



MISKOLCI EGYETEM
MŰSZAKI FÖLDTUDOMÁNYI KAR
NYERSANYAGELŐKÉSZÍTÉSI ÉS KÖRNYEZETI ELJÁRÁSTECHNIKAI INTÉZET

LCD kijelzők háttérvilágításából származó LED-ek mechanikai előkészítése

OTDK dolgozat

*Szerző: **Pólya Imre Mátyás**
2. éves MSc Előkészítéstechnikai
mérnök mesterképzési szakos hallgató*

*Konzulens: **Dr. Nagy Sándor**
egyetemi adjunktus
Nyersanyagelőkészítési és
Környezeti Eljárástechnikai Intézet*

Miskolc, 2014

Eredetiségi nyilatkozat

Eredetiségi nyilatkozat

"Alulírott Pólya Imre Mátyás, a Miskolci Egyetem Műszaki Földtudományi karának hallgatója büntetőjogi és fegyelmi felelősségem tudatában kijelentem és aláírásommal igazolom, hogy ezt a dolgozatot saját magam készítettem, a benne leírt vizsgálatokat – ha ezt külön nem jelzem – magam végeztem el, és az ismertetett eredményeket magam értem el. Adatokat, információkat csak az irodalomjegyzékben felsorolt forrásokból használtam fel. Minden olyan részt, melyet szó szerint, vagy azonos értelemben, de átfogalmazva más forrásból átvettem, egyértelműen, a forrás megadásával megjelöltem."

Miskolc, 2014.10.27.

.....
a hallgató aláírása

A konzulens nyilatkozata

Konzulensi nyilatkozat

"Alulírott Dr. Nagy Sándor, a Miskolci Egyetem Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézetének egyetemi adjunktusa a TDK dolgozatot beadásra alkalmasnak ítélem."

Egyéb megjegyzések, ajánlás:

Miskolc, 2014.10.27.

.....
a konzulens aláírása

Tartalomjegyzék

1.	Bevezetés.....	1
2.	Szakirodalmi áttekintés.....	2
2.1.	Mi is a LED és hogyan működik?!	2
2.2.	A LED előnyei.....	2
2.3.	A LED felfedezése	3
2.4.	Különböző kialakítású LED típusok	4
2.4.1.	DIP/THT LED.....	4
2.4.2.	SMD LED.....	5
2.4.3.	OLED	6
2.5.	A LED-ek és LED chipek felépítése	8
2.6.	LED-ek kémiai összetételének hatása a világított színre.....	10
2.7.	LED-ek élettani hatása	13
2.8.	LED alkalmazása a képernyő technológiában.....	14
2.8.1.	Edge-LED megoldás	15
2.8.2.	Mátrix LED megoldás	15
2.8.3.	OLED TV	16
2.9.	Selejt LED-ek	17
2.10.	LED-ek mennyiségének alakulása	17
2.11.	Környezetvédelmi szempontok	20
2.12.	Újrahasznosítás.....	20
3.	Alkalmazott berendezések és mintaanyag bemutatása	21
3.1.	LED minta bemutatása	21
3.2.	Vágómalom	23
3.3.	Elektrosztatikus szeparátor.....	24
4.	Kísérletek eredménye.....	25
4.1.	LED minta előzetes vizsgálatai	25
4.1.2.	Minta előkészítése az elektronmikroszkópos vizsgálathoz	28
4.1.3.	LED elektronmikroszkópos vizsgálata (SEM)	29
4.1.3.1.	LG típusú LED vizsgálata	29
4.1.3.4.	JVC Edge típusú LED vizsgálata	36
4.1.3.5.	Sony Edge típusú LED vizsgálata.....	37
4.2.	Mechanikai feltárás	38
4.2.1.	Centrifugál malommal végzett feltárás	39
4.2.2.	Vágómalommal végzett feltárás	41
4.3.	Vezetőképesség szerinti szeparálás	42

4.4. Nehézközeges szétválasztás	45
5. Konklúzió.....	47
Köszönetnyilvánítás	48
Irodalom jegyzék.....	49
Ábra hivatkozások	51

1. Bevezetés

A fenntartható fejlődésnek nem csak a technikai eszközök folyamatos fejlesztése, hanem azok újrahasznosítása, a bennük megtalálható komponensek másodnyersanyagként való felhasználása is alap eleme. Bizonyos komponenseket nem csak áruk miatt, hanem a földön fellelhető ritkább előfordulásuk miatt is célszerű lehet visszanyerni és újrahasznosítani az elhasznált termékekből, ilyenek például a ritkaföldfémek (angolul: rare earth elements, REE). A mai modern világunkban, sokan nem tudják, a különböző használati eszközünkben találhatóak ritkaföldfémek. Leghétköznapiabb talán a mobil telefonunk illetve laptopunk, valamint az egyre terjedő új világító eszközeink, a LED lámpák. Ezekben számos ritkaföldfém található. Ezen anyagok kis mennyiségben találhatók a Földön így az újrahasznosításuk nélkülözhetetlen. A nagy síkképernyős TV-kben a megvilágítást végző LED-eket, a TV meghibásodása illetve tönkremenetele után célszerű lehet eltávolítani, és az értékes komponenseket kinyerni.

Az Európai Unió 14 stratégiaiilag kritikus nyersanyag csoportot azonosított, amelyek folyamatos biztosítása az európai gazdaságban nélkülözhetetlen, ugyanakkor nehézségekbe ütközik. Stratégiai fontosságúak, mert ezen nyersanyagok egy része nem, vagy csak igen kis mennyiségben ismert jelenleg az európai térségben elsődleges nyersanyagként.

Napjainkban egyre inkább kiszorítják a LED-ek az egyéb világító eszközöket, például 2013-ban az Eu-ban közel 50 millió TV-t adtak el, melyeket már szinte kizárólag csak LED világítással szerelnek, ezen felül LED működtetésűek a monitorok telefonok, tabletek, laptopok, és lámpák is.

Az Új Széchenyi Terv keretében megvalósuló "Nemzetközi együttműködésben megvalósuló alapkutatás a kritikus nyersanyagok hazai gazdaságfejlesztő potenciáljának kiaknázására - CriticEI" - TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV -2012-0005 projektje keretében a TDK dolgozatomban a LED-ekben található kritikus elemek kinyerését illetve dúsítását tűztem ki célul.

2. Szakirodalmi áttekintés

2.1. Mi is a LED és hogyan működik?!

A LED fényforrás egy kis chipből áll, melyet átlátszó gyantával borítanak be. A chipben, a félvezető anyagok kapcsolata mentén az anyagok fényt bocsátanak ki, amikor áram halad rajtuk keresztül. A félvezető vezetőképességgel rendelkező anyag, vezetőképessége alapján a vezető és a szigetelő anyagok között helyezkedik el. Amikor egy n-típusú félvezető és egy p-típusú félvezető réteget egymásra helyeznek és közöttük elektromos áram folyik keresztül, az elektronok mozgása lyuk vándorlást hoz létre. Ha egy elektron találkozik egy lyukkal (p-rétegben), akkor egy alacsonyabb energiájú állapotba kerül és energiát szabadít fel, fény formájában (foton). Míg a kiszakadó elektron helyén lyuk keletkezik (n-rétegben). Az így létrejövő folyamatot elektron-lyuk rekombinációs folyamatnak nevezik. Manapság már több különböző alakú és méretű típust gyártanak belőle (1.-2. ábra) [1].



1. ábra: LED-ek különböző tokozásban, színben és méretben [www.ledboston.com]



2. ábra: LED-ek (DIP LED) különböző méretben, balról jobbra: 8, 5, 3 mm-es fejtátmérővel balról (összehasonlításképpen egy gyufaszál)[ledshows.net]

2.2. A LED előnyei

A LED előnye, a hagyományos izzókkal szemben, hogy a kimeneti fény előállításához kis áramerősséget és feszültséget igényel, így az üzemeltetési költsége alacsony. Kapcsolási sebessége nagy, mérete lényegesen kisebb egy villanykörtéhez képest, mechanikai hatásokkal szemben ellenállóbb, az élettartama hosszabb. Nem képes hirtelen kiégésre, fényereje lassan csökken.

2.3. A LED felfedezése

1900-as évek elején Henry Round, a Marconi Labs szakembere fedezte fel az elektroluminancia jelenségét [2].

1920-as év közepén az orosz Oleg Vladimirovich Lossew független kutató készítette el az első LED-et. Kutatásai eredményét közzétették német, orosz és angol szaklapokban, de munkásságát az akkori tudományos világ nem ismerte fel, mivel a kibocsátott fény intenzitása igen csekély volt [3].

1955-ben Rubin Braunstein, az amerikai rádiózási vállalatnál készítette el az első kísérleti infravörös tartományban sugárzó LED diódát, aminek az alapanyaga gallium arzenid (GaAs) volt [2].

1961-ben az amerikai Texas Instruments vállalatnál, Bob Biard és Gary Pittman, tovább kísérletezett, gallium arzenit alapú infravörös (láthatatlan) tartományban fényt sugárzó diódákkal. Biard és Pittman felismerték munkájuk fontosságát, és szabadalmaztatták az infravörös LED-et [2].

1962-ben Nick Holonyak Jr. a General Electric Company szakembere kifejlesztette az első, látható tartományban sugárzó LED-et (3. ábra) [2].

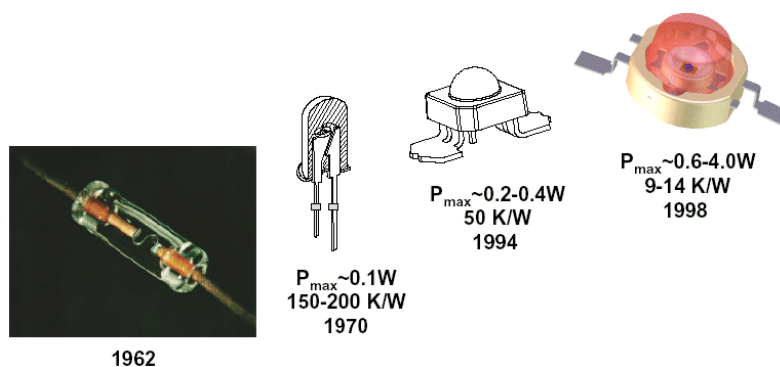
1971-ben Holonyak korábbi tanítványa Dr. M. George Craford megalkotta az első gyakorlatban is használható sárga LED-et. Nem sokkal később a sárgánál 10 x fényesebb vörös és vörös-narancs LED-eket is piacra dobták [2].

1972-ben jelentett Nagy áttörést a kék LED felfedezése, amely első verzióban Jacques Pankove az RCA Laboratories szakembere nevéhez fűződik [2].

1993-ban a kék LED megdöbbentően nagy fényerő növekedést ért el Shuji Nakamura (2014. Nobel díj) a Nichia Corporation kutatója munkásságának köszönhetően. Ettől kezdve napjainkig több nagyvállalat tökéletesített technikával gyárt LED chipeket, de az alapelvek 1993 óta nem változtak [2].

1999-ben a Philips Lumileds legyártotta az első folyamatos üzemű 1 wattos LED-et. Ez a LED mérete szerint sokkal nagyobb lett, mint hagyományos társai. Ezek a LED-ek már csak hűtőbordára szerelve használhatóak, és ezzel kezdetét vette a LED-ek világítási célú felhasználása [2].

Néhány évvel ezelőtt megjelentek az Organikus LED-ek, az ún. OLED-ek (Organic Light-Emitting Diode vagyis; Szerves Fénykibocsátó Dióda). Ezek lényeges eleme valójában egy vékonyfilm-LED, amelynek emisszív rétege szerves összetételű. Alkalmazási lehetőségeit már valóban csak a fantázia korlátozza [4].



3. ábra: LED-ek történelmi fejlődése [www.percept.hu]

2.4. Különböző kialakítású LED típusok

A LED-eket alapvetően 3 csoportba sorolhatjuk:

- hagyományos kisteljesítményű LED,
- nagyfényerejű kisteljesítményű LED,
- nagyfényerejű nagyteljesítményű LED.

Azonban, ezen belül számos kialakítású felépítésű és tokozású LED létezik [5].

2.4.1. DIP/THT LED

A legközismertebb LED forma ((DIP- Dual-in-line Package) két soros elrendezésű tokozás, vagy helyesebben (THT – Through Hole Technology) átmenőfuratos), amely egyúttal a legrégebbi típus is. Eredendően elektromos készülékek jelzőfényeként funkcionált. Ezeknek a hagyományos (általában 3-5 mm átmérőjű) epoxy házaz LED-eknek (4. ábra) tartja az élettartamát a szakma a legalacsonyabbnak. Ha ez nem így lenne, akkor, mint a legrégebbi típusok csak ilyenek lennének, s nem fejlesztettek volna ki újabb megoldásokat. Természetesen ezek a DIP LED-ek is folyamatos fejlesztés alatt állnak, és egyre nagyobb fényáram kibocsátására alkalmasak. Sőt a nagyobb fényáram biztosítására megszületett az úgynevezett két chipes DIP LED. Ez gyakorlatilag két LED egybeépítve, így egy helyen dupla fényáram leadására képesek. Ez a több chip egybe tokozása más típusok esetén is bevált megoldás. Jelen esetben az a különlegessége, hogy a mérete ugyanakkora maradt, mintha csak egy chip lenne az epoxy házban. Így azonos helyről elméletileg dupla fényáramot érhetünk el, de ez dupla melegedéssel is jár, emiatt vannak kételyek a várható élettartam tekintetében [6].

A szakma, azért tartja a DIP LED-eket rövid élettartamúaknak, mert a kis területen keletkező fény és hő miatt, a kis méret következtében a hőleadásuk kedvezőtlen, valamint az epoxy burkolat, a lencse folyamatos oxidációja miatt a fényáram csökken. A hőleadás

problémája ellen szól, az a tapasztalati tény, hogy a DIP LED-ek igen kiváló (sok esetben talán legmagasabb) hatásfoka mellett igen kevés hőt termelnek. Akármilyen hosszú világítás után is a DIP LED-ek megfoghatóak, csak melegek, nem sülnek, pedig hűtőbordákat sem szereltek rá a gyártók. Ezzel szemben az alábbiakban bemutatásra kerülő Power LED-ek, és egyre több, erősebb SMD LED hőtermelése olyan erős, hogy hűtőborda vagy egyéb hőelvezetés nélkül használhatatlanok, mert gyorsan tönkre mennének. A DIP LED-ek előnye a többi megoldással szemben, hogy külön lencse vagy tükröszerkezet nélkül gyakorlatilag a 120 fokos térszögön belül bármilyen világítási szögű LED gyártható. Azaz, az epoxi tok fejkéjét lencseformájúra alakítják és a fényforrás lencse közötti távolság, valamint a fejkéj (azaz lencse) íve határozza meg a világítási szöget. Leggyakrabban 120, 90, 60, 38, 30, 15 fokos világítási szögű DIP LED-ek fordulnak elő [6].



4. ábra: Hagyományos LED-ek és LED körte [cobled.hu/smd-led.html]

2.4.2. SMD LED

SMD a - Surface mounted device - (felületre szerelt alkatrész) kifejezés rövidítése. Az SMD tokozású LED-ek (5. ábra) esetén még kedvezőbb a helyzet annyiban, hogy ennél a típusnál már nincs epoxi lencse. Ennek ellenére nem zárható ki a fényáram csökkenés, de ez már csak az atomi szinteken bekövetkező anyagváltozásra vezethető vissza. Ez a LED-technológia nagymértékben elősegítette és elősegíti a LED világítástechnika elterjedését [6].

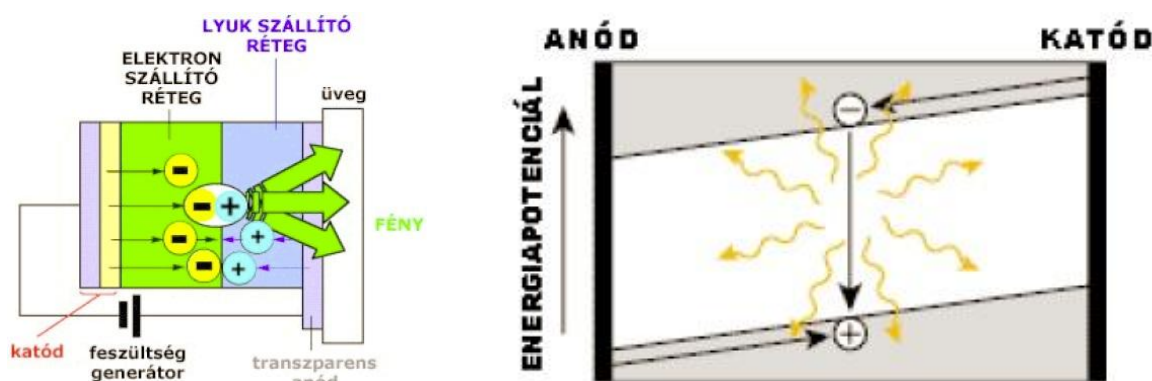


5. ábra: SMD LED-ek különböző tokozásban [cobled.hu/smd-led.html]

2.4.3. OLED

Az OLED (Organic Light-Emitting Diode) azaz szerves fénykibocsátó dióda, mint annyi más találmány a természetből származik. A szentjánosbogarak köztudomásúan világítanak, mégpedig meglepően nagy fényerővel küldenek egymásnak jeleket. Innen származik a felfedezés, hogy bizonyos szerves anyagok feszültség hatására fényt bocsátanak ki. Ez a jelenség az elektrolumineszcencia, azaz elektromos áram vagy elektromos tér hatására egy anyagban fellépő fénykibocsátás [7].

