



Journal of Mining and Earth Sciences

Website: <http://jmes.humg.edu.vn>



A review of indium recycling methods from LCD screen wastes



Luan Van Pham *, Toi Trung Tran

Hanoi University of Mining and Geology, Ha Noi, Vietnam

ARTICLE INFO

Article history:

Received 11th Feb. 2021

Revised 20th May 2021

Accepted 18th June 2021

Keywords:

Indium,
Indium recycling,
Hydrometallurgy,
LCD screen,
Pyrometallurgy.

ABSTRACT

Indium, one of the important rare metals, has drawn more and more attention due to its semiconductor and optoelectronic performance. The by-products of zinc refineries are used as the primary mineral resources for the commercial production of indium. Indium contents of these products usually vary in a range of 100÷200 g/t. However, as a main secondary source of indium, LCDs waste contains much higher contents of indium than that in mineral ores. LCDs waste may contain up to 1,400 g/t In (equivalent to 0.7 g/m²). The indium recovery process from LCD screen wastes undergoes three stages: dismantling LCD screens; separation of indium-containing ITO glass, and recovery of indium metal. This paper presents the characteristics of the indium recovery process from LCD screen wastes and the main techniques used in each stage of technology. From there, a few suitable specific indium recycling processes are proposed for the conditions in Vietnam.

Copyright © 2021 Hanoi University of Mining and Geology. All rights reserved.

*Corresponding author

E - mail: phamvanluan@humg.edu.vn

DOI: 10.46326/JMES.2021.62(3b).09



Journal of Mining and Earth Sciences

Website: <http://jmes.humg.edu.vn>

Tổng quan các phương pháp tái chế từ màn hình LCD phế thải

Phạm Văn Luận *, Trần Trung Tới

Trường Đại học Mỏ - Địa chất, Hà Nội, Việt Nam

THÔNG TIN BÀI BÁO

TÓM TẮT

Quá trình:

Nhận bài 11/02/2021

Sửa xong 20/5/2021

Chấp nhận đăng 18/6/2021

Từ khóa:

Hỏa luyện,

Indi,

Màn hình LCD,

Tái chế indi,

Thủy luyện.

Indi là một kim loại khan hiếm và ngày càng được sử dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực, nhờ tính năng bán dẫn và quang điện tử của nó. Nguyên liệu chính từ khoáng sản để sản xuất ra indi là các sản phẩm phụ của nhà máy tinh luyện kẽm. Tuy nhiên, nguồn tài nguyên thứ cấp là các màn hình LCD phế thải lại chứa hàm lượng indi cao hơn nhiều so với nguồn tài nguyên từ khoáng sản. Trong các màn hình LCD phế thải có chứa đến 1.400 g/t In (tương đương 0,7 g/m²), trong khi đó các sản phẩm phụ của nhà máy tinh luyện kẽm chứa khoảng 100÷200 g/t In. Quá trình tái chế indi từ màn hình LCD phế thải trải qua ba khâu công nghệ: tháo dỡ màn hình LCD, thu hồi tấm kính ITO chứa indi và thu hồi kim loại indi. Bài báo này trình bày đặc điểm của indi trong màn hình LCD phế thải và các kỹ thuật sử dụng trong từng khâu công nghệ. Từ đó, đưa ra một vài quy trình tái chế indi cụ thể phù hợp với điều kiện tại Việt Nam.

© 2021 Trường Đại học Mỏ - Địa chất. Tất cả các quyền được bảo đảm.

1. Giới thiệu

Indi (Indium) là một kim loại phân lớp p, nằm ở chu kỳ 5, nhóm III A trong bảng hệ thống tuần hoàn hiện đại. Indi có số hiệu nguyên tử 49 và khối lượng nguyên tử tương đối 114,82. Các tính chất vật lý chính của indi bao gồm: có tính phóng xạ nhẹ, phân rã chậm theo bức xạ beta với chu kỳ bán rã 4,41 x 1.014 năm, khối lượng riêng 7,31 g/cm³, điểm nóng chảy 156,6°C, điểm sôi 2027°C, bán kính nguyên tử 1,93 Å⁰, bán kính cộng hóa trị 1,42 Å⁰, ái lực điện tử 28,9 kJ/mol (Debabrata Pradhan và nnk., 2018).

Indi là một kim loại khá hiếm, mềm, dễ uốn và dễ nóng chảy, ở dạng kim loại tinh khiết, được hai nhà hóa học người Đức là Ferdinand Reich và Hieronymous Theodor Richter phát hiện năm 1863. Một số hợp chất tổng hợp từ indi có hiệu suất dẫn điện và quang điện tử cao hơn. Do đó, indi được sử dụng rộng rãi trong lĩnh vực công nghệ cao như: pin mặt trời, quang điện tử, đi-ốt phát quang,... Đặc biệt, gần 70% indi được ứng dụng để sản xuất màng oxit thiếc - indi (ITO) trong suốt, là hợp kim của In - Sn bao gồm oxit indi (In₂O₃) và oxit thiếc (SnO₂) với tỷ lệ xấp xỉ 9:1 (Nakashima và Kumahara, 2002). Màng ITO trong suốt là một nguyên liệu thô quan trọng, đóng vai trò như điện cực trong màn hình tinh thể lỏng (LCD) được sử dụng cho máy tính, lap-top, điện thoại di động và tivi (Chou và Huang, 2009; Wang, 2011). Ngoài ra, indi còn được sử dụng rộng rãi trong công nghệ

*Tác giả liên hệ

E - mail: phamvanluan@humg.edu.vn

DOI: 10.46326/JMES.2021.62(3b).09

màng mỏng để tạo ra các lớp bôi trơn (Debabrata Pradhan và nnk., 2018).

Nhu cầu sử dụng indi đã gia tăng nhanh chóng trong những năm gần đây với sự phổ biến của màn hình hiển thị và pin mặt trời. Kể từ năm 1985, lượng tiêu thụ indi trên thế giới đến nay đã tăng với tỷ lệ 2.000% (Tolcin, 2016). Năm 2016, nhu cầu indi trên thế giới đã là 810 tấn, dự báo đến năm 2025 thế giới cần khoảng 1.400 tấn. Để đáp ứng nhu cầu ngày càng tăng, ngành công nghiệp khai thác và chế biến indi ngày càng được mở rộng quy mô và năng suất. Tuy nhiên hiện nay, nguồn cung cấp quặng indi ngày càng trở nên không đủ để đáp ứng nhu cầu khổng lồ (Werner và nnk., 2017). Dự báo, trữ lượng indi trong vỏ trái đất sẽ cạn kiệt vào năm 2025 (Hester và Harrison, 2009). Vì vậy, trong thời gian tới, thế giới sẽ đối mặt với tình trạng thiếu indi và giá cả tăng cao. Do sự thiếu hụt về nguồn tài nguyên khoáng sản indi, nên quá trình tái chế indi từ màn hình LCD phế thải đã được nhiều nhà nghiên cứu quan tâm, phát triển trong khoảng 20 năm gần đây (Boundy và nnk., 2017; Graedel và nnk., 2011; Rotter và nnk., 2013; Ryan và nnk., 2011).

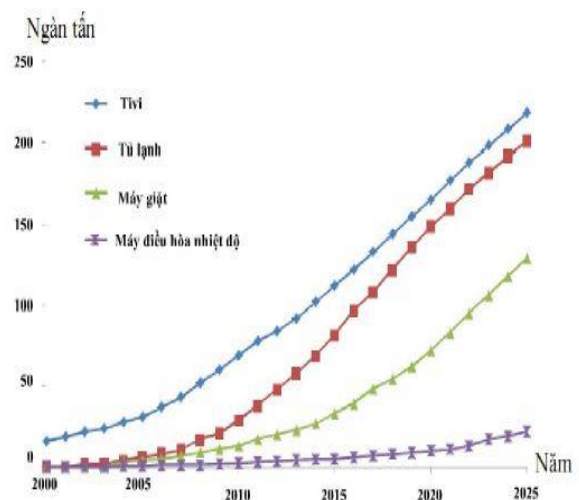
Trong những năm gần đây, màn hình LCD chiếm phần lớn thị trường màn hình dùng trong các thiết bị điện tử. Kể từ năm 2010, trung bình hàng năm có hơn 200 triệu tivi LCD đã được bán trên toàn cầu (Gartner, 2011). Doanh số bán máy tính bảng và máy tính xách tay trên toàn cầu cũng tương đương với tivi (Savvilitidou và nnk., 2014). Trong khi vòng đời trung bình của tivi LCD chỉ khoảng 3÷5 năm và đối với máy tính và điện thoại di động, vòng đời của nó thậm chí còn ngắn hơn (Zhang và Xu, 2013; Schmidt, 2005). Có thể nhận thấy, màn hình LCD là nguồn tài nguyên tiềm năng để sản xuất indi.

