

**T.C.
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

ATIK LCD PANELLERDEN İNDİYUM KAZANIMI

Görkem DOĞRU

**Danışman
Prof. Dr. Ata Utku AKÇİL**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ISPARTA - 2021**



© 2021 [Görkem DOĞRU]

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER.....	i
ÖZET	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	v
ÇİZELGELER DİZİNİ	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. Motivasyon ve Amaç.....	1
1.2. Kapsam.....	4
2. KAYNAK ÖZETLERİ	6
3. MATERYAL VE YÖNTEM	10
3.1. LCD Panellerin Toplanması ve Kimyasal Karakterizasyonları	10
3.2. Yöntem	12
3.2.1. Ön fiziksel zenginleştirme testleri.....	13
3.2.1.1. Isıl işlem yöntemi.....	13
3.2.1.2. Alkol ve aseton ile işleme yöntemi.....	14
3.2.2. Boyut küçültme ve eleme	16
3.2.3. Kimyasal liç testleri	18
3.2.3.1. Sürenin liç verimine etkisi	18
3.2.3.2. Asit konsantrasyonunun liç verimine etkisi	19
3.2.3.3. Katı sıvı oranının liç verimine etkisi.....	20
3.2.3.4. 1L ölçekli kimyasal liç testleri.....	20
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	22
4.1. Deneşlerde Kullanılan LCD Atık Numunesinin İçeriği.....	22
4.2. LCD Atıklardan Kimyasal Liç Testleri ile Metal Kazanımı	22
4.2.1. Sürenin liç verimine etkisi.....	23
4.2.2. Çözelti konsantrasyonunun liç verimine etkisi.....	32
4.2.3. Katı sıvı oranının liç verimine etkisi.....	33
4.2.4. 1L ölçekli kimyasal liç testleri.....	34
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	36
KAYNAKLAR	41
ÖZGEÇMİŞ	43

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ATIK LCD PANELLERDEN İNDİYUM KAZANIMI

Görkem DOĞRU

Süleyman Demirel Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ata Utku AKÇİL

Üretim miktarı gün geçtikçe artan elektrikli ve elektronik atıklar çevreye büyük tehdit oluşturmalarının yanı sıra, ekonomik potansiyel içermektedirler. Cep telefonları, bilgisayarlar, tabletler, güneş panelleri gibi birçok üründe kullanılan LCD (Sıvı Kristal Ekran) paneller de bu teknolojik atıklar içinde önemli yer tutmaktadır.

LCD paneller, Avrupa Birliğinin kritik hammadde (CRM) olarak kabul ettiği indiyum içerir. İndiyum, LCD panel içerisinde İndiyum-Kalay Oksit şeklinde bulunur ve elektrot görevi görerek iletkenlik gösterir. Dünya arzında yaşanan sorunlar, birincil kaynaktan rezervlerin tükenme derecesine ulaşması ve çevresel kaygılar nedeniyle indiyumun ikincil kaynak olan atıklardan yapılacak olan Ar-Ge çalışmaları önem kazanmaktadır. Bu amaçla tezde, atık LCD numunesiyle asit liçi uygulanarak indiyumun ve diğer metallerin yüksek verimle, ekonomik ve aynı zamanda çevre dostu bir prosesle kazanımı hedeflenmiştir.

Tez çalışması sonucunda, atık LCD numunesinden hidroklorik asit liçi yapılarak %10 çözücü konsantrasyonu, %30 K/S oranı ve 5 saat liç süresi koşullarında %94.53'lük kazanma verimi elde edilmiştir. Ayrıca %99.08 bakır kazanımı, %45.28 çinko kazanımı ve %26.54 kalay kazanımı elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Geri dönüşüm, Hidrometalurji, İndiyum, ITO(İndiyum-kalay oksit), Kritik Metaller, LCD(Sıvı Kristal Ekran)

2021, 43 sayfa

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

INDIUM RECOVERY FROM WASTE LCD PANELS

Görkem DOĞRU

**Süleyman Demirel University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Mining Engineering**

Supervisor: Prof. Dr. Ata Utku AKÇİL

Electric and electronic wastes, which production amount is increasing day by day, pose a big threat to environment as well as contain economic potential. LCD (Liquid Crystal Display) panels, which are used in many products as mobile phones, computers, tablets, solar panels, also have an important amount in these technological wastes.

LCD panels contain indium, which is considered as critical raw material (CRM) by the European Union. Indium is present in the LCD panel as indium -Tin Oxide and shows conductivity. Because of the problems in the world supply, the depletion of the reserves from the primary source and environmental concerns, R&D studies to be made from wastes which are the secondary sources of indium is gaining importance. For this purpose, in the thesis, it's aimed to leach indium and other metals from the waste LCD sample with a high yield, economic and environmentally friendly process.

As a result of the thesis, hydrochloric acid leaching from the waste LCD sample was recovery yield of %94.53 was obtained under the conditions of %10 solvent concentration, %30 pulp density and 5 hours leaching time. Furthermore, 99.08% copper recovery, 45.28% zinc recovery and 26.54% tin recovery were obtained.

Keywords: Recycle, Hydrometallurgy, Indium, ITO(Indium-Tin Oxide), Critical Materials, LCD(Liquid Crystal Display)

2021, 43 pages

TEŞEKKÜR

Bu araştırma için beni yönlendiren, karşılaştığım zorlukları bilgi ve tecrübesi ile aşmamda yardımcı olan değerli Danışman Hocam Prof. Dr. Ata Utku AKÇİL'e teşekkürlerimi sunarım.

Proje, literatür ve deneysel araştırmalarımnda yardımcı olan değerli hocalarım Doç. Dr. Ayşenur TUNCUK ve Dr. Öğretim Üyesi Sandeep PANDA'ya teşekkürlerimi sunarım.

Bütün sorularıma içtenlik ve sabırla yanıt veren Arş. Gör. İsmail Ağcasulu'ya teşekkürlerimi sunarım.

Eğitimim boyunca her türlü desteğini esirgemeyen Maden Mühendisliği Bölüm Sekreteri Canan SABAH'a teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarımnda yardımlarını esirgemeyen arkadaşım Enes SEZER'e teşekkürlerimi sunarım.

FYL-2019-7138 No'lu Proje ile tezimi maddi olarak destekleyen Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi Başkanlığı'na teşekkür ederim.

Tezimin gerçekleşmesinde 119M010 numaralı proje ile maddi destek sağlayan TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Hayatımın her aşamasında beni koşulsuz destekleyip yalnız bırakmayan sevgili annem Nazmiye DOĞRU ve sevgili babam Mustafa DOĞRU'ya sevgi ve saygılarımı sunarım.

Görkem DOĞRU
ISPARTA, 2021

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1. Yıllık küresel indiyum üretimi	1
Şekil 1.2. Küresel indiyum tüketimi.....	2
Şekil 1.3. İndiyum kullanım alanları	3
Şekil 2.1. Küresel E-Atık miktarı	6
Şekil 3.1. Eritiş işlemi.....	10
Şekil 3.2. Eritiş sonucu pelletler	11
Şekil 3.3. Agilent 240 AAS cihazı	12
Şekil 3.4. Bir LCD panelin kesiti	13
Şekil 3.5. LCD panelin sıcaklık altında büzülmesi	14
Şekil 3.6. Isıl işlem sonucunda elle ayrılan parçalar	14
Şekil 3.7. Tvlerden çıkarılan paneller	15
Şekil 3.8. Alkol ve aseton ile işleme	15
Şekil 3.9. Alkol ve aseton yardımıyla polarize filmde ayrılan LCD numune	16
Şekil 3.10. Retsch bb 100 çeneli kırıcı	17
Şekil 3.11. Retsch zm200 öğütücü	17
Şekil 3.12. Liç işlemi.....	19
Şekil 3.13. 1 litre hacimde uygulanan liç işlemi	21
Şekil 4.1. HCl liçi testlerindeki bakır kazanım verimleri	28
Şekil 4.2. H ₂ SO ₄ liçi testlerindeki bakır kazanım verimleri	28
Şekil 4.3. HCl liçi testlerindeki çinko kazanım verimleri	29
Şekil 4.4. H ₂ SO ₄ liçi testlerindeki çinko kazanım verimleri	29
Şekil 4.5. HCl liçi testlerindeki kalay kazanım verimleri	30
Şekil 4.6. H ₂ SO ₄ liçi testlerindeki kalay kazanım verimleri	30
Şekil 4.7. HCl liçi testlerindeki indiyum kazanım verimleri	31
Şekil 4.8. H ₂ SO ₄ liçi testlerindeki indiyum kazanım verimleri	31
Şekil 4.9. Farklı konsantrasyonlu çözeltilerle elde edilen kazanım verimleri	33
Şekil 4.10. Farklı katı sıvı oranlarıyla yapılan testlerde elde edilen liç verimleri	34
Şekil 4.11. 1L ölçekli yapılan testlerde elde edilen kazanım verimleri.....	35
Şekil 5.1. Atık LCD numunesi için geliştirilen akım şeması.....	40

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 1.1. Tez kapsamı.....	5
Çizelge 2.1. Bir LCD panelin kimyasal analizi.....	7
Çizelge 2.2. Örnek ITO tozunun kimyasal içeriği	8
Çizelge 3.1. XRF analizine göre metal konsantrasyonu.....	11
Çizelge 3.2. AAS analizine göre LCD panelin metal konsantrasyonu	12
Çizelge 4.1. Atık LCD numunesinin XRF analizi.....	22
Çizelge 4.2. Atık LCD numunesinin AAS analizi	22
Çizelge 4.3. Sürenin liç verimine etkisi	24
Çizelge 4.4. Bakır elementi geri kazanım verimi	25
Çizelge 4.5. Çinko kazanım verimi	26
Çizelge 4.6. Kalay kazanım verimi	27
Çizelge 4.7. Asit konsantrasyonunun liç verimine etkisi	32
Çizelge 4.8. Katı sıvı oranının liç verimine etkisi	33
Çizelge 4.9. 1L ölçekli yapılan testlerde elde edilen kazanım verimleri.....	35

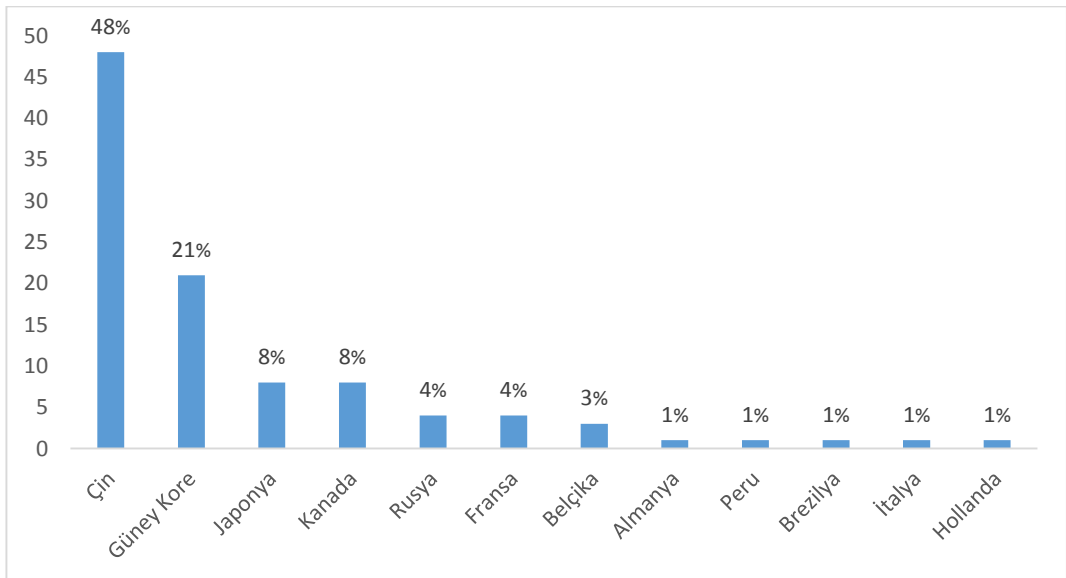
SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ

AAS	Atomic Absorbsiyon Spektroskopisi
ATF-B-C	Alkolle İşlem Numunesi-Siyah Panel-Hidroklorik Asit Liçi
ATF-B-S	Alkolle İşlem Numunesi-Siyah Panel-Sülfürik Asit Liçi
ATF-W-C	Alkolle İşlem Numunesi-Beyaz Panel-Hidroklorik Asit Liçi
ATF-W-S	Alkolle İşlem Numunesi-Beyaz Panel-Sülfürik Asit Liçi
CRM	Kritik Hammaddeler
LCD	Sıvı Kristal Ekran
NTF-B-C	İşlem Yapılmayan Numune-Siyah Panel- Hidroklorik Asit Liçi
NTF-B-S	İşlem Yapılmayan Numune-Siyah Panel- Sülfürik Asit Liçi
NTF-W-C	İşlem Yapılmayan Numune-Beyaz Panel- Hidroklorik Asit Liçi
NTF-W-S	İşlem Yapılmayan Numune-Beyaz Panel- Sülfürik Asit Liçi
TTF-B-C	Isıl İşlem Numunesi-Siyah Panel-Hidroklorik Asit Liçi
TTF-B-S	Isıl İşlem Numunesi-Siyah Panel-Sülfürik Asit Liçi
TTF-W-C	Isıl İşlem Numunesi-Beyaz Panel-Hidroklorik Asit Liçi
TTF-W-S	Isıl İşlem Numunesi-Beyaz Panel-Sülfürik Asit Liçi
XRF	X Işını Floresansı