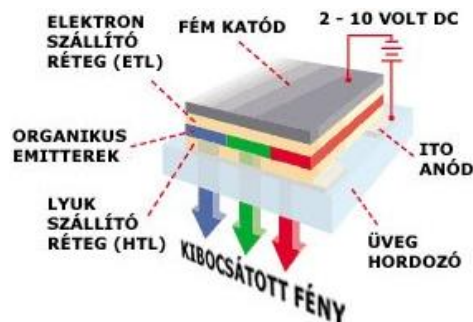
Az OLED esetében ez úgy működik, hogy elektromos térben az elektródákból kilépő töltéshordozók (6.-7. ábra) (elektronok és un. „lyukak” azaz kationok) energiaállapotukat tekintve egymás felé közelednek a szerves anyagban. Az elektromos erőter az elektronokat az elektronszállító rétegben (Electron-Transport Layer – ETL) mindig a legalacsonyabb el nem foglalt molekuláris pályára, a lyukakat pedig a lyukszállító rétegben (Hole-Transport Layer – HTL) a legmagasabb elfoglalt molekuláris pályára készíti. A szerves anyag határfelületén az egymáshoz energia szempontjából közel kerülő két töltéshordozó „rekombinálódik”, és azok a felszabaduló energia következtében semleges, gerjesztett állapotba kerülnek. A gerjesztett részecskeállapot az elektrolumineszcencia szerves anyagban lecseng és eközben egy foton (a fény elemi egysége) keletkezik. A leírt folyamat jelentős fénymennyiséget állít elő [7].



6. -7. ábra: Elektronok és kationok mozgása szerves anyagban [www.hazi-mozi.hu]

Az OLED fénykibocsátó anyagát és előállítását tekintve kétféle technológia létezik. Az egyik technológia un. „kis” molekulákat (Small Molecule), a másik polimereket alkalmaz emittáló anyag gyanánt. Az OLED-et alkotó rétegeket, a kis molekulákat alkalmazó technológiánál vákuumgőzöléssel, a polimerek alkalmazása esetén a tintasugaras nyomtatáshoz hasonlóan viszik fel a hordozó üveglapra. Mindkét esetben azonos induim-ón oxid (Indium-Tin Oxid: ITO) alkotja az átlátszó anódot (8. ábra), ezután jön a lyukelőállító és

szállító réteg, majd a szerves fénykibocsátó anyag (kis molekula vagy polimer réteg), és végül az elektron előállító és szállító réteg, rajta a fém katóddal (ez utóbbi gyakran egy réteg) [7].

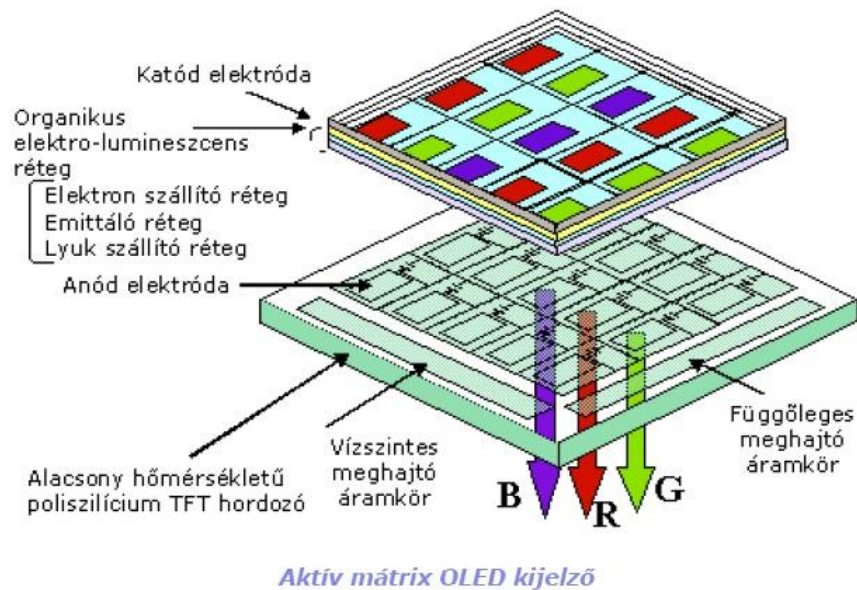


8. ábra: OLED chip szerkezeti felépítése [www.hazi-mozi.hu]

A fenti folyamat persze egy másodperc alatt több milliószor megy végbe, és ez jelentős fénymennyiséget állít elő [8].

Az akár képek megjelenítésre is alkalmas kijelzőhöz szükség van az OLED-ek alkotta pixelmátrix meghajtására, vezérlésére. A két ismert vezérlési mód a passzív illetve aktív. Az egyszerűbb passzív vezérlés esetén az egyes OLED képelemek egymást keresztező anód illetve katód sínekhez kapcsolódnak. Az egyes, elektromosan kapacitásként viselkedő pixeleket, a hozzá tartozó sor és oszlop árammal történő meghajtásával kell megcímezni. Egyszerűsége ellenére ez a felépítés csak olcsó, kis információtartalmú, például alfanumerikus kijelzőkben használatos [8].

Videó képmegjelenítők esetén az aktív mátrix vezérlés (9. ábra) az alkalmasabb megoldás, melynél minden egyes pixelhez tartozik egy kapcsolótranszisztor és tárolókapacitás. A megoldást az LCD kijelzőknél már elterjedten alkalmazott alacsony hőmérsékletű poliszilícium (Low Temperature PolySi) technológiájú vékonyréteg tranzisztorok (TFT) kínálják, melyek nagyáramú és gyors kapcsolást tesznek lehetővé. Az aktív mátrix OLED kijelzőn minden egyes pixel függetlenül címezhető a hozzá tartozó TFT-vel és kapacitással. Elvileg minden kiválasztott pixel bekapcsolva tartható a teljes képfrissítési időtartama alatt [8].

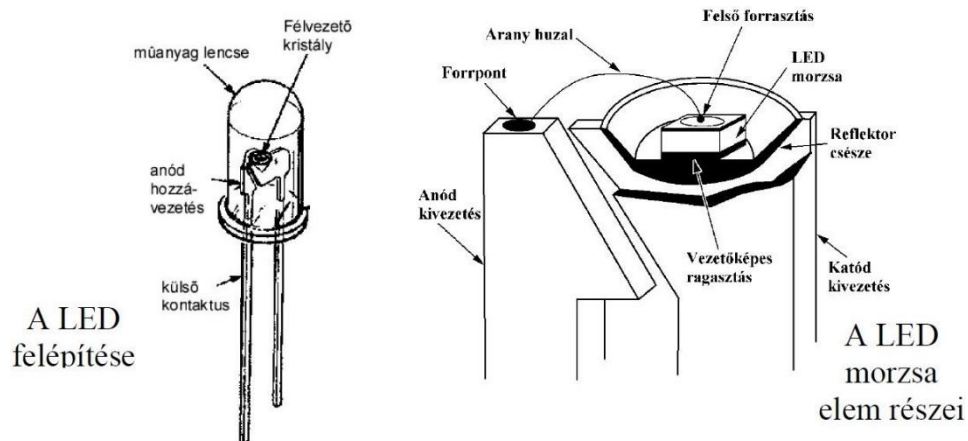


9. ábra: Aktív mátrix OLED kijelző [www.hazi-mozi.hu]

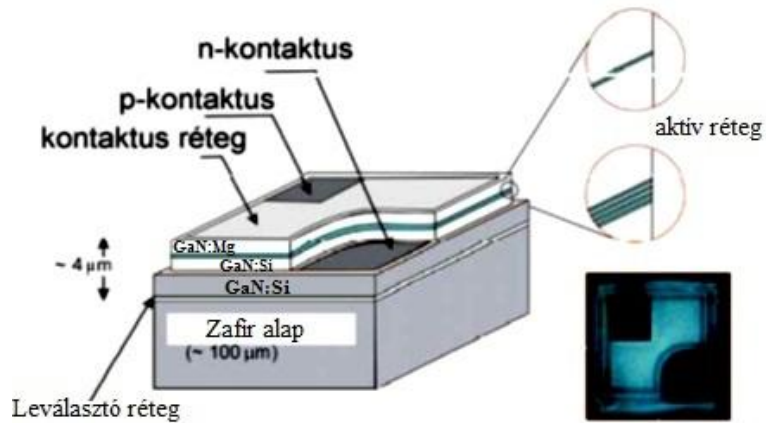
2.5. A LED-ek és LED chipek felépítése

A 10. ábra egy hagyományos LED szerkezeti felépítését mutatja be. A chip körül egy reflektor csésze helyezkedik el, amely a fénysugarakat adott irányba téríti el. A chipet és a parabolatükröt a mechanikai ellenállóság érdekében epoxy gyantával vonják be.

A LED chip felnagyított szendvics szerkezete látható 11. ábrán, amelynél a rétegek különböző összetételűek.



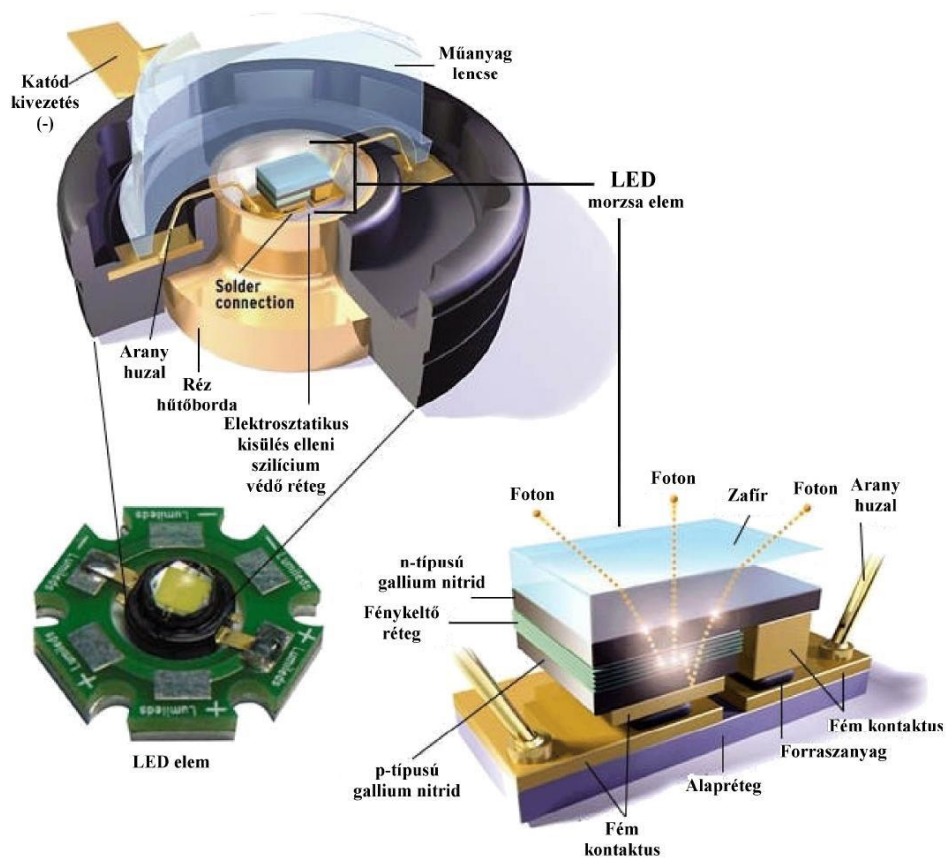
10. ábra: LED fényforrás felépítése [www.percept.hu/hu/led/poszter2_LED_VK.pdf]



11. ábra: LED chip, szendvics szerkezete

[Dr. Veres György: Röviden és tömören a LED-ekről]

A 12. ábrán egy beépítésre kész SMD LED szerkezeti felépítését láthatjuk, külön kiemelve a LED chip szendvics szerkezete.



12. ábra: SMD teljesítmény LED-ek [www.percept.hu]

2.6. LED-ek kémiai összetételének hatása a világított színre

Az anyagi összetétel megváltoztatásával, a LED-ek különböző hullámhossz tartományban képesek fényt kibocsátani (13. ábra).

Egy 2011-es tanulmány szerint az University of California megállapította, hogy a legtöbb LED nagy arányban nikkelt, a színes LED-ek nagy mennyiségű ólmot, illetve a nagy mennyiségű alumíniumot is tartalmaznak. Ezen felül, nyomokban arzén is jelen lehet. Nem csak a környezetre lehetnek károsak ezek az elemek, de egészségügyi problémákat is okozhatnak. Bár a LED-es lámpák környezetkímélőbbek, mint a hagyományos, izzók mégis fontos, hogy a LED-ek ne csak lerakásra kerüljenek a hulladéklerakókra, mivel ezek hosszú környezeti hatásai ismeretlenek. Az LCD kijelzők Hg, In, Sn és Zn-et (Ga, In használnak a Si chipekben és az LCD képernyőkben) tartalmaznak [9].

SZÍN	ANYAG	HULLÁMHOSSZ
infravörös	➤ Gallium-arzenid (GaAs) ➤ Alumínium-gallium-arzenid (AlGaAs)	$\lambda > 760 \text{ nm}$
vörös	➤ Alumínium-gallium-arzenid (AlGaAs); ➤ Gallium-arzenid-foszfid (GaAsP) ➤ Alumínium-gallium-indiumfoszfid (AlGaInP) - Gallium (II)-foszfid (GAP)	$610 < \lambda < 760 \text{ nm}$
narancs	➤ Gallium-arzenid-foszfid (GaAsP) ➤ Alumínium-gallium-indiumfoszfid (AlGaInP) ➤ Gallium (II)-foszfid (GAP)	$590 < \lambda < 610 \text{ nm}$
sárga	➤ Gallium-arzenid-foszfid (GaAsP) ➤ Alumínium-gallium-indiumfoszfid (AlGaInP) ➤ Gallium (II)-foszfid (GAP)	$570 < \lambda < 590 \text{ nm}$
zöld	➤ Indium-gallium-nitrid (InGaN) / Gallium (II)-nitrid (GAN) ➤ Gallium (II)-foszfid (GAP) ➤ Alumínium-gallium-indiumfoszfid (AlGaInP) ➤ Alumínium-gallium-foszfid (AlGaP)	$500 < \lambda < 570 \text{ nm}$
kék	➤ Cink-szelenid (ZnSe) ➤ Indium-gallium-nitrid (InGaN) ➤ Szilícium-karbid (SiC)	$450 < \lambda < 500 \text{ nm}$
Halványlila	➤ Indium-gallium-nitrid (InGaN)	$400 < \lambda < 450 \text{ nm}$
Sötétlila	➤ Kettős vörös/kék LED-ek Kék vörös foszforral vagy Fehér sötétlila műanyag borítással	Több típus

ultraibolya	➤ Gyémánt (C) ➤ Alumínium-nitrid (AlN) ➤ Alumínium-gallium-nitrid (AlGaIn) ➤ Alumínium-gallium-indiumnitrid (AlGaInN)	$\lambda < 400 \text{ nm}$
Fehér	➤ Kék/UV dióda sárga foszforral	Széles

13. ábra: Különböző összetételek, különböző színű LED-ek készítéséhez

[Dr. Veres György: Röviden és tömören a LED-ekről]

A fehér LED-ek (White LED) úgy állítják elő a fehér fényt, hogy egy kék LED-et sárga fluoreszkáló-jellegű anyaggal (ez sárga fény kibocsátását eredményezi) borítanak be (abszorpciós réteg) ezáltal azt széles spektrumúvá teszik (ez közel nappali fénynek megfelelő szint ad) [5].

További kutatást igényel például a foszfor visszanyerése a különböző termékekből (1. táblázat) (pl. plazma képernyők, LCD háttérvilágítás, LED-ek) [10].