Thực tế, không có mỏ quặng chứa indi riêng. Kim loại indi chủ yếu được sản xuất từ sản phẩm phụ của nhà máy tinh luyện kẽm và tái chế màn hình LCD. Hàng năm trên thế giới có khoảng 480 tấn indi sản xuất từ khai thác mỏ nhưng có đến 650 tấn indi được sản xuất từ tái chế màn hình LCD (Debabrata Pradhan và nnk., 2018). Trong các màn hình LCD phế thải có chứa đến 1.400 g/t In (tương đương 0,7 g/m²) (Akcil và Agcasulu, 2015; Rotter và nnk., 2013), đáng giá hơn nhiều so với các sản phẩm phụ của nhà máy tinh luyện kẽm (chứa khoảng 100÷200 g/t In). Việc sản xuất In từ màn hình LCD có công nghệ đơn giản và giá thành

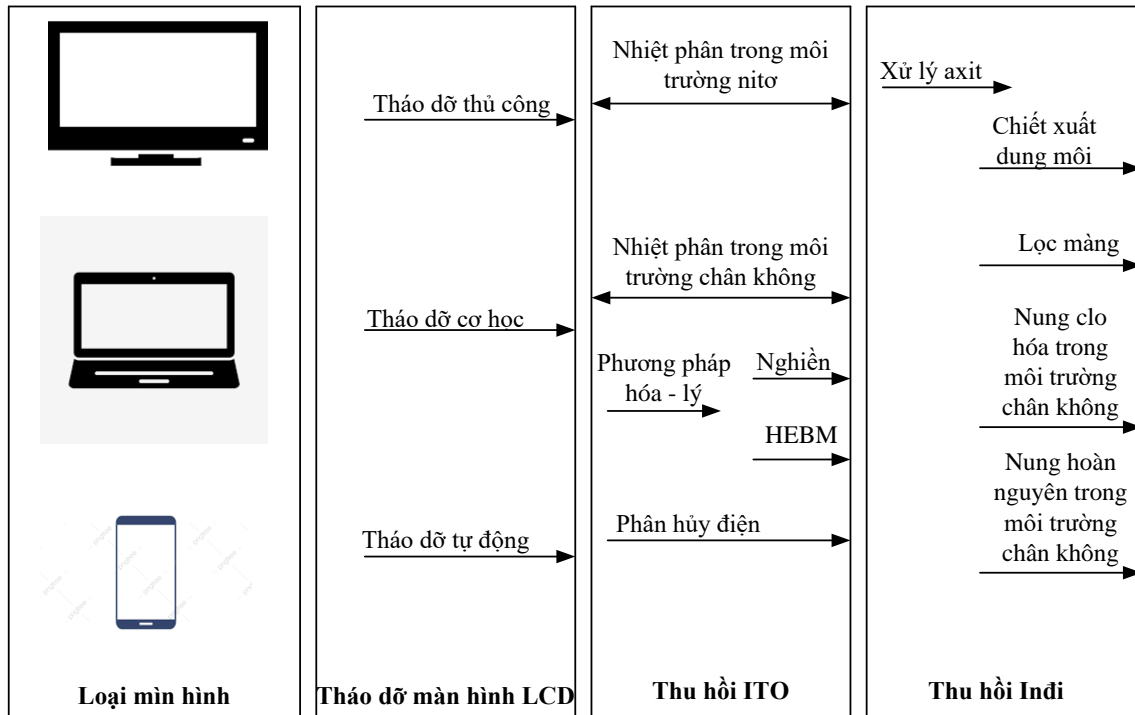
thấp hơn so với sản phẩm phụ của các nhà máy luyện kẽm. Do màn hình LCD rác thải có hàm lượng In cao hơn, chỉ chứa indi và thiếc. Không giống như cặn của nhà máy luyện kẽm có hàm lượng indi thấp hơn và chứa nhiều tạp chất.

Tại Việt Nam, theo thống kê của Chương trình Môi trường Liên Hợp Quốc, mỗi người dân Việt Nam thải ra trung bình 1,3 kg chất thải điện tử năm 2018, tương đương 116.000 tấn. Theo báo cáo của Viện Khoa học và Công nghệ môi trường (Trường Đại học Bách khoa Hà Nội), lượng phát thải tivi ở Việt Nam vào năm 2025 có thể lên tới 250.000 tấn. Lượng chất thải điện tử ở Việt Nam mỗi năm tăng khoảng 100.000 tấn, chủ yếu phát sinh từ hộ gia đình (đồ gia dụng điện tử), văn phòng (máy tính, máy photocopy, máy fax...), các bộ sản phẩm điện tử lỗi và các thiết bị thải được nhập khẩu bất hợp pháp. Số lượng rác thải điện tử tại Việt Nam, trình bày ở Hình 1 (<https://www.epa.gov/sites/>).

Số lượng rác thải điện tử ở Việt Nam rất lớn, nhưng hầu như mới chỉ được tái chế thô sơ tại các làng nghề thủ công để thu hồi nhựa và một số kim loại trong các bản mạch điện tử. Nên tiềm ẩn nhiều nguy cơ gây ô nhiễm môi trường và lãng phí tài nguyên. Trong đó, màn hình tinh thể lỏng chiếm khoảng 7% tổng số rác thải điện tử. Vì vậy, nghiên cứu thu hồi indi từ màn hình LCD phế thải tại Việt Nam không những cho phép thu hồi được các kim loại quý có giá trị kinh tế cao, mà còn làm giảm thiểu nguy cơ gây ô nhiễm môi trường.



Hình 1. Số lượng rác thải điện tử tại Việt Nam (<https://www.epa.gov/sites/>).



Hình 2. Sơ đồ quy trình công nghệ thu hồi indi từ màn hình LCD phế thải (Gotze, R., Rotter, V.S., 2012).

2. Quy trình công nghệ thu hồi indi từ màn hình LCD phế thải

Để thu hồi được indi từ màn hình LCD phế thải, việc đầu tiên là tách lớp ITO ra khỏi các tấm LCD. Sau đó, lấy lớp thủy tinh không phân cực chứa ITO đưa đi thu hồi indi bằng quá trình hỏa luyện hoặc thủy luyện. Các quy trình công nghệ hỏa luyện hoặc thủy luyện đã được nhiều tác giả nghiên cứu thử nghiệm, nhằm tìm kiếm quy trình tái chế indi thân thiện với môi trường và có chi phí thấp (He và nnk., 2014; Jancovik, 2015; Rocchetti và nnk., 2016; Zhang và nnk., 2016).

Trong những năm gần đây, nhiều nhà nghiên cứu trên thế giới đã đưa ra các quy trình công nghệ tái chế indi từ các màn hình LCD phế thải. Nhìn chung, các quy trình công nghệ thu hồi indi từ màn hình LCD hỏng gồm ba bước: bước 1 - tháo dỡ màn hình LCD; bước 2 - tách lớp ITO khỏi màn hình LCD; bước 3 - thu hồi kim loại indi từ tấm ITO. Sơ đồ quy trình công nghệ điển hình thu hồi indi từ màn hình LCD phế thải trình bày ở Hình 2.

2.1. Tháo dỡ màn hình LCD

Để có được tấm ITO sạch làm nguyên liệu cho quá trình thu hồi indi, trước hết cần tháo dỡ màn hình LCD, làm vỡ vỏ nhựa, tháo bỏ đèn nền và lấy tấm LCD. Hơn nữa, một số màn hình LCD cũ dùng công nghệ đèn nền huỳnh quang lạnh (CCFL) thay vì đèn LED như hiện nay, nên cần phải được tháo bỏ trong môi trường kín gió để tránh rò rỉ thủy ngân.

Đây là bước đầu tiên của quá trình tái chế màn hình LCD phế thải, quá trình này không chỉ cho phép loại bỏ những thành phần nguy hiểm như đèn huỳnh quang (Cui và Forssberg, 2003), mà còn cho phép thu hồi được các vật liệu có giá trị khác ngoài indi (Aizawa và nnk., 2008). Mặc dù màn hình LCD được dùng trong nhiều thiết bị điện tử, nhưng chỉ có hai phương pháp tháo dỡ là thủ công và cơ học.

So sánh giữa phương pháp tháo dỡ thủ công và cơ học, Peeters nhận thấy: phương pháp tháo dỡ thủ công cho phép thu hồi đến 90 % kim loại, trong khi đó phương pháp cơ học cho tỷ lệ thu hồi kim loại dưới 10 % (Peeters và nnk., 2013). Ngoài ra, phương pháp tháo dỡ thủ công không gây rò rỉ thủy ngân và các chất độc hại khác nên an toàn hơn. Tuy nhiên, để phát triển ngành công nghệ tái chế màn hình LCD phế thải, cần ứng dụng các

phương pháp tháo dỡ cơ học hoặc tự động vào thực tế sản xuất, nhằm tăng năng suất, giảm sức lao động và đảm bảo an toàn cho người lao động. Năm 2010, Kopacek đã so sánh việc tháo dỡ thủ công với các phương pháp xử lý cơ học như: cưa, cắt tia nước và cắt laser. Kết quả cho thấy phương pháp thủ công vẫn có hiệu quả và mức độ an toàn cao hơn (Kopacek, 2010). Phương pháp tháo dỡ tự động đến nay vẫn chưa có công trình nào công bố rõ ràng và chưa được áp dụng vào thực tế sản xuất. Do vậy, tháo dỡ thủ công vẫn là phương pháp đảm bảo các chỉ tiêu kinh tế - kỹ thuật trong quá trình chế màn hình LCD phế thải hiện nay.