1. GİRİŞ

1.1. Motivasyon ve Amaç

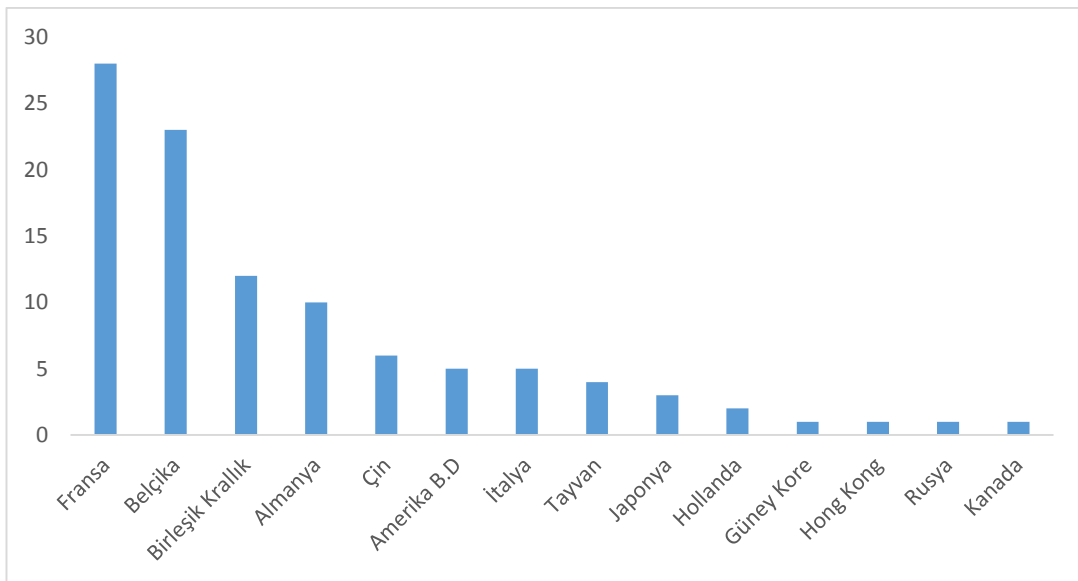
E-atıklar küresel bir çevre sorunu olmakla beraber madencilik ve geri dönüşüm için potansiyel hammaddelerdir. Özellikle son 20 yılda üretim hızları katlanarak artan bilgisayar, cep telefonları ve televizyon gibi elektronik ve elektrikli eşyaların (EEE) ürünlerin atıkları çevreyi tehdit etmekle birlikte potansiyel ekonomik kayıpları da beraberinde getirmektedir. Bu e-atıkların hacimsel olarak büyük kabul edilen türlerinden biri de EEE ekranlarında kullanılan LCD (Liquid Crsytal Display-Sıvı kristal ekran) ekranlardır. LCD'nin üretiminde ana hammaddesi olan indiyum, 2020 Avrupa Komisyonu Raporu'na göre de kritik olarak nitelendirilen bir hammaddedir(CRM). Kritik hammaddeler, ilgili Avrupa Birliği Komisyonunda oluşturulan raporlarda yer alan ve süreli bazda güncellenen, yakın gelecekte arz ve talep dengesi ile ilgili sıkıntılar yaşanacağı öngörülen hammaddeleri içeren listede yer alan kaynakları belirtmektedir. 2025 yılında birincil indiyum kaynaklarının tükeneceği ve ikincil kaynaklardan üretilen (Şekil 1.1.) indiyumun %80'inin LCD üretiminde kullanılacağı öngörülmektedir (Akcil, 2019).



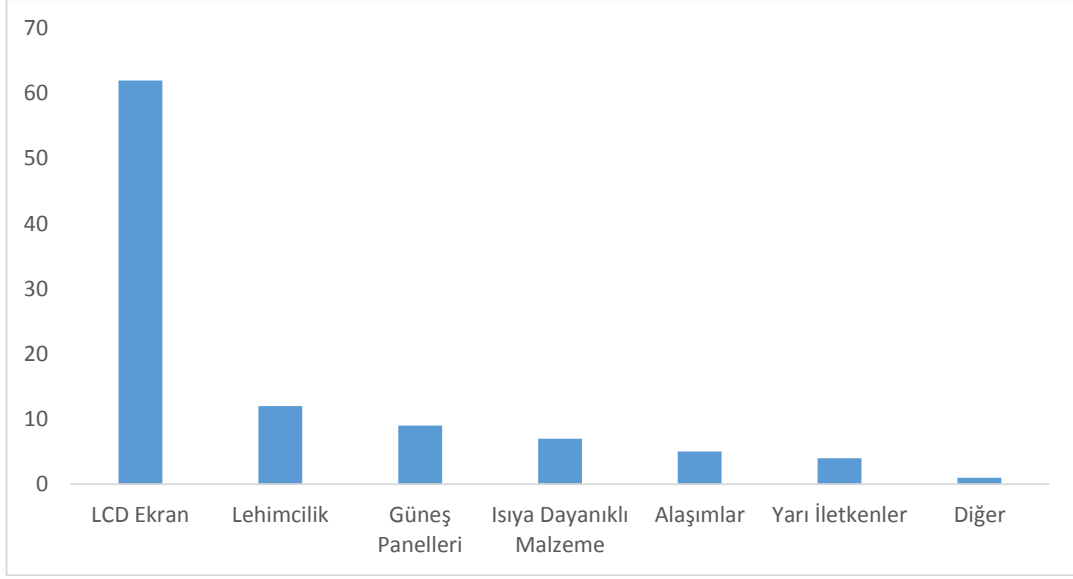
Şekil 1.1. Yıllık küresel indiyum üretimi (%) (Blengini, 2020)

Avrupa Komisyonu raporuna göre indiyum; tedarik riski 1.8 puan, ekonomik önem puanı 3.3 olan bir hammadde(Blengini, 2020). Toplam yıllık indiyum üretimi 689 ton olup, Dünya tüketim ihtiyacının; nadir toprak elementlerinde %96'sını, indiyumda ise %48'ini karşılayan Çin'in yaratacağı olası arz riskleri nedeniyle yaşanan endişelerle beraber, son dönemde yaşanan Covid-19 salgını sonucunda oluşan lojistik sorunlar(Akcil, 2020), bu hammadde için yapılan ikincil kaynaklardan kazanım çalışmalarını hızlandırmıştır. Bu tezde yapılan geri dönüşüm/kazanım çalışmalarının önemli bir motivasyon kaynağı da bu gelişmelerdir.

İndiyum genel olarak indiyum kalay oksit(ITO) formunda kullanılır. Gümüş-beyaz renkte bir metaldir ve Şekil 1.3'de görüldüğü gibi kendine has fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı geniş bir uygulama alanına sahiptir(Zhang vd., 2017). ITO, ışığı iyi geçirme ve yayma özelliklerinden dolayı genel olarak bilgisayar, cep telefonu, tablet gibi ürünlerin ekranlarının üretiminde kullanılır. Bunun yanı sıra, ITO ince filmleri buğu giderme ve buz çözme için otomobil ve uçakların ön camlarında, yarı iletken olduğu için lehim teli üretiminde ve ışığı iyi absorbe etmesi nedeniyle güneş enerjisi paneli üretiminde de kullanılır. Şekil 1.2'de ise yarı mamul olarak satın alınan indiyumu en çok tüketen ülkeler gösterilmiştir.



Şekil 1.2. Küresel indiyum tüketimi (Blengini, 2020)



Şekil 1.3. İndiyum kullanım alanları (Blengini, 2020)

Bu tezin ana amacı, LCD Panellerden indiyum'un hidrometalurjik yöntemler ile geri kazanım yöntemlerinin araştırılmasına yöneliktir. Tez sonucunda, LCD Panellerden İndiyum kazanımına yönelik; etkin, metal kazanma verimi yüksek, çevresel etkisi düşük olan, ekonomik ve endüstriyel ölçekte uygulanabilir bir proses geliştirilmesi hedeflenmektedir.

Bu çalışmanın genel amacı ise; miktarı Türkiye'de ve Dünya'da hızla artan atık LCD panellerde bulunan İndiyum'un geri kazanımı için yöntemler geliştirmek, endüstriyel ve bilimsel çalışmalara katkı sağlamaktır.

Bu tez için, kimyasal liç işlemlerinde kullanılacak ömrünü tamamlamış LCD Panellerin istenilen liç şartlarında olması için paneli filminden ayırma, kırma, öğütme ve eleme gibi bir dizi işlemler uygulanmıştır. Daha sonra indiyum geri kazanımı için kimyasal liç uygulaması kapsamında; karıştırma süresi, çözücü konsantrasyonu, katı/sıvı oranı ve karıştırma hızı gibi farklı parametreler denenmiştir. Bu deneylerin sonucunda analizler yapılmış ve elde edilen sonuçlara göre optimum liç koşulları belirlenmiştir.

1.2. Kapsam

Bu tez ile özellikle son 20 yılda görüntüleme teknolojilerinde en çok kullanılan malzeme olan LCD'yi içeren atıkların geri dönüşümü ve içeriğindeki indiyum değerlerinin kazanımı araştırılmıştır. Yapılan çalışmalar detaylı olarak Çizelge 1.1'de gösterilmiştir.

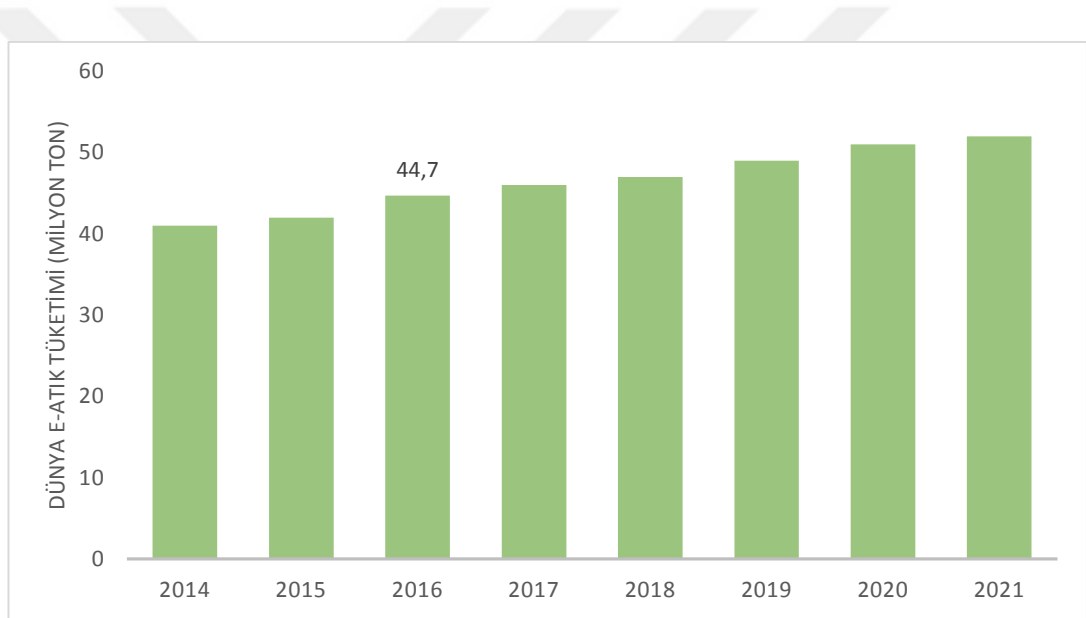


Çizelge 1.1. Tez Kapsamı

Faz No	Amaç	Kapsam
1	Exitcom Recycling'ten temin edilen LCD Panellerin temsili numunelerinin detaylı karakterizasyonu.	<ul style="list-style-type: none">• Temin edilen LCD panellerin X-Ray Fluorescence ve Atomic Absorbsiyon Spectrometer (AAS) cihazlarıyla detaylı kimyasal ve mineralojik karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.
2	Çeşitli kimyasal çözücü sistemler geliştirilerek indiyum geri kazanımı amacıyla laboratuvar ve yarı pilot ölçekli kimyasal liç testleri yapılması ve numunelerin liç veriminin test edilmesi. Parametrelerin liç performansı üzerindeki etkilerinin belirlenerek sonraki aşamaların kurgulanması.	<ul style="list-style-type: none">• Atık LCD panellerin boyut küçültmesi test edilmiştir. Ardından boyut küçültme işlemi gerçekleştirilerek en uygun besleme boyutu belirlenmiştir.• Uygun çözücü sistemlerin test edilmesi için liç testleri gerçekleştirilmiştir. Liç testlerinde; liç süresi, çözücü sistem, çözücü konsantrasyonu, katı/sıvı oranı gibi parametrelerle çalışmalar yapılmıştır.
3	Elde edilen tüm laboratuvar ve yarı pilot ölçekli test verileri doğrultusunda indiyum geri kazanım akım şemalarının oluşturulması ve endüstriyel ekonomik uygulanabilirliğinin araştırılması.	<ul style="list-style-type: none">• LCD atıkların karakterizasyonu, ön fiziksel testler ve kimyasal liç testlerinde alınan sonuçlar değerlendirilmiş ve bunlara göre proses parametrelerinin değerlendirilmesi ve tez hedefleri doğrultusunda uygun bir proses akım şeması yapılmıştır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Hızla gelişen teknoloji, insan ihtiyacının son yıllarda değişime uğraması ve teknolojik gereklilikler nedeniyle son yıllarda elektronik ürünlerin çeşitliliği ve üretimi hızla artmaktadır. Bu artış, elektronik atıkların önemli oranlarda ağır metal içermesi ve çevresel tehdit oluşturması nedeniyle beraberinde büyük bir atık sorununu da meydana getirir. Şekil 2.1’de de görüldüğü gibi, her yıl dünyada 50 milyon tondan fazla e-atık ortaya çıkmaktadır(Baldé, 2017). Yıllık 6.3 milyon ton (Swain, 2019) ekonomik ömrünü tamamlamış LCD (sıvı kristal ekran) ekran atık olarak ortaya çıkmakta ve toplanmaktadır.