Elhasznált termékekben található részek/részegységek.	Ritkaföldfémek	Jelen/ jövőbeni tartalom
Fluoreszcens anyag	Eu, Tb, Y (Ce, Gd, La)	
Fluoreszcens lámpák (egyenes/hajlított)	Eu, Tb, Y (Ce, Gd, La)	Viszonylag stabil
Kompakt fénycsövek (CFL)	Eu, Tb, Y (Ce, Gd, La)	Fokozódó
LED-ek	Ce, Y	Fokozódó
LCD háttérvilágítások	Eu, Tb, Y (Ce, Gd, La)	Viszonylag stabil
Plazma képernyők	Eu, Tb, Y (Ce, Gd, La)	Viszonylag stabil/Stagnál
Katódsugárcsövek (CRT)	Eu, Y	Intenzív csökkenés
Egyéb (speciális alkalmazások)	Tm	

1. táblázat: Rendelkezésre álló jelenlegi és jövőbeni újrahasznosítható ritkaföldfém-tartalmú források.[11]

A pontos összetételeket a gyártói titok miatt nem publikálták, ezeket szinte lehetetlen beszerezni. Az adatok, amelyek a következő táblázatban találhatóak, tapasztalati értékek szakmai tapasztalattal. Hideg fehér LED-ek általában csak sárga foszforeszkáló anyagot, míg piros foszforeszkáló anyagot a meleg fehér LED-ek tartalmazzák. Az alapja, a sárga világító anyag, a fehér LED főként Ce^{3+} adalékot ittrium- alumínium-gránát (YAG), vagy gadolínium-alumínium-gránát (Y, Gd) AG : Ce^{3+} ból áll. A meleg fehér LED-ek világító anyaga a színskálán vöröses színt szerez az aktiváló ion (Eu^{2+}) hatására. Azonban, a hordozóközeg is bocsát ki sárga-narancssárga spektrális tartományt [11].

Általában 0,1 mg sárga világító anyagot tartalmaz egy hideg fehér LED (WLED). A sárga lumineszcens anyag elemi összetételét mutatja az alábbi 2. táblázat:

Alkotóelem	Y	Gd	Ce	Al	O	(Y _{0,77} Gd _{0,2} Ce _{0,03}) ₃ Al ₅ O ₁₂
Moláris tömeg (g/mol)	88,91	157,25	140,12	26,98	16,00	639,24
Együttható	2,31	0,6	0,09	5	12	1
Lumineszcens anyagban megtalálható elemek tömeghányada [%] (kerekített érték)	32%	15%	2%	21%	30%	100%

2. táblázat: Egy tipikus sárga lumineszcens anyagot tartalmazó WLED lumineszcens anyagának összetétele [11]

A meleg fehér LED-eknél, kb. 10 µg vöröses, európium-tartalmú lumineszcens anyagot adunk a 100 µg sárga lumineszcens anyaghoz (3. táblázat). Ha az adalék 5 mol% európiumot (M = 151,96 g/mol) feltételezünk, akkor ez mennyiségben 0,4µg – 0,9µg európium egy WLED-ben [11].

Lumineszcens anyag összetétele	Moláris tömeg (g/mol)	Eu ²⁺ Együttható	Eu ²⁺ Százalékos tömeg	Eu ²⁺ tömege /LED [µg]
Ca_{0,5}Sr_{0,45}Eu_{0,05}S	99,14	0,05	8%	0,9
(Sr_{0,95}Eu_{0,05})₂Si₅N₈	434,12	0,10	4%	0,4
Ca_{0,5}Sr_{0,45}Eu_{0,05}AlSiN₃	168,14	0,05	5%	0,6

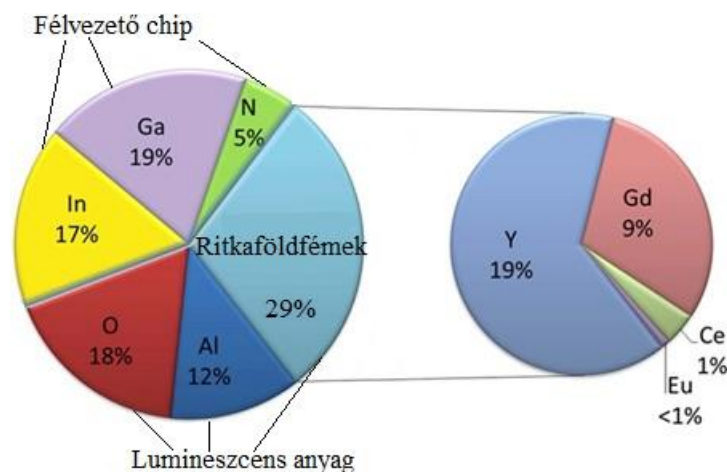
3. táblázat: Egy tipikus piros lumineszcens anyagot tartalmazó WLED összetétele [11]

A gallium egyik fontos összetevője a LED chipeknek. Egy LED, félvezető gallium-nitrid (GaN) és az indium- gallium-nitrid (InGaN) segítségével, kék-zöld ultraibolya spektrális fényt bocsát ki [11].

A fehér LED-ben - indium- gallium- nitrid és főleg In_xGa_{1-x}N- található (4. táblázat), ahol a méret, a sáv, a rés és a hullámhossz mérete is, a kibocsátott fénnel egyenes arányban változik. Az indium : gallium keverési arány 40:60 mól % a leggyakrabban használt LED-chipeknél (14. ábra), amelyek fényt bocsátanak ki az 50 nm-es hullámhosszon. Szakmai tapasztalat alapján, vastagsága 10 µm, a bázis terület 1 mm. Megkülönböztetünk 'A' ill. „B” típusú chipet, amelynek az előzővel szemben 250 µm a magassága. Az In_xGa_{1-x}N-félvezető sűrűsége 6,5 g/cm³ (5. táblázat). Az 'A' típusú chipek lényegesen kevesebb indiumot és galliumot tartalmaznak a kisebb magasság miatt. A LED chipek, lumineszcens anyagok és az abszolút mennyiségű kritikus fémek összetételéről nagyon korlátozott az információ a kereskedelmi titkok miatt. A chipben lévő gallium és az indium mennyiségek az A típusú chipben inkább óvatos becslések [11].

Alkotóelemek		Tömeg/LED [μg]	Előfordulás
Indium	In	29	Félvezető chip (100%)
Gallium	Ga	33	Félvezető chip (100%)
Cerium	Ce	2	Lumineszcens anyagban való előfordulás (100%)
Europium	Eu	0,4 – 0,9	Lumineszcens anyagban való előfordulás (100%)
Gadolinium	Gd	15	Lumineszcens anyag hordozó közege (100%)
Yttrium	Y	32	Lumineszcens anyag hordozó közege (100%)

4. táblázat: Fehér LED tipikus kritikus fém koncentráció (jelenleg forgalmazott) [11]



14. ábra: Százalékos tömegaránya a kritikus fémeknek egy fehér LED-ben (félvezető chip és lumineszcens anyag) [11]

Alkotóelem	In	Ga	N
Moláris tömeg (g/mol)	114,82	69,72	14,01
Együttható („x”)	0,4-1,0	0,6 -1,0	1,0
Százalék (kerekítve)	45-58%	35-41%	7-14%
Tömeg/LED [mg]	0,029-0,170	0,0325-0,5300	

5. táblázat: $In_xGa_{1-x}N$ félvezető chip LED összetétele, A és B típusú [11]

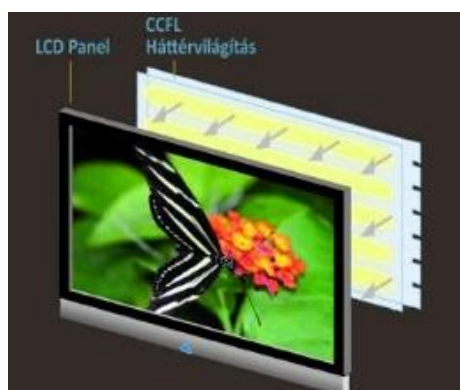
2.7. LED-ek élettani hatása

Egyre több kutatás állítja, hogy óvatosabbnak kell lennünk a LED égőkkel, mert hiába energiatakarékosak, képesek megbolygatni a hormonműködésünket. Táblagép, mobiltelefon, TV, íróasztal lámpa, éjszakai hangulatfény – LED világítással működnek. Az Amerikai Orvosszövetség (AMA) 2012-ben tartott konferenciáján vezető téma volt a mesterséges világítás, különösen a rövid hullámhosszt alkalmazó energiatakarékos izzók káros élettani hatása. A mesterséges világítás egyaránt hatással van az emberekre, az állatokra és a növényekre. Megzavarja a természetes fényviszonyok mellett több százezer év alatt kialakult belső biológiai óra, az úgynevezett cirkadián ritmus működését. Következésképpen módosul az anyagcsere, a testtömeg-index (BMI), az oxigénfelvétel, illetve a hormontermelés [12].

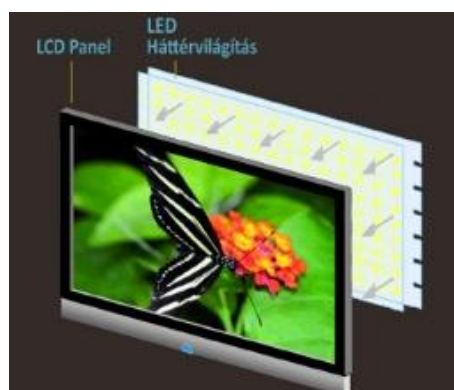
A LED világítással ugyanis az a baj, hogy valójában nem fehér fényt látunk. A fehér színű fény voltaképpen kék izzóból származik, amelyet egy sárgásfehér foszforrétegen áthaladva észlelünk fehérnek. De ez attól még részben kék. Néhány évvel ezelőtt derült csak ki, hogy az emberi szemben, a retinában speciális sejtek vannak, a melanopszinok, amelyek kifejezetten a 460-480 nanométer körüli hullámhosszú, azaz kék fényre reagálnak, és befolyásolják a melatonin hormon termelődését, amely az alvás-ébrenlét szabályozását végzi. Ezért nevezik sötétség hormonnak is. Ha emelkedik a szintje, elálmosodunk, ha pedig csökken, akkor éberek leszünk [12].

2.8. LED alkalmazása a képernyő technológiában

A CCFL-megvilágítású LCD TV-vel ellentétben (15. ábra), a manapság terjedő LED megvilágítású LCD TV (16. ábra) számtalan előnnyel rendelkezik, egyik ilyen a nagyobb fényerő. A hagyományos háttérvilágításhoz képest nagyobb lehet a színkorlát. A LED-megvilágítású TV-k hosszabb élettartamot garantálnak kevesebb energia fogyasztás mellett, mint a hagyományos LCD TV-k vagy a plazma, ezáltal megfelelve a fenntarthatósági elvárásoknak. A LED-ek gyártása során nem használnak higanyt, míg a CCFL-háttérvilágítású TV-nél igen. A CCFL képernyőhöz képest, a LED-ekkel sokkal magas kontrasztarányt (17. ábra), nagyobb fényerőt tudnak elérni, gyorsabb a válaszidejük ki- és bekapcsolásukkor, ezáltal sötétebb fekete szín és intenzívebb fényerőt kapunk [13].



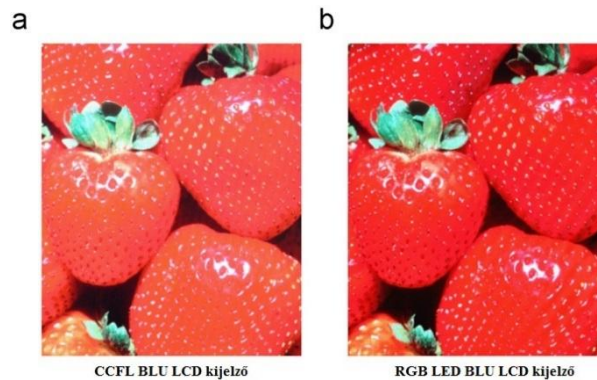
15. ábra: CCFL-megvilágítású TV
[playstationcommunity.hu]



16. ábra: LED-megvilágítású TV
[playstationcommunity.hu]

A LED-es háttérfény előállításához sokféle színű LED-et lehet használni. A legolcsóbb verzió az, ha fehér LED-eket használunk (ezek fénye valójában egyébként kék, amelyet színeznék, éppen úgy, mint a CCFL fénycsövek esetében); fehér LED-es (WLED) háttérfényt elsősorban az edgelit LED-es tévéknél használnak a gyártók, hogy a költségeket minél

alacsonyabban tarthassák. Az RGB LED-es tévék drágábbak, hiszen háromszor annyi fényforrásra van szükség (sőt, további színtonkomponenseket is be lehet építeni, ekkor még több LED kell), cserébe viszont jobb színeket, nagyobb fényerőt, jobb fehér színt és szélesebb színspektrumot kapunk [13].



17. ábra: CCFL és LED megvilágítású képernyők minősége

[Local dimming algorithm and color gamut calibration for RGB LED backlight LCD display
(sciencedirect.com)]

2.8.1. Edge-LED megoldás

A másik nevén edgelit, a megfelelő fény elosztását, a teljes színtartomány pontos megjelenítését, a képernyőn egy speciális, erre a célra fejlesztett panel végzi el (19. ábra). A technológia legnagyobb előnye, hogy a gyártók sokkal vékonyabb készülékeket tudnak előállítani. Ezáltal szebb, kisebb helyet igénylő TV-hez juthatunk [14].

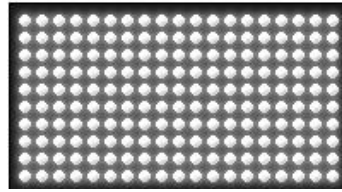


18. ábra: EDGE LED típusú képernyő megvilágítás

[Vincent Alzieu: Monitor Tech: PLS vs IPS vs PVA vs OLED: Where Next?(www.digitalversus.com)]

2.8.2. Mátrix LED megoldás

A Mátrix (vagy Backlight/Full) LED (20. ábra) háttérvilágítás lehetővé teszi a képernyő bizonyos területeinek, különböző mértékben való megvilágítását. A fekete illetve fehér képek sokkal pontosabban jelennek meg, jelentősen magasabb kontraszt mellett. Ezáltal kevesebb részletet veszítünk, például egy csillagos éjszakai égboltot megjelenítve [14].



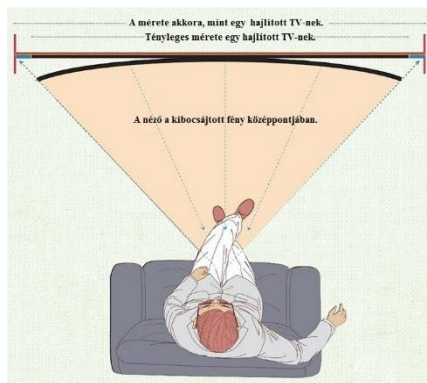
19. ábra: Mátrix LED típusú képernyő megvilágítás

[Vincent Alzieu: Monitor Tech: PLS vs IPS vs PVA vs OLED: Where Next?]

(www.digitalversus.com)

2.8.3. OLED TV

Az OLED kijelző sajátossága, hogy nincs szükség háttér-megvilágításra, hanem maguk a pixelek bocsátanak ki fényt, teljesen más módon állítva elő a képet, mint a hagyományos megjelenítők. Ez amellet, hogy gyakorlatilag nullára csökkenti a reakcióidőt, és papírvékony kialakítást engedélyez, lehetővé teszi a képernyő meghajlítását is. Mindez élénk színeket eredményez (LG szabadalmaztatott WRGB technológia). Az LG 4-színű pixelre épülő megoldása a hagyományos piros, zöld és kék (RGB) pixelek mellett egy fehér alpixelt is használ a színhatás eléréséhez [15].



