

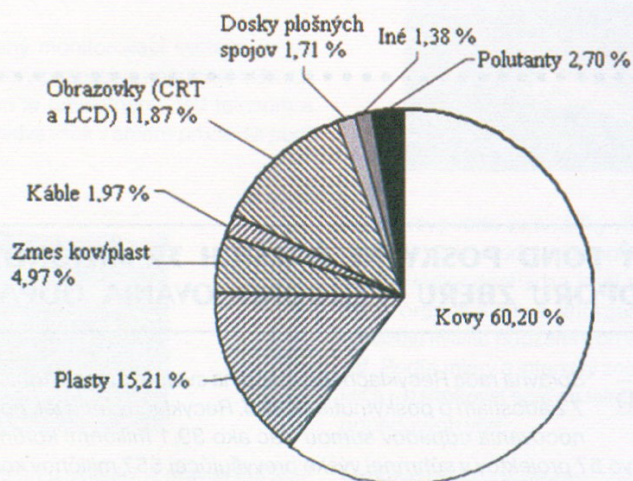
Anna Kochmanová, Andrea Miškuřová

SÚČASNOSŤ A BUDÚCNOŠŤ SPRACOVANIA VYRADENÝCH OBRAZOVIEK A LUMINOFOROV: ČASŤ I.

1. PROBLEMATIKA ODPADU Z ELEKTRICKÝCH A ELEKTRONICKÝCH ZARIADENÍ (OEEZ)

Vďaka nástupu nových technológií, zlacneniu výroby a zvyšovaniu životnej úrovne sú elektrické a elektronické zariadenia (EEZ) stále viac dostupné širokej verejnosti. Neustále sa zvyšuje aj nákup nových EEZ a následné odstraňovanie starých prístrojov, z čoho nevyhnutne vyplýva rýchly rast množstva OEEZ, obrazovky nevyvímajúc. Z uvedeného vyplýva nutnosť vážne sa zaoberať systémom zberu a spracovania amortizovaných EEZ s

cieľom opätovného získavania celého radu surovín. Ide najmä o získavanie drahých kovov (zlato, striebro, platina, paládium), ktoré sa používajú pri výrobe polovodičových súčiastok, integrovaných obvodov a dosiek plošných spojov. Ďalšími materiálmi vhodnými na druhotné spracovanie sú neželezné kovy (meď, hliník), železo a jeho zliatiny, plasty a sklo. Z Obr. 1 je zrejmé, že vyradené obrazovky (CRT) predstavujú významný podiel z celkového OEEZ, a to približne 12 hmot. %. Ich priemerné zloženie uvádza Tab. 1.



Obr. 1 Príklad materiálového zloženia OEEZ

(Zdroj: Widmer R., 2005)

Tab. 1 Priemerné zloženie TV (29 kg)

(Zdroj: Brabec, 1999)

Obrazovka	55 %	63 % barnaté sklo 24 % olovnaté sklo s 15 % PbO 12,5 % kovové zliatiny 0,03 % povlaky a luminofory
Drevo	13,7 %	
Plasty	8 %	
Železo	9,9 %	
Hliník	0,7 %	
Trafo	4,4 %	
Dosky plošných spojov	5,6 %	
Meď	0,9 %	
Káble	1,5 %	
Elektronické prvky	0,2 %	
Kondenzátory	0,3 %	

Aj keď v súčasnosti je snaha o využitie najmä "ekonomicky zaujímavých kovov" OEEZ, ako sú zlato a striebro, netreba zabúdať na snahy o komplexné zhodnotenie OEEZ, a teda využitie všetkých kovových a nekovových zložiek a na prípadné vhodné zneškodnenie a detoxikáciu zatiaľ nevyužitelných častí OEEZ.

Cieľom tohto príspevku je poukázať na zložitú problematiku výskytu a zloženia vyradených obrazoviek a zároveň poukázať na súčasný stav a možnosti spracovania vyradených obrazoviek a luminoforov s ohľadom na existujúce technológie a použité materiály u vybraných typov obrazoviek. Či sa už ide o bežne používané CRT (katódové obrazovky), alebo o komplexné druhy obrazoviek, akými sú LCD (displej s tekutými kryštálmi) a plazma, pri ktorých spracovanie ešte stále nie je doriešené aj napriek neustálemu rastu vyradených kusov. Ďalším problémom, ktorý sa nezadržateľne blíži, je nový druh organickej obrazovky - OLED (svetlo emitujúce organické diódy). Zatiaľ sa sice vo veľkých zobrazovacích jednotkách nepoužíva, ale to je len otázkou času. Tak ako je otázkou aj to, akým spôsobom bude možné (alebo či vôbec bude účelné) tieto organické vrstvy o hrúbke niekoľkých nanometrov od seba oddeliť a následne s nimi vhodne nakladať.