Şekil 2.1. Küresel E-Atık miktarı (Baldé, 2017)

Günümüzde bu ekranlar tehlikeli bileşenlerinden ayrılarak parçalanmakta ve ortaya çıkan panel saklanmaktadır. Saklanmasının nedeni, içeriğinde bulunan ve Avrupa Komisyonu tarafından kritik hammadde olarak tanımlanan indiyumun yanı sıra diğer metallerin de ekonomiye kazandırılabilir düzeyde bulunabiliyor olması, henüz ekonomik ve çevreci bir geri dönüşüm proseslerinin yaygın olarak kullanılmamasıdır. Şu anda kullanım ömürleri sonlanmış olan LCD panel içeren ürünler 2 farklı yöntemle geri dönüştürülmektedir. Bunlardan birisi düşük kapasiteli ancak saf LCD panel elde edilmesine olanak sağlayan elle söküm yöntemi, ikincisi ise yüksek kapasiteli ancak

safsızlıklar içeren malzeme elde edilmesine olanak sağlayan mekanik işlemedir (Amato, 2017).

Özellikle son yıllarda oluşan çevresel kaygıların yanı sıra, içerdiği değerli metaller ve dünyada yer kabuğunda birincil kaynak olarak bulunan çinko kaynaklarından yan ürün olarak üretilen indiyum rezervlerinin azalması nedeniyle e-atıklar potansiyel ikincil kaynak durumuna gelmişlerdir. Ayrıca, kritik hammadde ve indiyum pazarını elinde tutan Çin'in uyguladığı agresif ihracat ve fiyat uygulamaları Dünya'nın geri kalanını bu konuda çalışma yapmaya mecbur kılmıştır. Yıllık indiyum tüketimi 1400 ton olmasına rağmen, dünya rezervi sadece 16bin tondur (Akcil, 2015).

LCD paneller, sahip oldukları birçok teknoloji nedeniyle birçok organik ve inorganik bileşenle beraber indiyum elementini de içerir. LCD panellerde İndiyum ITO (İndium tin oxide/İndiyum kalay oksit/ In_2O_5Sn) bileşiği olarak bulunur. Yang vd (2013) yaptığı çalışmada Çizelge 2.1'e göre 1 ton LCD atıkta 25 gr In bulunmaktadır(250 ppm).

Çizelge 2.1. Bir LCD panelin kimyasal analizi (Yang, 2013)

Element	İçerik (gr/t LCD)
Ag	4 ± 3
Al	420±350
Co	4±0,4
Cr	4±0,4
Cu	100±70
Fe	270±220
In	200±50
Mg	6±1
Mn	2±0,5
Ni	17±4
Sn	20±3
Zn	140±100

Literatürde yapılan araştırmalarda;

Qin vd. (2021) yaptığı çalışmada LCD film termal şok ve ultrasonik temizleme ile ayrılmış, bilyalı değirmende boyut küçültme işlemi uygulanmış, sonrasında karıştırıcı ile 85C'de sülfürik asit ile liç tabi tutulmuştur. Bu çalışmada %96.9 liç verimi elde edilmiştir(Qin, 2021).

Chinnam ve arkadaşlarının çalışmasında, LCD ekran 2x2cm parçalar halinde kesildikten sonra manuel olarak filmden ayrılmıştır. Sonrasında 0.053 mm'ye öğütülüp kral suyu zltisiyle liç işlemine tabi tutulmuştur. Karıştırmalı liç yöntemi ile yapılan liç işleminde %92.3 liç verimi elde edilmiştir. Verim hesabı yapılmamış olması eksiklik olarak göze çarpmıştır(Chinnam, 2020).

Moutiy vd. ise filmden manuel yöntemle ayırıp 4mm'ye ğttğ LCD panel atıklarını 500 ml'lik hacimde sülfürik asit liçi yapmış ve %99.5 verime ulaşmıştır. Bu verime 70 °C'de ulaşması dikkat çekmiştir(Houssaine Moutiy, 2020).

Assefi ve arkadaşları tarafından farklı bir yol izleyerek eski televizyonlardan manuel olarak sktkleri LCD ekranları, giyotin bıçakla keserek 2x2mm boyutuna indirmiş, sonrasında halkalı değirmende 1 dakika ğttkten sonra 10 mikron tane boyutuyla hidroklorik asit liçi yapmış, sonrasında ise reçine iyonlaştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada verim %99 olmuştur(Assefi, 2018).

Liç çalışmalarında kullanılan ITO tozunun kimyasal içeriği izelge 2.2'de görülmektedir.

Çizelge 2.2. rnek ITO tozunun kimyasal içeriği (Li, 2011)

İçerik	In	Sn	Cu	Pb	Diğer
Ağırlık (%)	71,21	7,65	<0,01	<0,0	21,13

Literatürdeki bu çalışmalar incelendiği zaman, atık LCD panellerden kritik bir hammadde olan indiyumun kazanımına yönelik inovasyon çalışmalarında bazı eksikliklerin olduğu göze çarpmaktadır. Özellikle LCD panelin plastik filmden ayrılması

genelde el ile ayırma yöntemi kullanılarak manuel olarak yapılmakta ve bu durum zaman almaktadır. Bu işlem, gelecekte yapılabilecek endüstriyel uygulamalarla ters olup, fiziksel zenginleştirme çalışmaları ile yapılması ve pratik uygulama yöntemlerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Ayrıca literatürdeki çalışmalarda LCD panellerden yarı pilot ve pilot çapta indiyum kazanımı çalışmalarının yeterli olmaması öne çıkmaktadır. Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde, bu alternatif ve kıyaslamalı yöntemlerle Ar-Ge çalışmalarının yapılmadığı, böylece yapılan bu tez ile yukarıda bahsedilen endüstriyel sorunların, eksikliklerin/boşlukların detayları özgün değer ve yöntem bölümlerinde açıklanan Ar-Ge çalışmaları ile giderileceği sonucuna varılmıştır.



3. MATERYAL VE YÖNTEM

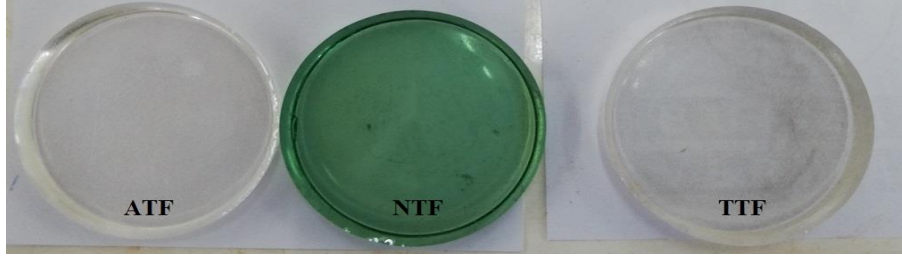
3.1. LCD Panellerin Toplanması ve Kimyasal Karakterizasyonları

Numunelerin değerli metal içeriklerinin belirlenmesi, kazanım yöntemlerini dizayn etmek için büyük öneme sahiptir. Tez çalışmaları kapsamında Exitcom Recycling'den (Kocaeli/Türkiye) temin edilen atık LCD panellerin özellikle indiyum ve değerli metal içeriğinin bulunmasına yönelik olarak karakterizasyon çalışması hedeflenmiştir. Bunun için öncelik olarak atık LCD paneller ile X-Ray Floresansı (XRF) ve Atomik Absorbsiyon Spektrometresi (AAS) cihazlarıyla analizler gerçekleştirilmiştir.

Tane boyutu 0.150 mm olan atık LCD numunelerini XRF yöntemi ile analiz etmek için, analiz numunesi hazırlama işlemleri yapılmıştır. Eritiş pellet numuneleri ile yapılan bu analiz için eritiş krozesine; 1 gr numune, 9 g lityum tetraborat eklenip Claisse M4 cihazında yaklaşık olarak 1200 °C'de Şekil 3.1'de gösterildiği gibi eritiş yapılmış ve Şekil 3.2'deki pelletler elde edilmiştir. Rigaku ZSX 200 cihazı ile analizi yapılan örneklerin sonucu ise Çizelge 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Eritiş işlemi



Şekil 3.2. Eritiş sonucu pelletler

Çizelge 3.1. XRF analizine göre metal konsantrasyonu

İçerik	Konsantrasyon(ppm)
Cu	348
In	243
Sn	789
Zn	62

Atık LCD numunesine uygulanan bir başka kimyasal karakterizasyon yöntemi de sıvıdan analiz yöntemi olan AAS yöntemidir. Analize hazırlamak için önce numuneyi sıvı çözeltili haline dönüştürmek gerekmektedir. Bunun için farklı miktarlarda ve belirli oranlarda kral suyu çözeltileri hazırlanmış, numunelerin 4 saat çözümleri beklenmiştir. Çözünme sonrası karışım santrifüj ile çöktürülmüş ve sıvı kısmı alınmıştır. Bu sıvı 10 kere seyreltildikten sonra Şekil 3.3'teki SDÜ Kimyasal ve Biyolojik Kazanım Laboratuvarındaki Agilent 240 FS AAS cihazında analiz edilip, sonuçları Çizelge 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Agilent 240 AAS cihazı

Çizelge 3.2. AAS analizine göre LCD panelin metal konsantrasyonu

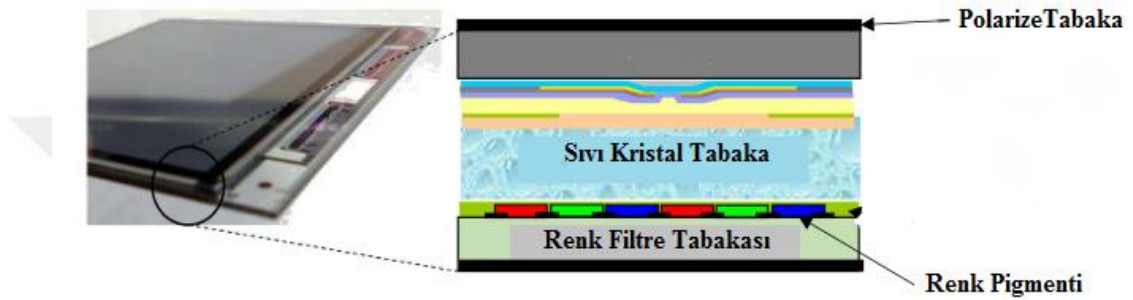
İçerik	Konsantrasyon(ppm)
Cu	355
In	264
Sn	902
Zn	72

3.2. Yöntem

Temin edilen atık LCD paneller, farklı üreticilerin üretmiş oldukları ve fiziki olarak gözle seçilebilecek nitelikte görsel farklılıklara sahip olmaları nedeniyle renk farkına göre ayrılmış ve bu gruplar Beyaz(White) ve Siyah(Black) olarak adlandırılmıştır. Daha sonraki aşamalarda bu iki grup kendi içinde eş özellik gösteren ve numune azaltma yöntemleri ile bölünmüş miktarlarla çalışmalara devam edilmiştir.

3.2.1. Ön Fiziksel Zenginleştirme Testleri

Bu testler ile, kimyasal liç işlemindeki metal kazanım verimini artırmak için ITO içeriği yüksek bir ön konsantrenin üretilmesi hedeflenmiştir. Buna göre; yüksek kırıcı performansı alabilmek için panelin plastik davranış göstermesini sağlayan ve Şekil 3.4.'de gösterilen polarize tabakanın camdan ayrılması gerekmektedir. Bu nedenle çeşitli zenginleştirme yöntemleri araştırılmıştır.



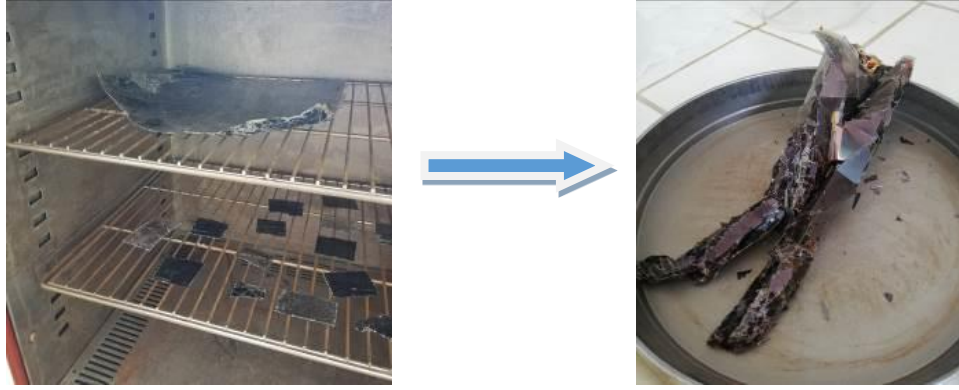
Şekil 3.4. Bir LCD panelin kesiti (Izhar, 2019)

Paneller öncelikle, farklı tipte olan panellerin indiyum içeriğini araştırmak amacıyla renklerine göre siyah(b) ve beyaz(w) olarak 2'ye ayrılmışlardır. Ardından ön zenginleştirme yöntemleri araştırılmıştır.