20. ábra: Sík és hajlított képernyő, a néző
szemszögéből (www.recordere.dk)



21. ábra: OLED Curved TV (mashable.com)

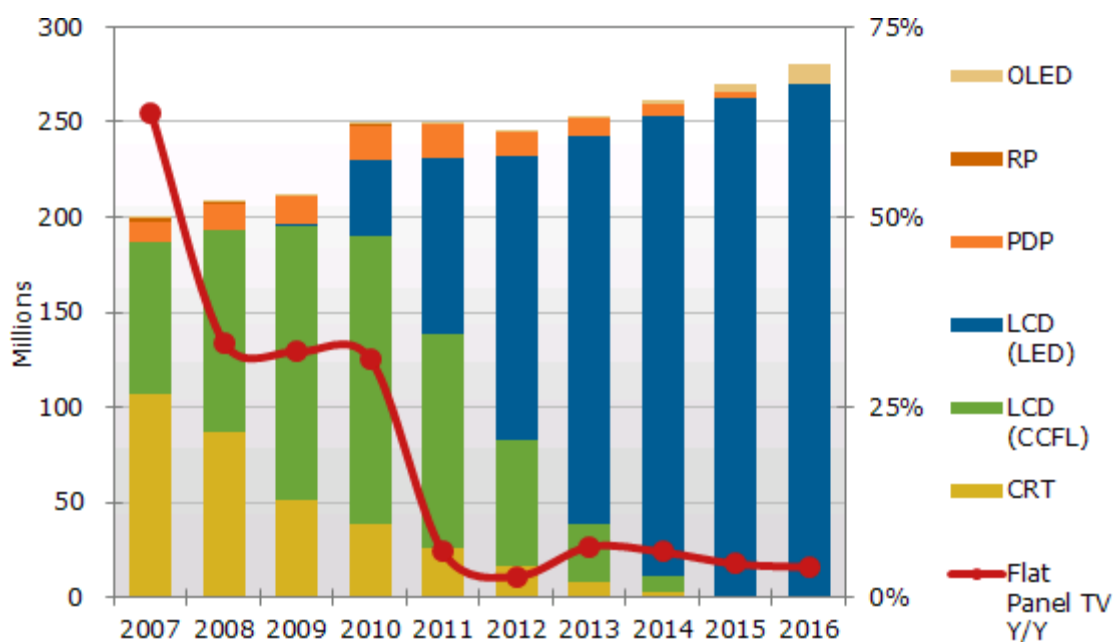
2.9. Selejt LED-ek

A LED-ek nagy fénytani, és villamos szórása ellenére a hibás alkatrészek száma alacsonynak mondható, tehát a gyártás végi ellenőrzés során sikerül kiszűrni az esetlegesen hibás darabokat. Visszatekintve a gyártás kezdeti időszakára, az első 150.000 felhasznált vörös LED közül 4 volt gyári hibás, további 2 lámpába építve, próbajáratás alatt hibásodott meg. Az azóta felhasznált vörös LED-ek másik felében nem volt hibás darab [16].

A viszonylag újnak mondható kék, és fehér LED szériák, bizonyosan az új technológiák miatt rendszeresen tartalmaznak hibás elemeket. A felhasználás során mintegy 500 darabra jut egy, amely gyári hibás, vagy próbaégetés során kialszik. A meghibásodás nem mindig egyértelmű, az időnként felvillanó LED-ek belső kontakt hibákat rejthetnek [16].

2.10. LED-ek mennyiségének alakulása

Csökken CRT monitorok mennyisége mivel a hulladék ma már inkább laptopok formájában jelenik meg, illetve a mai monitorok LCD technológiájúak (22. ábra). A CRT monitorok magas ólom tartalma miatt veszélyes hulladéknak minősülnek, ezért is volt hasznos a technológiaváltás [17]. A technológia fejlődésével az LCD képernyők megvilágítását szolgáló CCFL technológia is kiszorulóban van a kedvezőbb tulajdonságú LED technológia miatt.



22. ábra: LED piaci részesedése 2007-2016 [2012 LCD TV Forecast Lowered to 216M Units; Solid Growth Still Expected in Key Market Segments]

Az újabb LCD monitorokat már fehér LED-es háttérvilágítással szerelik fel. 2010-ben a LED-del szerelt LCD monitorok és LCD televíziók piaci részesedése 30% körüli volt, míg az új notebookok már mintegy 90 %-a LED-es háttérvilágítással készült (6. táblázat) [11].

Fémek	Tartalom minden Németországban (2010) eladott lapos képernyőben [kg]	Tartalom minden Németországban (2010) eladott laptopban [kg]	Minden Németországban eladott okos telefonban (2010) [kg]	Becslés LED-ekre: Villanykörték 70% lecserélésre került	Becslés LED-ekre: minden lámpa cseréje [kg]	Előfordulás
Ce	30	1		120	300	Lumineszcens anyag
Dy		430				Hangszóró tekercselése
Eu	50	<1		40	90	Lumineszcens anyag
Gd	10	5		910	2,260	Lumineszcens anyag
Ga	15	10		1,980	4,890	Félvezető chip
Au	1,645	740	230			NYÁK, érintkezések
In	2,365	290		1,800	3,200	Látható belső bevonat; Félvezető chip
Co		461,000	48,500			Lítiumion-akkumulátor
La	40	<1				CCFL háttérvilágítás
Nd		15,160	385			Állandó mágnesek
Pd	465	280	85			NYÁK, érintkezések
Pt		30				Merevlemezek
Pr	<1	1,950	80			Hangszóró, Hangszóró tekercselése; CCFL háttérvilágítás
Ag	6,090	3,100	2.350			NYÁK, érintkezések
Ta		12,065				Kondenzátorok
Tb	14	<1				CCFL háttérvilágítás
Y	680	12		1,950	4,810	Lumineszcens anyag

6. táblázat: Termékcsoportok anyagösszetétel bemutatása lapos képernyők, notebookok, okostelefonok és a LED lámpák (Németországban) [11].

A számítógép képernyőjének becsült átlagos élettartama 6,6 év az EU öko- tervezési folyamat alapján (EuP 2007) [12].

A notebookok becsült átlagos élettartama 5,6 év az EU öko-tervezési folyamat alapján (EuP 2007) [12].

TV készülékek feltételezhető, átlagos élettartama 10 év. 2008-ban 319,983 t WEEE (elektromos és elektronikus berendezések hulladécai) 3. kategóriájú (IT és távközlési berendezések) és 192,224 t WEEE 4. kategóriájú termékek (fogyasztói elektronikai termékek) kerültek a német piacra. Ugyanebben az időszakban 155,007 t 3. kategóriájú és 130,620 t 4. kategóriájú terméket (hulladék) gyűjtöttek a hivatalos visszavételi és begyűjtési rendszerek, ellenőrzött újrahasznosításra és ártalmatlanításra (BMU 2009) [11].

Tartalomra vonatkozó pontos mennyiségi adatok a kritikus fémekre az okostelefonokban nem áll rendelkezésünkre, de igény van a kutatásra annak érdekében, hogy meghatározzák a jövőben az okostelefonok újrafeldolgozásának lehetőségét [11].

A jelek szerint a jövőbeni kereslet a gallium tartalmú LED-ekre tovább fog nőni. Ez a piac magában foglalja a fehér és színes LED-eket is, melynek növekedése 37%-os volt 2006-2010 között, így az éves növekedési ráta 6,5%-os. A fehér LED-ek aránya 2006-ban 48%, 2011-ben már 60%-os, ez 4,6% éves növekedést jelent. Eszerint 2009-ben 21 milliárd fehér LED-et gyártottak, míg 2011-ben 25 milliárd készült, itt az éves növekedési ráta 11%. 2011 utánra két elképzelés lehetséges jöhet számításba (7. táblázat). Vagy állandó 6,5%-os növekedés lesz jellemző a jövőben, melynek 60%-a fehér LED, ez 6%-os éves növekedést jelent a fehér LED-eknek, vagy egy dinamikusabb fejlődés, melynek során 2011-2020 között 15% lesz a növekedés, mely 2020-2030 között 10%-ra csökken a piac telítettsége miatt. 2011-2020 közötti időszakban a fehér LED-ek aránya 16%-os növekedést fog mutatni, míg 2020-2030 között 11% lesz a növekedési ráta. A konzervatív forgatókönyv alapján 2030-ban 84 milliárd LED készülne, míg a dinamikus forgatókönyv alapján ez a szám 271 milliárd db LED-et jelentene [11].

Előrevetítés	2006. évi számadat (milliárd db)	2009. évi számadat (milliárd db)	2011. évi számadat (milliárd db)	2020. évi számadat (milliárd db)	2025. évi számadat (milliárd db)	2030. évi számadat (milliárd db)
A (ISI 2009)	15	21	25	45	62	84
B (ISI 2009)	15	21	25	97	162	271
Young 2011)	-	24	71	164	164	165

7. táblázat: WLED-ek számának erőjelzése három forgatókönyv alapján [11].

2.11. Környezetvédelmi szempontok

Az LED gyártása zártláncú berendezésekkel történik, így emberi beavatkozás nélkül visszajutnak a fel nem használt anyagok a gyártási folyamat elejére. A nagy darabszámú előállításnak köszönhetően optimalizálható az anyagok felhasználása. Legnagyobb tömegben az újra felhasználható műanyag kerül vissza a gyártásba, amelyből a tok készül. A fém bevezető elektródák lágyvasból készülnek, míg a minimális méretű LED morzsa elem elhanyagolható méretű ötvözet [16].

Különböző LED típusok készülnek széles, illetve igen keskeny sugárzási szöggel, így az alkalmazási területnek megfelelően minimálisra csökkenthető a fényszennyezés az alkatrészek megfelelő irányba állításával [16].

Az OLED technológiát tartalmazó készülékek, a későbbiekben a gyártási technológiák során használt OLED tinták miatt, feltételezhetően problémát fognak okozni a környezet illetve a feldolgozhatóság terén [18].

2.12. Újrahasznosítás

Jelenleg nincs megfelelő szétválasztási és finomítási eljárás, amely során visszanyerhető a kijelzőkből az indium és a kijelző egységek ritkaföldfém tartalma. Ezért érdemes megfontolni a kijelző egységek és a lumineszcens anyagok betárolását, hogy a technológia megszületésével egy későbbi időpontban újrahasználható legyen [11].

A kijelzők egyik kezelési eljárása a termikus úton történő kezelés. Hulladékégetők kemencéjében történő elégetés során, a szerves komponensek (folyadék kristályok, polarizációs szűrők, gyanták) elégnék és az üveggel együtt a fémek, inert salak formájában kerülnek ki [11].

2010-es irodalom szerint, nincs tapasztalati eredmény LED-kel kapcsolatban, mivel ebben a termékcsoporthoz még nem ért el az újrahasznosító ipar semmilyen mértékben említésre érdemes eredményt [11]. A szakirodalmi kutatásom során nem találtam technológiát a LED-ek feldolgozására.

3. Alkalmazott berendezések és mintaanyag bemutatása

Ebben a fejezetben a kísérleteim során használt mintát és az alkalmazott berendezéseket mutatom be.

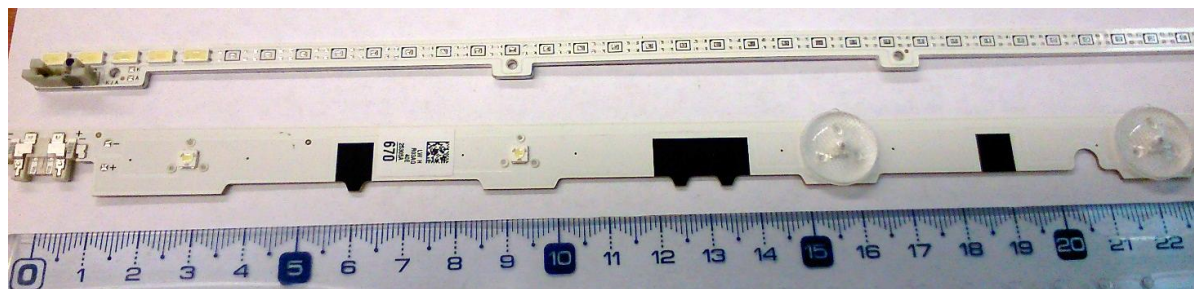
3.1. LED minta bemutatása

Az előzetes kísérletekbe illetve a LED-ek vizsgálatára 5 különböző TV-ből származó LED-et használtam fel. Ebből 3 Edge típusú volt, 2 pedig mátrix típusú (8. táblázat). A vizsgálatok során az Edge illetve mátrix típusú LED-ek nem csak készülékben való elhelyezkedést tekintve különböznek, hanem kialakítás tekintetében is. Az Edge típusok (23. ábra: felső LED panel) inkább téglalap alakúak - a LED-ek panelről való leválasztása miatt az Edge típusú LED panelen már csak 5db LED található baloldalon -, míg a mátrix típusúak (23. ábra: alsó LED panel) négyzet profilúak. Amíg az Edge típusúakból több darabot raknak egymás mellé addig a mátrixos kialakításúak a ritkásabb elrendezésűek, illetve ez utóbbiakra egy műanyag optikát (24. ábra: LED panel jobb szélénél) is helyeznek, amelyek fény szórás funkcióját töltik be.

LED típusa	EDGE			Mátrix	
Készülék típusa	Sony KDL-32EX310	JVC LT-032HA45E	Samsung UE40D5000PW	Samsung LTJ400HV11-V	LG 32LS3450-ZA

8. táblázat: A kísérlet során használt LED-ek

Az LG típusú műanyag optika (24. ábra) kb. 1,7 g (0,01 g-nál már eltérések tapasztalhatók), míg a Samsungnak az optikája csupán 0,85 g tömegű volt (itt már csak 0,001 g-nál volt eltérés tapasztalható).



23. ábra: Edge (felső) és Matrix (alsó) típusú LED panel



24. ábra: Panelre szerelt Matrix típusú LG LED és a leszerelt optikája

A feldolgozásra, a mintaanyag elfogyása miatt új mintát kaptam, ezek felépítésben a Samsung mátrix típusúra hasonlítottak, ezen LED-ek készülékének típusa ismeretlen.

3.2. Vágómalom

A LED-ek feltárásához az Retsch Heavy-Duty Cutting Mill SM 2000 típusú vágómalmot (25. ábra) használtam. A feladó garat egy másik garatba torkollik, ezáltal szabályozhatóbbá válik a feladás a rendszerre. A vágótérben egy vízszintes tengelyre van rögzítve egy henger, melyen egymáshoz képest 120° -ban álló 3 vágókés található. Ezek nem egy sorba vannak helyezve, hanem minden beljebb lévő kés egy kicsit hátrébb helyezkedik el a másiktól. Ezáltal a kések sora nem merőleges a tengelyre, hanem bizonyos szöget zárnak be. A vágótér alján cserélhető szitabetét van, mely a szemnagyságot szabályozza, így a szitán csak a már elég kisméretű szemcsék jutnak át, melyek még nem megfelelőek, azok tovább őrlődnek.



25. ábra: Retsch Heavy-Duty Cutting Mill SM 2000 típusú vágómalom

3.3. Elektrosztatikus szeparátor

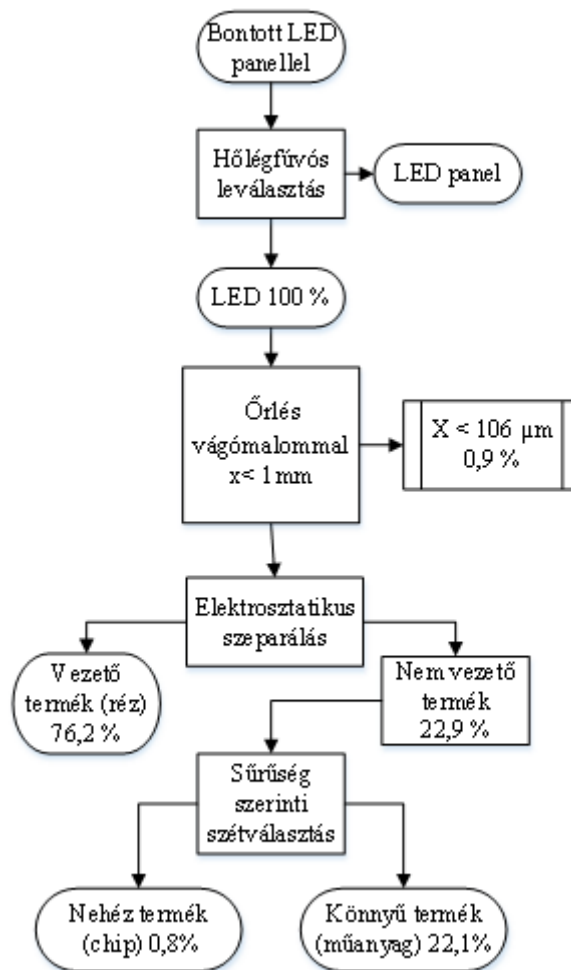
A vágómalomból kikerülő termék réz tartalmát, Eriez Magnetics ES 1010 792981 típusú elektrosztatikus dobszeparátorral (26. ábra) távolítottam el. A vibrátorra feladott anyag, a vibráció hatására egy elektromosan töltött forgó hengerre került, ahol töltést kapott és ennek hatására a különböző anyagok elektromosságot vezető illetve nem vezető képességük alapján szeparálódtak. A vezető termék a gravitációs erő hatására leesett a dobrol egy rekeszbe, míg a nemvezető terméket, egy a dobhoz szorított kefe választotta le és esett egy másik rekeszbe. A réz leválasztása, a későbbi sűrűség szerinti szétválasztás és oldás hatásfokát hivatott elősegíteni.



