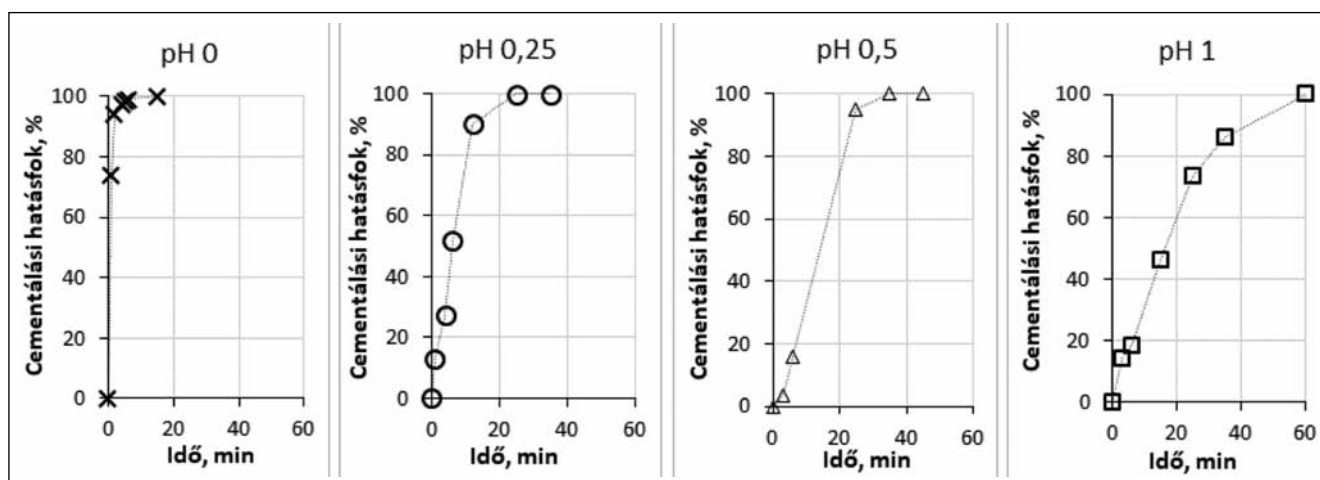
indiumkoncentráció erősen megnövelhető. A kloridos közeg a tiszta fém kinyerése tekintetében is kedvező. Továbbá, a kloridos oldat esetében kihasználható a kloridos komplex ionok képzésében és anioncserés megkötődési képességében a sósavkoncentráció beállításával elérhető jó szelektivitás [22]. Így anioncserés elválasztási módszerekkel akár ultratiszta InCl<sub>3</sub> oldat is előállítható, amiből elektronikai célokra történő felhasználásra is alkalmas ultranagy tisztaságú indium is kinyerhető [23–24].

A szobahőmérsékleten azonban még erős keverés mellett is alig halad a folyamat, így a melegítésre mindenképpen szükség volt. A különböző hőmérsékleteken, valamint stabil pH 0,3 érték mellett végzett cementálás közben vett minták koncentrációit a 13. ábra mutatja.

A hőmérséklet-emelés hatására a cementálási sebesség erősen növekszik, de a redukáló felület spontán oldódása is fokozódhat, így az egységnyi idő alatt fejlődő hidrogén mennyisége is nagyobb. Alapvetően a hidrogén segít a cementált In-réteget fellazítani, porózusabbá tenni, ami lehetővé teszi az oldatnak a cementáló felületre



■ 13. ábra. Az In különböző hőmérsékleten történő cementálásának kinetikai jellemzői