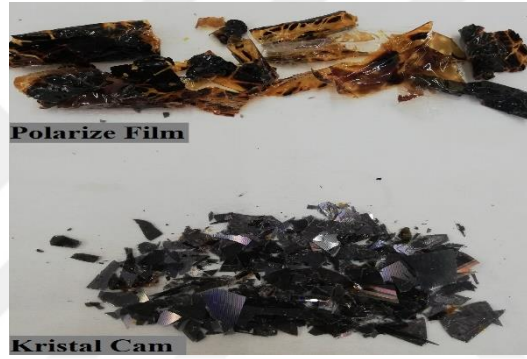
3.2.1.1. Isıl işlem yöntemi

Polarize tabakanın camdan ayrılması için LCD panellere 200-240 C arasında termal şok uygulanmıştır. Uygulama için Lab Companion marka ON22G model etüv kullanılmıştır. Şekil 3.5'de gösterildiği gibi, süre geçtikçe LCD panelde büzülme ve yanık kokusu gözlenmiş, belirli bir süre geçtikten sonra ise etüvden duman çıkışı gözlenmiştir. Polarize tabakada yumuşama ve kabarma tespit edildikten sonra paneller etüvden çıkarılmıştır. Bu nedenle, LCD'nin geri kazanılması ve daha çevresel bir proses olması için sıcaklık 230 °C ile sınırlandırılmıştır. Ardından polarize film tabaka el ile soyularak/sıyırılarak şekil 3.6'daki gibi cam kısımdan ayrılmıştır.

Bu yöntemle oluşturulan numunelere "TTF" kodu verilmiştir.



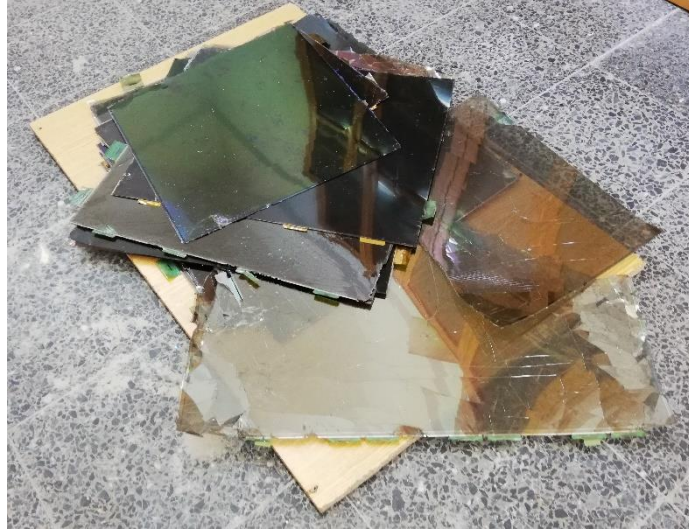
Şekil 3.5. LCD panelin sıcaklık altında büzülmesi. Panellerin etüv içindeki durumları (solda) Sıcaklık sonucu oluşan büzülme (sağda)



Şekil 3.6. Isıl işlem sonucunda elle ayrılan parçalar

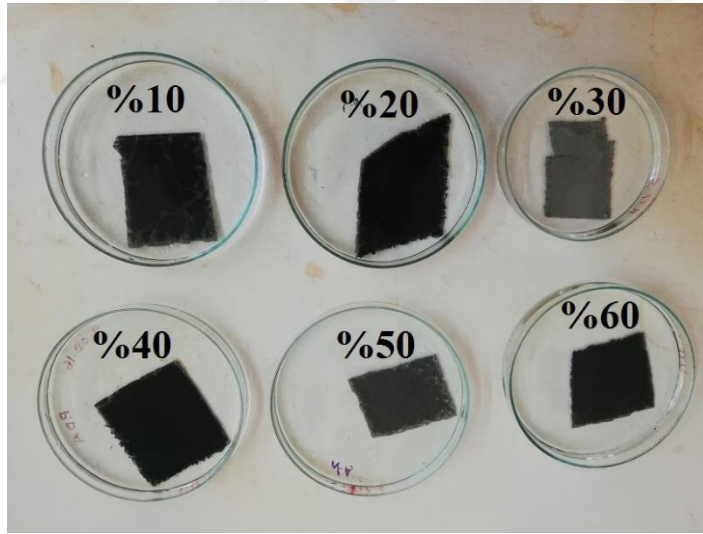
3.2.1.2. Alkol ve aseton ile işleme yöntemi

LCD panelde ayrılması istenilen polarize film tabakası ve kristal cam, yapıştırıcı kimyasalla birbirine bağlanmıştır(Şekil 3.7). Polarize film tabakasını ayırmak için yapılacak ilk iş bu kimyasalı çözmek olmalıdır. Bu bağlamda; paneller öncelikle 5x5 cm parçalara kesilmiş ardından aseton, etil alkol ve aseton+etil alkolle çözmek üzere çeşitli yoğunluklarda, saf su ve alkollerle çözeltiler hazırlanmıştır.



Şekil 3.7. Tvlerden çıkarılan LCD paneller

Bu çözeltiler hacimce; %2 aseton, %2 etil alkol+aseton, %10, %20, %30, %40, %50, %60, %70, %80, %90 etil alkol, şeklinde hazırlanmıştır. LCD panellere Şekil 3.8'deki gibi uygulanmıştır.



Şekil 3.8. Alkol ve aseton ile işleme

Panel parçaları, çözelti içinde 4 saat çözüldükten sonra el ile ayırım yapılmış ve şekil 3.9'daki gibi boyut küçültme işlemine hazır hale getirilmiştir. Bu yöntemle zenginleştirilen numunelere ATF kodu verilmiştir.



Şekil 3.9. Alkol ve aseton yardımıyla polarize filmde ayrılan LCD numune

3.2.2. Boyut Küçültme ve Eleme

Isıl işlemle ayrılan(TTF), alkolle ayrılan(ATF) ve hiç ayırma işlemi yapılmamış(NTF) numunelerin tamamı ilk aşamada Retsch BB 100 marka tungsten karbit çeneye sahip çeneli kırıcı ile boyut küçültme işlemine tabi tutulmuştur. Exitcom A.Ş'den temin edilen atık LCD panellerin çeneli kırıcı ve öğütücü ile gerçekleştirilen boyut küçültme işlemleri Şekil 3.10'da ve Şekil 3.11'de gösterilmiştir.

Çeneli kırıcının kırma karakteristiği özelliği, gevrek ve sert malzemeleri kolaylıkla kırabilmesidir. Bu nedenle ATF ve TTF numuneleri verimli şekilde kırılabilirken, polarize film nedeniyle diğer örneklere göre nispeten elastik davranış gösteren NTF numunesi diğer numunelere göre daha düşük verim ile kırılmışlardır.



Şekil 3.10. Retsch bb 100 çeneli kırıcı



Şekil 3.11. Retsch zm200 öğütücü

Yapılan araştırmalarda LCD panel numunelerine uygulanan liç işlemleri için en uygun tane boyutu 150 mikron altı olarak belirlenmiştir. Bu nedenle iki aşamalı boyut küçültme işlemi uygulanmıştır. İlk aşamada çeneli kırıcı çıkışından alınan numune, SDÜ Numune Hazırlama Laboratuvarındaki 150 mikronluk eleklerle elenmiştir. Elek üstünde kalan malzeme ise ikinci aşama boyut küçültme işlemine tabi tutularak, aynı laboratuvardaki gösterilen Retsch ZM 200 marka öğütücüde öğütülüp nihai boyuta getirilmiştir.

Tüm numune hazırlama işlemlerinin sonunda atık LCD numunesinin tamamı 150 mikron altına indirilerek kimyasal liç işlemleri için hazır hale getirilmiştir.

3.2.3. Kimyasal Liç Testleri

Tezin bu aşamasında farklı çözücülerle atık LCD atık numunelerinin liç işlemi ile metal kazanımı testleri, laboratuvar çapta yapılmıştır. Bu testlerde sonraki testlere temel oluşturacak; liç süresi, çözücü türü ve miktarı, katı sıvı oranı ve karıştırma hızı parametrelerinin etkileri irdelenmiştir.

Tüm deneyler için çözücü olarak Merck markalı sülfürik asit(H_2SO_4) çözeltisi ve Sigma-Aldrich markalı hidroklorik asit (HCl) çözeltisi kullanılmıştır. Çözücü sistemler ve seyreltmeler için distile su kullanılmıştır.

3.2.3.1. Sürenin Liç Verimine Etkisi

Liç işlemine hazır hale getirilen atık LCD numunesinden metal geri kazanım prosesinin optimum liç süresini bulmak amacıyla, 100 ml çalışma hacminde; %10 katı-sıvı oranı, 500 rpm karıştırma hızı ve oda sıcaklığı şartlarında testler yapılmıştır.

Bunun için her 6 numune türünden 10 g numune alınmış, %10 asit konsantrasyonunda 100 ml HCl ve H_2SO_4 çözeltileri hazırlanmıştır. (Di Li, 2014) Ardından numune ve çözelti 250 ml'lik cam erlenmayer içinde bir araya getirilip manyetik karıştırıcı yardımıyla liç testleri başlatılmıştır. Manyetik karıştırıcıda her saat başında 2 ml sıvı alınmış, çalışma hacminin bozulmaması için aynı konsantrasyonda 2ml asit çözeltisi eklenmiştir. Karışım, 12 saat süreyle Şekil 3.12'de gösterildiği gibi liç işlemine tabi tutulmuştur.



Şekil 3.12. Liç işlemi

ATF-W, ATF-B, NTF-W, NTF-B, TTF-W ve TTF-B numunelerinin her birinden 24'er adet olmak üzere toplamda 144 adet örnek elde edilmiştir. Elde edilen örneklerin filtre kağıdıyla süzülerek katı-sıvı ayrımı yapılmış, ardından sıvı örnekler distile su ile 10 kere seyreltilip AAS analizine tabi tutulmuştur.

3.2.3.2. Asit konsantrasyonunun liç verimine etkisi

Kimyasal liç işleminde uygulanabilecek optimum çözücü konsantrasyonunu bulabilmek için, 5 saatlik sürede ve 100 ml hacminde; %10 katı-sıvı oranı, 500 rpm karıştırma hızı ve oda sıcaklığı şartlarında testler yapılmıştır. Benzer şekilde her 6 numune türünden 10 g numune alınmış; %5, %10, %20, %30, %40, %50 asit konsantrasyonlarında 100 ml HCl çözeltileri hazırlanmıştır. Manyetik karıştırıcıda her saat başında 2 ml sıvı alınmış, çalışma hacminin bozulmaması için 2 ml asit çözeltisi eklenmiştir. Karışım, 5 saat süreyle şekilde gösterildiği gibi liç işlemine tabi tutulmuştur.

ATF-W, ATF-B, NTF-W, NTF-B, TTF-W ve TTF-B numunelerinin her birinden alınan örnekler saf su ile 10 kere seyreltilip AAS analizine tabi tutulmuştur.

3.2.3.3. Katı Sıvı oranının liç verimine etkisi

Kimyasal Liç testlerinde uygulanacak optimum katı sıvı oranını bulabilmek için %10, %20, %30, %40 ve %50 katı sıvı oranlarında deneyler yapılmıştır. Bu deneylerde yalnızca, önceki aşamada tespit edilen optimum şartlar denenmiştir.

A: TTF-B %10 HCl

B: TTF-B %30 HCl

C: ATF-W %20 HCl

D: NTF-B %10 HCl

Bu deney de 5 saat sürdürülmüş ve 100 ml çalışma hacmi, 500 rpm karıştırma hızı ve oda sıcaklığında yapılmıştır. Kontrol amacıyla her saat başı 2ml numune alınmış ve hacmin değişmemesi için 2ml asit çözeltisi eklenmiştir. Daha sonra alınan numuneler gerekli seyreltmeler yapıldıktan sonra AAS analizleri yapılmıştır.

3.2.3.4. 1L ölçekli kimyasal liç testleri

100 ml çalışma hacminde yapılan asit liçlerinin kazanım sonuçlarına göre; A, B, C ve D deney şartlarında 1 litre hacimde deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu deneyler Rottberg markalı ceketli reaktörlerde ve 500 rpm karıştırıcı hızında, 5 saat ve oda sıcaklığı şartlarında yapılmıştır(Şekil 3.13).

A: TTF-B %10 HCl %10 Katı/Sıvı Oranı

B: TTF-B %30 HCl %30 Katı/Sıvı Oranı

C: ATF-W %20 HCl %10 Katı/Sıvı Oranı

D: NTF-B %10 HCl %10 Katı Sıvı Oranı



Şekil 3.13. 1L hacimde uygulanan liç işlemi

B deneyi sırasında, katı sıvı oranının diğerlerinden yüksek olması nedeniyle başlangıçta çözeltide köpürmeler gözlenmişse de zaman geçtikçe bu durum düzelmiştir. Ayrıca deney sırasında her saat başı 2 ml numune alınmıştır. Alınan sıvı miktarı daha sonra eklenmiştir. Plastik tüplere alınan numuneler, gerekli seyreltmelerden sonra Atomic Absorbsiyon Spektrofotometresinde analize tabi tutulmuştur.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. DeneYlerde Kullanılan LCD Atık Numunesinin İÇeriği

Exitcom A.Ş'den temin edilen atık LCD numuneleri öncelikle kırma, öğütme, eleme yapılarak istenilen boyut olan 150 mikron altına indirilmiştir. Daha sonra SDÜ Kimyasal ve Biyolojik Kazanım Laboratuvarındaki AAS ve XRF cihazlarında analizler gerçekleştirilmiştir(Çizelge 4.1. ve 4.2).