26. ábra: Eriez Magnetics típusú elektrosztatikus dobszeparátor

4. Kísérletek eredménye

A szakirodalom alapján a chip Ga-ban dús részegység, így ennek kinyerésére vizsgálatokat végeztem. Első lépésben a felépítés pontosabb meghatározása végett megvizsgáltam a LED-eket mikroszkóp és elektronmikroszkóp alatt is. A felvételekből nyert információ ismeretében mechanikai feltárást végeztem el. Az általam végzett mechanikai elődúsítás törzsfája a 27. ábrán látható.



27. ábra: Mechanikai feltárási folyamatábrája

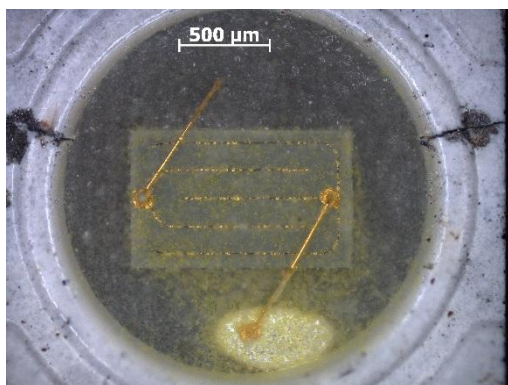
4.1. LED minta előzetes vizsgálatai

A LED-ekről előbb optikai mikroszkópos, majd pásztázó elektron mikroszkópos felvételeket készítettem.

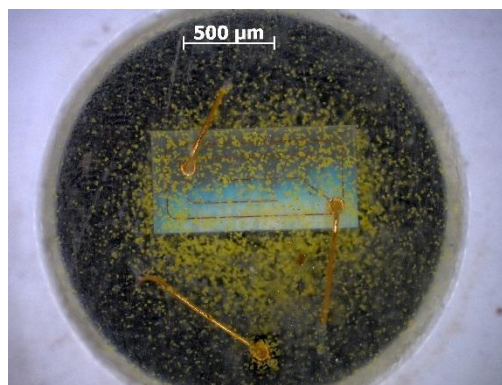
A minta előkészítésének első fázisában a LED-et eltávolítottam a LED panelről, ezt kézi hőlégfűvóval végeztem, melynek hőmérsékletét 430-450°C-re állítottam, majd mikor a forrasztás elengedte a LED-et, egy fém spakli segítségével leválasztottam a panelről.

4.1.1. Mikroszkópos felvételek elkészítése

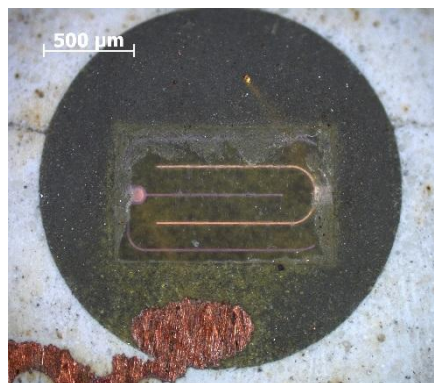
A mikroszkópos felvételeket a Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai intézet Zeiss AXIO Imager M2m optikai mikroszkópjával végeztem el. A pontosabb vizsgálat érdekében minden típusból 1-1 db LED-et alulról illetve felülről megcsiszoltam és így helyeztem a mikroszkópba. A képeken jól megfigyelhető, a szakirodalomnak megfelelően a LED részei. Középen a világításért felelős LED chip (28. ábra) és alatta a zafir tömb látható. A chip különböző rétegekből épül fel. Körülötte helyezkednek el a mátrix anyagban a fluoreszcens anyagok. Ezt pedig körbeveszi a fehér keret, mely a LED alakját határozza meg. Mint látható a felvételeken, lényegi eltérések nem találhatók sem a különböző készülékekből származó, sem a szakirodalmi kutatás alapján várt felépítés között sem. A Mátrix típusok (28.-29. ábra) szinte teljesen megegyeznek, csupán a LED chip nyomtatott aranyzál vezetésének eltérő mintázatában, illetve a LED fehér keretének kialakításban térnek el, mely valószínűleg az eltérő optika felfekvéseivel magyarázható. Belső szerkezeti felépítésben a Mátrix és Edge típusok között nincs lényegi különbség (30.-31. ábra), habár a JVC és Sony (32. ábra) LED-ek 2 db LED chipet tartalmaznak, míg a többi típus csak 1 db-ot.



28. ábra: Alulról csiszolt LG Mátrix LED felülről
fotózva 5x-ös nagyítás



29. ábra: Alulról csiszolt Samsung Mátrix LED
felülről fotózva 5x-ös nagyítás



30. ábra: Alulról csiszolt LG Mátrix LED alulról fotózva (5x-ösnagyítás)



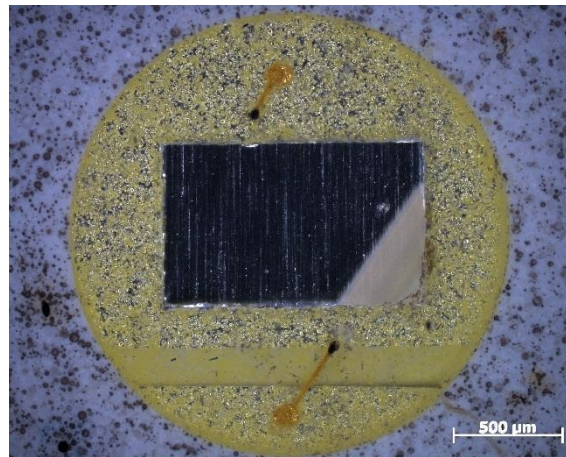
31. ábra: Alulról csiszolt Samsung Edge LED
alulról fotózva (5x-ös nagyítás)



32. ábra: Alulról csiszolt Sony Edge LED felülről
fotózva (5x-ös nagyítás)

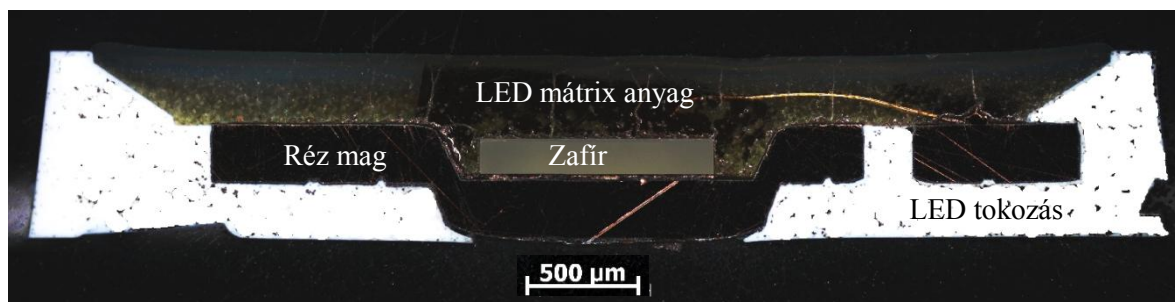
4.1.2. Minta előkészítése az elektronmikroszkópos vizsgálathoz

A gyantába való beágyazást és polírozást követően, előzetes mikroszkópos felvételeket készítettem a csiszolatok felületéről. Felülről illetve keresztmetszetben is csiszolva lettek a LED-ek és így is készültek a képek. Az alábbi felvételen jól látható a LED chipet felépítő fémrétegek szendvicsszerkezete, amely a sarkán, a különböző halvány színátmenetekenél megfigyelhető (33. ábra).



33. ábra: Gyantába ágyazott LG mátrix LED felületi csiszolata (5x-ös nagyítás)

Az alábbi képen (34. ábra) a LED-ekre jellemző belső szerkezet: a jól elkülöníthető mátrix anyag, középen a zafír test, rajta a csupán néhány mikron vastag chip, a LED keretét adó fehér műanyag, illetve a belső réz mag kialakítása.



34. ábra: Gyantába ágyazott Samsung edge LED csiszolt keresztmetszete (5x-ös nagyítás)

4.1.3. LED elektronmikroszkópos vizsgálata (SEM)

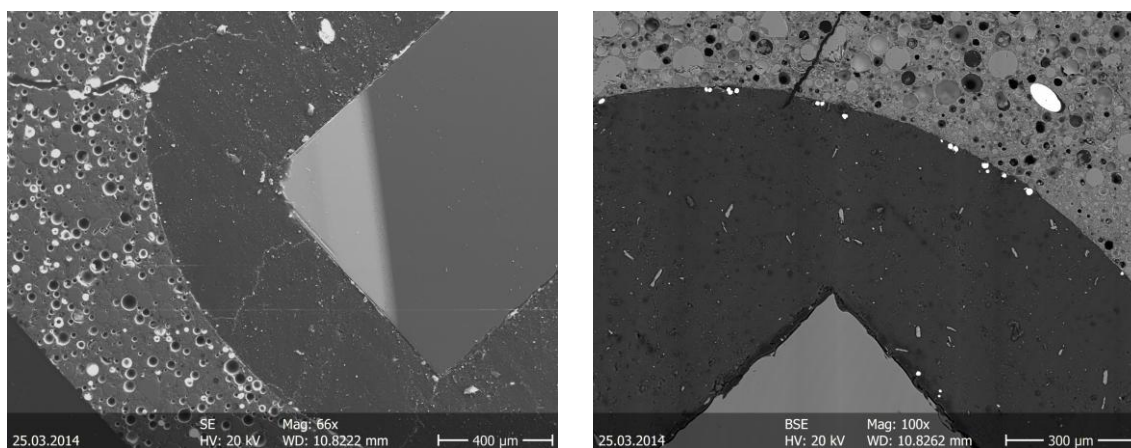
Vizsgálatokat végeztünk az LED-ben lévő chip réteg elhelyezkedésének illetve felépítésének megállapítása végett. A vizsgálatot a 8. táblázatban szereplő készülékek LED-jein végeztük el.

Az Ásványtan Tanszéken történtek a vizsgálatok 2014. március 25-én, a JEOL JXA 8600 superprobe elektronmikroszkópot Dr. Zajzon Norbert kezelte, a készülék REMX vezérléssel volt felszerelve, a gyorsító feszültség 20 kV volt.

4.1.3.1. LG típusú LED vizsgálata

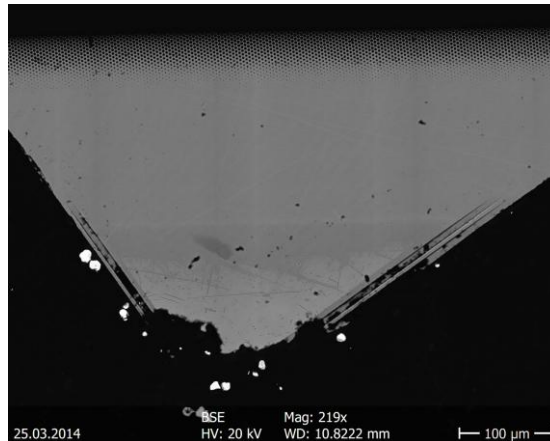
Első lépésben(minden típusnál) a LED morzsát körülvevő mátrix anyagot és keretet vizsgáltuk meg. Minden komponens összetételét megvizsgáltuk. Az LG mátrix típusú LED vizsgálatakor megállapítottuk, hogy a keret szerkezet SiO-TiO és nagyon kevés Ca tartalmaz (35. ábra). A gömb alakú szemcsék összetétele Si Ca és Na(valószínűleg üveg) tartalmaz. A keret fehér színét feltételezhetően a titán okozza, amely a festék iparban is elterjedt. A közepén látható LED morzsa (35. ábra), a világosabb rész a kritikus elem réteg, míg a sötétebb rész a korund réteg, amely a rétegek alatt található.

A SiO mátrixban lévő fényes szemcsék lumineszcens anyagok (36. ábra), amelyek Lutécium, Gd,Ce és Al keveréke. A szálas alakú szemcsék Si, de nincs bennük O ezért világosabbak. A SiO-TiO keretben látható nagy fehér szemcse ezüst-arany(90:10), ez valószínűleg a keretben lévő valamilyen vezeték.



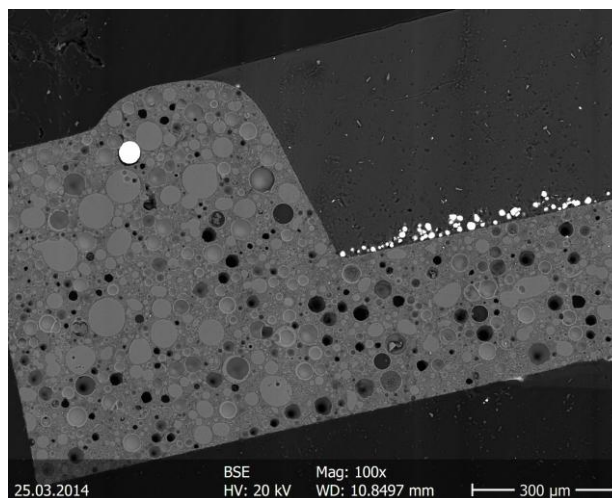
35.-36. ábra: LG Mátrix LED SEM felvétele, Felülről csiszolt LED közepén a LED morzsa
(66×-es és 100x-es nagyítás)

A kép felső részén egy zafír test látható (37. ábra) amely, a chip réteg alatt helyezkedik el. A rétegek rögzítését a zafírba, felület növelő kinövésekkel oldották meg. A legnagyobb szürke réteg, a peremekkel együtt GalliumNitritből épül fel. A középső legsötétebb sáv az alumínium réteg, míg a képen látható legalsó sérült rész az Indium réteg. A fényesebb szemcsék a SiO mátrixban található lumineszcens anyag, Lutécium, Gd, Ce, Al összetételű.



37. ábra: LG Mátrix LED, LED chip rétegzettsége
(219x-es nagyítás)

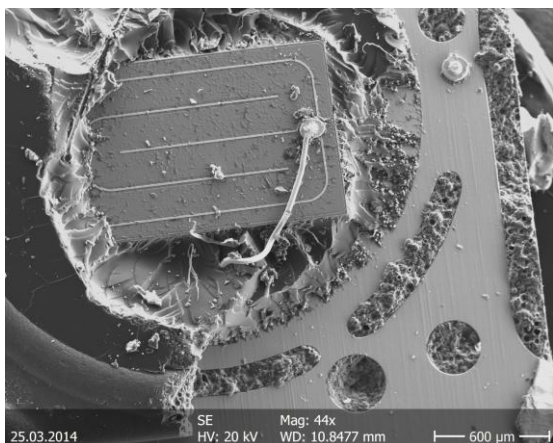
Jól látható a keresztmetszeti képen (38. ábra), hogy a világosabb szemcsék, a lumineszcens anyag (Lutécium,Al,Gd,Ce) nagy mennyiségben a mátrix alján egyenletesen oszlik el. Egy másik lumineszcens anyag (ezek kevésbé világosak, mint az alul elhelyezkedőek) a mátrixban egyenletesen oszlik el ennek összetétele minimálisan eltérő (Ba,Ce,Gd,La). A SiO-TiO anyagú keret szerkezetében felfedezhető egy ezüst szemcse, ez valószínűleg egy keretbe rejtett vezeték (ezüst- arany, 92:8).



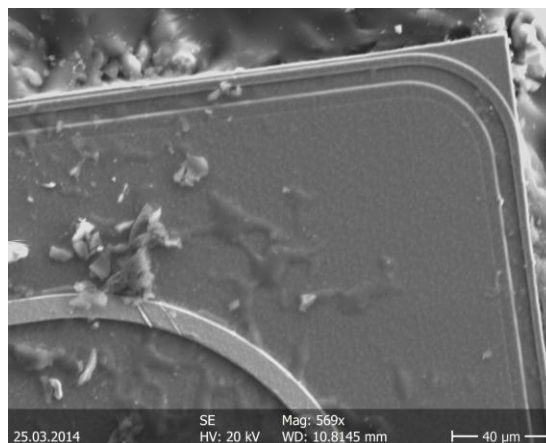
38. ábra: LG LED keresztmetszeti képe (100×-es nagyítás)

Egy számunkra előnyösen tört LG LED felvételen (39. ábra) jól kivehető a szerkezeti felépítés. A SiO-TiO keretbe egy ezüsttel bevont réz lap található. A lap rögzítése a réseken átfolyatot keret anyaga biztosítja. A kép közepén a LED morzsán látható vezeték illetve nyomtatott áramkör is (tisztá arany vezeték).

A felületen látható kidomborodások a SiO mátrix maradványai (40. ábra), míg a nagyobb szemcsék, rákerült szennyeződések. A képen jól kivehető az áramkör(arany), amely LED chip nagy felületét képző Indium rétegre lett rögzítve. A szélső perem rész Gallium összetételű.