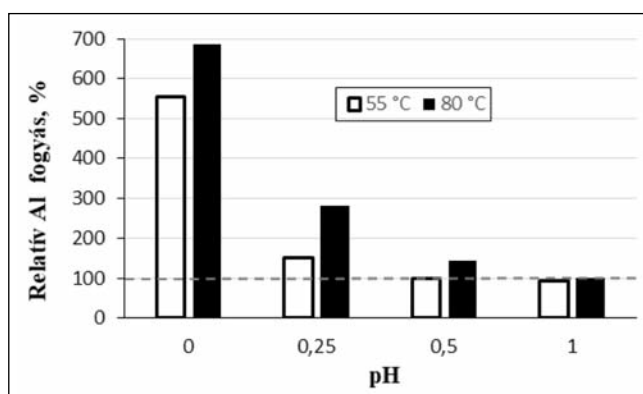


■ 14. ábra. A pH hatása az alumíniumlemezrel történő indiumcementálás hatékonyságára (55 °C, 350 1/perc keverési intenzitás, 5 g/dm<sup>3</sup> kezdeti In-koncentráció)

történő transzportját. Így az alacsonyabb pH (vagyis a nagyobb savtartalom) az indiumrétegen keresztüli iontranszport fokozásával elősegíti a cementálás folyamatát. Ezt a fontos kinetikai hatást szemlélteti a 14. ábra.

Ugyanakkor a 13–14. ábrák azt is mutatják, hogy az In visszaoldódási reakciója – ami a felületi dendritek a hidrogénionokkal közvetlen elektroncseréjéből és az azt követő turbulens iontranszportból eredhet – nem jellemző. Azonban a cementálószer-fogyasztás is fontos szempont, a savasabb közegekben pedig az Al nagyobb mértékben képes oldódni. Ezt a jellemzőt is vizsgáltuk a pH függvényében. A vonatkozó eredmények a 15. ábrán láthatók.

Látható, hogy pH 0,5 felett a cementálószer felhasználása gyakorlatilag a sztöchiometrikus, mennyiségnek felel meg. A pH-t tovább csökkentve azonban jelentősen növekszik. A hőmérséklet emelése az oldódási reakció sebességét növelve tovább növeli az alumíniumfogyasztást. A cementálásra vitt indiumoldat savtartalmát optimalizálni kell a leválasztott indiumréteg porozitása és a felesleges Al-fogyás elkerülése szempontjai szerint. A



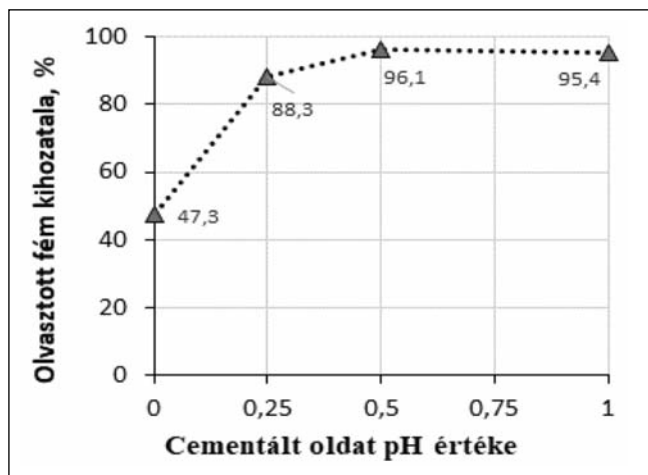
■ 15. ábra. A sztöchiometrikus igény százalékában kifejezett cementálószer-felhasználás az indiumoldat pH-értéke függvényében

felesleges mértékű alumíniumoldódás mellett a túlzott hidrogénfejlődés is káros, hiszen a porozitást olyan mértékben növelheti, hogy a termék közönséges körülmények közötti beolvasztása során a leégés is nagymértékben emelkedhet.



### 3.3. Az olvasztott fém kihozatali jellemzői

A 16. ábra mutatja a különböző pH-értékekkel jellemzett savtartalmú tiszta indiumoldatokból leválasztott In-szivacsok 200 °C hőmérsékleten levegő atmoszférában történő beolvasztásánál a tégegyben befagyasztott fém tömegéből meghatározott fémkihozatalokat.



