

УДК 669.872

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-2-5-14>

Научная статья

Research article



Кинетические закономерности гидromеталлургической переработки отслуживших дисплеев: поведение индия

Э.Б. Колмачихина, О.Б. Колмачихина, Я.А. Янкина, З.М. Голибзода

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина

620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19

✉ Эльвира Барыевна Колмачихина (e.b.khazieva@urfu.ru)

Аннотация: Изучены физико-химические закономерности выщелачивания индия с поверхности стеклянных пластин отработанных дисплеев в различных кислотах. Стекла отслуживших дисплеев были предварительно очищены от поляризаторов и измельчены. Их основу составляли оксиды кремния и алюминия. Индий представлен в виде соединения $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$. Содержание индия в полученном материале составляло 174,8 мг/кг. В качестве выщелачивающих агентов использовали индивидуальные растворы серной, соляной и метансульфоновой кислот. Установлено влияние концентраций указанных кислот (0,1–1,0 н), продолжительности выщелачивания (10–60 мин), температуры (298–353 К) и соотношения жидкого к твердому ($\text{Ж} : \text{Т} = (7,5 \div 15,0) : 1 \text{ см}^3/\text{г}$) на степень извлечения индия в раствор. Частные порядки реакций по $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, H_2SO_4 , HCl составили 0,69, 0,67 и 1,10 соответственно. В ходе экспериментов наблюдалось интенсивное повышение концентрации индия в первые 20–40 мин выщелачивания в растворах H_2SO_4 и HCl , после чего скорость процесса снижалась и извлечение индия практически не росло вследствие уменьшения количества непрореагировавшего индия. При выщелачивании в 0,1–0,4 н растворах $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ скорость растворения индия не менялась на всем протяжении эксперимента ввиду того, что количество непрореагировавшего индия снижалось незначительно. Исследуемые кислоты можно расположить в следующий ряд в порядке возрастания их эффективности в растворении индия: $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, H_2SO_4 , HCl , что соответствует росту сил данных кислот. Увеличение температуры значительно повышало извлечение индия. Рассчитаны значения кажущейся энергии активации растворения In_2O_3 в растворах $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, H_2SO_4 , HCl , составившие 51,4, 51,2, 43,4 кДж/моль соответственно. Обнаружено, что при использовании в качестве выщелачивающего агента HCl увеличение доли жидкой фазы в пульпе от 7,5 : 1 до 15 : 1 $\text{см}^3/\text{г}$ снижало извлечение индия в 2,4 раза, а начальную скорость выщелачивания – в 3,2 раза. Показано, что повышение $\text{Ж} : \text{Т}$ при растворении индия в $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ (с 7,5 : 1 до 15 : 1 $\text{см}^3/\text{г}$) и H_2SO_4 (с 10 : 1 до 15 : 1 $\text{см}^3/\text{г}$) сопровождается незначительным изменением извлечения и начальной скорости выщелачивания. Таким образом, проведенные исследования показали, что выщелачивание индия из стекол отслуживших дисплеев протекает в смешанном режиме при использовании HCl и в кинетическом режиме в растворах H_2SO_4 и $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$.

Ключевые слова: индий, выщелачивание, соляная кислота, серная кислота, метансульфоновая кислота, кинетика, кажущаяся энергия активации, порядок реакции

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-00129.

<https://rscf.ru/project/22-79-00129>

Для цитирования: Колмачихина Э.Б., Колмачихина О.Б., Янкина Я.А., Голибзода З.М. Кинетические закономерности гидromеталлургической переработки отслуживших дисплеев: поведение индия. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2023;29(2):5–14. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-2-5-14>

Kinetic regularities of hydrometallurgical recycling of spent displays: behavior of indium

E.B. Kolmachikhina, O.B. Kolmachikhina, Ya.A. Yankina, Z.M. Golibzoda

Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin

19 Mira Str., Yekaterinburg 620002, Russia

✉ Elvira B. Kolmachikhina (e.b.khazieva@urfu.ru)

Abstract: This article discusses the physicochemical regularities of indium leaching from the surface of glass plates of used displays in various acids. The glass of used displays was pre-cleaned from polarizers and crushed. Their base is comprised of silicon and aluminum oxides. Indium