Çizelge 4.1. Atık LCD numunesinin XRF analizi

İçerik	Konsantrasyon(ppm)
Cu	348
In	243
Sn	789
Zn	62

Çizelge 4.2. Atık LCD numunesinin AAS analizi

İçerik	Konsantrasyon(ppm)
Cu	355
In	264
Sn	902
Zn	72

4.2. LCD Atıklardan Kimyasal Liç Testleri ile Metal Kazanımı

Atık LCD numunesinden metallerin kazanımı için hidroklorik asit ve sülfürik asit kullanılarak, parametrelerin etkisi ve çalışma şartlarının belirlenmesi amacıyla kimyasal liç testleri yapılmıştır.

4.2.1. Sürenin Liç Verimine Etkisi

Maksimum tane boyutu 150 mikron olarak hazırlanan atık LCD numunesi ile asit liçi deneyleri gerçekleştirilmiştir. 12 saatlik sürede, 100ml hacimde, 500 rpm karıştırma hızında, %10 katı-sıvı oranında ve oda sıcaklığı şartlarında yapılan bu deneyde, optimum koşulların belirlenmesi amacıyla elde edilen indiyum kazanım verimleri Çizelge 4.3'te gösterilmiştir. Elde edilen veriler değerlendirilerek, asit liçi parametrelerinin indiyum kazanımına etkisi incelenmiştir.

Alınan numunelerdeki kalay, bakır ve çinko içerikleri de ilerideki çalışmalarda kullanılmak üzere analiz edilip sonuçları Çizelge 4.4, 4.5 ve 4.6'da gösterilmiştir. "W" kodlu açık renkli panel numunelerinde bakır içeriği tespit edilememiştir.

Çizelge 4.3. Sürenin liç verimine etkisi

In	Verim (%)											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
ATF-W-C	30,12	39,55	47,54	61,89	87,01	90,51	94,26	86,27	85,66	85,66	65,98	54,71
ATF-W-S	29,30	62,50	99,59	82,38	89,96	93,85	85,04	88,59	90,16	93,44	77,05	71,72
ATF-B-C	46,74	54,62	72,28	71,74	68,75	77,72	81,25	77,99	78,26	75,00	60,05	60,33
ATF-B-S	33,15	43,48	62,77	56,79	63,32	67,66	72,28	71,74	71,74	75,54	63,59	62,50
TTF-W-C	20,41	35,65	86,37	83,86	90,77	91,39	86,06	81,03	82,60	68,31	66,58	65,80
TTF-W-S	16,33	28,89	51,66	52,76	60,62	53,08	54,96	55,12	56,38	58,10	57,32	54,96
TTF-B-C	97,92	86,01	99,70	97,32	95,54	72,32	84,23	77,68	73,81	78,57	62,80	69,64
TTF-B-S	69,64	83,93	99,11	90,48	93,45	81,55	79,46	75,30	76,19	73,21	66,37	63,69
NTF-W-C	32,98	45,58	70,61	75,97	79,42	79,77	74,24	69,75	67,68	65,61	67,85	64,57
NTF-W-S	45,41	61,81	69,58	66,99	71,13	69,06	65,95	71,82	66,64	62,50	73,90	62,15
NTF-B-C	73,86	75,38	76,52	77,27	74,24	68,94	64,02	64,39	64,77	63,26	54,55	50,76
NTF-B-S	76,89	85,61	88,26	82,20	81,06	72,35	71,59	69,32	64,77	67,80	55,30	55,68

Deney kodlarındaki; C simgesi hidroklorik asit liçi, S simgesi sülfürik asit liçi olduğunu gösterir. B (Black) simgesi koyu renkli panel numunesi olduğunu, W (White) ise açık renk panel numunesi olduğunu gösterir. Ayrıca; ATF Alkolle ayrılmış numune (Alcohol Treatment Feed), NTF Ayırım yapılmamış numune(Non Treatment Feed), TTF Isıl işleme ayırım (Thermal Treatment Feed) yapılmış numunedir.

Çizelge 4.4. Bakır elementi kazanım verimi

Cu	Verim(%)											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Süre(sa)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
ATF-W-C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ATF-W-S	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ATF-B-C	26,60	61,53	78,67	87,68	90,91	96,68	99,08	98,37	95,42	87,82	71,34	69,89
ATF-B-S	5,35	13,93	27,60	29,98	85,37	50,90	56,60	56,66	60,99	70,42	96,97	40,39
TTF-W-C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TTF-W-S	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TTF-B-C	32,32	35,83	48,78	34,24	30,45	31,41	27,46	25,58	24,65	23,30	19,69	60,66
TTF-B-S	12,32	15,28	30,23	29,51	33,87	59,30	61,19	64,17	69,45	79,33	42,30	41,67
NTF-W-C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NTF-W-S	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NTF-B-C	66,79	90,64	93,37	99,13	95,59	92,76	66,74	42,82	71,60	69,45	60,51	51,67
NTF-B-S	6,97	23,65	40,42	56,69	69,14	51,43	56,08	55,38	56,08	30,72	46,76	45,86

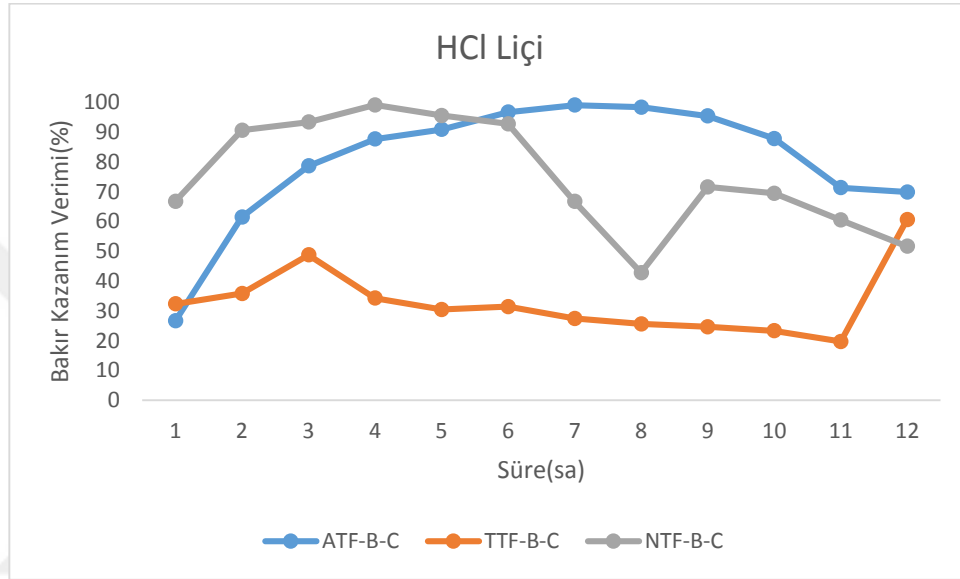
Çizelge 4.5. Çinko kazanma verimi

Zn	Verim(%)											
	Süre(sa)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
ATF-W-C	11,96	14,00	21,50	24,90	28,37	29,78	27,50	27,09	29,33	31,93	29,11	33,11
ATF-W-S	21,31	13,31	23,45	28,62	29,75	30,82	28,64	28,02	28,46	29,08	34,91	34,62
ATF-B-C	31,72	30,53	34,68	31,67	29,62	30,83	29,45	29,84	28,73	31,50	31,65	32,38
ATF-B-S	32,22	30,80	30,92	29,20	28,34	28,56	31,11	28,69	27,47	27,44	45,28	30,19
TTF-W-C	26,76	27,34	27,28	26,71	23,51	28,90	26,63	26,49	26,49	28,31	30,17	31,05
TTF-W-S	26,82	19,75	25,10	31,10	23,90	22,43	23,41	25,42	24,76	23,84	27,77	28,31
TTF-B-C	37,39	35,57	40,60	38,45	36,35	36,83	36,66	33,41	33,24	35,84	24,40	36,30
TTF-B-S	31,99	31,10	37,53	30,45	32,25	33,96	32,64	32,51	33,25	33,58	32,06	34,01
NTF-W-C	32,55	29,12	39,25	36,80	27,62	37,85	32,88	34,61	31,07	33,96	35,24	35,75
NTF-W-S	35,77	37,51	39,99	36,47	37,11	37,31	33,47	33,37	36,07	36,51	39,30	35,65
NTF-B-C	29,30	28,39	33,64	27,73	26,84	27,73	29,18	28,10	30,54	27,82	30,12	30,19
NTF-B-S	30,64	35,59	28,41	27,78	30,43	30,56	27,78	27,78	28,98	27,87	29,88	29,43

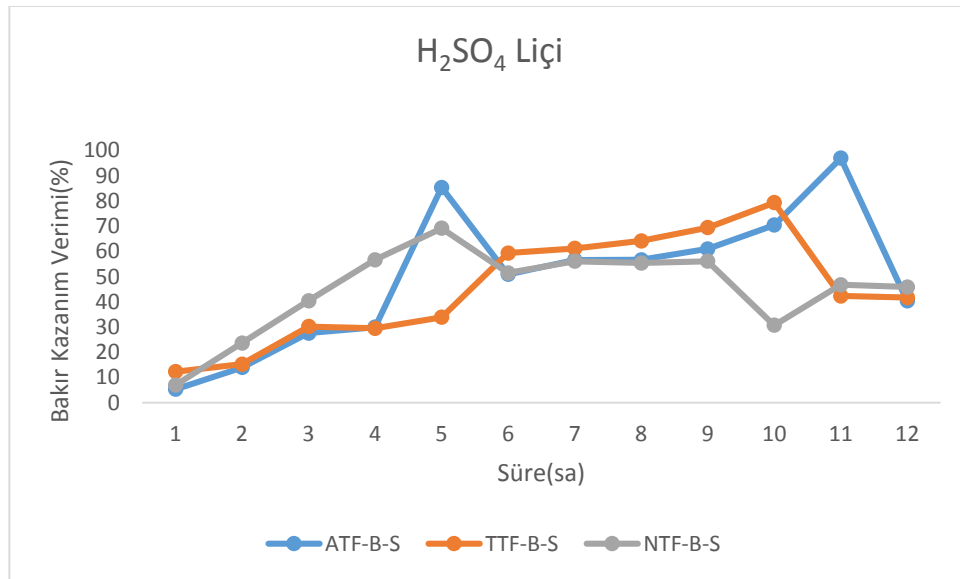
Çizelge 4.6. Kalay kazanma verimi

Sn	Verim(%)											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Süre(sa)												
ATF-W-C	0,77	1,79	7,31	10,20	9,52	8,42	3,15	5,95	7,65	8,42	6,12	2,72
ATF-W-S	8,59	9,69	10,29	10,80	11,14	9,69	9,35	11,48	11,65	12,24	12,33	12,33
ATF-B-C	8,33	7,87	9,44	8,52	10,74	10,28	9,44	10,19	10,28	10,74	2,87	3,43
ATF-B-S	9,35	9,72	11,94	12,59	12,78	8,61	10,37	11,48	11,11	10,74	1,39	3,15
TTF-W-C	12,40	13,67	16,02	19,34	15,72	15,92	14,75	14,75	16,21	17,58	3,61	3,61
TTF-W-S	13,38	18,16	16,99	18,65	19,14	17,68	16,02	12,30	13,48	15,63	3,81	3,22
TTF-B-C	15,58	17,65	19,15	22,62	22,73	10,38	8,65	13,38	11,42	12,81	0,12	1,38
TTF-B-S	22,73	26,31	22,73	23,31	26,54	13,73	16,15	14,19	15,92	17,19	3,12	3,23
NTF-W-C	7,20	7,32	8,18	8,93	9,97	14,23	14,92	14,46	14,98	15,61	5,24	6,57
NTF-W-S	7,83	7,72	8,35	8,81	9,85	15,84	15,50	15,44	2,82	4,38	6,91	7,66
NTF-B-C	5,97	7,15	7,47	7,54	7,47	2,75	1,31	0,46	2,69	2,29	6,42	6,82
NTF-B-S	6,75	6,75	8,06	8,46	8,06	0,72	0,13	1,25	1,31	2,16	7,67	8,78

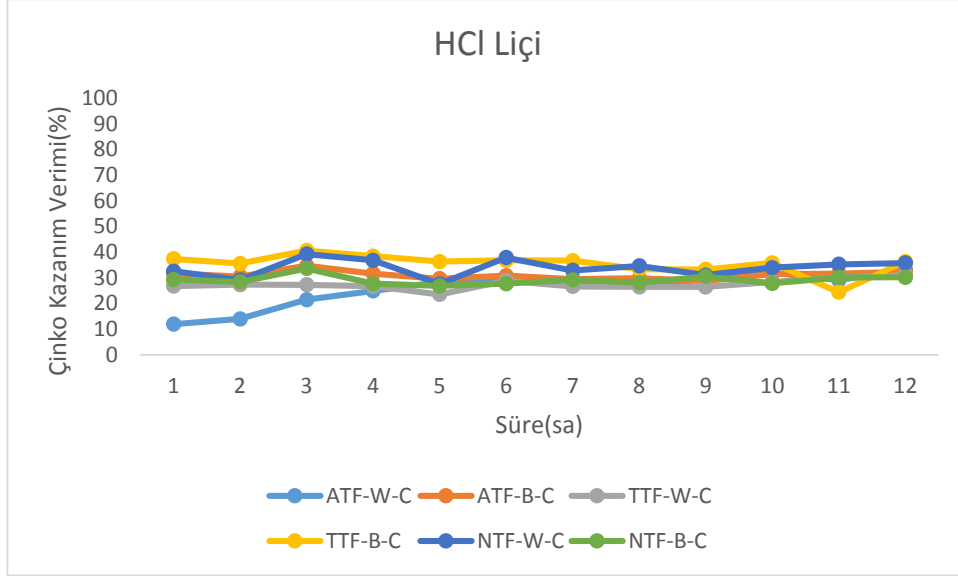
Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’de kullanılan aside göre bakır kazanımı, Şekil 4.3 ve Şekil 4.4’de çinko kazanımı, Şekil 4.5 ve Şekil 4.6’da kalay kazanım verim grafikleri gösterilmiştir. Veriler incelendiğinde açık renkli (W) panellerde bakır kazanımı gerçekleşmemiş ayrıca kalay ve çinko kazanımlarının düşük olduğu gözlenmiştir. Gelecekte yapılacak çalışmalarda, kalay ve çinko kazanımına yönelik deneylerin tasarlanmasıyla kazanım verimlerinin artacağı beklenmektedir.