■ 16. ábra. A cementált In-szivacsok levegő atmoszférában 200 °C hőmérsékleten 1-2 perc alatt elérő indukciós olvasztása után kimutatott fémkihozatalok

Megállapítható, hogy megfelelő körülmények között leválasztott In-szivacs jó hatásfokkal olvasztható, már atmoszférikus viszonyok között is. Azonban az oldatból történő leválasztás során alkalmazott pH hatása is élesen látszik. Az erősen savas (pH < 0,5) oldatban a nagy mennyiségben fejlődő hidrogén az In-szivacs porozitását nagymértékben növeli, sőt a savas közegben az elvékonyodott finom szemcsék átmérője tovább is csökkenhet a visszaoldódás következtében. A finomabb szemcsékből álló laza indium fémszivacsot levegővel érintkezésben nem lehet jó hatásfokkal olvasztani. Amennyiben ilyen olvasztási technika áll rendelkezésre, érdemes a cementálást kevésbé savas pH 0,5–1 tartományban végezni. Továbbá, a rendkívül puha In-szivacs erős mechanikai préselése is tovább növelheti az olvasztás után kapott fém kihozatali jellemzőjét. Ezzel szemben, nitrogénes öblítés után vákuumozott térben indukciós hevítést alkalmazva gyakorlatilag az összes cementált fém a leöntött tömbbe kerülhet, akár nagyobb hőmérséklet mellett is. Az eddigi kísérletekben rendelkezésre álló kevés anyag azonban nem tette lehetővé az indukciós kemence tégegyének a falán ragadó fém miatti veszteség jelentős hatásának az elkerülését.

### 4. Összefoglalás

A jelentős mennyiségű In-ot tartalmazó LCD-hulladékok megfelelő fizikai nyersanyag-előkészítés után értékes szekunder In-forrásként szolgálhatnak. A polarizáló fóliától hőkezeléssel és mechanikai lefejtéssel megszabadított LCD-üvegekből a folyadékkristály 8%-os tenzidtartalmú vízben, vagy egyszerű vizes ultrahangos mosással eltávolítható. Az így kapott üveg aprítás után hidrometallurgiai hasznosításra alkalmas. Az indium kioldódása már 1M sósavban 30 perc alatt 55 °C-on hatékonyan kivite-

lezhető. Az oldat savkoncentrációjának a beállítása és visszajáratása után újabb adag LCD-törmelék oldásával az In-koncentráció jelentősen megnövelhető. Az oldatok lehetséges fő szennyezője a vas és az ón, míg további szennyezőként jelen van a réz és cink. A kioldási idő, savtartalom és hőmérséklet optimalizálásával az ón oldódását jelentősen, a vasét pedig számottevően csökkenteni lehet. Az oldódott vas és ón levegővel érintkezésben stabil oldatból kis (~ 2) pH-értéken végzett hidrolízissel eltávolítható, míg az indium kb. 80%-a az oldatban tartható. További szabályozott pH-emelés mellett végzett részleges semlegesítéssel pedig az indium szelektíven kicsapható hidroxid alakban a gyengén savas oldatban még stabil szennyezőket visszahagyva. A hidrolitikus precipitáció szelektivitása azonban tovább javítható az Fe(III) ionok Fe(II) állapotba történő redukciójával ami az oldatot vasforgáccsal keverve viszonylag gyorsan kivitelezhető. Továbbá, a vasforgáccsal érintkezve, az oldat réztartalma is eltávozik cementált formában. A kapott indium-hidroxid enyhén savas közegben újra oldható, majd keverés mellett az oldatba alumíniumlemezt merítve az indium laza szivacs formájában kimentálható. A cementálási sebesség, és ezzel összefüggésben a leválasztott réteg porozitása is növekszik a pH csökkenésével. Ugyanakkor a porózusabb indiumtermék levegőn történő olvasztása során a kihozatal is csökken, így érdemes a cementálást ~ 0,5 pH mellett végezni. Az ilyen feltételek mellett kapott szivacs indukciós kemencében levegő atmoszférában is ~ 95%-os fémkihozatal mellett beolvasztható. Az olvasztási kihozatalt a cementálás körülményeitől függetlenül is nagy értéken lehet tartani, amennyiben inert öblítőgázzal kombinált vákuum alkalmazására van technikai lehetőség.