2.2. Thu hồi tấm ITO từ màn hình LCD

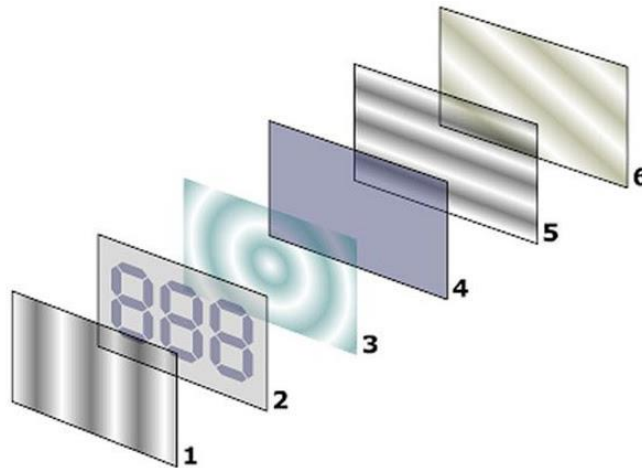
Sau khi tháo dỡ, đèn nền được loại bỏ, màn hình LCD còn lại có các tấm ITO, tinh thể lỏng và màn phân cực nằm xen kẽ và dính chặt với nhau như Hình 3. Để thu được kính ITO làm nguyên liệu thô cho quá trình thu hồi indi. Đầu tiên, cần đập và nghiền các tấm LCD nhằm giải phóng kính ITO ra khỏi lớp tinh thể lỏng và màn phân cực. Sau đó, sử dụng phương pháp nhiệt phân; phương pháp hóa - lý hoặc phân hủy điện để phân tách kính ITO ra khỏi các tạp chất.

2.2.1. Phương pháp nhiệt phân

Nhiều nghiên cứu cho thấy, nhiệt phân là phương pháp có nhiều lợi thế khi áp dụng để phân hủy các hợp chất hữu cơ trong màn hình LCD phế

thải (Ma và Xu, 2013; Takahashi và nnk., 2009; Wang và Xu, 2014). Trong quá trình nhiệt phân: màn phân cực là những chất polymer phân tử cao dễ cháy được chuyển hóa thành dạng dầu và khí; lớp tinh thể lỏng là các phân tử hình que có chứa vòng benzene cũng bị loại bỏ, thành phần chính trong bã của quá trình nhiệt phân là kính ITO (Ma và Xu, 2013). Quá trình nhiệt phân màn hình LCD thường được các nhà nghiên cứu thực hiện trong môi trường khí trơ và chân không.

Nhiệt phân trong môi trường khí trơ: Takahashi và nnk. (2007) đã tiến hành phân hủy các chất hữu cơ trong màn hình LCD bằng lò gốm, nhiệt độ ban đầu được tăng ngay trong khoảng 573÷973⁰ K, đồng thời khí nitơ đưa vào lò để làm khí bảo vệ và dẫn tro bụi ra khỏi lò. Chất hữu cơ dễ cháy như: màn phân cực, bộ lọc màu,... bị đốt cháy hoàn toàn và chuyển hóa thành dầu và khí, còn lại trong lò là cặn kim loại. Cặn này chủ yếu là thủy tinh ITO, được đem xử lý tiếp để thu hồi indi. Tuy nhiên, quá trình nhiệt phân có một số nhược điểm: mức tiêu thụ năng lượng cao do phải tiến hành ở nhiệt độ trên 673⁰ K; khí nhiệt phân chứa một lượng lớn khí nitơ nên không thể tái sử dụng trực tiếp, phải sử dụng các thiết bị hấp phụ khí NO_x làm tăng chi phí sản xuất. Hơn nữa, các chất dễ cháy không thể phân hủy trong thời gian ngắn, khi cháy dễ sinh ra khí dioxin và các chất hữu cơ khó phân hủy độc hại khác (Ma và nnk., 2012). Để đảm bảo tiêu chuẩn khí thải, khí nhiệt phân được qua



Hình 3. Cấu tạo màn hình LCD (<https://vi.wikipedia.org>).

1. Kính lọc phân cực thẳng đứng, lọc ánh sáng tự nhiên; 2. Lớp kính có các điện cực ITO, hình cần hiển thị; 3. Lớp tinh thể lỏng; 4. Lớp kính có điện cực ITO chung; 5. Kính lọc phân cực nằm ngang; 6. Gương phản xạ ánh sáng cho người quan sát.

thiết bị làm mát đến nhiệt độ $289\pm 323^{\circ}\text{K}$ và qua thiết bị hấp phụ bằng than hoạt tính để lọc sạch không khí.

Nhiệt phân trong môi trường chân không: So với nhiệt phân nitơ, nhiệt phân chân không được thực hiện ở nhiệt độ thấp hơn (573°K) và không tiêu thụ nitơ. Do đó, khí thải của quá trình nhiệt phân có thể tái sử dụng. Ma và Xu năm 2013 đã tiến hành nhiệt phân các tấm LCD trong nồi than chì có nắp đậy, lò được hút chân không đến áp lực 50 Pa, sau đó nhiệt phân ở nhiệt độ 573°K . Các chất dễ cháy và hữu cơ bị phân hủy thành khí và dầu, còn các chất cặn rắn bám vào tấm ITO (Ma và Xu, 2013). Sau đó, thủy tinh ITO được nghiền thành các hạt làm nguyên liệu thô cho quá trình tái chế kim loại tiếp theo.

2.2.2. Phương pháp hóa lý

Do các màn hình LCD có cấu trúc lớp và được dán với nhau bởi chất trám kín nên một số nhà nghiên cứu đã đề xuất sử dụng phương pháp hóa học kết hợp với vật lý để tách màng phân cực và tinh thể lỏng ra khỏi tấm ITO. Phương pháp này đã được chứng minh là thân thiện với môi trường và khả thi về mặt kỹ thuật hơn so với phương pháp nhiệt phân (Lee và nnk., 2013; Wang và nnk., 2013). Màng phân cực trong các màn hình LCD chủ yếu được chia thành hai loại: cellulose triacetate và polyvinyl alcohol. Bằng cách làm nóng màn hình LCD trong khoảng nhiệt độ $503\pm 513^{\circ}\text{K}$, màng phân cực trở nên mềm hơn, phồng ra bên ngoài và từ từ bám vào tấm nền. Các chất cặn hữu cơ còn lại bám trên tấm ITO sử dụng bàn chải cứng để đánh sạch, sau đó đem nghiền nhỏ rồi ngâm với dung dịch axêton với sự hỗ trợ của sóng siêu âm tần số 40 kHz, lớp tinh thể lỏng hầu như được loại bỏ hoàn toàn, thu được tấm ITO sạch. Phương pháp này có thể loại bỏ được gần 90% lớp màng phân cực (Li và nnk., 2009) và loại bỏ trên 85% trọng lượng tinh thể lỏng. Lượng tinh thể lỏng sau khi được tách ra sẽ được tái chế lại bằng phương pháp chưng cất (Lee, 2004).

Phương pháp hóa - lý tiết kiệm năng lượng hơn nhưng hiệu suất xử lý lại thấp hơn so với phương pháp nhiệt phân. Hơn nữa, axêton là chất có độc tính mạnh, nên dễ gây ô nhiễm môi trường và làm ảnh hưởng đến quá trình hòa tách sau này. Vì vậy, phương pháp hóa - lý cũng ít được sử dụng.

2.2.3. Phương pháp cơ học

Trên thực tế, khâu nghiền mịn là một bước không thể thiếu để xử lý cơ học các tấm LCD phế thải. Nhiều nhà nghiên cứu khẳng định kích thước của các hạt có ảnh hưởng đến việc hòa tách bằng axit (Mi và nnk., 1997; 1998). Do đó, quá trình nghiền mịn kính ITO thành kích thước nhỏ để giải phóng màng ITO một cách triệt để là rất quan trọng cho các phản ứng hóa học ở công đoạn tiếp theo. Trong quá trình nghiền bi, thủy tinh ITO bị nghiền mịn và bề mặt các hạt ITO bị rạn nứt, điều này có lợi cho quá trình hòa tách tiếp theo (Kim và nnk., 2009). Nói chung kích thước hạt càng nhỏ thì hiệu quả thu hồi indi ở quá trình hòa tách càng cao (Hasegawa và nnk., 2013). Peeters nhận thấy nghiền và hòa tách theo từng giai đoạn cho tỷ lệ thu hồi indi cao và rất khả thi để thực hiện, nhưng quá trình này cho tỷ lệ thu hồi các vật liệu có giá trị khác thấp và tổn thất năng lượng cao (Peeters và nnk., 2013).

2.2.4. Phân tách bằng dòng điện

Xử lý cơ học bằng quá trình nghiền cũng chưa hẳn là phương pháp tối ưu để giải phóng indi vì tổn năng lượng, gây mất mát indi và không thể tái chế nền thủy tinh (Zhao và nnk., 2013). Do đó, việc cải tiến các công nghệ có sẵn, tạo ra bước đột phá cho việc giải phóng indi là điều quan trọng cho quá trình tái chế indi từ màn hình LCD.

Bằng phương pháp phân tách điện, tấm ITO được tách khỏi màn hình LCD mà không cần nghiền. Đây là phương pháp rất tiềm năng để tái chế màn hình LCD, phương pháp này không tạo ra bất kỳ ô nhiễm nào. Cơ sở của phương pháp này là các vật liệu khác nhau có điện trở suất khác nhau nên các vật liệu sẽ phân tách theo ranh giới điện trở suất của chúng và các tấm trong màn LCD sẽ tự động rời ra khỏi nhau trong quá trình phân tách bằng dòng điện (Andres và Bialecki, 1986).