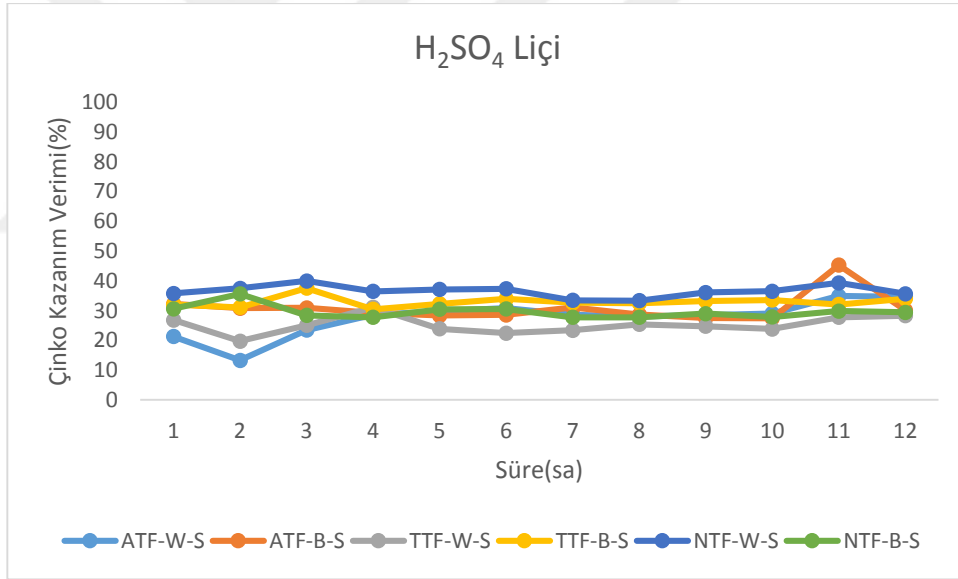
Şekil 4.1. HCl liçi testlerindeki bakır kazanım verimleri



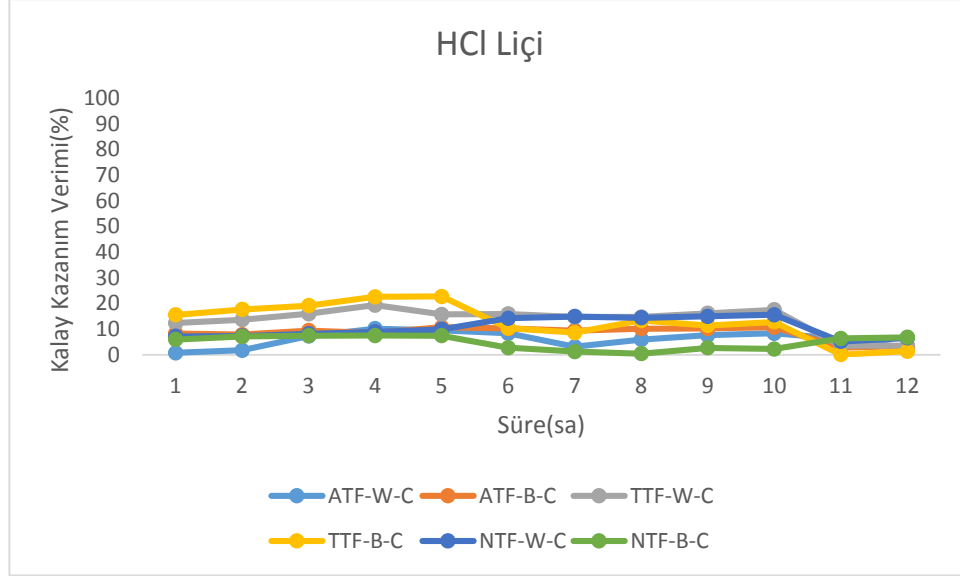
Şekil 4.2. H₂SO₄ liçi testlerindeki bakır kazanım verimleri



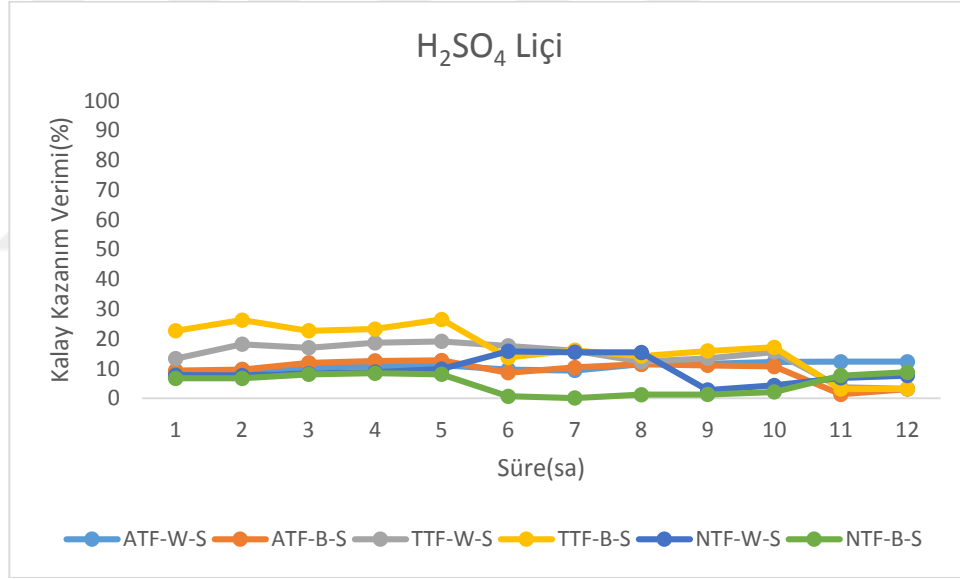
Şekil 4.3. HCl liçi testlerindeki çinko kazanım verimleri



Şekil 4.4. H₂SO₄ liçi testlerindeki çinko kazanım verimleri

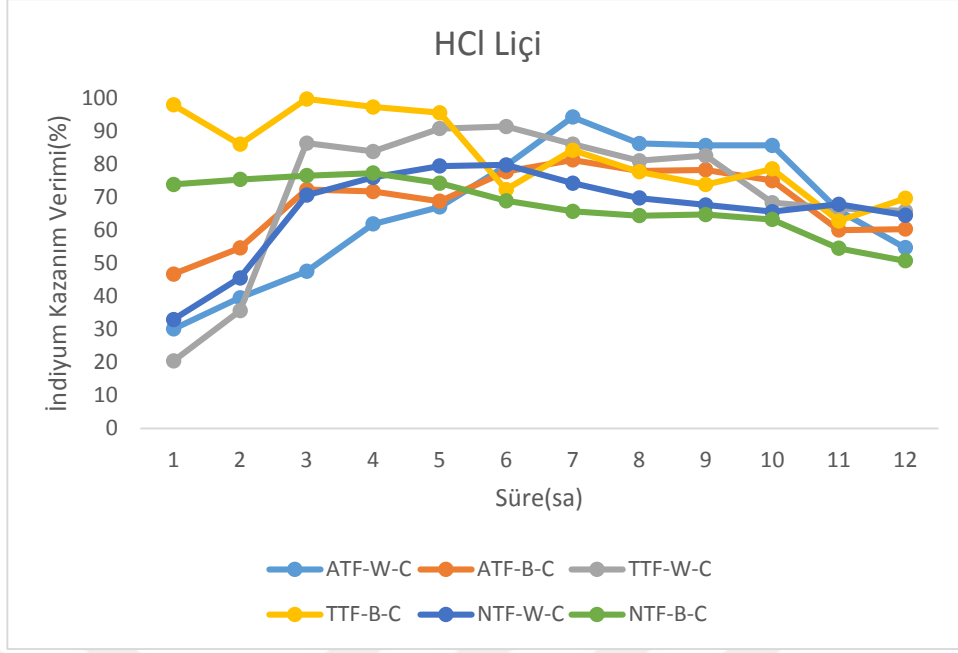


Şekil 4.5. HCl liçi testlerindeki kalay kazanım verimleri

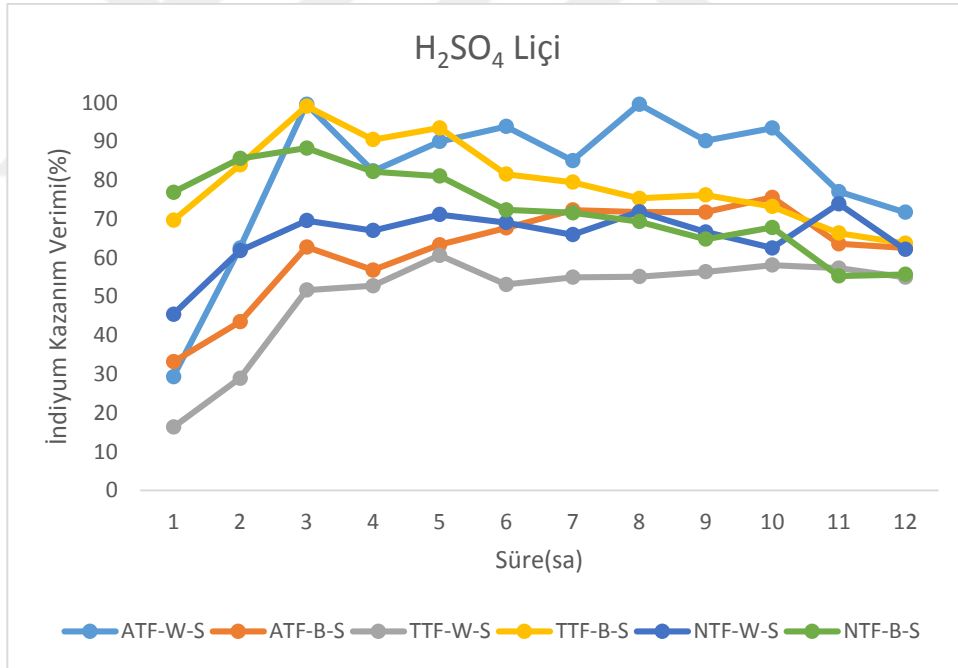


Şekil 4.6. H₂SO₄ liçi testlerindeki kalay kazanım verimleri

Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'de, liçi süresi parametresinin indiyum kazanım verimine olan etkisi görülmektedir. Liçi süresi arttıkça, malzemenin kimyasal reaktifler ile daha fazla reaksiyona girerek indiyumun çözünmesine olanak sağlamaktadır. Böylece indiyum kazanma verimi artar. En yüksek kazanma verimi 5 ve 7 saat sonunda alınan numunelerde görülmüştür.



Şekil 4.7. HCl liçi testlerindeki indiyum kazanım verimleri



Şekil 4.8. H₂SO₄ liçi testlerindeki indiyum kazanım verimleri

12'nci saate yaklaştıkça liçi veriminin düştüğü gözlenmiştir. Halihazırda metal içeriği azalan çözeltiye, her saat başında prosten yüklü çözelti alınıp yerine asit çözeltisi eklenmesi nedeniyle, prosesin yüklü çözelti oranı düşmüştür. Bu durum, indiyum

içeriği azalmış olan çözeltide metal kazanımının düşük kalmasına ve ilerleyen saatlerde verimin düşmesine neden olmuştur.

Veriler değerlendirilmiş ve asit liçi için optimum süre 5 saat olarak bulunmuştur. Sonraki liç testlerinde liç süresi 5 saat olacaktır.