### Köszönetnyilvánítás

A TUDFO/51757/2019/ITM) 2. modulban végzett tématerületi kutatás a Miskolci Egyetemen, egyfelől az Innovációs és Technológiai Minisztérium támogatásával zajló Tématerületi Kiválósági Program keretében támogatott projekt részeként, másfelől az Innovációs és Technológiai Minisztérium Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapból nyújtott támogatásával, a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal által kibocsátott támogatói okirat alapján támogatott projekt részeként valósult meg. A szerzők köszönetüket fejezik ki dr. Tóth Mártonnak, a Miskolci Egyetem Környezetgazdálkodási Intézete egyetemi adjunktusának a multieleemes MPAES elemzések elvégzéséért.

### Irodalom

- [1] F. Li, L. Bai, W. He, G. Li and J. Huang, „Resource recovery from waste LCD panel by hydrothermal transformation of polarizer into organic acids,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 299, pp. 103–111, 2015.
- [2] T. Minami, „Substitution of transparent conducting oxide thin films for indium tin oxide,” *Thin Solid Films*, vol. 516, p. 1314–1321, 2008.
- [3] D. Choi, S., J. Hong és Y. Son, „Characteristics of Indium Tin Oxide (ITO) Nanoparticles,” *Materials*, pp. 7662–7669, 2014.

- [4] L. Ciacci, T. Werner, I. Vassura, F. Passarini, „Back-lighting the European Indium,” *Journal of Industrial Ecology*, vol. 23, no. 2., pp. 426–437, 2018.
- [5] J. Yang, T. Retegan and C. Ekberg, „Indium recovery from discarded LCD panel glass by solvent extraction,” *Hydrometallurgy*, vol. 137, pp. 68–77, 2013.
- [6] W. L. Chou and Y. H. Huang, „Electrochemical removal of indium ions from aqueous solution using iron electrodes,” *J. Hazardous Mater.*, vol. 172, pp. 46–53, 2009.
- [7] S. R. Lim and J. M. Schoenung, „Human health and ecological toxicity potentials due to heavy metal content in waste electronic devices with flat panel displays,” *J. Hazardous Mater.*, vol. 177, pp. 251–259, 2010.
- [8] A. N. Zelikman, O. E. Krein, G. V. Samsonov, *Metallurgy of Rare Metals*, Moszkva, 1966.
- [9] „statista,” 2019. [Online]. Available: <https://www.statista.com/statistics/1060401/global-refinery-production-of-indium-by-country/>.
- [10] M. Ueberschaar, M. Schlummer, D. Jalalpoor, N. Kaup and V. S. Rotter, „Potential and recycling strategies for LCD panels from WEEE,” *Recycling*, vol. 2, no. 7, pp. 1–19, 2017.
- [11] B. Csöke, L. Bokányi, J. Fajtli, S. Nagy et al., *Elektronikai hulladékok előkészítése a stratégiai elemek viszszerelése érdekében*, Miskolc: Milagrossa, 159 p., 2014.
- [12] L. Bokányi et al., „Recovery of indium as a critical element from waste LCD panels,” in *Proc. 14th Intern. Mineral Processing Symp.*, Izmir, Turkey, Turkish Min. Development Foundation, pp 645–651., 2014.
- [13] L. Bokányi, T. Varga and V. Márai-Üveges, „Experimental investigation of indium recovery from waste LCD panels by chemical solubilization,” in *Intern. Conf. on Waste Recycling*, WR18, Miskolc, Hungary, p.8., 2014.
- [14] K. Zhang, B. Li, Y. Wu, W. Wang, R. Li, Y. Zhang and T. Zuo, „Recycling of indium from waste LCD: A promising non-crushing leaching with the aid of ultrasonic wave,” *Waste Management*, vol. 64, pp. 236–243, 2017.
- [15] S. J. Hsieh, C. C. Chen and W. C. Say, „Process for recovery of indium from ITO scraps and metallurgic microstructures,” *Materials Sci. and Eng. B*, vol. 158, pp. 82–87, 2009.
- [16] Y. Li, Z. Liu, Q. Li, Z. Liu and Z. Li, „Recovery of indium from used indium-tin (ITO) targets,” *Hydrometallurgy*, vol. 105, pp. 207–212, 2011.
- [17] D. Dobos, *Elektrokémiai táblázatok*, Budapest: Műszaki Könyvkiadó, 1979.
- [18] „Londoni Fémtőzsde,” [Online]. Available: <https://www.lme.com/>.
- [19] „Preismonitor,” Federal Institute for Geosciences and Natural Resources, 20 január 2020. [Online].
- [20] D. Choi, S. J. Hong and Y. Son, „Characteristics of indium tin oxide (ITO) nanoparticles recovered by lift-off method from TFT-LCD panel scrap,” *Materials*, vol. 7, pp. 7662–7669, 2014.
- [21] Z. Horváth és A. Szepessy, *Fémkohászat I, Nehézipari Műszaki Egyetem*: Miskolc, 1970.
- [22] T. Kékesi and M. Isshiki, „Anion exchange for the ultrahigh purification of transition metals,” *Erzmetall*, vol. 56, no. 2, pp. 59–67, 2003.
- [23] T. Kékesi, „Anioncserés elválasztások ultranagy tisztaságú réz előállítására (I),” *BKL Kohászat*, 139. évf., 3. szám, pp. 31–39, 2006.
- [24] T. Kékesi, „Anioncserés elválasztások ultranagy tisztaságú réz előállítására (II),” *BKL Kohászat*, 139. évf., 5. szám, pp. 27–35, 2006.