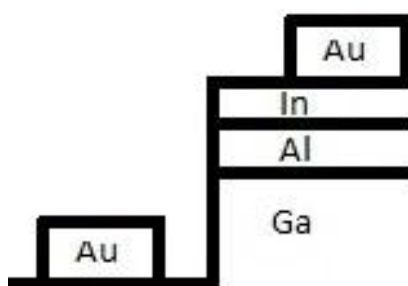


39. ábra: LG LED tört felülete, felülnézeti kép
(44×-es nagyítás)

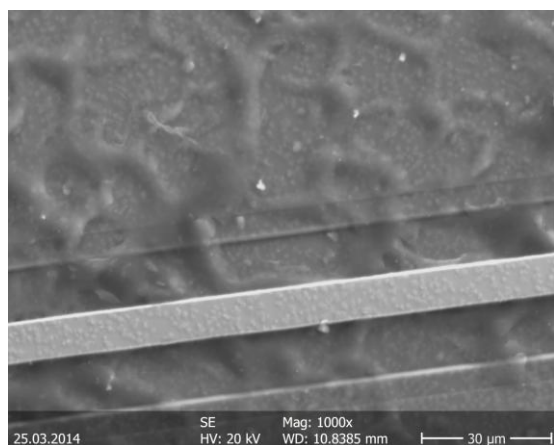


40. ábra: LG LED chip sarok kialakítása
(569x-es nagyítás)

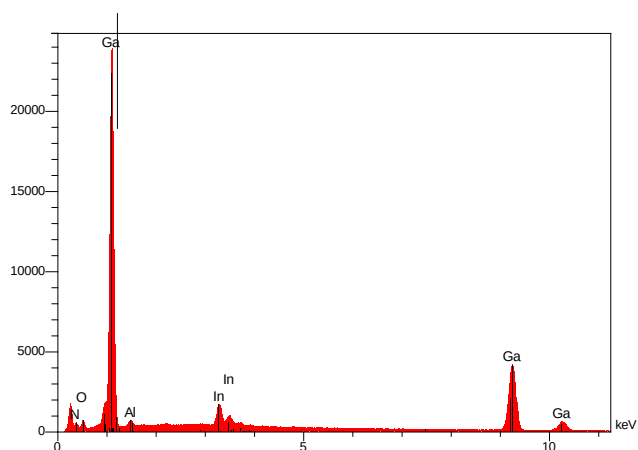
A Gallium réteghez történő arany vezetékkelését rétegtelt szerkezettel (41.-42. ábra) oldották meg. Így a vezeték a gallium tartalmú rétegen helyezkedik el, a köztes perem alumínium, míg a legfelső réteg az indium tartalmú réteg (43. ábra).



41. ábra: LED chip szerkezeti felépítése (keresztmetszet)



42. ábra: Törött LG LED chip rétegei
(1000×-es nagyítás)

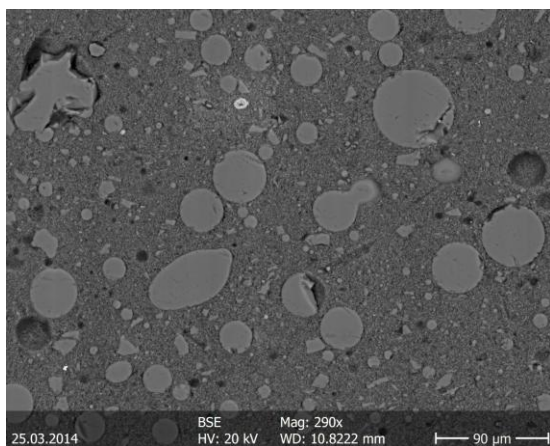


43. ábra: LG LED chip felületének kémiai összetétele

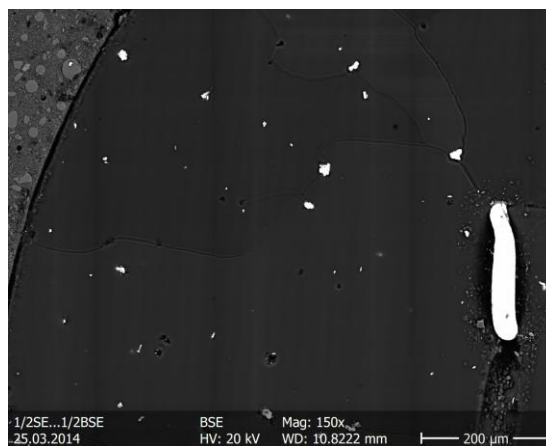
4.1.3.2. Samsung Mátrix típusú LED vizsgálata

A 44. ábrán jól kivehetők a keretet felépítő SiO gömbök(szögletesek is lehetnek), és az ezeket körbevevő SiO-TiO mátrix. A mátrixban kétszer annyi a SiO mint a Ti V/V %-ban. Ezek a SiO gömbök valószínűleg vegyi úton keletkeztek, ennek köszönhető közel tökéletes a formájuk. Az elszórtan elhelyezkedő apró világos beágyazódott szemcsék anyag TiO_2 . A mátrix még kis mennyiségben tartalmaz Al, F szennyeződést.

A teljes felüti képen (45. ábra) jól látszódik az éles határ, ahol is a SiO_2 (ez képi a fő összetételét) alapú mátrix belsejében van lesüllyesztve a LED chip. A mátrix minimális magnéziumot tartalmaz. A mátrix anyagában kis apró lumineszcens anyagok találhatóak, ezek összetétele La, N (Lantan Nitrid). A jelölt részen drót (tisztá arany) kibúvások láthatóak.

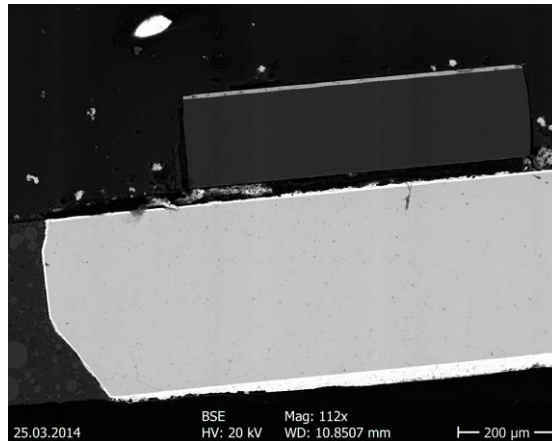


44. ábra: Samsung Mátrix LED fehér kerete
(290×-es nagyítás)



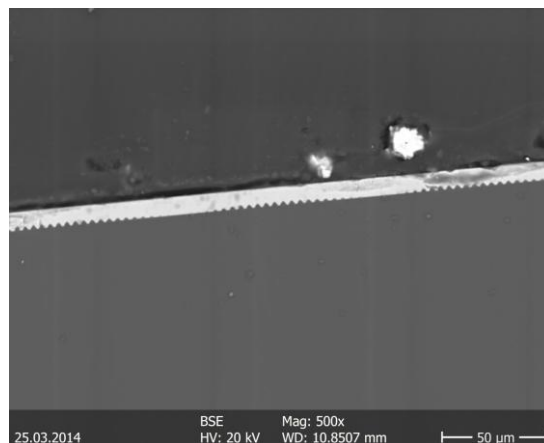
45. ábra: LED chipet rejtő mátrix arany drót
kibúvással (150×-es nagyítás)

Az alsó nagy kiterjedésű világos szürke felület a réz mag (46. ábra), ezt bevonatolták egy vékony ezüst réteggel. Legalul a LED rögzítése valószínűleg ónnal történt (fehér réteg), ezt követi az ónnal kevert ezüst majd a réz mag. Az ezüstréteg fölött egy ezüst, Si,Cu, Ni,C összetételű réteg található, efelett egy vékonyabb Ti-Si réteg majd ezt követi a zafír. A lumineszcens anyagok nagy része itt is alul, nagyjából egyenletesen helyezkednek el. Ezek felépítő elemei Si, La, N.



46. ábra: Oldalról csiszolt Samsung Mátrix LED közepén a LED chip alatta a zafír tömb
(112x-es nagyítás)

Jól látszódik a Zafír-Gallium csatlakozásánál (47. ábra), hogy a felület növelő fogak bizonyos helyeken sűrűsödnek illetve ritkulnak. A Ga réteg felett egy vékony Indium réteg található, ez a képen nem elkülöníthető.

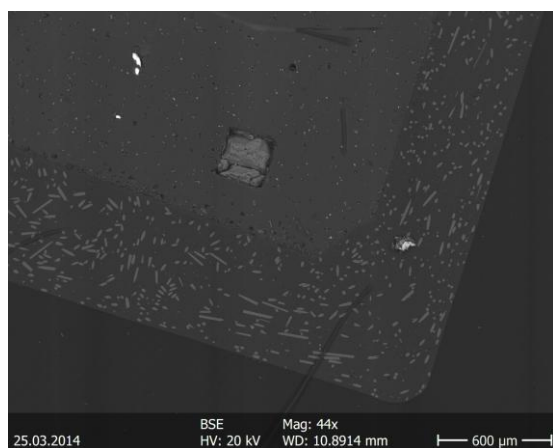


47. ábra: Samsung Mátrix LED Zafír-Gallium réteg csatlakozása (500×-es nagyítás)

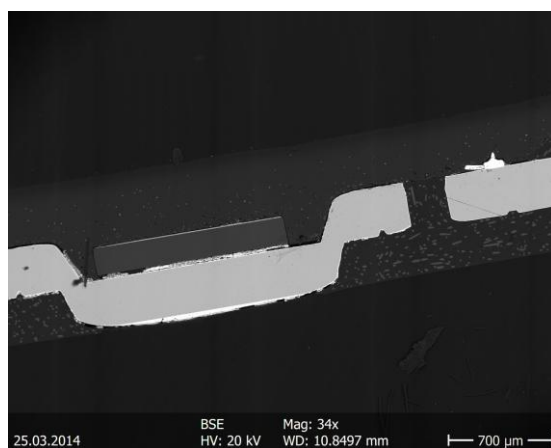
4.1.3.3. Samsung Edge típusú LED vizsgálata

A keretet képző mátrix anyag TiO_2 , míg a szálacskák üvegszálak (48. ábra). A jobb alsó sarokban látható négyszög tiszta Si. A LED morzsát rejtő mátrixban (SiO_2) alapvetően három különböző összetételű lumineszcens anyag található. Az egyik Sr-t, Al-t, Ca-t, Eu-t és nagyon kevés N-t tartalmaz, a másik lutécium, gadolínium tartalmú. A harmadik féle N-t, Si-t, Al-t, és minimális mennyiségű Eu-t tartalmaz. A fényesebb szemcsék arany szemcsék.

A keresztmetszeti képen látszódik az EDGE típusú LED-ek jellegzetes kagyló alakú réz magja (49. ábra). A réz mag itt is kapott egy vékony ezüst bevonatot, alul valószínűleg a rögzítést végző ón nyomai találhatók. A jobb oldalon látható fényes alakzat egy arany (tiszta arany) vezeték becsatlakozása.

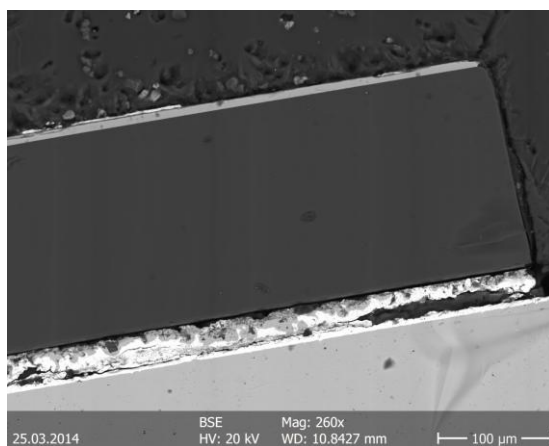


48. ábra: Samsung EDGE LED felületi csiszolat (44×-es nagyítás)



49. ábra: Samsung EDGE LED keresztmetszeti képe (34×-es nagyítás)

A zafírt egy réz, nikkel, minimális ezüst réteggel rögzítették a réz mag ezüst felületéhez (50. ábra). A zafír tetjén látható Gallium Indium egyenletes rétege(ezek a képen nem elkülöníthetőek). A tetején lévő rövidebb terjedelmű réteg valószínű az 42. ábrán látható nyomtatott szerű arany vezetékélés.

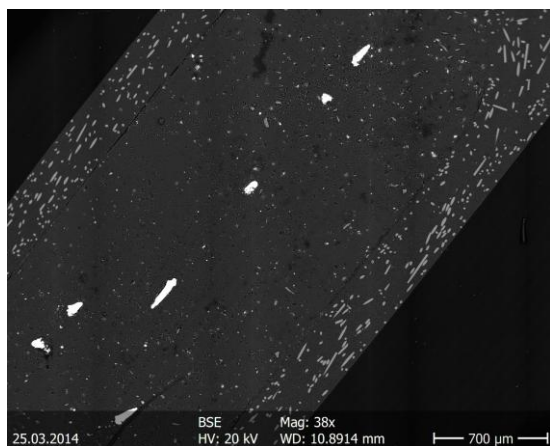


50. ábra: Samsung EDGE LED chip és zafír tömb(LED morzsa keresztmetszeti képe) (260×-es nagyítás)

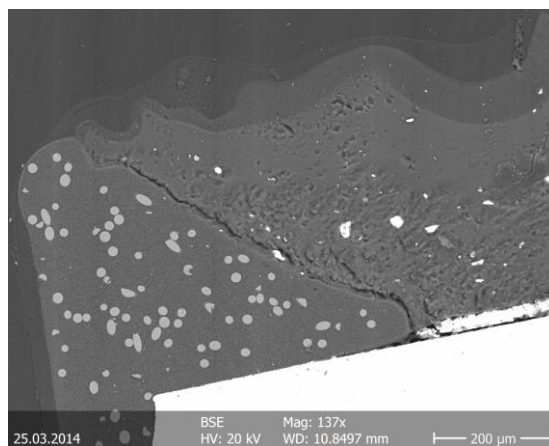
4.1.3.4. JVC Edge típusú LED vizsgálata

A külső keret anyaga TiO₂, de tartalmaz még ezenkívül Si, Al, Mg-t illetve nagy mennyiségben szenet is (51. ábra). A keretben látható szálak üvegszálak. A LED chipet rejtő mátrix anyaga SiO₂. A lumineszcens anyagok itt is több féle összetételűek: 1. Si fém, 2. Ba, Eu, Sr, kis mennyiségben Lo-t is tartalmaz, 3. Si,Al. A nagyobb méretű fényes foltok tiszta arany drótok kibúvásai.

A LED morzsát rejtő mátrix anyag is több rétegű (52. ábra). A rétegekben lefelé haladva az Si tartalom nő, míg a C tartalom csökken. A mátrixban látható nagyobb színező anyagok összetétele: Ba, Eu, Sr. A réz magon ülő réteg a nagy ezüst tartalmú kötőréteg, amely a zafírt rögzíti.



51. ábra: JVC EDGE LED felületi csiszolata
(38×-es nagyítás)

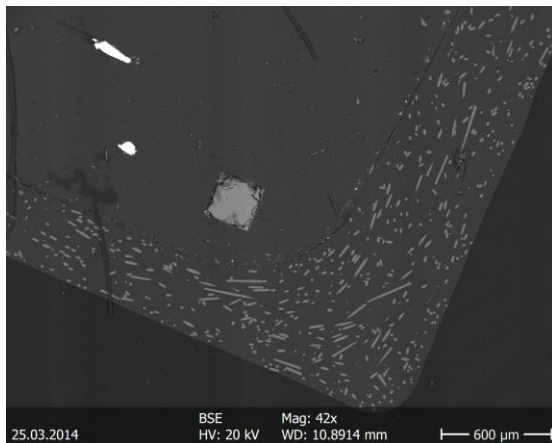


52. ábra: JVC EDGE LED keresztmetszeti
csiszolata (137×-es nagyítás)

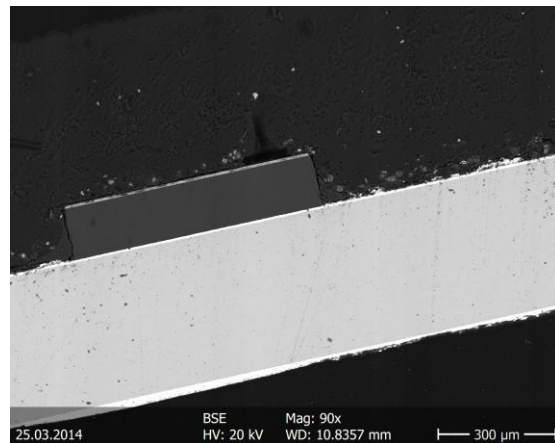
4.1.3.5. Sony Edge típusú LED vizsgálata

Az alsó részén található négyszög tiszta fém Si (53. ábra). A külső keret mátrix anyaga Si, O, Mg, C, az ebben található pálcikák anyag Si, Al, Ca, Mg. A mátrixban látható apró világosabb szemcsék a lumineszcens anyag, ennek összetétele: Ba, Eu, Sr.