is presented in the form of $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$. Indium content in the material obtained is 174.8 mg/kg. Individual solutions of sulfuric, hydrochloric and methanesulfonic acids were used as leaching agents. The influence of concentrations of the mentioned acids (0.1–1.0 N), leaching duration (10–60 min), temperature (298–353 K) and liquid-to-solid ratio ($L : S = (7.5 \pm 1.0) : 1 \text{ cm}^3/\text{g}$) on the degree of indium extraction into solution has been determined. Partial orders of reaction in terms of $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, H_2SO_4 , HCl are 0.69, 0.67 and 1.10, respectively. In the course of experiments an intensive increase in indium concentration was observed in the first 20–40 min of leaching in H_2SO_4 and HCl solutions. The process rate then decreased and indium extraction actually did not increase, due to a fall in the amount of non-reacted indium. During leaching in 0.1–0.4 N in $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ solutions, the rate of indium dissolution did not change throughout the experiment, since the amount of non-reacted indium gas decreased insignificantly. The acids considered here can be ranked in the following ascending order of their efficiency for indium dissolution: $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, H_2SO_4 , HCl , which corresponds to the growth of strengths of these acids. An increase in the temperature led to a significant increase in indium extraction. The apparent activation energies of In_2O_3 dissolution in $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, H_2SO_4 , HCl solutions have been calculated as equal to 51.4, 51.2, 43.4 kJ/mole, respectively. It was established that with the use of HCl as leaching agent, the increase in the fraction of liquid phase in the slurry from 7.5 : 1 to 15 : 1 cm^3/g lead to fall in indium extraction by 2.4 times and the initial leaching rate by 3.2 times. It was demonstrated that an increase in $L : S$ during indium dissolution in $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ (from 7.5 : 1 to 15 : 1 cm^3/g) and H_2SO_4 (from 10 : 1 to 15 : 1 cm^3/g) is accompanied by insignificant changes in extraction and initial leaching rate. Therefore, the studies performed demonstrated that indium leaching from glasses of spent displays flows in mixed mode upon the use of HCl and in kinetic mode in H_2SO_4 and $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ solutions.

Keywords: indium, leaching, hydrochloric acid, sulfuric acid, methanesulfonic acid, kinetics, apparent activation energy, order of reaction

Acknowledgments: This work was supported by the Russian Science Foundation, Project No. 22-79-00129. <https://rscf.ru/en/project/22-79-00129>

For citation: Kolmachikhina E.B., Kolmachikhina O.B., Yankina Ya.A., Golibzoda Z.M. Kinetic regularities of hydrometallurgical recycling of spent displays: behavior of indium. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2023;29(2):5–14. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-2-5-14>

Введение

За последние 20 лет структура потребления индия значительно изменилась. Ранее данный металл в основном использовался при изготовлении сплавов, электрических компонентов и полупроводников. В настоящее время основная часть индия применяется в виде оксида индия—олова (indium-tin oxide, далее — ИТО). Последний представляет собой твердый раствор оксидов индия и олова (90 % In_2O_3 , 10 % SnO_2), обладающий полупроводниковыми свойствами и прозрачностью в видимом свете. Благодаря этим характеристикам ИТО незаменим в производстве жидкокристаллических и OLED-дисплеев, солнечных батарей и т.п.

Основным источником индия являются сульфидные цинковые руды, в которых его содержание составляет 1–100 г/т [1]. При существующем уровне потребления индия (около 1500 т/год) [2] его запасов в минеральном сырье хватит лишь на ближайшие 10 лет. Отслужившие мониторы являются наиболее перспективным вторичным источником индия.

В России переработка отслуживших мониторов ограничивается утилизацией плат и люминесцентных ламп. В настоящее время рециклинг дисплеев осуществляется только в нескольких странах (Южная Корея, Япония и Бельгия) ввиду низкого содержания в материале ценных металлов и многокомпонентности изделий.

Дисплеи включают несколько слоев: поляризаторы, стеклянные пластины, жидкие кристаллы. На стеклянные пластины наносят слой ИТО тол-

щиной 50–200 нм, содержание индия в них составляет 100–350 мг/кг [2, 3]. На обратную сторону стеклянной подложки прикрепляют слой поляризатора из поливинилацетатной пленки.

Предварительная подготовка стеклянных пластин перед переработкой может включать стадии дробления и измельчения [4], однако присутствие пленки поляризатора осложняет процесс дезинтеграции. Высокотемпературная обработка при $T = 453 \pm 493 \text{ K}$ позволяет сделать поляризатор хрупким, что повышает эффективность измельчения стекла [4, 5]. Также возможно отделение частиц ИТО от стеклянной подложки термической обработкой при $T = 923 \text{ K}$ в течение 8–10 мин и последующее удаление продукта с помощью сжатого воздуха [6]. Другие способы концентрирования ИТО включают гравиметрическое разделение [4], флотацию [7], абразивную обработку поверхности стекол [8, 9] и др.

Пирометаллургические приемы позволяют восстанавливать оксиды индия и олова [10, 11] и затем отгонять их, в том числе в виде хлоридов [12]. Гидрометаллургические способы переработки стеклянных пластин включают выщелачивание в различных кислотах (серной [8, 9, 13, 14], соляной [15], азотной [16], лимонной, яблочной [17]) с последующим концентрированием и разделением металлов с помощью жидкостной экстракции [15, 18, 19] (ди(2-этилгексил) фосфорная кислота, трибутилфосфат) и сорбции [20, 21] (Lewatit TP 208, Lewatit VP OC 1026). Интенсифицировать процес-

сы растворения возможно с помощью окислителей и восстановителей [22], а также ультразвуковой обработкой [6, 23, 24] и т.д.