O aktuálnosti témy a naliehavosti jej riešenia hovorí aj Tab. 2. Údaje v tabuľke poukazujú na obsah nebezpečných látok v 500 miliónoch počítačoch, v ktorých sú zahrnuté aj monitory.

Tab. 2 Obsah nebezpečných látok v 500 miliónoch počítačov

(Zdroj: PUCKETT J., 2002)

Plasty	2,866 Mt
Kadmium	0,717 Mt
Olovo	1,360 kt
Chróm	0,861 kt
Meď	0,287 kt

2. OEEZ A LEGISLATÍVNE OPATRENIA

Problematiku nakladania s OEEZ riešia v súčasnosti všetky krajiny Európskej únie (EÚ), a teda aj Slovenská republika (SR). Keďže veľmi málo vecí funguje len na základe dobrovoľnosti a uvedomelosti ľudí, riešenie tohto chýlostivého problému bolo potrebné podporiť aj zákonmi. V konečnom dôsledku však najviac informovanosť a zaangažovanosť verejnosti môže prispieť k úspešnej recyklácii nielen OEEZ. Nakladanie s odpadmi v podmienkach SR upravuje v súčasnosti zákon 409/2006 Z. z., čo je úplné znenie zákona o odpadoch č. 223/2001 Z.z. Dôležitým medznikom v odpadovom hospodárstve SR bol 13. august 2005. Nakladanie s OEEZ v EÚ sa po tomto termíne riadi podľa smerníc 2002/95/ES a 2002/96/ES (2003/108/ES), ktorých cieľom je v prvom rade zabránenie vzniku OEEZ, zabezpečenie jeho opätovného použitia, recyklácie, príp. iného zhodnotenia týchto odpadov s cieľom zníženia množstva odpadu na zneškodnenie, v ďalšom je to obmedzenie používania niektorých nebezpečných látok v elektrozariadeniach (olovo, ortuť, kadmium, šesťmocný chróm, polybromované bifenyly (PBB) alebo polybromované difenyletery (PBDE)), V právnom poriadku SR sa tieto smernice transponovali do zákona č. 733/2004 Z. z., vyhlášky č. 208/2005 Z. z. a nariadenia vlády č. 388/2005 Z. z.

Zákon č. 733/2004 Z. z. zaraďuje elektrozariadenia do 10 kategórií. Obrazovky sa nachádzajú v elektrozariadeniach patriacich do tretej a štvrtej kategórie (Informačné technológie a telekomunikačné zariadenia a Spotrebná elektronika). Podľa Vyhlášky 284/2001 Z. z., ktorou sa ustanovuje Katalóg odpadov, ide o vyradené elektrické a elektronické zariadenia iné ako uvedené v 20 01 21 a 20 01 23, obsahujúce nebezpečné časti (20 01 35). Avšak je potrebné si uvedomiť, že LCD obrazovky, obrazovky obsahujúce LED diódy a pod., sa nachádzajú v mnohých EEZ takmer vo všetkých desiatich kategóriách. Patria sem zobrazovacie jednotky na mikrovlnných rúrach, mobilných telefónoch, rôznych druhov EEZ na prehrávanie hudby, na hracích automatoch, displeje na hračkách atď. (Tab. 3).