Az alsó vörösréz mag itt is kapott egy vékony ezüst réteget (54. ábra). Ezen van elhelyezve a zafír, amelynek tetején a Ga, In réteg található. A LED morzsa tetején egy a mátrixból kiszakadt arany drót darab helye látható.

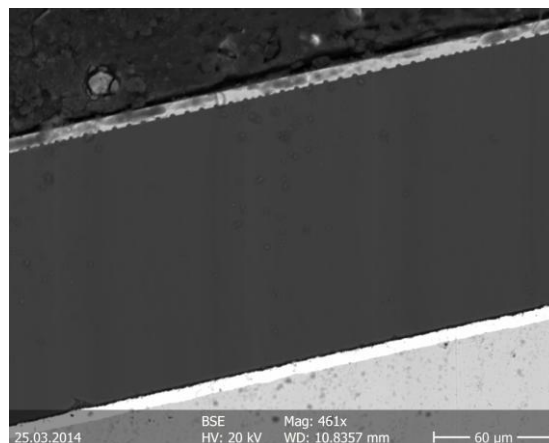


53. ábra: Sony EDGE LED felületi csiszolata (42x-es nagyítás)



54. ábra: Sony EDGE LED keresztmetszeti csiszolata (90x-es nagyítás)

A zafír tömbön látható a Ga, In réteg melynek rögzítését itt is felületnövelő barázdákkal oldották meg (55. ábra).



55. ábra: Sony EDGE LED chip keresztmetszeti csiszolata (461×-es nagyítás)

4.2. Mechanikai feltárás

A legnagyobb mennyiségben a Ga, a zafír tömbön lévő chipben volt megtalálható, így a TDK dolgozatomban a jelenlévő chip kinyerésére koncentráltam. A kemény külső fehér keret, illetve nagy réz tartalom miatt, nagy mechanikai erőhatást produkáló gépet választottam a feltáráshoz. Az igénybevételek az ütés, ütköztetés és vágás voltak. Az ennek alapján a centrifugál malmot és a vágómalmot választottam, amelynek eredménye ként a LED-ek törtek és feltáródtak.

A LED chip a LED-et felépítő többi anyagtól több fizikai tulajdonságban is eltér (sűrűség, vezetőképesség). Őrlést követően az elektrosztatikus szeparálás során, a nagy mennyiségben jelenlévő réz (vezető) és műanyag keret, gyanta, LED (nem vezető) volt jelen az őrleményben.

A LED chip lényegesen nagyobb sűrűségét kihasználva, sűrűség szerinti szétválasztás során történik meg a chippek elszeparálása a nálánál lényegesen kisebb sűrűséggel rendelkező műanyagtermékektől.

Az így kapott LED chip termék az összetett LED szerkezetéből, nagy tisztasággal kinyerhető.

4.2.1. Centrifugál malommal végzett feltárás

Az őrlést Retsch ZM 200 típusú centrifugál malomban végeztem (56. ábra). Ehhez leválasztottam a LED-eket a panelről, majd egységesen 6-6 db LED-et feladtam a malomba különböző szitabetéttel, illetve fordulatszámom (9. táblázat).



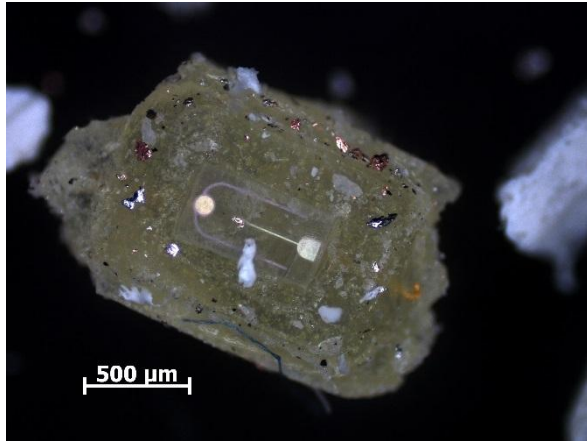
56. ábra: Retsch ZM 200 típusú centrifugál malom

Led típusa	Fordulatszám (1/min)	Szitabetét (mm)	Feladás (g)	x> 0,5 mm (%)	x <0,5 mm (%)
JVC	8000	2	0,1691	92,9	7,1
JVC	10000	2	0,1918	89,6	10,4
JVC	12000	2	0,1700	90,6	9,4
JVC	14000	2	0,1693	89,9	10,1
JVC	16000	2	0,154	87,5	12,5
JVC	8000	1	0,1653	80,2	19,8
Sony	10000	1	0,2205	76,5	23,5
Sony	12000	1	0,2403	70,2	29,8
JVC	14000	1	0,2062	69,5	30,5
Sony	16000	1	0,2361	53,5	46,5
JVC	14000	0,5	0,1672	0,7	99,3

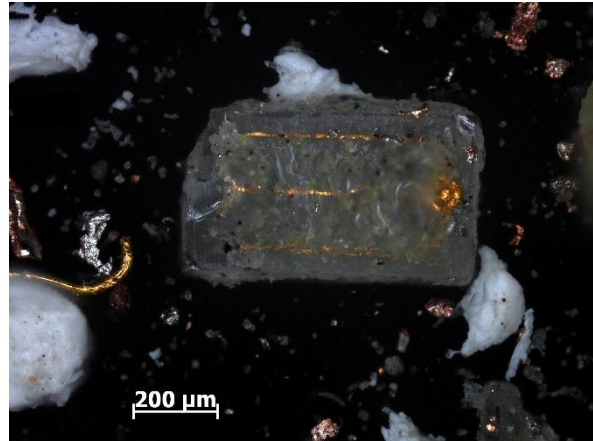
9. táblázat: Vágómalommal történt őrlések eredményei

(*az eltérő típus a kis mennyiségben rendelkezésre álló mintával magyarázható, illetve hogy az őrlés nem egy napon történt)

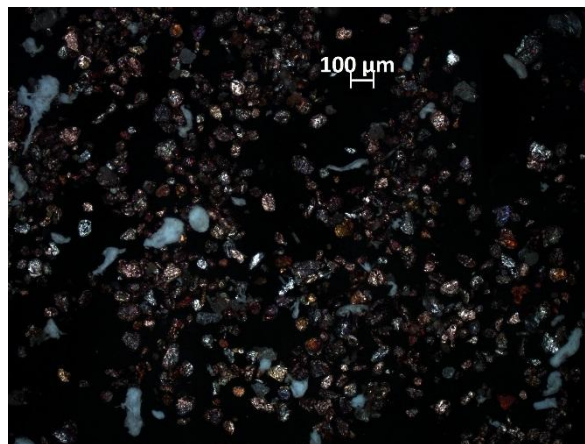
A képeken jól látható (57-58. ábra), hogy az őrlést követően a LED chipek vagy nem táródtak fel teljesen, vagy ha feltáródtak, akkor megkezdődött a chipek roncsolása is. A 0,5 mm-es szitabetétel történő feltárást követően, azt tapasztaltam, hogy a chipek is leőrlődtek (59. ábra), illetve azok még darabokban is nehezen fellelhetők. Így a centrifugál malom nem bizonyult megfelelőnek a LED-ek őrlésére.



57. ábra: JVC LED chip
(10000 1/min, 2 mm) beállítások mellett



58. ábra: JVC LED chip
(14000 1/min, 1 mm) beállítások mellett



59. ábra: Centrifugál malom LED őrlménye (14000x, 0,5 mm)

4.2.2. Vágómalommal végzett feltárás

A centrifugál malom eredményeit alapul véve, őrlést végeztem az intézeti Retsch Heavy-Duty Cutting Mill SM 2000 típusú vágómalommal. Szintén 1 mm-es illetve 2 mm-es szitabetéteket használtam (60-61. ábra), a 0,5 mm-es szitát a chipék mérete (0,5×0,5 mm) miatt nem vontam be a kísérlet sorozatba.



60. ábra: Samsung mátrix LED chip
(2 mm) szitabetétet használva



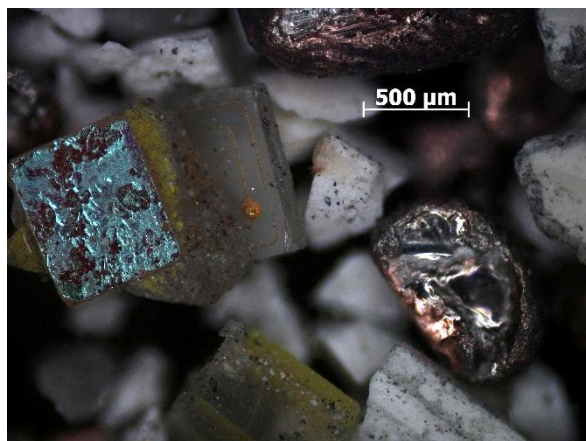
61. ábra: Samsung mátrix LED chip, rézmag és
LED töredék (1 mm) szitabetétet használva

A 2 mm-es szitabetéttel a chipék nagy része még, szinte egyáltalán nem táródott fel, csupán a réz lapkáról vált külön. Ezzel ellentétben az 1 mm-es szita betét esetén a chipék döntő hányada feltáródott (62. ábra). A chipék sérülés esetén, inkább csak a ketté törtek, de nem aprózódtak számottevően, mint a centrifugál malom esetében. A LED többi része, mind a műanyag, mind a réz lapka is gömbölyded alakban jelentkeztek a termékben. A felületükön látható fémes elszíneződést a réz por, illetve a rézlapokon bevonatot képző ezüst por okozza.

Az előzetes kísérletek alapján 1 mm-es szitabetétet alkalmaztam. A kísérlet során 150 db LED került feladásra. A leválasztott LED-eket feladást követően 10 percig öröltem. A kapott terméket mikroszkóp alatt megvizsgáltam, a chipék feltárása sikeres volt (10. táblázat). A mintából a berendezéseken való könnyebb kezelhetőség végett a 106 µm > x-nél kisebb frakciót kézi szitával leválasztottam. Az őrlést követően a 150 db LED-ből (kb. 6 g) 135 db chip volt egészben megtalálható a mintában, a többi valószínűleg leőrlődött. A 135 db chipből 35 db nem táródott fel teljes egészében.

	Feladás	Termék	Teljesen feltáródott chip	Részben feltáródott chip
LED (db)	150	-	-	-
Chip (db)	150	135	100	35
Tömeg (g)	6,012	5,24	0,04	0,0239

10. táblázat: LED chipék feltáródása



62. ábra: Vágómalom LED őrlménye 1 mm-es szitabetét alkalmazásával

4.3. Vezetőképesség szerinti szeparálás

Az őrlést követően a termékben feltáródott réz golyócskák leválasztását Eriez Magnetics típusú elektrosztatikus dobszeparátoron végeztem el.

Kísérleteim során a szétválasztás hatásfokát vizsgáltam a különböző paraméterek megváltoztatásával: forgódob sebessége, a terelőlemezek szöge, feszültség.

A gépet 2 termékes leválasztásra állítottam be, vezető és nem vezető terméket létre hozva. Az első terelő lemezt 75°-ra, az ionizáló elektródát (felső) 100°-ra, míg az statikus elektródát (alsó) 37,5°-ra állítottam. A forgódob átmérője 24 cm, ettől a felső elektróda 20 cm-re, míg az alsó 28,5 cm-re helyezkedett el. Az anyagot különböző feszültségek mellett feladtam, egyes feszültségeknél, a kapott vezető terméket, a tisztítást elősegítendő újra feladtam azonos körülmények között. A végső cél a nem vezető termékben a legminimálisabb réztartalom mellett a maximális chip kihozatal.

Első paraméternek a sebességet választottam meg, 4 különböző értéknél vizsgáltam a minta eloszlását illetve a chipek kihozatalát, a vezető illetve nem vezető termékben. A feszültség és terelőlemez szögének paramétereit az előzetes kísérletek alapján választottam meg.

Elektrosztatikus szeparálás forgódob sebesség vizsgálata 30 kV, 75 ° (feladás 4,9253 g-135 db chip)									
Forgódob sebessége (1/min)	Nem vezető termék (g)	Vezető termék (g)	Nem vezető (%)	Vezető (%)	Vezetőben lévő chipok száma (db)	Vezetőben lévő feltáratlan chipok száma (db)	Vezetőben lévő feltárt chipok száma (db)	Vezetőben lévő chip kihozatala (%)	Nem vezetőben lévő chip kihozatala (%)
10	1,62	3,26	33,2	66,8	15	1	14	11,11	88,89
15	1,66	3,26	33,74	66,26	19	5	14	14,07	85,93
20	1,55	3,30	31,96	68,04	27	4	23	20,00	80,00
25	1,54	3,28	31,95	68,05	21	3	18	15,56	84,44

11. táblázat: Elektrosztatikus szeparálás, forgódob sebesség szerinti vizsgálata

Az eredményekből (11. táblázat) jól látszik, hogy a sebesség növelésével a vezető termék tömege nőtt, a növekedést, a nagyobb mennyiségű réz kihozatal okozta. Nagy sebességnél már elenyésző mennyiségben volt csak jelen a „nem vezető termékben”, ugyan akkor alacsony sebességnél bár a kísérlet célját jelentő chipek száma alacsonyabb volt a vezetőtermékben a későbbi szétválasztást nagyban befolyásoló réz nagy hányada még a nem vezető termékben volt jelen. A 25 1/min fordultnál már túl nagy volt a sebesség, így a szemcsék nem tartózkodtak elég időt a forgódobon, ezért a sebességnek a 20 1/min-t választottam.

Második paraméterként a terelőlemez szögét választottam, 4 különböző értéknél vizsgáltam meg a minta eloszlását illetve a chipek kihozatalát a vezető illetve nem vezető termékben.

Elektrosztatikus szeparálás terelő lemez szögének vizsgálata 30 kV-on 20 1/min sebesség mellett (feladás 4,8 g-118 db chip)									
Terelőlemez szöge (fok)	Nem vezető termék (g)	Vezető termék (g)	Nem vezető (%)	Vezető (%)	Vezetőben lévő chipek száma (db)	Vezetőben lévő feltáratlan chipek száma (db)	Vezetőben lévő feltárt chipek száma (db)	Vezetőben lévő chip kihozatala (%)	Nem vezetőben lévő chip kihozatala (%)
75	1,54	3,25	32,15	67,85	13	4	11	11,02	88,98
80	1,52	3,22	32,07	67,93	13	3	10	11,02	88,98
85	1,56	3,2	32,77	67,23	10	2	8	8,47	91,53
90	1,6	3,16	33,61	66,39	17	2	15	14,41	85,59

12. táblázat: Elektrosztatikus szeparálás, terelőlemez szögének változtatásának vizsgálata

A 85°-os szögállásnál került a legkevesebb chip a vezetőbe (10 db) (12 táblázat), ugyanakkor a 75 és 80°-os szögállásnál is csupán 3-3 db chippel került több a vezetőbe, emellett a nem vezetők tömegkihozatala alacsonyabb lett. Ezen adatok alapján a legalkalmasabbnak a 80°-os szögállást tartottam, így ha a chipek nem tudnak feltöltődni is, mert véletlenül másik szemcse miatt nem tudnak feltöltődni, akkor is a vezetőbe tud kerülni.

Alacsony feszültségnél a vezető termék is erősen elszennyeződött a nem vezető műanyaggal (63-64. ábra). A feszültség növelés hatására a vezető termékben lévő chipek száma lecsökkent (13. táblázat). Amikor feladáson kívül tisztító feladás is volt, újabb chipeket sikerült leválasztani ezáltal tisztább vezető terméket tudtam előállítani. 30kV feszültségnél 2 tisztítást is alkalmaztam ekkor már szinte chip mentes volt a vezető termék, ami csak tiszta fémből állt (65. ábra). Az így kapott nem vezető terméket vittem sűrűség szerinti szétválasztásra, hogy a nemvezető terméktől el tudjam választani, a chipeket (66. ábra).