RENKÓ JÓZSEF BÁLINT – SZABÓ PÉTER JÁNOS

## EN-AW 6082 alumíniumötvözet többtengelyű kovácsolásának fizikai és virtuális szimulációja

*EN-AW 6082 alumíniumötvözet többtengelyű kovácsolását végeztük el Gleeble 3800 termofizikai szimulátor MaxStrain egységén. Az egyes kovácsolási lépések során közel azonos mértékű egyenértékű képlékeny alakítást értünk el. A logaritmusos alakváltozás lépésenként 0,4 volt, a kumulált egyenértékű alakváltozás mértéke körülbelül 4-re adódott. Minden lépés után képeket készítettünk a mintáról, hogy a geometriai változásokat nyomon tudjuk követni. A vizsgált alakváltozási sebesség 0,1 1/s volt. Az alakítás következtében fellépő hőmérséklet-változást az alakítási zóna mellett elhelyezett termoelemmel mértük.*

*A fizikai szimuláció végeसेlemes modellezését QForm3D 9.0.9 szoftverrel készítettük el. A fizikai szimuláció során a szerszám elmozdulását és a hőmérséklet változását rögzítettük. Ezeket az elmozdulásértékeket, mint peremfeltételt használtuk fel a végeसेlemes modellezés során. A fizikai szimuláció hőmérséklet-ido és erő-elmozdulás diagramjait összevetettük a végeसेlemes modellezéssel kapott diagramokkal.*

**Renkó József** 2016-ban végzett a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Gépész Karán, mint gépészmérnök, majd 2019-ben szerezte meg mesterdiplomáját okleveles gépészmérnöként. Jelenleg a Műegyetem Pattantyús Ábrahám Géza Műszaki Tudományok Doktori Iskolájának doktorandusza. Kutatási területe a nem monoton hideg- és melegalakítási folyamatok fizikai és mechanikai modellezése. Emellett kutatásokat végez fémek anyagok színes maratással történő vizsgálatával kapcsolatban is.

**Szabó Péter János** 1992-ben szerzett villamosmérnöki oklevelet a Budapesti Műszaki Egyetemen, majd 1995-ben PhD-fokozatot nagyfelbontású röntgen vonalprofil-analízis témakörből. MTA doktori értekezését, melynek témája az ultrafinom szemcsés anyagok előállítása és vizsgálata volt, 2013-ban védte meg, ugyanebben az évben habilitált. Jelenleg a BME Gépészmérnöki Kar Anyagtudomány és Technológia Tanszék tanszékvezető egyetemi tanára.