Tab. 3 Možnosti výskytu displejov a iných nebezpečných látok v EEZ

(Zdroj: Hudáková V., 2007)

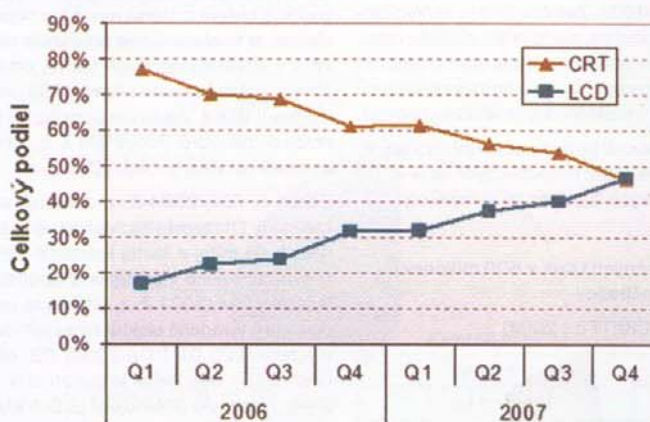
	ELEKTROZARIADENIE	NEBEZPEČNÉ ZLOŽKY
VELKÉ DOMÁCE SPOTREBIČE	elektrické sporáky	staré prístroje - azbestová izolácia; nové prístroje - LCD/LED displeje
SPOTREBITELSKÉ ZARIADENIA	CD prehrávače, kazetové prehrávače, HIFI zariadenia, rádiá, videorekordéry, diaľkové ovládania a iné	dosky plošných spojov, elektrolytické kondenzátory, batérie a akumulátory, LCD/LED displeje
SPOTREBITELSKÉ ZARIADENIA PRENOSNÉ	kamery, fotoaparáty, prenosné rádiá, CD prehrávače, diaľkové ovládania a iné	akumulátory, batérie, LCD/LED displeje, dosky plošných spojov a elektrolytické kondenzátory
PRÍSTROJE S OBRAZOVKOU	televízory, PC monitory	dosky plošných spojov, väčšie elektrolytické kondenzátory, malé LCD/LED displeje; staršie prístroje - PCB kondenzátory, zosilňovacie elektrónky
PRÍSTROJE S LCD OBRAZOVKOU	počítače, notebooky, televízory	plochá obrazovka - LCD, akumulátor, dosky plošných spojov, batérie
INFORMAČNÉ TECHNOLOGIE	počítače tlačiarne, kopirovacie zariadenia	batérie, väčšie elektrolytické kondenzátory, LCD/LED displeje, dosky plošných spojov dosky plošných spojov, elektrolytické kondenzátory, tonery a cartridge, batérie, prípadne LCD displeje, žiarivky, akumulátory

Luminofor ako jednu z problematických zložiek obrazoviek je možné podľa Katalógu odpadov zaradiť ako 16 02 15 (nebezpečné časti odstránené z vyradených zariadení) alebo 16 10 03 (vodné koncentráty obsahujúce nebezpečné látky). V oboch prípadoch ide o odpad, ktorý má nebezpečný charakter.

3. PREDPOKLADANÉ MNOŽSTVÁ OEEZ

Dnes by chcel asi každý vlastniť plazmu alebo aspoň LCD, či už ide o TV alebo PC, a to čo najväčších rozmerov. Spolu so znižujúcimi sa cenami EEZ a nevyhnutnou potrebou nahrádzať staré, nefunkčné zariadenia sú tieto dôvody vysvetlením, prečo vzniká množstvo odpadu, zatiaľ najmä v podobe klasických

katódových obrazoviek (CRT). Tieto trendy sú naznačené na Obr. 2. V SR sa v roku 2001 nachádzalo cca 150 754 kusov PC a PC monitorov, iný údaj hovorí o 825 000 kusoch PC a PC monitorov, ktorý však na základe údajov o predaji za posledné tri roky v 2004 už mohol presahovať 1 000 000 kusov PC. Na základe poznatku, že PC monitory majú na rozdiel od TV podstatne kratší životný cyklus (2-5 rokov), práve tieto množstvá OEEZ predstavujú v súčasnosti potenciálny materiál na spracovanie. Ďalej z rôznych prepočtov vyplýva, že v roku 2003 sa celkovo na Slovensku predalo okolo 46 000 kusov TV všetkých značiek (nezhľadnúc individuálny dovoz zo zahraničia). Avšak všetky tieto hodnoty nie sú presné, lebo nie je možné zistiť, koľko OEEZ majú obyvatelia uskladnených doma. Tieto tiež predstavujú potenciálny odpad, ktorý je potrebné spracovať.



Obr. 2 Vývoj predaja obrazoviek LCD vs. CRT

(Zdroj: Procházka J., 2008)

Z uvedeného vyplýva, že vyradených obrazoviek nie je málo a ich množstvo bude stále narastať. Aby ich bolo možné správne demontovať a maximálne využiť, je potrebné v prvom rade vedieť ich zloženie a aspoň základný princíp fungovania.