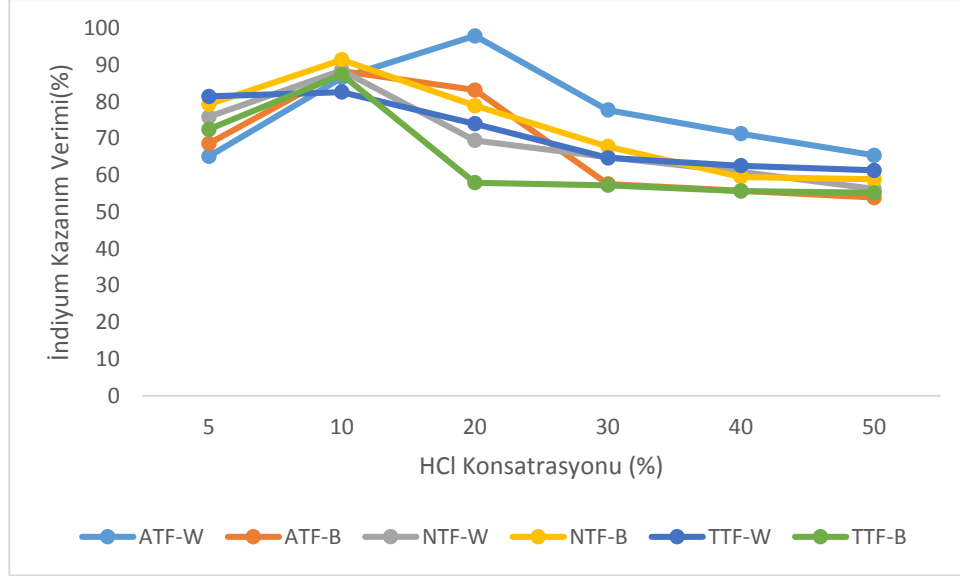
4.2.2. Çözelti Konsantrasyonunun Liç Verimine Etkisi

Maksimum tane boyutu 150 mikron olarak hazırlanan atık LCD numunesi ile asit liçi testleri gerçekleştirilmiştir. Bu aşamada sadece hidroklorik asit kullanılmış, çalışma hacmi 100 ml, süre 5 saat, katı sıvı oranı %10, karıştırıcı hızı 500 rpm olarak uygulanmıştır. Optimum asit konsantrasyonunun belirlenmesi amacıyla yapılan bu çalışmada 5 saat sonunda elde edilen indiyum kazanım verimleri hesaplanmıştır(Çizelge 4.7).

Çizelge 4.7. Çözelti konsantrasyonunun liç verimine etkisi

Çözelti Konsantrasyonu	%5	%10	%20	30%	%40	%50
ATF-W	65,18	86,6	97,96	77,81	71,37	65,49
ATF-B	68,67	88,42	83,27	57,66	55,81	53,97
NTF-W	75,91	88,62	69,54	64,94	60,94	56,34
NTF-B	79,37	91,48	78,97	67,87	59,61	58,94
TTF-W	81,49	82,68	74,07	64,77	62,64	61,37
TTF-B	72,52	87,47	58,02	57,31	55,78	55,29

Hidroklorik asit konsantrasyonunun %10 olduğu deney şartlarında verimin yüksek olduğu gözlenmektedir. Şekil 4.9'da görüldüğü gibi, yalnızca ATF-W numunesi için en yüksek verimin %20 çözelti konsantrasyonunda olduğu belirlenmiştir. Çözelti konsantrasyonunun artırılmasının, reaktivite kaybından dolayı liç verimine olumlu katkısının olmadığı gözlenmiştir.



Şekil 4.9. Farklı konsantrasyonlu çözeltilerle elde edilen kazanım verimleri

4.2.3. Katı Sıvı Oranının Liç Verimine Etkisi

Atık LCD numunesinin asit liç testleri bir önceki aşamada belirlenen test edilen şartlarla devam ettirilmiştir. Bu aşamada; optimum asit konsantrasyonu belirlenen 4 deney şartlarında testler gerçekleştirilmiş ve sonuçları Çizelge 4.8 ve Şekil 4.10'da gösterilmiştir.

A: TTF-B %10 HCl

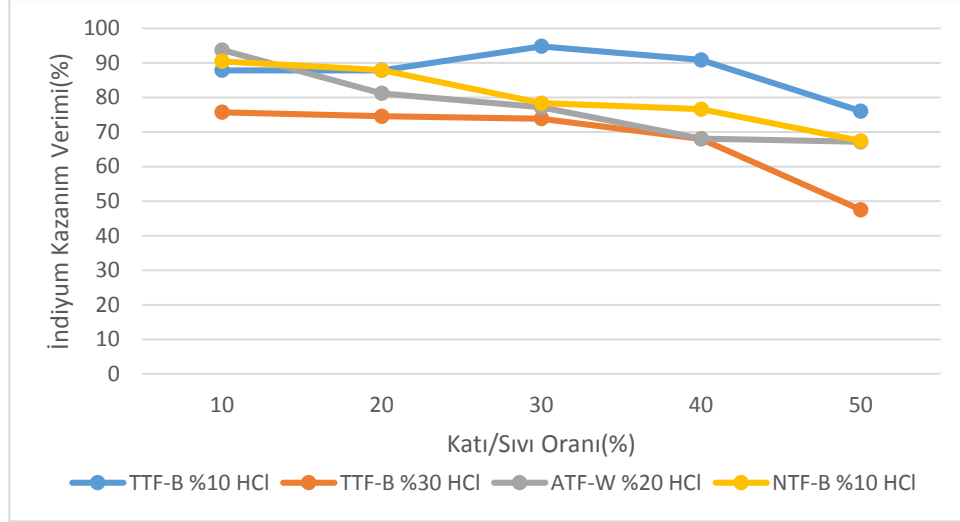
B: TTF-B %30 HCl

C: ATF-W %20 HCl

D: NTF-B %10 HCl

Çizelge 4.8. Katı Sıvı oranının liç verimine etkisi

	%10	%20	%30	%40	%50
A	87,88	87,88	94,81	90,91	76,07
B	75,76	74,59	73,88	68,06	47,51
C	93,75	81,19	77,16	68,08	67,17
D	90,48	87,95	78,38	76,64	67,44



Şekil 4.10. Farklı katı sıvı oranlarıyla yapılan testlerde elde edilen liç verimleri

Katı sıvı oranı arttıkça liç veriminin düştüğü gözlenmiştir. Birim numuneye düşen kimyasal reaktif miktarı düştükçe, numunenin çözücüyle daha az tepkimeye girmesi sonucu oluşmuştur. Ayrıca H⁺ iyonu tüketiminin fazla olması, liç veriminin düşmesine neden olmuştur. Maksimum verim, %10'luk asit konsantrasyonunda, %10 ve %30 katı sıvı oranlarında alınmıştır.

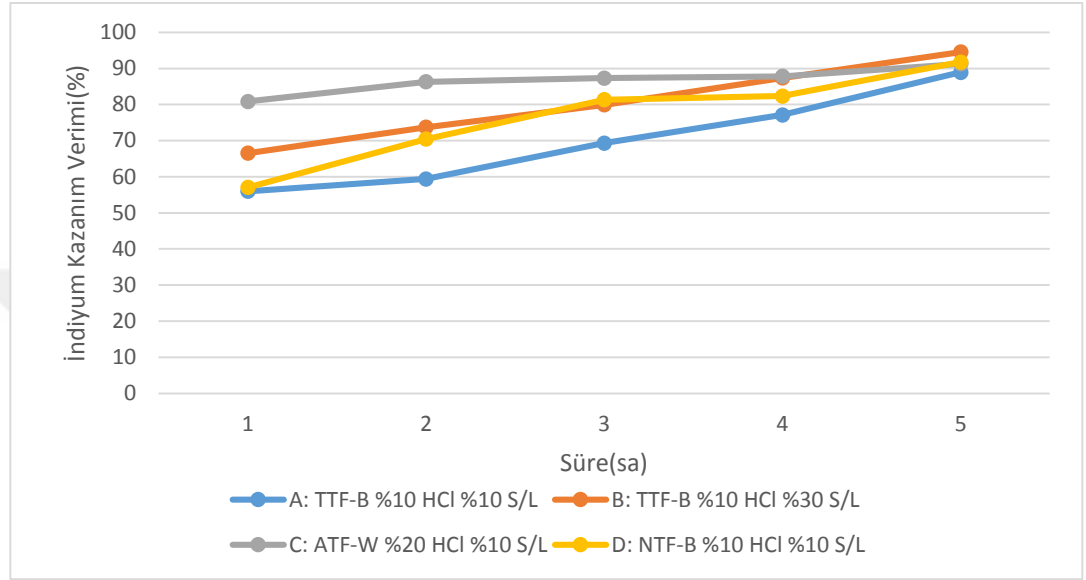
4.2.4. 1L Ölçekli Kimyasal Liç Testleri

Katı sıvı oranı deneylerinde alınan sonuçlar üzerinden 1 litre çalışma hacminde deney tasarımı yapılmış ve yapılan liç deneyleri sonuçları Çizelge 4.9 ve Şekil 4.11'de gösterilmiştir.

- A: TTF-B %10 HCl %10 Katı Sıvı Oranı
- B: TTF-B %30 HCl %30 Katı Sıvı Oranı
- C: ATF-W %20 HCl %10 Katı Sıvı Oranı
- D: NTF-B %10 HCl %10 Katı Sıvı Oranı

Çizelge 4.9. 1L ölçekli yapılan testlerde elde edilen kazanım verimleri

Süre(sa)	1	2	3	4	5
A	55,97	59,39	69,34	77,11	88,93
B	66,54	73,69	79,91	87,38	94,53
C	80,85	86,31	87,30	87,80	91,27
D	57,04	70,44	81,35	82,34	91,77



Şekil 4.11. 1L ölçekli yapılan testlerde elde edilen kazanım verimleri

Kazanım verimlerine baktığımız zaman “B” kodlu deney şartlarında en yüksek verimin alındığı gözlenmiştir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Elektronik atıkların önemli bir parçası olan LCD ekranlar çevresel sorunlar yaratmakta, aynı zamanda kısıtlı kaynakların ekonomik değerlendirilememesine neden olmaktadır. Bilinen yöntemler ve teknolojiler, geri kazanım için yeterli olamadığı için bu konu hakkındaki Ar-Ge çalışmaları hızlanarak devam etmektedir.

Bu tez çalışmasının amacı; LCD panel teknolojisinde kullanılan ve kısıtlı bir arza sahip olan indiyum elementinin hidrometalurjik yöntemlerle kazanımının detaylı olarak irdelenmesiyle beraber, bu alandaki endüstriyel uygulamalara ve literatür çalışmalarına katkı sunmaktır. Ayrıca geri kazanım yöntemi en uygun atık yönetimi olduğu için, bu çalışma atık yönetimi maliyetlerinin düşmesini ve LCD'nin çevresel etkilerinin azaltılabilmesini sağlayabilecektir.

İndiyumla beraber; çinko, bakır ve kalayın da kazanım miktarları gelecek çalışmalara temel oluşturabileceği için araştırılmıştır. Bakır elementinde yüksek kazanım sağlanmış ancak kalay ve çinkoda aynı oranda kazanım yapılamamıştır. Kalay ve çinkoya yönelik proses tasarlanması halinde yüksek oranda kazanım verimi gerçekleştirilebilir.

Numune karakterizasyonu için; kral suyu ile çözelti hazırlanmış, ardından numune sıvı çözeltiye alınarak AAS analizi yapılmış ve indiyum içeriği 264 ppm olarak bulunmuştur. Yapılan liç testlerinin amacı, 264 ppmlik içeriğin maksimum miktarının alınması olmuştur. Bu çerçevede ilk olarak; %10 katı/sıvı oranı, 500 rpm karıştırma hızı, %10 hidroklorik asit ve sülfürik asit konsantrasyonlu ve oda sıcaklığı şartlarında 12 saatlik bir liç testi yapılmıştır. Her saat başında procesten 2 ml sıvı çekildikten sonra aynı konsantrasyonda 2 ml sıvı eklenmiş, bu sayede liç prosesi hacminin bozulmaması sağlanmıştır.

Bütün sonuçlar dikkate alınmış; TTF-B-S'de %93.45, ATF-W-S'de 89.96 ve TTF-B-C'de ise %99.70 verim elde edilmiştir. Yapılan hesaplamalarda en yüksek verimin 5 saat liç süresinde elde edildiği görülmüştür. Bu bilgi dikkate alınarak, sonraki liç çalışmaları

da buna göre dizayn edilmiştir. 5 saat sonrası verimin düşüş nedeni; numunedeki indiyumun içeriğinin tükenecek dereceye yaklaşması ve deneyden 2 ml yüklü çözelti alınıp 2 ml asit çözeltisi eklenmesi sebebiyledir. Bu bilgilere göre optimum liç süresi 5 saat olarak gerçekleşmiştir.

Ardından asit konsantrasyonunu optimize etmek için gereken testler yapılmış, önceki deneyden farklı olarak sadece 5 saatlik liç yapılmıştır. 6 farklı asit konsantrasyonunda liç performansları araştırılmaları sonucunda en yüksek verimin %10 asit konsantrasyonunda olduğu belirlenmiştir. Bu veriyle sonraki test aşamaları yalnızca hidroklorik asit ile yapılmıştır. Daha sonra katı sıvı oranı testleri yapılmış, %10 ve %30 oranlarında yüksek verimlere ulaşılmıştır. Katı sıvı oranı yükseldikçe liç veriminin düştüğü görülmüştür.