Elektrosztatikus szeparálás feszültség vizsgálata 20 l/min sebesség és 80 °-os terelőlemez állás mellett (feladás 4,74 g-102 db chip)										
Feszültség (kV)	Feladás száma (db)	Nem vezető termék (g)	Vezető termék (g)	Nem vezető (%)	Vezető (%)	Vezetőben lévő chipok száma (db)	Vezetőben lévő feltáratlan chipok száma (db)	Vezetőben lévő feltárt chipok száma (db)	Vezetőben lévő chip kihozatala (%)	Nem vezetőben lévő chip kihozatala (%)
10	1.	1,03	3,71	21,73	78,27	34	10	24	33,33	66,67
10	2.	0,26	3,43	7,05	92,95	14	4	10	13,73	86,27
15	1.	1,3	3,44	27,43	72,57	19	6	13	18,63	81,37
20	1.	1,4	3,34	29,54	70,46	16	2	14	15,69	84,31
20	2.	0,2	3,18	5,92	94,08	6	0	6	5,88	94,12
25	1.	1,48	3,26	31,22	68,78	15	2	13	14,71	85,29
30	1.	1,49	3,24	31,50	68,5	13	3	10	12,75	87,25
30	2.	0,12	3,12	3,7	96,3	5	1	4	4,9	95,10
30	3.	0,04	3,08	1,28	98,72	1	0	1	0,98	99,02

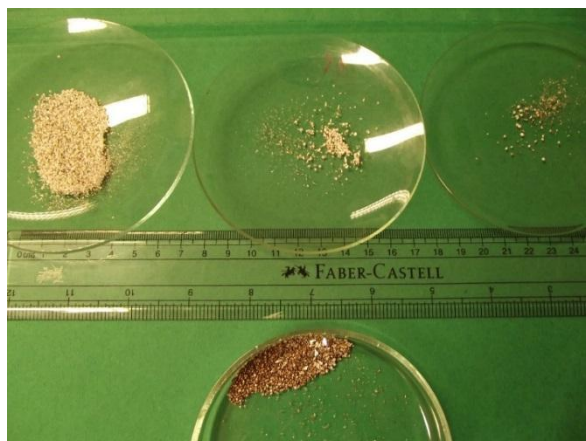
13. táblázat: Elektrosztatikus szeparálás, feszültség változtatásának vizsgálata



63.-64. ábra: 10 kV-os feszültség mellett: nem vezető (műanyag) és vezető termék (réz)



65. ábra: 30 kV-os feszültség mellett: vezető termék (réz)



66. ábra: 30 kV-os feszültség mellett 2. tisztító feladást követően: nem vezető termék (műanyag) és vezető termék réz)

4.4. Nehézközeges szétválasztás

Az elektrosztatikus szeparátorban 30kV-on történő szeparáláskor kapott nem vezető termék illetve a vezető tisztításából kapott nem vezető terméket együttesen vittem nehézközeges szétválasztásra (1,6551 g, azaz 101 db chip). Különböző sűrűségeknél vizsgáltam a szétválasztás hatásfokát. A nehézközegzet nátrium-polivolframát desztillált vizes oldata képezte. A táblázatban a felső termék, a felúszó, azaz a közeg sűrűségénél kisebb sűrűségű anyag (ok). Az alsó termék, ami a szétválasztó közeg alá süllyed, ennek sűrűsége az oldatnál nagyobb.

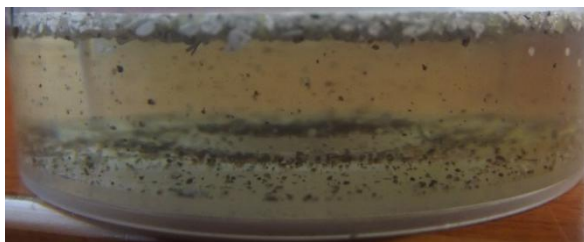
Feladás (g)	Sűrűség (g/cm ³)	Felső termék (%)	Alsó termék (%)	Felső termék chip (feltárt) tartalma (db)	Felső termék chip (feltáratlan) tartalma (db)	Alsó termék chip (feltárt) tartalma (db)	Alsó termék chip (feltáratlan) tartalma (db)
1,6551	2	83,67	16,33	0	8	70	23
1,6230	2,5	90,32	9,680	5	28	65	3
1,620	3	93,08	6,92	5	31	65	0

14. táblázat: Nehézközeges szétválasztás eredményei

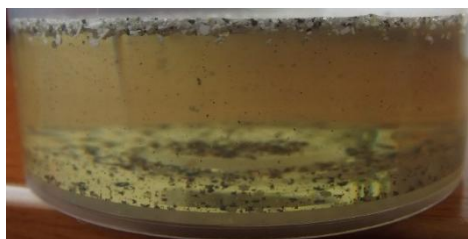
A sűrűség növekedés hatására jól látható (14. táblázat), hogy a chipek leválaszthatósága romlott. Ugyanakkor ez a feltáratlan chipekkel magyarázható, mivel a chippel kapcsolatban lévő műanyag miatt felúszott a felső termékbe (67.-68. ábra), így számomra nem a kívánt alsó termékben dúsult fel az értékes chip. A nagyobb sűrűségű oldatot jobbnak találtam, mert bár romlott a chipek leválasztása, a kapott alsó termék megközelítőleg tiszta chip koncentrációt eredményezett (69. ábra).



67. ábra: 2 g/cm^3 sűrűségű oldat



68. ábra: $2,5 \text{ g/cm}^3$ sűrűségű oldat



69. ábra: 3 g/cm^3 sűrűségű oldat

Az előzetes nehézkes szétválasztás során a következő jelenségeket tapasztaltam. Az elektrosztatikus szeparálást követően minimális réz maradt a termékben, amit nehézkes szétválasztásra vittem. Feltehetőleg a réz, mint oxidálószer reakcióba lépett a nehezítő közeggel, ennek hatására kék színű reakció termék oldódott be a közegbe kis mennyiségben. A szakirodalom alapján ez a réz (II), réz (I)-é való redukálódása a jelenség oka.

A szeparálás közben a chippek egy része, a többivel ellentétben, egyik szuszpenzióban sem akart lesülyedni, ennek oka feltehetően a felületi feszültség volt. Ezt a felületük sérülésével, illetve az oda behatolni képtelen oldat miatt levegő buborék felhajtó erejével, illetve a nagyon nehéz benedvesíthetőségével magyarázható. A még fel nem tárodott, azaz műanyagot tartalmazó chippek minden esetben a felsőtermékben dúsultak fel, maradék nélkül. A 3 g/cm^3 oldat egyértelműen szétválasztotta az anyagot. A 2 g/cm^3 oldatban viszont már nagy mennyiségben jelentek meg az alsó termékben műanyag darabkák. A $2,5 \text{ g/cm}^3$ sűrűséget már megfelelőnek találtam, mért eredményekben jelentkező eltérés a felsőtermék nem teljes leválasztása miatt, maradék belekeveredett az alsó termékbe, így növelte annak kihozatalát.

5. Konklúzió

Vizsgálatom célja, az LCD TV LED háttérvilágításából történő kritikus elemek (LED chip) dúsítása volt. A kritikus elemek a kidolgozott mechanikai előkészítési módon jó hatásfokkal dúsíthatók. A panelről leválasztott LED mintát illetve a kinyert chip koncentrátumot kémiai analízisre küldtem. A vizsgálat megállapította, hogy a kezdeti mintában 184 mg/kg gallium volt megtalálható, míg a chip koncentrátumban ez az érték 19000 mg/kg értéket ért el. Ez alapján megállapítható, hogy pusztán mechanikai előkészítéssel, több nagyságrenddel sikerült megnövelni a hasznos anyag koncentrációját.

A technológia alkalmas, nagy tisztaságú réz termék előállítására. A LED-ek réztartalma körülbelül 76%.

A folyamat során a különböző műanyag illetve réz termékek tisztasága a különböző folyamatok paramétereinek változtatásával módosítható. Így az elektrosztatikus szeparálás során, ha a tiszta réztermék helyett inkább tiszta műanyag terméket akarunk kapni, a beállítások módosítása szükséges vagy többszöri feladást, „tisztítást” javaslok, esetleg az újbóli feladás során eltérő beállításokkal történjen a szétválasztás.

A kritikus elemek további dúsítására lehetőség a chip koncentrátumból sav illetve sav keverékek (pl. királyvíz) alkalmazásával történő kioldás. További kutatás tárgyát képezhetik a LED mátrixanyagban lévő kritikus elemek (fluoreszcens anyag) kinyerésére irányuló vizsgálatok.

Maguk a LED panelek újrahasznosítása is célszerű művelet, mivel a panelek alapanyagát homogén fémek alkotják, így ezek feldolgozása logikus és egyszerű lépés lenne. A panelek feldolgozásával a későbbiekben, szakdolgozatom keretein belül fogok foglalkozni, ezáltal teljes feldolgozási kör kidolgozására lesz lehetőségem az LCD TV háttérvilágításából származó LED világítóegységek tekintetében.

Végezetül megállapítható, hogy perspektívikus lehet a LED-ekből történő ritkaföldfémek kinyerése, amely eszközök napjainkban egyre inkább kiszorítják az egyéb világító eszközöket, például 2013-ban az Eu-ban közel 50 millió TV-t adtak el, melyek már szinte kizárólag csak LED világítással szereltek, ezen felül LED működtetésűek a monitorok telefonok, tabletek, laptopok, és lámpák is.

Köszönetnyilvánítás

Elsősorban szeretnék köszönetet mondani konzulensemnek Dr. Nagy Sándor egyetemi adjunktusnak fáradtságos munkájáért, akihez bármilyen problémával fordulhattam a TDK dolgozat készítése során. Köszönettel tartozom az intézet doktoranduszainak valamint laboránsainak, Bernáth Szilveszternének és Seszták Ferencnének, hogy a kísérletekhez szükséges anyagokkal, felszerelésekkel elláttak. A műhelycsarnokban dolgozó technikusoknak Kövesi Viktornak és Vass Lászlónak, akik segítségemre voltak a berendezések használatában, illetve megfelelő célszerszámokkal láttak el a munkám során.

Köszönettel tartozok Dr. Zajzon Norbertnek, aki elkészítette számomra az elektronmikroszkópos képeket. Illetve köszönettel tartozok még Dr. Kovács Endrének, hogy a LED-ekkel kapcsolatos felmerülő kérdéseimet megkonzultálhattam.

A dolgozat a "Nemzetközi együttműködésben megvalósuló alapkutatás a kritikus nyersanyagok hazai gazdaságfejlesztő potenciáljának kiaknázására - CriticEl" project keretein belül készült el. A dolgozat a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV -2012-0005 jelű projekt részeként – az Új Széchenyi Terv keretében –valósult meg.

Irodalom jegyzék

- [1] ROHM Semiconductor co. literature: LED Fundamentals rohm.com/web/global/led-lighting/lecture/led#lec01 [ROHM co.], (2014.10.24.)
- [2] A LED felfedezése és története <https://www.ledgroup.hu/led-tortenelem.html>
[LED Group Hungary Kft.], (2014.10.24.)
- [3] Mindent a LED –ről <http://ledtechnika.hu/tort.html> [LED Technika kft.], (2014.10.24.)
- [4] VERES GY. (2010): Röviden és tömören a LED-ekről. Bolyai Szemle, Zrínyi Miklós Nemzetvédelmi Egyetem Bolyai János Katonai Műszaki Kar, 2010. XIX. évf. 4. szám, ISSN 1416-1443 uni-nke.hu/downloads/bsz/bszemle2010/4/14.pdf (2014.10.24.)
- [5] Dr. Kovács E. (2014): ELEKTRONIKA II., Miskolci Egyetem Gépészmérnöki és Informatikai Kar, Elektrotechnikai –Elektronikai Intézeti tanszék, Villamosmérnöki szak (BSc) Nappali tagozatos előadás jegyzet (2014.10.24.)
- [6] Tóth T. GY. :SMD LED, POWER LED, DIP LED <http://cobled.hu/smd-led.html>
[LEDrex Home & Decor Kft], (2014.10.24.)
- [7] Dr. Matuska J. : Hogyan működik az OLED? <http://www.hazi-mozi.hu/cikkshow.php?cid=253> [hazi-mozi porta], (2014.10.24.)
- [8] Radnai R. : OLED technológia <http://pcb.bplaced.net/leirasok/oled-technologia> [A.z.z.A Elektronika], (2014.10.24.)
- [9] G.P. Thomas: Recycling of LED Lights, [Updated: Jul 14, 2014]
<http://www.azocleantech.com/article.aspx?ArticleID=249> [AZoNetwork], (2014.10.24.)
- [10] K. Binnemans, P.T. Jones, B. Blanpain, T.V.V. Gerven, Y. Yang, A. Walton és M. Buchert: Recycling of rare earths: a critical review. [Journal of Cleaner Production: Volume 51, 15 July 2013, Pages 1–22] (www.sciencedirect.com) (2014.10.24.)
- [11] M. Buchert, A. Manhart, D. Bleher and D.Pingel: Recycling critical raw materials from waste electronic equipment [Darmstadt, 24.02.2012, Pages 41–66], (www.oeko.de/oekodoc/1375/2012-010-en.pdf) (2014.10.24.)

- [12] Magyar Király Hírlap: A LED-égők káros hatásai, [2013. június 08.],
<http://mkh.valosag.net/index.php/temakoeroek/tudomany/egeszseg/mergez-etelek/2539-a-led-egk-karos-hatasai> [Magyar Királyi Hírlap], (2014.10.24.)
- [13] Higyed G. : LCD-tévék: LED vs. CCFL (2009.12.09.)
http://www.geeks.hu/technologiak/091209_lcd_tevek_led_vs_ccfl [Kockamédia Kft.]
(2014.10.24.)
- [14] Lakatos S.: Mit tud a LED TV?, www.ledteve.hu/mit-tud-a-led-tv-101122.html
[Sanoma Budapest Zrt.], (2014.10.24.)
- [15] Világjáró Utazási Magazin: Meghajlított képi élmény
<http://www.vilagjaromagazin.hu/blog/entries.php?id=60> [VUM Kft.], (2014.10.24.)
- [16] Varga K.: Mérési módszer kifejlesztése LED-ek ellenőrző vizsgálatához, Budapesti Műszaki Főiskola Kandó Kálmán Villamosmérnöki Kar (Szakdolgozat, 2003)
http://www.percept.hu/hu/led/Varga_Karoly_LED_meres.pdf (2014.10.24.)
- [17] Dr. A. Mills: Strategies in Light 2006: record LED sales but price erosion, [III-Vs Review Volume 19, Issue 3, April 2006, Pages 35–39] (www.sciencedirect.com)
(2014.10.24.)
- [18] V. Goodship and A. Stevels: Waste electrical and electronic equipment (WEEE) handbook (Woodhead Publishing Limited, 2012. ISBN 978-0-85709-089-8)
(2014.10.24.)

Ábra hivatkozások

1. ábra: www.ledboston.com (2014.10.24.)
2. ábra: www.ledshow.net (2014.10.24.)
3. ábra: http://www.percept.hu/hu/led/poszter2_LED_VK.pdf (2014.10.24.)
4. ábra: <http://cobled.hu/smd-led.html> (2014.10.24.)
5. ábra: <http://cobled.hu/smd-led.html> (2014.10.24.)
6. ábra: <http://www.hazi-mozi.hu/cikkshow.php?cid=253&old=1> (2014.10.24.)
7. ábra: <http://www.hazi-mozi.hu/cikkshow.php?cid=253&old=1> (2014.10.24.)
8. ábra: <http://www.hazi-mozi.hu/cikkshow.php?cid=253&old=1> (2014.10.24.)
9. ábra: <http://www.hazi-mozi.hu/cikkshow.php?cid=253&old=1> (2014.10.24.)
10. ábra: www.percept.hu/hu/led/poszter2_LED_VK.pdf (2014.10.24.)
11. ábra: uni-nke.hu/downloads/bsz/bszemle2010/4/14.pdf (2014.10.24.)
12. ábra: http://www.percept.hu/hu/led/poszter2_LED_VK.pdf (2014.10.24.)
13. ábra: uni-nke.hu/downloads/bsz/bszemle2010/4/14.pdf (2014.10.24.)
14. ábra: <http://www.oeko.de/oekodoc/1375/2012-010-en.pdf> (2014.10.24.)
15. ábra: <http://playstationcommunity.hu/note/3751> (2014.10.24.)
[playstationcommunity.hu]
16. ábra: <http://playstationcommunity.hu/note/3751> (2014.10.24.)
[playstationcommunity.hu]
17. ábra: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0030399210001611>
(2014.10.24.)
18. ábra: <http://www.digitalversus.com/monitor-tech-pls-vs-ips-vs-pva-vs-oled-where-next-n19671.html> [Factory Eleven SAS], (2014.10.24.)
19. ábra: <http://www.digitalversus.com/monitor-tech-pls-vs-ips-vs-pva-vs-oled-where-next-n19671.html> [Factory Eleven SAS], (2014.10.24.)
20. ábra: www.recordere.dk/indhold/templates/design.aspx?articleid=10632 &zoneid=3
[Fælleskøb ®], (2014.10.24.)
21. ábra: <http://mashable.com/2013/04/29/lg-curved-oled-tv/> [Mashable, Inc.],
(2014.10.24.)
22. ábra: http://www.displaysearch.com/cps/rde/xchg/displaysearch/hs.xsl/120710_lcd_tv_forecast_lowered_to_216_units_solid_growth_still_expected.asp
[NPD DisplaySearch], (2014.10.24.)
- 23.-68. ábra, 8.-14. táblázat: Szerző saját munkája