4. VYBRANÉ ZOBRAZOVACIE TECHNOLOGIE

4.1. CATHODE RAY TUBE (CRT)

Základnými prvkami CRT (katódovej obrazovky) sú:

- vákuová banka,
- elektrónové delo a
- tienidlo, na ktorom je nanosená luminiscenčná vrstva.

Elektrónové delo predstavuje trubica, ktorá vyžaruje elektrónové lúče dopadajúce na plochu tienidla. Tie sú zaostrané pomocou vychyľovacích cievok. Vychyľovaním sa postupne vykresľuje na vnútornej strane monitora obraz. Farebnosť vykresleného obrazu sa dosahuje tým, že výsledná farba sa zloží na základe vzájomnej interakcie troch základných farebných zložiek RGB (R - red, G - green, B - blue). Každá farebná

zložka má samostatný elektrónový lúč. Prúd elektrónov je pomocou cievok vychyľovaný a prechádza po tienidle sprava doľava a zhora dolu, čím sa vytvára obraz na celej obrazovke.

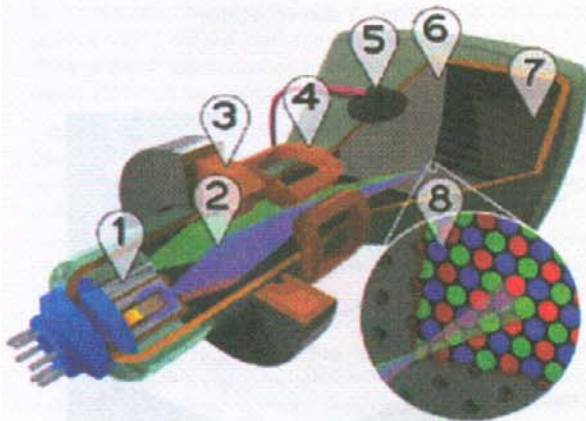
Luminofor v CRT spravidla tvoria sulfidy, napr. siran zinočnatý (ZnS), ku ktorým sa pridávajú aktivátory, ktorých účelom je zvýšiť účinnosť tienidla. Aktivátory tiež spôsobujú farebný odtieň, ktorým luminofovy žiaria: aktivátor na báze medi vyvoláva modrozelený, na báze mangánu oranžový a zlato vyvoláva svetlomodrý odtieň žiarenia. Anorganické luminofovy sa môžu pripravovať napr. spekaním sulfidu zinočnatého s boritanom draselným a malým množstvom solí niektorých ťažkých kovov. Farbu svetla možno ovplyvňovať zmenou zloženia zmesi. K najpoužívanejším luminoforom v týchto obrazovkách pre ich optimálne vlastnosti patria oxidy, sulfidy, kremičitany a fosforečnany s kationmi zinku, kadmia, ytria a euróbia. Ako aktivátory sa najčastejšie používajú Y, Ag, Au, Al, Mn, Cu a kovy vzácných zemin ako Ce, La, Nd, Pr, Sm, Eu, Tb, Dy, Er, Tm. Za priemerný obsah kovov v luminofoze sa dá považovať: 9,2 % Zn; 4,6 % Pb; 3,4 % Cd; 3,1 % Al; 0,8 % Y; 0,05 % Ni; 0,002 % Cu a Cr (Zdroj: Tölgyessy, J.-Harangozó, M., 2005).

4.2. LIQUID CRYSTAL DISPLAY (LCD)

LCD (displej z tekutých kryštálov) využíva na vytvorenie obrazu mikroskopické kryštály, ktoré sú schopné meniť svoje natočenie pôsobením elektrického napätia, a tým buď prepúšťajú, alebo neprepúšťajú svetlo. Svetlo zo zdroja prechádza polarizačným filtrom, ktorý nastavi vlastnosti svetla tak, aby boli vhodné pre spracovanie tekutými kryštálmi. Kryštály sú umiestnené medzi dvomi svetlopriepustnými elektródami, na ktoré sa privádza riadiaci signál, ktorý definuje, či prvok má, alebo nemá prepustiť svetlo. Každý bod farebného displeja je ovládaný trojicou tranzistorov (nastavujú rôzny potenciál). Farebný filter (RGB) na hornej elektróde doplní prechádzajúce svetlo o farebnú informáciu.