В данной работе проведена сравнительная оценка кинетики выщелачивания индия с поверхности стеклянных пластин отработанных дисплеев в серной, соляной и метансульфоновой кислотах. Последнюю относят к «зеленым» органическим кислотам ввиду ее относительно низкой токсичности, биоразрушаемости, высокой температуры кипения и очень низкого давления насыщенных паров [25, 26]. Также метансульфоновая кислота обладает высокой электропроводностью, а ее соли хорошо растворимы в воде [25]. В последние годы данную кислоту рассматривают в качестве выщелачивающего агента в исследованиях по переработке медного, цинкового, висмутного сырья [26–28], а также в технологии предприятия «The Paroo Station» (Австралия) для извлечения свинца из церусситовой руды [29, 30].

Применяемые в данной работе кислоты относятся к сильным: их можно расположить в следующий ряд в порядке увеличения их силы, выраженной через константу диссоциации (pK_{a1}): $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ (–1,86), H_2SO_4 (–3), HCl (–7) [31, 32].

Целью данной работы являлось исследование влияния концентраций кислот, продолжительности, температуры и плотности пульпы на физико-химические закономерности процесса растворения индия с поверхности стеклянных пластин отслуживших дисплеев.

Методика эксперимента

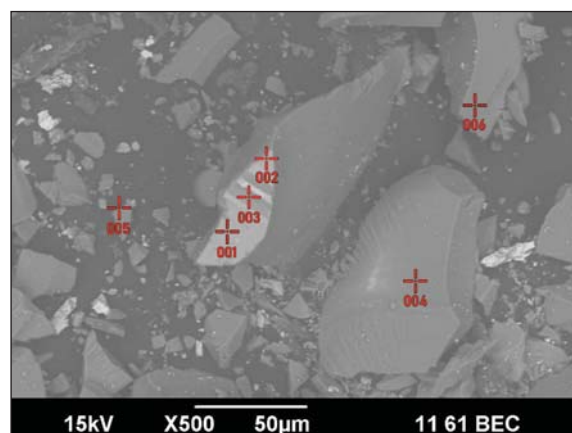
Материалы, оборудование и методы исследования

Стекла отслуживших дисплеев предварительно промывали водой, сушили на воздухе, затем выдерживали при температуре 463 К для размягчения и удаления пленки ручным способом. Очищенное стекло измельчали в стержневой мельнице. Методом отсева выделяли фракцию –1 мм измельченного стекла, которую использовали для проведения дальнейших экспериментов. После тщательного перемешивания материала отбирали представительную пробу методом квартования для последующего химического анализа на атомно-абсорбционном спектрофотометре (AAC) novAA 300 («Analytik Jena», Германия). Гранулометрический состав материала определяли с использованием лазерного дифракционного анализатора размера частиц HELOS&RODOS

(«Sympatec GmbH», Германия). Морфологию образцов измельченного стекла и их химический состав изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6390LA (Япония), снабженного системой энергодисперсионного микроанализа JED-2300.

Основная масса материала (>85 %) включала частицы неправильной формы крупностью менее 300 мкм (рис. 1, 2). Согласно данным элементного анализа и ранее проведенным исследованиям [3, 12] в материале преобладали оксиды алюминия, кремния и кальция. На поверхности стекла (точки 1, 2 на рис. 1) присутствовали соединения индия и олова, а на поверхности токопроводящих дорожек — молибдена (точка 3, рис. 1). Измельченные стекла дисплеев содержали, мг/кг: In — 174,8, Sn — 1,7.

В экспериментах использовали серную H_2SO_4 (квалификации ХЧ), соляную HCl (ХЧ) и метан-



Элемент	Номер области измерения					
	001	002	003	004	005	006
	Содержание, %					
Na	1,0	0,8				
Mg				1,7	4,0	1,3
Al	2,8	8,6	12,9	19,1	20,2	14,3
Si	69,0	74,4	77,4	68,5	69,0	56,8
Ca	4,1	4,0	3,2	10,7	6,8	27,6
Mo			6,5			
In	19,9	10,1				
Sn	3,2	2,1				