Dodbiba và các cộng sự năm 2012, đã tiến hành thí nghiệm giải phóng tấm ITO ra khỏi màn hình LCD bằng phương pháp phân tách điện. Các điện cực hình que được nối máy phát xung điện áp cao, tối đa đến 70 kV. Tấm LCD được nhúng vào nước và đặt giữa hai điện cực. Sau đó, mẫu được phân tách bằng cách đặt một xung điện áp cao vào hai điện cực. Nhằm đánh giá tác động môi trường, trong quá trình thí nghiệm Dodbiba và các cộng sự đã tiến hành so sánh với quá trình nghiền thông thường ở hai giai đoạn để tách tấm ITO và hòa tách thu hồi indi. Kết quả nghiên cứu cho thấy phương

pháp phân tách điện là phù hợp nhất để giải phóng ITO cho quá trình hòa tách indi. Phân tách điện cho phép thu hồi triệt để ITO và nâng cao hiệu suất của quá trình hòa tách tiếp theo. Đồng thời, tác động đến môi trường chỉ bằng 1/5 so với phương pháp khác (Dodbiba và nnk., 2012).

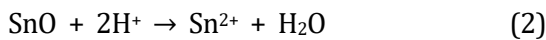
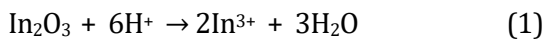
2.3. Thu hồi indi từ tấm ITO

Có nhiều quy trình để xử lý thu hồi indi từ sản phẩm ITO thu được sau quá trình phân hủy màn hình LCD. Tuy nhiên, mỗi quy trình đều thích hợp với một phương pháp phân hủy nhất định. Sản phẩm ITO của quá trình nhiệt phân có thể được xử lý thu hồi indi với độ tinh khiết cao bằng phương pháp clorua hóa trong môi trường chân không hoặc phương pháp hoàn nguyên bằng cacbon trong chân không. Trong khi các hạt thủy tinh ITO thu được từ quá trình xử lý cơ học hoặc phân tách điện có thể được xử lý tách indi bằng phương pháp luyện kim thủy luyện.

2.3.1. Phương pháp thủy luyện

2.3.1.1. Hòa tách

Hòa tách bằng axit là một trong những quá trình quan trọng nhất khi chiết xuất indi từ ITO. Bản thân ITO tinh khiết chứa các oxit chính là SnO₂ và In₂O₃. Trong dung dịch axit, chỉ có oxit indi In₂O₃ tan và oxit thiếc (II) SnO tan nhẹ, còn oxit thiếc (IV) SnO₂ không tan nằm lại trong bã. Các phản ứng chính của quá trình hòa tan của ITO tinh khiết trong dung dịch axit được thể hiện ở phương trình (1) và (2) (Li và nnk., 2011):



Tuy nhiên, sản phẩm ITO thu được sau khi phân hủy màn hình LCD ngoài thiếc và indi còn chứa nhiều kim loại khác nhau như thể hiện trong Bảng 1. Trong quá trình hòa tách axit, nhiều kim loại cùng hòa tan với indi vào dung dịch. Do đó, cần phải lựa chọn loại và nồng độ axit hòa tách phù hợp để hòa tách indi một cách chọn lọc và giảm sự

hòa tan của các tạp chất, đặc biệt là các nguyên tố độc hại như arsen.

Pu và nnk. (2012) đã sử dụng nhiều loại dung môi như: HCl đặc; HCl - H₂O₂; HNO₃ đặc; H₂SO₄ đặc và H₂SO₄ - H₂O₂ để hòa tan indi từ các hạt ITO. Họ nhận thấy, ngoài indi thì các tạp chất như Al, Sr và Fe hòa tan đáng kể; còn các tạp như As, Cr, Si, Cu, Zn, Ti, Sn,... hòa tan một phần. Nồng độ indi tan trong dung dịch luôn ổn định mức 2,83÷3,06 mg/L đối với tất cả dung môi hòa tách (Pu và nnk., 2012). Kato và nnk. (2013) đã tiến hành thí nghiệm hòa tách indi bằng dung dịch axit HCl ở các nồng độ khác nhau: 1,60 M (5,0%); 2,4 M (7,5%) và 3,2 M (10%). Kết quả xác nhận gần 90% indi được hòa tan trong dung dịch HCl 3,2 M (10%), trong khi các tạp chất độc hại như arsen (As) và antimon (Sb) tan với lượng nhỏ. Để kiểm soát lượng kim loại tạp cùng hòa tan và đảm bảo hiệu suất hòa tan indi, cũng như để giảm lượng axit trong hòa tách, nồng độ HCl 2,4 M (7,5%) đã được chọn để làm dung môi hòa tách indi ra khỏi ITO (Kato và nnk., 2013). Điều này đã chứng minh indi có thể hòa tách tốt bằng axit.

Ruan và nnk. (2012) đã nghiên cứu sử dụng axit HNO₃ và H₂SO₄ để so sánh với axit HCl và khẳng định được dung dịch axit H₂SO₄ là thích hợp nhất để hòa tách indi từ sản phẩm ITO. Kết quả khảo sát trong điều kiện hòa tách axit H₂SO₄ ở tỷ lệ L/S=1/1, nhiệt độ hòa tách 433°K, thời gian hòa tách 1 giờ thì hiệu suất hòa tách indi đạt 91,5% và mức độ tạp chất cùng hòa tan là thấp nhất (Ruan và nnk., 2012). Tiếp đó, Wang và cộng sự đã nghiên cứu tối ưu hóa quá trình hòa tách indi bằng axit sunfuric (bởi axit H₂SO₄ hiệu quả, lại chi phí thấp) bằng cách điều chỉnh ba biến độc lập bao gồm: thời gian (z₁); nhiệt độ (z₂) và nồng độ axit (z₃). Kết quả đã đưa ra được quy luật ảnh hưởng của ba thông số (thời gian; nhiệt độ và nồng độ axit) tới hiệu suất hòa tách indi theo công thức (3) (Wang và nnk., 2013):

$$w = \theta_o + \sum_{i=1}^k \theta_i z_i + \sum_{i=1}^k \theta_{ii} z_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=2}^k \theta_{ij} z_i z_j \quad (3)$$

Bảng 1. Thành phần và tỷ lệ các nguyên tố có trong tấm kính ITO (Pu và cộng sự, 2012).

Nguyên tố	Si	Al	Ca	Sr	Ba	Fe	As	K	Zn	Ti	In	Cu	Sn	Cr
%	69,78	14,37	9,58	3,43	0,85	0,34	0,90	0,34	0,18	0,13	0,06	0,02	0,01	0,01

Trong đó: w - hiệu suất hòa tách indi (%); z_1 - giá trị đầu vào của thời gian (phút); z_2 - giá trị đầu vào của nhiệt độ ($^{\circ}\text{C}$); z_3 - giá trị đầu vào của nồng độ axit (mol/L) và θ là hằng số.

Theo công thức (3), ở điều kiện xử lý tối ưu: thời gian hòa tách 42,2 phút; nhiệt độ ở $65,6^{\circ}\text{C}$ và nồng độ axit là 0,6 mol/L thì hiệu suất hòa tách indi lên đến 100% (Wang và nnk., 2013).

Ngoài ra, nghiên cứu của Pu cũng cho thấy Al và Sr dễ bị hòa tan bằng axit HCl đặc; trong khi axit HNO_3 đặc và axit H_2SO_4 đặc thì nồng độ của Al và Sr hòa tan thấp hơn (Pu và nnk., 2012). Hơn nữa, sự kết hợp của axit mạnh và axit oxy hóa mạnh sẽ hỗ trợ ngăn chặn SnO_2 bị khử oxy thành SnO. SnO là chất có khả năng bị hòa tan trong axit theo phản ứng (2). Tuy nhiên, axit HNO_3 đắt hơn axit HCl, do đó để giảm bớt axit HNO_3 , Li và nnk. (2009) đã chọn hỗn hợp dung dịch axit có thành phần tối ưu là HCl: H_2O : HNO_3 = 45: 50: 5 để hòa tan tối đa indi, đồng thời hạn chế được các kim loại Sn, Al và Sr cùng hòa tan vào dung dịch.

2.3.1.2. Điều chế dung dịch indi sạch

Dung dịch sau hòa tách ngoài chứa ion indi còn có các ion kim loại tạp khác cùng hòa tan. Do đó, để tách riêng indi có độ sạch cao, nhất thiết phải khử tạp chất hoặc tách riêng và làm giàu indi sang một dung dịch có độ sạch cao. Quá trình này có thể thực hiện bằng phương pháp chiết ly lỏng hoặc phương pháp trao đổi ion.