1L reaktör testlerinde ise en yüksek verimin TTF-B numunesinde %10 HCl ve %30 katı sıvı oranı şartlarında olduğu görülmüştür. Testleri karşılaştırdığımızda, asit konsantrasyonu arttığı zaman çözünme hızında düşüş olduğu gözlenmektedir. Artan konsantrasyon ile daha fazla asit yeterli hızda çözülmeye difüze olamadığından dolayı reaksiyona girmeyen parçacıklar oluşmaktadır. Bu nedenle liç veriminde düşüş yaşanmaktadır.

100 ml ölçekli yapılan testlerde, 1 L hacimde yapılan testlere göre liç verimleri daha düşük çıkmıştır. Endüstriyel tesislerde ve fabrikalarda uygulanacak çalışma hacimleri çok yüksek olacağından dolayı 1 L hacimde yapılan çalışmalarda elde edilen veriler daha büyük önem arz etmektedir.

Bütün veriler incelendiğinde; en yüksek kazanım verimi %94.53 ile TTF-B numunesinde, 5 saat süreyle, %30 katı/sıvı oranında, %10 HCl konsantrasyonu, oda sıcaklığında ve 500 rpm hızda yapılan testlerde elde edilmiştir. Ticari uygulamasının, gelecekte yapılabilecek yarı pilot(20L) testlerde uygulanabilirliğinin araştırması gerçekleştirilebilir.

Sonuç olarak, hidroklorik asit ve sülfürik asitle yapılan laboratuvar ölçekli kimyasal liç testlerinde, 5 saat gibi kısa bir sürede yüksek indiyum geri kazanım verimlerine ulaşılabileceği belirlenmiştir. Buna göre, atık LCD panellerden indiyum kazanımının uygun olduğu laboratuvar ve yarı-pilot çapta yapılan çalışmalarla ortaya konulmuştur. Her ne kadar yüksek miktarda asit kullanımı tehlikeli görünse de, atık elektronik atıkların yaratmış olduğu ve gelecekte de artması beklenen çevre sorunları çok daha tehlikeli olabileceğinden geri dönüşüm teknolojilerinin araştırılması önem kazanmıştır. En uygun atık yönetimi olan geri dönüşüm yöntemleri sayesinde geri kazanım ve atık yönetim maliyetlerinin düşmesinin yanı sıra, hammadde fiyatlarına da etki edeceği söylenebilir.

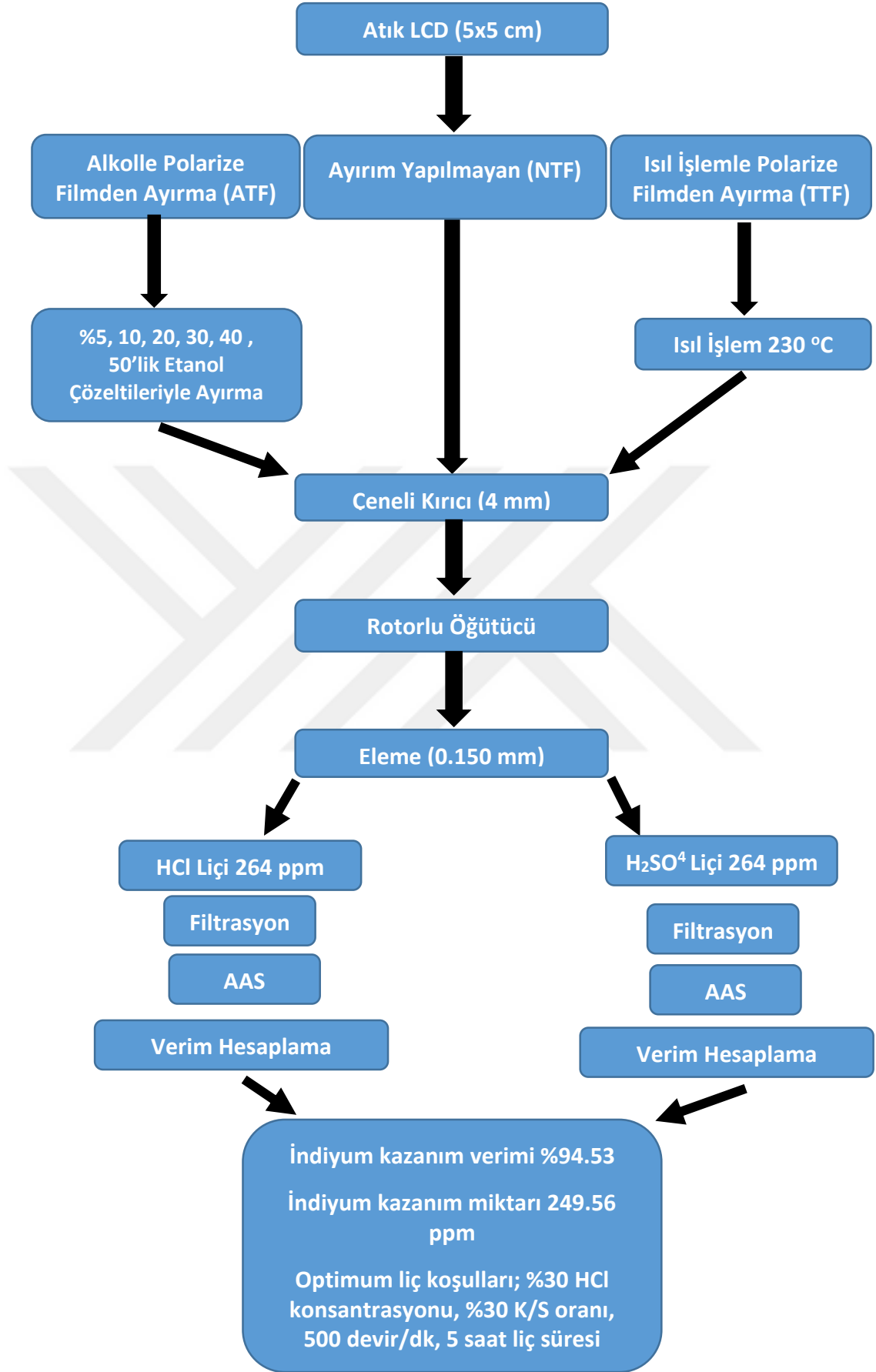
E atıklardan metal kazanımı sayesinde, depolama alanlarına gönderilecek atık miktarında azalma yaşanacak ve daha az çevre kirliliği oluşacaktır. Bu çalışmalar sayesinde ikincil kaynaklardan hammadde üretilecek ve birincil kaynaklardan üretilen metal miktarında düşüş yaşanacaktır. Bu durum, birincil hammadde üretimi yapan maden ocağı ve cevher işleme tesislerinin faaliyetlerinin düşmesine neden olacaktır. Yapılan çalışmalar aynı anda farklı ve önemli faydalar sağlamaktadır.

Ülkemizde de büyük bir hızla büyüyen elektronik atıkların güvenli bir şekilde toplanması, depolanması ve geri dönüştürülmesi bir sektör haline gelmiştir. Ülkemizde yasal çerçeve kapsamında tüm atıklar için geri dönüşüm lisansına sahip 450 firma bulunurken bunlardan 35 tanesi E-atık toplayabilmektedir. LCD atıkların işlenebilmesi için özel donanıma ihtiyaç duyulduğundan, LCD atık toplayabilme ve işleme hakkına sahip 6 adet kuruluş bulunmaktadır. Toplanan E-atıkların %15-20'si atık LCD'lerdir. Elektronik atıklardan metal kazanımı döngüsel ekonomi çerçevesinde düşünüldüğünde elektronik atıkların miktarında yaşanacak yükselişle beraber, elektronik ürünlere artabilecek talep sonucunda yükselecek enerji ve hammadde ihtiyacı, döngüsel ekonomiye geçişi mecbur kılmaktadır. Ayrıca Türkiye'de elektronik atıklar için geri dönüşüm teknolojisi henüz olgunlaşmamıştır. Atıkları toplayan şirketlerin; ayrıştırılan devre kartlarını, LCD panelleri ve diğer parçaları nasıl değerlendirileceği soru işaretidir. Bu tez çalışmasında bu parçalardan LCD atıkların hidrometalurjik yöntemlerle geri kazanımı araştırılmış ve analiz edilmiştir. Döngüsel

ekonomi konseptine göre, LCD atıkların içeriğindeki metallerin tamamının geri kazanımının yapılacak şekilde yüksek verimlilik sağlayan çevre dostu bir geri dönüşüm prosesinin oluşturulması gereklidir.

Bu tez çalışması, atıkların hidrometalurjik prosesler ile yönetimi ve ikincil kaynak olarak değerlendirilmesi bakımından önemli bir potansiyele sahiptir. Böylece endüstriyel kuruluşlara aktarılan bilgi ve deneyimlerle birlikte ülkemiz ve dünya kaynakları daha verimli ve etkin kullanılacaktır. Bu testlerden sonra laboratuvar ölçeğinde yapılan testlerin yarı pilot (20L) ve pilot ölçekte uygulanması ve sürdürülebilirlik çalışmaları, testlerin kıyaslanması, farklı çözücülerle kazanım sistemlerinin çeşitlendirilip geliştirilmesi ve çevresel yönetimin ticari uygulamasının pilot testlerde yapılabilirliği üzerine çalışmalar genişletilebilir.

Tez kapsamında LCD numunesi için geliştirilen akım şeması şekil 5.1'de verilmiştir.



Şekil 5.1. Atık LCD numunesi için geliştirilen akım şeması

KAYNAKLAR

- Akcil, A., & Agcasulu, I. (2015). Kritik Metal : İ ndiyum ve At ı k LCD Monitörlerden Kazanımı (Critical Metal : Indium and Recovery from LCD Monitor). May.
- Akcil, Ata, Agcasulu, I., & Swain, B. (2019). Valorization of waste LCD and recovery of critical raw material for circular economy: A review. *Resources, Conservation and Recycling*, 149(July), 622–637. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.06.031>
- Akcil, Ata, Sun, Z., & Panda, S. (2020). COVID-19 disruptions to tech-metals supply are a wake-up call. *Nature*, 587(7834), 365–367. <https://doi.org/10.1038/d41586-020-03190-8>
- Amato, A., Rocchetti, L., & Beolchini, F. (2017). EVALUATION OF DIFFERENT STRATEGIES FOR END-OF-LIFE LIQUID CRYSTAL DISPLAYS (LCD) MANAGEMENT. 16(8), 2017.
- Assefi, M., Maroufi, S., Nekouei, R. K., & Sahajwalla, V. (2018). Selective recovery of indium from scrap LCD panels using macroporous resins. *Journal of Cleaner Production*, 180, 814–822. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.165>
- Baldé, C. P., Forti, V., Gray, V., Kuehr, R., & Stegmann, P. (2017). The global e-waste monitor 2017: Quantities, Flows, and Resources. İçinde United Nations University (Sayı December). http://collections.unu.edu/eserv/UNU:6341/Global-E-waste_Monitor_2017__electronic_single_pages_.pdf
- Blengini, G. A., Latunussa, C. E. L., Eynard, U., Torres de Matos, C., Wittmer, D., Georgitzikis, K., Pavel, C., Carrara, S., Mancini, L., Unguru, M., Blagoeva, D., Mathieux, F., & Pennington, D. (2020). Study on the EU's list of Critical Raw Materials (2020) Final Report. <https://doi.org/10.2873/904613>
- Chinnam, R. K., Ujaczki, É., & O'Donoghue, L. (2020). Leaching indium from discarded LCD glass: A rapid and environmentally friendly process. *Journal of Cleaner Production*, 277. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122868>
- Houssaine Moutiy, E., Tran, L. H., Mueller, K. K., Coudert, L., & Blais, J. F. (2020). Optimized indium solubilization from LCD panels using H2SO4 leaching. *Waste*

Management, 114, 53–61. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.07.002>

Izhar, S., Yoshida, H., Nishio, E., Utsumi, Y., & Kakimori, N. (2019). Removal and recovery attempt of liquid crystal from waste LCD panels using subcritical water. *Waste Management*, 92, 15–20. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.04.060>

Li, R. Di, Yuan, T. C., Fan, W. B., Qiu, Z. L., Su, W. J., & Zhong, N. Q. (2014). Recovery of indium by acid leaching waste ITO target based on neural network. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 24(1), 257–262. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(14\)63055-7](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(14)63055-7)

Li, J., Gao, S., Duan, H., & Liu, L. (2009). Recovery of valuable materials from waste liquid crystal display panel. *Waste Management*, 29(7), 2033–2039. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2008.12.013>

Li, Y., Liu, Z., Li, Q., Liu, Z., & Zeng, L. (2011). Recovery of indium from used indium-tin oxide (ITO) targets. *Hydrometallurgy*, 105(3–4), 207–212. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.09.006>

Qin, J., Ning, S., Fujita, T., Wei, Y., Zhang, S., & Lu, S. (2021). Leaching of indium and tin from waste LCD by a time-efficient method assisted planetary high energy ball milling. *Waste Management*, 120, 193–201. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.11.028>

Swain, B., & Lee, C. G. (2019). Commercial indium recovery processes development from various e-(industry) waste through the insightful integration of valorization processes: A perspective. *Waste Management*, 87, 597–611. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.02.042>

Yang, J., Retegan, T., & Ekberg, C. (2013). Indium recovery from discarded LCD panel glass by solvent extraction. *Hydrometallurgy*, 137, 68–77. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.05.008>

Zhang, Y., Jin, B., Ma, B., & Feng, X. (2017). Separation of indium from lead smelting hazardous dust via leaching and solvent extraction. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(3), 2182–2188. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.04.034>