Pixel farebného filtra obsahuje červené, zelené a modré farebné prvky a čiernu maticu, ktorá je umiestnená medzi farbami, aby sa eliminoval rozptyl svetla. Táto vrstva musí byť čo najhladšia pre dosiahnutie maximálnej čistoty farieb. Čierna matica je obvyčajne vyrobená z chrómu, oxidu chrómu alebo z tmavej živice. Farebný filter je zvyčajne organický alebo anorganický polymérny materiál (rôsol, kazein, plynvinylalkohol, akryl, epoxid, polyester, polyimid) s pigmentmi. Tieto pigmenty majú zvyčajne karboxylovú, aminovú alebo sulfónovú skupinu. Používajú sa napríklad diantrachinón (červená farba) alebo ftalokyanin medi (modrá a zelená farba). Hrúbka farebného filtra je medzi 0,7-2,5 µm a hrúbka pigmentov je pod 0,1 µm (Zdroj: Kopaček, B., 2007).

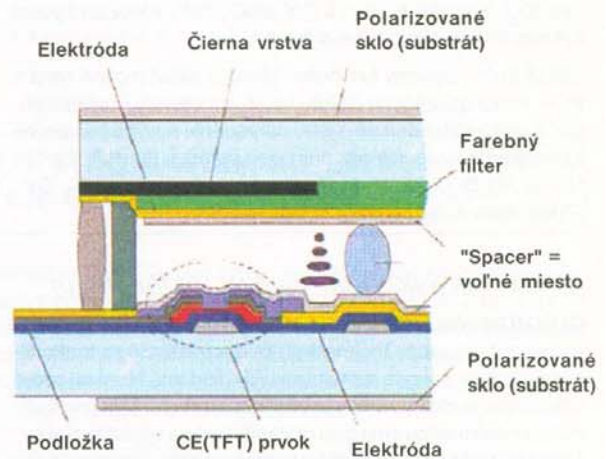
Čo sa týka tekutých kryštálov, jeden z najväčších výrobcov týchto zložiek LCD displejov, Merck, potvrdil, že nimi používané tekuté kryštály neobsahujú žiadne nebezpečné látky, ktoré popisuje Smernica EÚ 2002/95/ES. Napriek tomu, tekuté kryštály sú pre vodu nebezpečné a sú len veľmi ťažko biodegradovateľné (0-30 % za 28 dní). V najčastejšie používanom 15" displeji sa nachádza asi 350 mg tekutých kryštálov (Zdroj: Merck, 2008).



Obr. 3 Princíp fungovania CRT

(Zdroj: Wikipédia)

- 1 - Elektronové delo (emitor)
- 2 - Zväzky elektrónov
- 3 - Zaostrovací cievky
- 4 - Vychyľovacie cievky
- 5 - Pripojenie anódy
- 6 - Maska
- 7 - Luminiscenčná vrstva
- 8 - Detail luminoforu



Obr. 4 Princíp fungovania LCD

(Zdroj: <http://monitory.ic.cz/lcd.html>)

V LCD obrazovkách luminiscenčná vrstva nemá priamo zobrazovaciu funkciu, tak ako u CRT. Luminofor sa nachádza v jednotke podsvietenia, ktorá pozostáva zo svetelného zdroja (svetlo emitujúce diódy, žiarivky, elektroluminiscencia), reflektora, dosky vedúcej svetlo a difuzéra. Najčastejšie používaným zdrojom svetla je práve žiarivka. Zloženie luminiscenčnej vrstvy v žiarivkách je podobné zloženiu luminoforu v CRT obrazovkách. Alternatívou žiariviek by mohli byť LED, ktoré neobsahujú ortuť, avšak môžeme v nich nájsť gálium a arzén.

4.3. PLASMA DISPLAY PANEL (PDP)

Zobrazenie požadovanej informácie v plazmových obrazovkách (PDP = Plasma Display Panel) vzniká privedením napätia na elektródy, ktoré sú hermeticky zatavené do skla. Vnútro zobrazovacej jednotky je naplnené plynom, obvyčajne neónom, v ktorom privedené napätie vyvolá svietielkovanie. Farba vzniká prímiešaním svietiacich látok, ktoré sa aktivujú ultrafialovým žiarením plazmy.