Chiết ly lỏng: Đây là phương pháp phổ biến sử dụng để phân chia và làm giàu ion kim loại trong dung dịch nghèo. Phương pháp này gồm hai quá trình: quá trình chiết và quá trình giải chiết. Quá trình chiết là sử dụng một dung môi hữu cơ (gọi là chất chiết) cho vào dung dịch hòa tách và khuấy đều; ion indi sẽ hấp phụ chọn lọc vào pha hữu cơ ở một giá trị pH nhất định. Sau đó, để lắng, pha hữu cơ chứa indi (gọi là pha hữu cơ có tải) nhẹ hơn sẽ nổi lên và tách khỏi dung dịch hòa tách ban đầu. Pha hữu cơ có tải được đưa sang quá trình thứ hai: giải chiết bằng dung môi thích hợp để tách indi độ tinh khiết cao và tuần hoàn lại pha hữu cơ cho quá trình chiết. Các chất chiết hữu cơ hay được sử dụng để tách indi ra khỏi dung dịch hòa tách axit như: Tributyl Phosphate (TBP), Cyanex 272, bis-2,2-ethylhexyl Phosphate (D2EHPA), 2-ethylhexylphosphonic mono-2-ethylhexyl ester và Cyanex 923 (Li và nnk., 2014; Schaeffer và nnk., 2017).

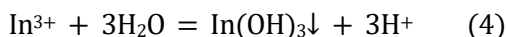
Yang (2012) đã nghiên cứu quá trình hòa tách indi từ ITO bằng dung dịch H_2SO_4 0,5÷1,5 mol/L và chiết ly indi bằng axit photphoric di-2-ethylhexyl (P_2O_4). Tỷ lệ chất chiết/dung dịch (O/A) là 1/(3÷9). Sau quá trình chiết, dung môi hữu cơ (chứa ion indi) được đem đi giải chiết bằng dung dịch axit HCl 4 mol/L với tỷ lệ: pha hữu cơ/dung dịch HCl 4M (O/A) là 5/1 trong 15 phút. Tỷ lệ tách indi vào dung dịch HCl đạt tới 97,06% và dung môi hữu cơ sau giải chiết được tuần hoàn lại cho quá trình chiết ban đầu (Yang 2012). Yang và nnk. (2013) đã tiếp tục sử dụng nhiều chất chiết ly khác nhau bao gồm TBP, DEHPA, và Cyanex 923 hoặc Cyanex 272 để chiết tách indi trong dung dịch hòa tách bằng axit clohydric và axit sulfuaric. Kết quả là trên 99% indi được chiết tách và độ sạch indi trong dung dịch chiết đạt 90% (Yang và nnk., 2013). Một nghiên cứu tương tự cho quá trình chiết ly indi trong dung dịch hòa tách indi từ ITO bằng H_2SO_4 với tỷ lệ lỏng/rắn là 1: 1. Quá trình chiết sử dụng chất chiết là D2EHPA 30% với tỷ lệ O/A là 1/5. Quá trình chiết hoàn thành chỉ trong 5 phút. Sau đó, pha hữu cơ chứa indi được đem đi giải chiết bằng HCl 4M. Hiệu suất chiết indi độ sạch cao vào dung dịch HCl 4M đạt trên 97% (Ruan và nnk., 2012).

Trao đổi ion: Quy trình công nghệ thủy luyện truyền thống thường tách indi trong dung dịch bằng phương pháp chiết ly. Tuy nhiên, phương pháp này có nhược điểm là phải xử lý lượng dung môi thải lớn có chứa ion kim loại tạp sau giai đoạn chiết. Ngược lại, áp dụng phương pháp trao đổi ion để tách indi khỏi LCD thải là một trong những kỹ thuật tách mới hiệu quả và tiết kiệm năng lượng. Bản chất của phương pháp trao đổi ion là sử dụng một loại ionit, thường là nhựa hữu cơ (là chất rắn cao phân tử) có khả năng trao đổi ion của nó với ion kim loại trong dung dịch hòa tách. Phương pháp này ngày càng trở nên phổ biến vì khả năng trao đổi ion trong dung dịch với dung lượng lớn và thời gian phản ứng ngắn. Inoune và cộng sự đã nghiên cứu hòa tách các tấm LCD bằng axit HCl đậm đặc hoặc nước cường toan, và chiết tách bằng tri-alkyl phosphine oxide (TRPO). Sau đó, dung dịch hòa tách chứa indi được chảy lần lượt qua hai cột ionit: cột thứ nhất chứa Cyanex 923 và cột thứ hai chứa Al-iquat 336. Kết quả XRD cho thấy Cyanex 923 hấp phụ indi trong cột một cách chọn lọc, trong khi Al-iquat 336 hấp phụ các kim loại tạp chất còn lại, chẳng hạn như Fe, Zn và

Sn. Dung dịch sau trao đổi ion được khử hoàn toàn ion kim loại nên có thể tuần hoàn lại cho quá trình hòa tách hoặc trung hòa rồi thải bỏ. Cột Cyanex 923 có chứa indi được đem đi giải chiết bằng dung môi axit H_2SO_4 và đưa thu hồi indi. Nhựa Cyanex 923 được rửa nước và sử dụng lại cho quá trình trao đổi (Inoune và Nishirua, 2008).

2.3.1.3. Thu hồi indi từ dung dịch sạch

Sau quá trình chiết ly hoặc trao đổi ion, thu được dung dịch sạch chứa indi hàm lượng cao. Dung dịch này được đem đi thu hồi indi bằng các phương pháp phổ biến như kết tủa hoặc xi măng hóa. Quá trình kết tủa indi từ dung dịch thường thực hiện ở điều kiện pH = 6÷7 trong khoảng thời gian 60 phút. Khi đó indi sẽ kết tủa dạng hydroxit theo phản ứng (4) với hiệu suất kết tủa đạt trên 97% (Jiang và nnk. 2011).



Quá trình xi măng hóa cũng hay được sử dụng để thu hồi indi kim loại trong dung dịch sạch. Chất xi măng hóa được dùng là bột kẽm kim loại ở điều kiện pH = 3, nhiệt độ 25°C và thời gian xi măng hóa 7 giờ. Trong điều kiện này, thu được bột indi kim loại độ sạch cao với hiệu suất thu hồi indi đạt 97% (Debabrata Pradhan và nnk., 2018).

2.3.2. Phương pháp clorua hóa

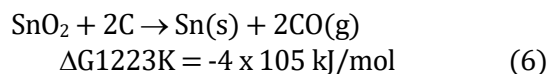
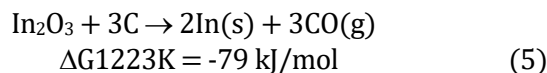
Clorua hóa là một phương pháp thông dụng để thu hồi các kim loại có giá trị từ quặng hay vật liệu phế thải (Jung và Osako, 2007; Murase và nnk., 1996). Sản phẩm ITO thu được sau khi nhiệt phân màn hình LCD phế thải sẽ được đưa vào bình có hai ngăn, trong môi trường chân không. Ngăn thứ nhất chứa ITO, được sục khí HCl để clorua hóa trong thời gian 90 phút ở 973° K. Khi đó indi bị clorua hóa tạo ra clorua indi thăng hoa và được mở van dẫn sang ngăn thứ hai. Ở đây natri hydrat được sử dụng để hấp phụ thu hồi indi clorua. Sản phẩm clorua indi thu được sau ngưng tụ có độ tinh khiết cao với hiệu suất thu hồi indi đạt 96%.

Ma và nnk. (2012) đã sử dụng một tác nhân clo mới là amoni clorua (NH_4Cl) thay vì khí hydro clorua. Điều kiện tối ưu cho phản ứng clorua hóa là ở 673° K và tỷ lệ mol clo trong NH_4Cl so với indi có trong nguyên liệu ITO ban đầu là 6:1 (Cl/In) trong thời gian 10 phút và môi trường chân không được kiểm soát ở khoảng 0,09 MPa. Kết quả, trên

98,02% indi được thu hồi, trong đó độ tinh khiết của indi clorua ($InCl_3$) đạt tới 99,50 %.

2.3.3. Phương pháp hoàn nguyên

Năm 2014, Trung Quốc đã phát triển một phương pháp hoàn nguyên oxit indi bằng carbon trong môi trường chân không (He và nnk., 2014). Đây là phương pháp đơn giản và thân thiện với môi trường. Trước tiên để mô phỏng, tính toán về mặt nhiệt động học và động học, quá trình thí nghiệm hoàn nguyên được thực hiện với oxit indi tinh khiết. Các kết quả chỉ ra rằng indi có thể được hoàn nguyên ra từ oxit indi khi sử dụng carbon làm chất khử trong môi trường chân không. Điều kiện thí nghiệm diễn ra ở nhiệt độ 1.223° K, 50% trọng lượng carbon, thời gian hoàn nguyên 30 phút và môi trường chân không ở áp suất 1 Pa được xác nhận là điều kiện tối ưu cho phản ứng hoàn nguyên oxit indi nguyên chất như phản ứng (5) và sản phẩm indi thu được trong vùng ngưng tụ có độ tinh khiết cao.



Về mặt nhiệt động học, trong quá trình này oxit thiếc cũng được hoàn nguyên theo phản ứng (6). Tuy nhiên, áp suất hơi của thiếc chỉ bằng 0,002 Pa; thấp hơn nhiều so với indi (khoảng 1 Pa) ở 1.223° K. Do đó, thiếc được hoàn nguyên ra nhưng không bay hơi, nằm lại trong nguyên liệu đầu. Tỷ lệ thu hồi của thiếc thấp, khoảng 15% (vì áp suất hơi bão hòa thấp). Do đó, sản phẩm indi thu được có độ sạch cao, lẫn ít tạp chất thiếc.

Trong thí nghiệm thực tế, sản phẩm ITO được nghiền với kích thước hạt nhỏ hơn 0,3 mm và trộn đều với 30% trọng lượng bột than cốc, cho vào thuyền sứ đặt trong ống thạch anh của lò ống. Tiếp theo, nung nóng ống thạch anh đến 1.223° K trong 30 phút ở điều kiện 1 Pa trong môi trường chân không. Kết quả thu được indi kim loại với hiệu suất thu hồi đạt 90%. Quá trình này khác với quá trình clorua hóa chân không, vì nó không tạo ra bất cứ thứ gì nguy hiểm và indi kim loại thu được có thể được sử dụng trực tiếp.

2.3.4. Phương pháp vi sinh

Higashi thu hồi indi từ các tấm LCD phế thải bằng cách sử dụng một loại vi sinh vật gọi là tảo

Shewanella có thể hấp thụ indi. Các tấm LCD phế thải được hòa tách bởi HCl trong 5 phút ở 373°K và ở áp suất 198 MPa. Sau đó, tảo Shewanella được đưa vào dung dịch để hấp phụ indi. Khoảng $10 \times 10^{-6} \div 100 \times 10^{-6} \% \text{In}$ được tập trung trong 30 mm tảo Shewanella. Mức độ làm giàu indi đạt 680 lần. Phương pháp vi sinh để tái chế indi từ màn hình LCD phế thải đã phát triển hoàn thiện với một quy trình ngắn hơn so với các phương pháp phân tách khác trong phòng thí nghiệm. Tuy nhiên, phương pháp này không thích hợp áp dụng quy mô lớn vì vi sinh vật khó tồn tại thời gian dài (Higashi và nnk., 2011).

2.3.5. Ưu nhược điểm của các phương pháp thu hồi indi từ tấm ITO

Qua tổng hợp những phương pháp thu hồi indi từ tấm ITO, có thể đưa ra một số ưu nhược điểm chính sau:

- Phương pháp thủy luyện có ưu điểm là dễ tiến hành, chi phí thấp, hiệu suất thu hồi indi cao và đã được ứng dụng trong thực tế tái chế indi của công ty Sharp Corporation theo quy trình công nghệ: Hòa tách – Trao đổi ion – Kết tủa. Tuy nhiên, phương pháp này cũng có nhược điểm là công nghệ kéo dài qua nhiều khâu xử lý.

- Phương pháp clorua hóa với ưu điểm ngắn gọn ít khâu công nghệ, hiệu suất thu hồi indi cao; nhưng trong quá trình tái chế sinh ra khí độc (clo) cần phải xử lý. Hơn nữa, sản phẩm thu được là clorua indi nên phải có bước xử lý tiếp theo để thu indi kim loại.

- Phương pháp hoàn nguyên bằng carbon trong môi trường chân không có nhiều triển vọng với những ưu điểm: quy trình ngắn gọn, thời gian tái chế nhanh và ít ô nhiễm môi trường. Tuy nhiên, phương pháp này có nhược điểm là hiệu suất thu hồi indi thấp và đòi hỏi yêu cầu cao về nguyên liệu ITO đưa vào hoàn nguyên như: chất lượng cao, chứa ít tạp chất.

- Phương pháp vi sinh mặc dù đơn giản trong quy mô phòng thí nghiệm, nhưng gặp nhiều khó khăn khi triển khai vào thực tiễn. Đặc biệt là sự tồn tại của vi sinh trong điều kiện thực, do đó thời gian tiến hành thường kéo dài, không phù hợp quy mô lớn.

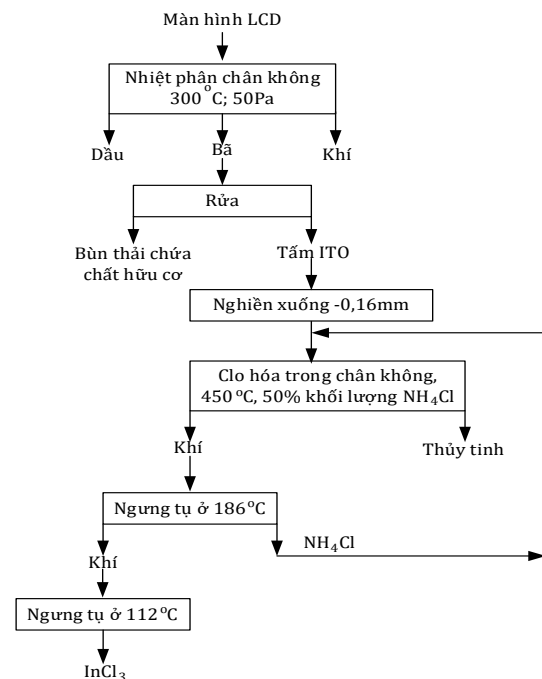
3. Đề xuất một vài quy trình công nghệ tái chế indi từ màn hình LCD cho Việt Nam

Tại Việt nam lượng chất thải điện tử mỗi năm

phát sinh khoảng 100.000 tấn, như vậy rác thải điện tử tồn đọng trong nước là không hề nhỏ. Đây có thể coi là nguồn nguyên liệu tái chế quý giá. Tuy nhiên, hệ thống quản lý và thu gom rác thải điện tử còn nhiều bất cập. Các cơ sở tái chế rác thải điện tử chủ yếu hoạt động tại các làng nghề với công nghệ thủ công, lạc hậu. Gây ảnh hưởng nghiêm trọng đến môi trường, hiệu quả thu hồi các chất có ích thấp, bỏ đi nhiều kim loại và vật liệu quý. Công nghệ thu hồi indi từ màn hình LCD không quá phức tạp, mà khó khăn nhất là khâu thu gom rác thải điện tử để đủ công suất hoạt động. Sau khi nghiên cứu các kỹ thuật trong từng công đoạn tái chế indi từ màn hình LCD phế thải, nhóm tác giả đề xuất hai quy trình công nghệ thu hồi indi từ màn hình LCD phế thải để áp dụng cho thực tế tại Việt Nam.

3.1. Quy trình kết hợp giữa nhiệt phân và clorua hóa trong chân không

Sơ đồ công nghệ tái chế indi từ màn hình LCD phế thải kết hợp giữa quá trình nhiệt phân và clorua hóa trong môi trường chân không (xem Hình 4). Tấm LCD phế thải được xử lý bằng phương pháp nhiệt phân chân không trong lò ở

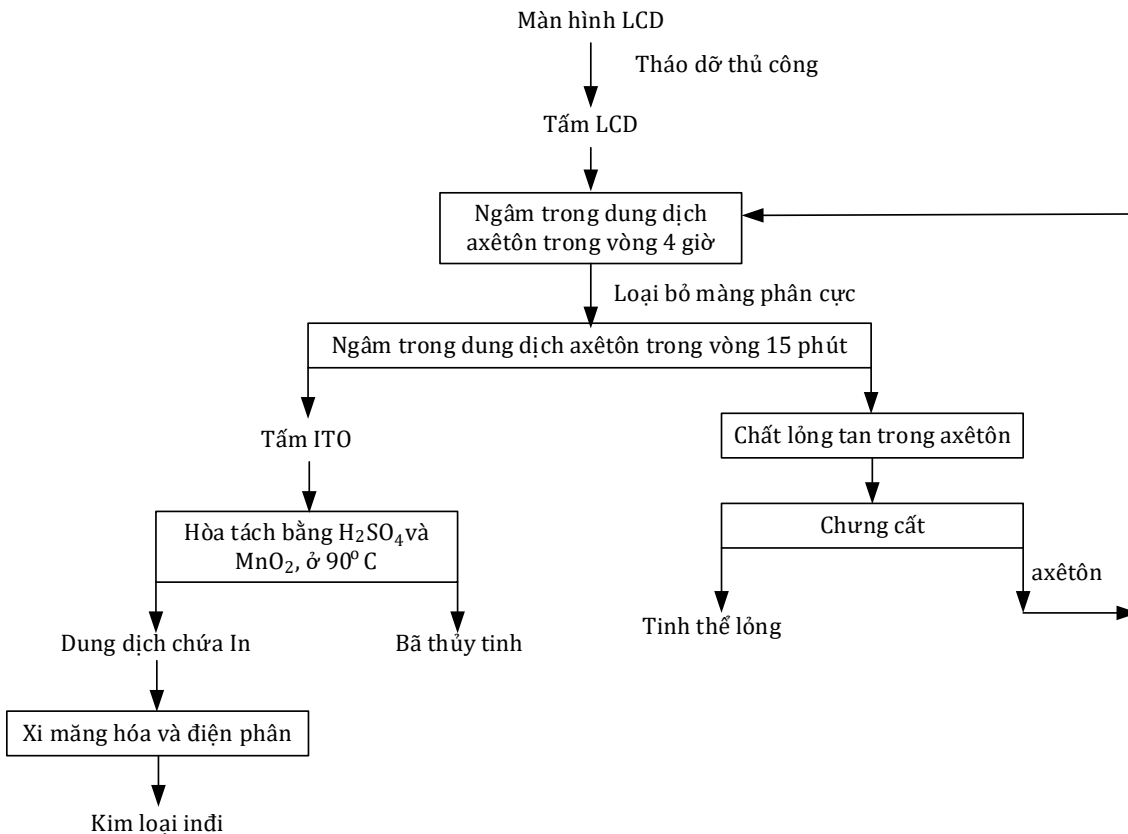


Hình 4. Quy trình tái chế màn hình LCD phế thải bằng công nghệ nhiệt phân và clorua hóa trong môi trường chân không.