Keďže životnosť a výkon PDP závisí od luminoforu, v poslednej dobe sa mu venuje zvýšená pozornosť. V PDP sa ako zložka emitujúca modrú farbu v súčasnosti používa BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ (BAM). Tento má však niektoré nedostatky, kvôli ktorým sú sna-

hy vylepšiť ho, prípadne úplne nahradiť. Na vylepšenie týchto vlastností sa na jeho povrch nanáša povlak SiO_2 alebo MgO . Čo sa úplného nahradenia týka, bol syntetizovaný nový materiál $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$. Aby však u nového luminoforu bola dosiahnutá vlnová dĺžka ako pri BAM, je potrebné, aby pomer Ba/Sr bol 0,2 a optimálna koncentrácia Eu^{2+} (pre maximálnu intenzitu vyžarovania) bola 1,5 mol %. Ďalším materiálom, ktorý by mal nahradiť súčasnú modrú zložku spektra, je trojmocným táriom aktivovaný fosfát lantánu (LPTM).

V súčasnosti používaným zeleným luminoforom je $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$. V snahe nahradiť ho, sa pripravili nové druhy luminoforov: trojmocným terbiom aktivovaný polyfosfát $\text{NaGd}(\text{PO}_3)_4:\text{Tb}^{3+}$ (NGP: Tb^{3+}) a $\text{GdCaAlO}_4:\text{Tb}^{3+}$, v ktorom by mal byť obsah Tb^{3+} okolo 12 mol %.

$\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ - červený luminofor, ktorý je zatiaľ možné najst' v PDP, nemá dostatočnú čistotu farieb ani intenzitu luminiscencie, a preto sú tendencie o jeho nahradenie novými červenými luminoformi: oxyfosfátom s prímiesou európie: $(\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+})$ a $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Mg}_2\text{Si}_4\text{O}_{15}:\text{Eu}^{3+}$, ktorý obsahuje okolo 8 mol % Eu^{3+} (Zdroj: www.sciencedirect.com).

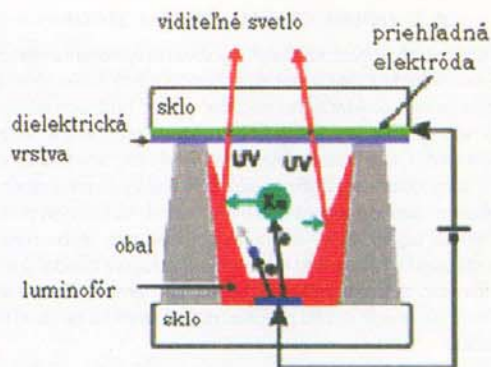
4.4. ORGANIC LIGHT EMITTING DIODE (OLED)

OLED (Organic Light Emitting Diode) predstavuje pravdepodobnú zobrazovaciu technológiu budúcnosti. Sú to tenko-filmové displeje pokryté svetelnými LED diódami, ktoré na svoje fungovanie svetelný zdroj v pozadí nepotrebujú. V prípade stimulácie elektrickou energiou materiál emituje svetelnú zložku. Táto vlastnosť sa nazýva **elektroluminiscencia**. Displeje OLED sú tvorené červenými, zelenými a modrými LED diódami, ktoré vytvárajú výsledný obraz.

Nazvať OLED organickým displejom je maximálne vhodné, nakoľko je väčšina jeho časti zložená alebo aspoň povlakovaná organickými materiálmi. Začína to už pri katóde a anóde, na ktoré sa používajú vrstvy na báze Alq_3/TPD (Alq_3 - aluminum tris(8-hydroxychinolin) a TPD - N,N'-bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenyl-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine. Čo sa týka anód, zistilo sa, že použitím vodivého polyméru 3,4-polyetyléndioxitiófen-polystyrénsulfonátu (PEDOT) namiesto pôvodného ($\text{TPD}/\text{Alq}_3/\text{Al}$), sa zvýši výkon zariadenia.