300°C với áp suất 50 Pa. Đầu tiên, các vật liệu hữu cơ được chuyển hóa thành dầu và khí nhiệt. Phần còn lại của quá trình nhiệt phân được rửa và lọc để thu được thủy tinh ITO làm nguyên liệu để thu hồi indi. Sau đó, tấm ITO được nghiền nhỏ hơn 0,16 mm để chuẩn bị cho quá trình clorua hóa trong môi trường chân không. Quá trình clorua hóa được thực hiện ở nhiệt độ 450°C và cho thêm 50% NH_4Cl theo khối lượng. Trong quá trình clorua hóa, indi bị chuyển sang dạng InCl_3 và ở pha khí, pha rắn còn lại là thủy tinh. Khí clorua hóa chứa InCl_3 và NH_4Cl , được đem ngưng tụ ở nhiệt độ 186°C để thu hồi NH_4Cl và ngưng tụ ở nhiệt độ 112°C để thu hồi InCl_3 . Điện phân InCl_3 sẽ thu hồi được kim loại indi. Quy trình này có ưu điểm là tiết kiệm năng lượng, thời gian thực ngắn, NH_4Cl được tái sử dụng, ngoài ra còn thu hồi được nhiên liệu ở dạng lỏng và khí. Tuy nhiên, quy trình mới chỉ cho ra InCl_3 và khí thải của quá trình clorua hóa vẫn chứa clo và nhiệt cao nên cần phải xử lý trước khi thải ra môi trường.

3.2. Quy trình kết hợp giữa tiền xử lý hóa học kết hợp với hòa tách bằng axit và điện phân

Công nghệ này cho phép không cần nghiền nát các tấm LCD và loại bỏ bất cứ thứ gì có giá trị trong quá trình thu hồi tấm ITO, sơ đồ công nghệ ở Hình 5. Đầu tiên, các tấm LCD được ngâm trong axêton trong 4 giờ để hòa tan lớp keo để màng phân cực bị bong ra dễ dàng. Lớp nền thủy tinh phía trên được tách rời với lớp nền phía dưới bằng cách thủ công hoặc cơ học. Sau đó, để thủy tinh chứa hai lớp ITO và xen giữa là lớp tinh thể lỏng, được ngâm trong axêton trong 15 phút để hòa tan tinh thể lỏng. Thu được bã chứa thủy tinh ITO sạch và dung dịch chứa tinh thể lỏng được đem đi tái chế. Thủy tinh ITO được ngâm 3 giờ trong dung dịch axit sulfuric (200 g/L) với sự có mặt mangan đioxit. Tiếp theo, bổ sung vào dung dịch chất chiết xuất có tính axit để giữ In^{3+} trong dung dịch, rồi thay thế In^{3+} bằng thanh kẽm. Điện phân thanh kẽm sẽ thu được indi kim loại. Ưu điểm của phương pháp này là tốn ít năng lượng hơn so với



Hình 5. Quy trình tái chế màn hình LCD phế thải bằng công nghệ tiền xử lý hóa học, thủy luyện và điện phân

phương pháp nhiệt; quá trình tái chế ngoài việc thu hồi được indi còn thu được các vật liệu có giá trị bao gồm tinh thể lỏng, chất nền thủy tinh; không chứa khí thải độc hại. Tuy nhiên, axêton dễ bay hơi và có độc tính nên việc sử dụng cần phải đảm bảo an toàn.

4. Kết luận

So sánh các kỹ thuật trong từng công đoạn tái chế indi từ màn hình LCD phế thải, trên những mặt ưu nhược điểm, nhóm tác giả, đề xuất những kỹ thuật đáng được quan tâm để có thể áp dụng vào thực tế sản xuất.

Tháo dỡ là bước đầu tiên để tái chế indium từ màn hình LCD phế thải. Để thiết kế một công nghệ tháo dỡ phù hợp, trước hết cần chú ý loại bỏ các vật liệu độc hại và nguy hiểm. Ví dụ, Hg trong đèn nền, làm ô nhiễm các thành phần có thể tái chế khác khi được xử lý không đúng cách. Mặt khác, cần giảm thời gian tháo dỡ và cải thiện lợi nhuận kinh tế của việc tái chế. Công nghệ tháo dỡ tự động có thể được thiết kế trên cơ sở xử lý cơ học và tái chế tất cả các thành phần có thể tái chế. Phương án này, có vẻ phù hợp hơn vì hiệu quả cao và tiết kiệm chi phí lao động đối với quy mô lớn của các màn hình LCD phế thải.

Tách indi khỏi LCD thải là phần quan trọng nhất để tái chế indi có độ tinh khiết cao. Như đã đề cập ở trên, quá trình khử cacbon trong chân không thu được oxit indi trực tiếp, thay vì clorua indi thu được bằng phương pháp clorua hóa trong chân không đang phát triển mạnh. Quá trình xử lý các tấm LCD phế thải bằng phương pháp hóa và hòa tách indi bằng axit, hiện đang được quan tâm nhiều hơn vì mức tiêu thụ năng lượng ít hơn.

Các nghiên cứu hiện nay, hầu hết chỉ tập trung vào một trong những vật liệu có giá trị như màng phân cực, tinh thể lỏng và indi. Hơn nữa, các biện pháp phòng ngừa tương ứng để tránh rò rỉ thủy ngân hầu như không được đề cập và việc tái chế tinh thể lỏng còn bị bỏ sót trong một số quy trình. Trên thực tế, một quy trình tái chế thích hợp cần tái chế được càng nhiều vật liệu có giá trị càng tốt bao gồm: việc tháo dỡ bóng đèn huỳnh quang, tái chế bản mạch, cũng như tái chế tinh thể lỏng nguyên chất và chất nền thủy tinh.

Từ những nghiên cứu trên, nhóm tác giả nhận thấy: “quy trình tái chế màn hình LCD bằng công nghệ tiên xử lý hóa học, thủy luyện và điện phân” là quy trình phù hợp hơn cả cho điều kiện tại Việt

Nam. Chúng thích hợp cho quy mô nhỏ, công nghệ đơn giản, dễ dàng đầu tư và lắp đặt dây chuyền, ngoài indi còn thu được nhiều vật liệu có giá trị khác và thân thiện với môi trường.

Trên thực tế, có rất nhiều kim loại khác có thể được thu hồi trong màn hình LCD phế thải. Tuy nhiên, trong thực tế và các nghiên cứu hiện nay mới chỉ tập trung vào màng phân cực, tinh thể lỏng và indi, do đó, cần có nghiên cứu mở rộng sang việc thu hồi các kim loại quý hơn như: Ge, Ta và Ti.

Đóng góp của tác giả

Tác giả Phạm Văn Luận tổng hợp tài liệu, lên ý tưởng và viết các phần chính. Tác giả Trần Trung Tới biên tập lại và viết phần 2.3.

Tài liệu tham khảo

- Aizawa, H., Yoshida, H., Sakai, S., (2008). Current results and future perspectives for Japanese recycling of home electrical appliances. *Resour. Conserv. Recycl.* 52,1399–1410.
- Akcil, A., and Agcasulu, I., (2015), Critical Metal: indium and its Recovery from Waste LCD Monitor. *Recycling Industry*, May, pp. 54–59 (in Turkish).
- Andres, U., Bialecki, R., 1986. Liberation of mineral constituents by high-voltage pulses. *Powder Technol.* 48, 269–277.
- Boundy, T., Boyton, M., and Taylor, P., 2017, Attrition scrubbing for recovery of indium from waste liquid crystal display glass via selective comminution. *Journal of Cleaner Production*, 154. pp. 436–444.
- Chou, W., Huang, Y., 2009. Electrochemical removal of indium ions from aqueous solution using iron electrodes. *J. Hazard. Mater.* 172, 46–53.
- Cui, J., Forssberg, E., 2003. Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review. *J. Hazard. Mater.* 99, 243–263.
- Debabrata Pradhan, Sandeep Panda, and Lala Behari Sukla (2018) Recent advances in indium metallurgy: A review, *Mineral processing and extractive metallurgy review*. No 3, vol 39, 167 – 180.
- Dodbiba, G., Nagai, H., Wang, L.P., Okaya, K., Fujita, T., 2012. Leaching of indium from obsolete liquid crystal displays: comparing grinding with electrical disintegration in context of LCA. *Waste Manag.* 32, 1937–1944.

- Gartner, 2011. Market Trends: Worldwide, EMS and ODM TV Production. <https://www.gartner.com/doc/1760714/market-trends-worldwide-ems-odm>.
- Gotze, R., Rotter, V.S., 2012. Challenges for the recovery of critical metals from waste electronic equipment – a case study of indium in LCD panels. In: *Electronics Goes Green 2012+ (EGG)*. IEEE, Berlin, pp. 1–8.
- Graedel, T. E., Allwood, J., Birat, J. P., Buchert, M., Hagelueken, C., Reck, B. K., Sibley, S. F., and Sonnemann, G., 2011, What do we know about metal recycling rates?. *Journal of Industrial Ecology*, 15. pp. 355–366.
- Hasegawa, H., Rahman, I.M.M., Egawa, Y., Sawai, H., Begum, Z.A., Maki, T., et al., 2013. Chelant-induced reclamation of indium from the spent liquid crystal display panels with the aid of microwave radiation. *J. Hazard. Mater.* 254–255, 10–17.
- He, Y., Ma, E., Xu, Z., 2014. Recycling indium from waste liquid crystal display panel by vacuum carbon-reduction. *J. Hazard. Mater.* 268, 185–190.
- Hester, R.E., Harrison, R.M., 2009. *Electronic Waste Management Design, Analysis and Application*, 2. RSC Publishing, Cambridge, 27:55.
- Higashi, A., Saitoh, N., Ogi, T., Konishi, Y., 2011. Recovery of indium by biosorption and its application to recycling of waste liquid crystal display. *J. Jpn. Inst. Metal* 75 (11), 620–625.
- Inoune, K., Nishirua, M., 2008. Recovery of indium from spent panels of liquid crystal display panels. *Soc. Chem. Eng.* 34, 282–286.
- Jancovik, B., 2015, Isothermal thermo-analytical study and decomposition kinetics of non-activated and mechanically activated indium tin oxide (ITO) scrap powders treated by alkaline solution. *Transactions of Nonferrous Metal Society of China*, 25. pp. 1657–1676.
- Jung, C., Osako, M., 2007. Thermodynamic behavior of rare metals in the melting process of municipal solid waste (MSW) incineration residues. *Chemosphere* 69, 279–288.
- Kato, T., Igarashi, S., Ishiwatari, Y., Furukawa, M., Yamaguchi, H., 2013. Separation and concentration of indium from a liquid crystal display via homogeneous liquid–liquid extraction. *Hydrometallurgy* 137, 148–155.
- Kim, W., Bae, I., Chae, S., Shin, H., 2009. Mechanochemical decomposition of monazite to assist the extraction of rare earth elements. *J. Alloys Compd.* 486, 610–614.
- Kopacek, B., 2010. ReLCD recycling and re-use of LCD panels. In: *IEEE International Symposium on Sustainable Systems and Technology (ISSST)*, Arlington, VA, pp. 1–3.
- Lee, C., 2004. A method for the recycling of scrap liquid crystal display. *Knowl. Bridge* 45, 2–3.
- Lee, C., Jeong, M., Fatih Kilicaslan, M., Lee, J., Hong, H., Hong, S., 2013. Recovery of indium from used LCD panel by a time efficient and environmentally sound method assisted HEBM. *Waste Manag.* 33, 730–734.
- Li, J., Gao, S., Duan, H., Liu, L., 2009. Recovery of valuable materials from waste liquid crystal display panel. *Waste Manag.* 29, 2033–2040.
- Li, Y., Liu, Z., Li, Q., Liu, Z., Zeng, L., 2011. Recovery of indium from used indium–tin oxide (ITO) targets. *Hydrometallurgy* 105, 207–212.
- Li, R., Yuan, T., Fan, W., Qiu, Z., Su, W., and Zhong, N., 2014, Recovery of indium by acid leaching waste ITO target based on neural network. *Transactions of Nonferrous Metal Society of China*, 24. pp. 257–262.
- Ma, E., Lu, R., Xu, Z., 2012. An efficient rough vacuum-chlorinated separation method for the recovery of indium from waste liquid crystal display panels. *Green Chem.* 14, 3395–3401.
- Ma, E., Xu, Z., 2013. Technological process and optimum design of organic materials vacuum pyrolysis and indium chlorinated separation from waste liquid crystal display panels. *J. Hazard. Mater.* 263, 610–617.
- Mi, G., Saito, F., Hanada, M., 1997. Mechanochemical synthesis of tobermorite by wet grinding in a planetary ball mill. *Powder Technol.* 93, 77–81.
- Mi, G., Saito, F., Suzuki, S., Waseda, Y., 1998. Formation of CaTiO₃ by grinding from mixtures of CaO or Ca(OH)₂ with anatase or rutile at room temperature. *Powder Technol.* 97, 178–182.
- Murase, K., Ozaki, T., Machida, K., Adachi, G., 1996. Extraction and mutual separation of rare earths from concentrates and crude oxides using chemical vapor transport. *J. Alloys Compd.* 233, 96–106.
- Nakashima, K., Kumahara, Y., 2002. Effect of tin oxide dispersion on nodule formation in ITO sputtering. *Vacuum* 66, 221–226.
- Peeters, J.R., Vanegas, P., Duflou, J.R., Mizuno, T., Fukushige, S., Umeda, Y., 2013. Effects of boundary

- conditions on the end-of-life treatment of LCD TVs. *CIRP Ann. Manuf. Technol.* 62, 35–38.
- Pu, L., Yang, D., Guo, Y., 2012. Analyzing the main elements in waste TFT-LCD panel using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Environ. Pollut. Control*, 76–78, p. 82.
- Rocchetti, L., Amato, A., and Beolchini, F., 2016, Recovery of indium from liquid crystal displays. *Journal of Cleaner Production*, 116. pp. 299–305.
- Rotter, V., Chancerel, P., and Ueberschaar, M., 2013, Recycling-oriented product characterization for electric and electronic equipment as a tool to enable recycling of critical metals. In: Kvithyld, A., et al. (eds), *REWAS*: Springer, Cham, pp. 192–201.
- Ruan, J., Guo, Y., Qiao, Q., 2012. Recovery of indium from scrap TFT-LCDs by solvent extraction. *Proc. Environ. Sci.* 16, 545–551.
- Ryan, A., O' Donoghue, L., and Lewis, H., 2011, Characterising components of liquid crystal displays to facilitate disassembly. *Journal of Cleaner Production*, 19. pp. 1066–1071.
- Savvilitidou, V., Hahladakis, J.N., Gidaracos, E., 2014. Determination of toxic metals in discarded liquid crystal displays (LCDs). *Resour. Conserv. Recycl.* 92, 108–115.
- Schaeffer, N., Grimes, S. M., and Cheeseman, C. R., 2017, Use of extraction chromatography in the recycling of critical metals from thin film leach solutions. *Inorganica Chimica Acta*, 457. pp. 53–58.
- Schmidt, M., 2005. A production-theory-based framework for analysing recycling systems in the e-waste sector. *Environ. Impact Assess. Rev.* 25, 505–524.
- Takahashi, K., Sasaki, A., Dodbiba, G., Sadaki, J., Fujita, T., 2007. A Novel Process for Recovering Indium from the Liquid Crystal Display of the Discarded Cellular Phones by Means of Vaporization at Relatively Low Temperature, vol. 2. *Gesellschaft für Bergbau Metallurgie*, Dusseldorf, Germany, pp. 611–622.
- Takahashi, K., Sasaki, A., Dodbiba, G., Sadaki, J., Sato, N., Fujita, T., 2009. Recovering indium from the liquid crystal display of discarded cellular phones by means of chloride-induced vaporization at relatively low temperature. *Metall. Mater. Trans. A* 40, 891–900.
- Tolcin, A., 2016, *Mineral Commodity Summaries: indium*, Reston, Virginia: USGS.
- Wang, H., 2011. The effect of the proportion of thin film transistor-liquid crystal display (TFT-LCD) optical waste glass as a partial substitute for cement in cement mortar. *Constr. Build. Mater.* 25, 791–797.
- Wang, X., Lu, X., Zhang, S., 2013. Study on the waste liquid crystal display treatment: focus on the resource recovery. *J. Hazard. Mater.* 244–245, 342–347.
- Wang, R., Xu, Z., 2014. Pyrolysis mechanism for recycle renewable resource from polarizing film of waste liquid crystal display panels. *J. Hazard. Mater.* 278, 311–319.
- Werner, T. T., Mudd, G. M., and Jowitt, S. M., 2017, The world's byproduct and critical metal resources part III: A global assessment of indium. *Ore Geology Reviews*, 86. pp. 939–956.
- Yang, D., 2012. *The Experiment Study on Recycling Indium in Waste Liquid Crystal Display Panels*. Southwest Jiatong University.
- Yang, J., Retegan, T., Ekberg, C., 2013. Indium recovery from discarded LCD panel glass by solvent extraction. *Hydrometallurgy* 137, 68–77.
- Zhang, G., Xu, G., 2013. Technology development of treatment for waste LCD. *J. Shanghai Sec. Polytech. Univ.* 30 (4), 270–274.
- Zhang, F., Wei, C., Deng, Z., Li, X., Li, C., and Li, M., 2016, Reductive leaching of indium-bearing zinc residue in sulfuric acid using sphalerite concentrate as reductant. *Hydrometallurgy*, 161. pp. 102–106.
- Zhao, K., Liu, Z., Wang, Y., Jiang, H., 2013. Study on recycling process for EOL liquid crystal display panel. *Int. J. Precis. Eng. Manuf.* 14, 1043–1047.
- https://www.epa.gov/sites/production/files/2014-08/documents/vietnam_country_presentation_2_-_prof_hai.pdf
- https://vi.wikipedia.org/wiki/M%C3%A0n_h%C3%ACnh_tinh_th%E1%BB%83_l%E1%BB%8Fng#:~:text=C%C3%B4ng%20ngh%E1%BB%87%20m%C3%A0n%20h%C3%ACnh%20tinh,c%C3%A1c%20k%C3%ADnh%20l%E1%BB%8Dc%20ph%C3%A2n%20c%E1%BB%B1c