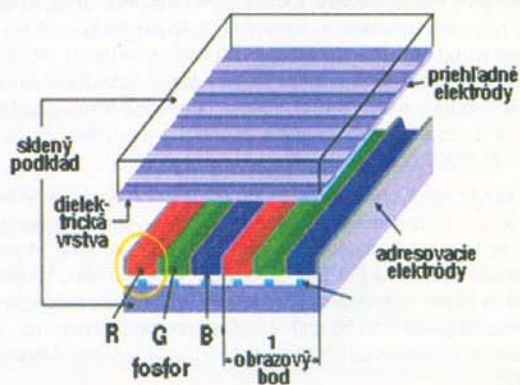
Ako transportná a emitujúca vrstva v OLED sa používajú 4,4'-bis[N-(1-naftyl)-N-fenylamino]bifenyl (NPB) a poly(3,4-etyléndioxitiófen) (PEDOT)-PSS, ktorý je možné nahradiť výkonnejším (polyanilin-poly(styrén sulfonát) (PANI-PSS). Ako ďalšie náhrady môžu byť použité nové zariadenia založené na β -diketonovom komplexe, $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{tppo})_2]$, ktoré môžu mať viaceré konfigurácie.

Už spomenutý NPB sa použil ako základ pri výrobe modrej OLED, v ktorej je modrý prímiesový emitor 2,5,8,11-tetra-t-butyl-perylén (TBP). Ďalšími organickými luminoformi emitujúcimi modrú farbu sú 9-Etyl-3-((E)-2-[4-(1,1,1-trifenylsilyl)fenyl]-1-etenyl)-9H-karbazol (Cz-SiPh) a {4-[2-(9-Etyl-9H-karbazol-3-yl)-vinyl]-fenyl}-naftalén-2-yl-fenyl-amin; Cz-NPh. 3-(2-Antracén-9-yl-vinyl)-9-etyl-9H-karbazol (Cz-Ph3) emituje zelenú farbu svetelného spektra. Ako červený luminofor sa v OLED využíva $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$ (YAG:Eu) (Zdroj: www.sciencedirect.com).



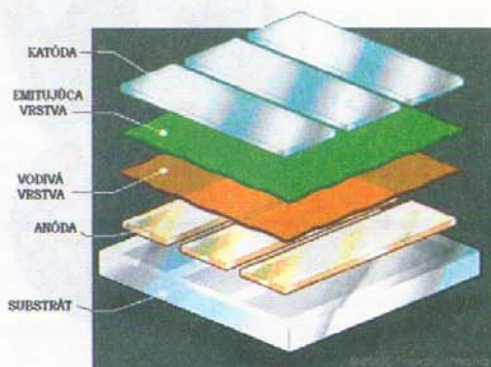
Obr. 5 Princíp fungovania PDP

(Zdroj: Tuček R., 2000)



Obr. 6 Farebný bod v PDP

(Zdroj: Tuček R., 2000)



Obr. 7 Zloženie OLED

(Zdroj: Freudenrich C., 2005)

Na základe uvedených informácií je možné si utvoriť predstavu o fungovaní, no najmä o zložení luminoforu spomínaných zobrazovacích technológií. Luminiscenčná vrstva obsahuje zložky, ktoré by mohli byť "ekonomicky zaujímavé", zložky nebezpečné (toxické), ale aj zložky, ktorých vlastnosti a vplyvy ešte nie sú celkom známe. Okrem iného aj neznalosť vlastností niektorých použitých materiálov a ich komplexnosť predstavuje v následnej recyklácii problém. Niektoré z týchto látok mierne dráždia pokožku a oči, ale čo s tými látkami, ktorých účinok na životné prostredie a najmä na ľudí nie je zatiaľ známy? Ide najmä o novo-syntetizované látky čakajúce na svoje použitie v obrazovkách PDP, prípadne v OLED.

Na jednej strane predstavujú obrazovky a v nich obsiahnutý luminofor pri nevhodnej manipulácii nebezpečenstvo pre zdravie človeka a životné prostredie, no na strane druhej, pri použití vhodných metód je možné z neho získať prvky vzácnych zemín, napr. ytrium a európium, ktorých hodnota na trhu je pomerne vysoká (1 kg oxidu európie stojí 990 dolárov, čo je asi 19 470 Sk).

Práve súčasným trendom a budúcnosti spracovania CRT a LCD obrazoviek a možnosťami získania prvkov vzácnych zemín z luminoforu sa bude venovať druhá časť tohto príspevku, ktorá bude uverejnená v nasledujúcom čísle.