Рис. 1. СЭМ-изображение и элементный состав измельченных стекол дисплеев

Fig. 1. SEM image and elemental composition of crushed display glass

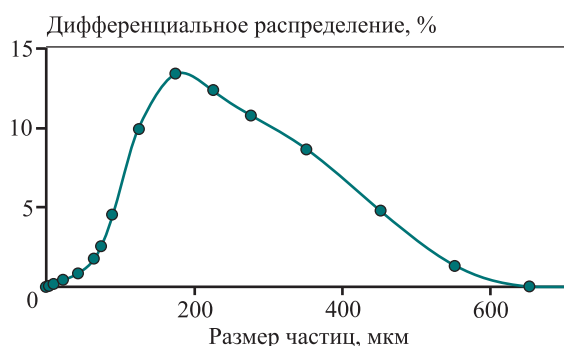


Рис. 2. Гранулометрический состав измельченных стекол дисплеев

Fig. 2. Particle size distribution of crushed display glass

сульфоновую $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ (ХЧ) кислоты. Исходные растворы кислот готовили разбавлением дистиллированной водой при перемешивании на магнитной мешалке.

Выщелачивание измельченных стекол

Опыты по выщелачиванию проводили в термостатируемом реакторе объемом $0,5 \text{ дм}^3$ при температуре $T = 298\div 353 \text{ К}$, продолжительности $\tau = 10\div 60 \text{ мин}$, концентрации кислот $0,1\text{--}1,0 \text{ н}$, соотношении жидкого и твердого $\text{Ж} : \text{Т} = (7,5\div 15,0) : 1 \text{ см}^3/\text{г}$. При варьировании $\text{Ж} : \text{Т}$ поддерживали постоянным соотношение масс ионов водорода и индия в навеске материала ($10 \text{ мг H}^+/1 \text{ мг In}$). Соответственно, концентрацию кислот в данной серии экспериментов варьировали от $0,15$ до $0,3 \text{ н}$.

Растворы кислот с заданной концентрацией заливали в реактор, герметизировали, нагревали до заданной температуры при постоянном перемешивании, после чего в реактор загружали навеску материала (20 г) и далее автоматически поддерживали температуру пульпы с точностью $\pm 2 \text{ К}$.

Пульпу после выщелачивания фильтровали, кек промывали дистиллированной водой. Затем кек подвергали кислотной обработке при $T = 363 \text{ К}$ в $20 \text{ \%}$ -ном растворе соляной кислоты в течение нескольких часов для полного перехода металлов в раствор. После этого кек также фильтровали и промывали дистиллированной водой. Пробы, отобранные в процессе выщелачивания, фильтраты после выщелачивания и кислотной обработки и промывные воды анализировали на содержание ионов индия с помощью ААС novAA300 («Analytik Jena», Германия). Общее извлечение индия (α_{In}) оценивали по его содержанию в фильтрах и промывных водах.

Обработка экспериментальных данных

Степень извлечения индия оценивали, учитывая объемы отбираемых проб, по формуле

$$\alpha_{\text{In}}^i = \frac{C^i[V_{\text{исх}} - V_{\text{пр}}(i-1)] + \sum_{l=1}^{i-1}(C^l V_{\text{пр}})}{G_{\text{In}}} \cdot 100 \%, \quad (1)$$

где α_{In}^i — степень извлечения индия к моменту отбора i -й пробы, $\%$; C^i — концентрация индия в i -й пробе, г/дм^3 ; $V_{\text{пр}}$ — объем пробы, дм^3 ; $V_{\text{исх}}$ — исходный объем раствора выщелачивания, дм^3 ; G_{In} — масса индия в навеске материала, г .

Кинетические характеристики (частные порядки реакций, кажущиеся энергии активации) определяли путем нахождения мгновенной скорости выщелачивания в начальный момент времени (v_0) через построение касательных к кривым $\alpha_{\text{In}} = f(\tau)$. Касательные проводили через точку начала координат.

Обобщающее выражение для скорости выщелачивания индия может быть представлено в следующем виде:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = k(T, v)[C(\alpha)]^n [P(\alpha)]^m S(\alpha), \quad (2)$$

где k — константа скорости, зависящая от температуры и, в случае диффузионного или смешанного режима, от скорости движения жидкости относительно поверхности твердых частиц (v); C и n — концентрация кислоты и частный порядок по концентрации соответственно; P и m — плотность пульпы и частный порядок по плотности пульпы соответственно; $S(\alpha)$ — функция, описывающая зависимость суммарной поверхности реагирующих частиц от степени протекания реакции (определяется формой частиц и их распределением по крупности).

Результаты и их обсуждение

Влияние концентрации кислот на извлечение индия

Полученные данные (рис. 3) свидетельствуют об изменении характера зависимостей $\alpha_{\text{In}} = f(\tau)$ при использовании различных кислот. Так, например, в растворах H_2SO_4 и HCl (рис. 3, а, б) в первые $20\text{--}40 \text{ мин}$ выщелачивания отмечено интенсивное растворение индия, после чего скорость процесса значительно уменьшалась из-за снижения количества непрореагировавшего ИТО (см.

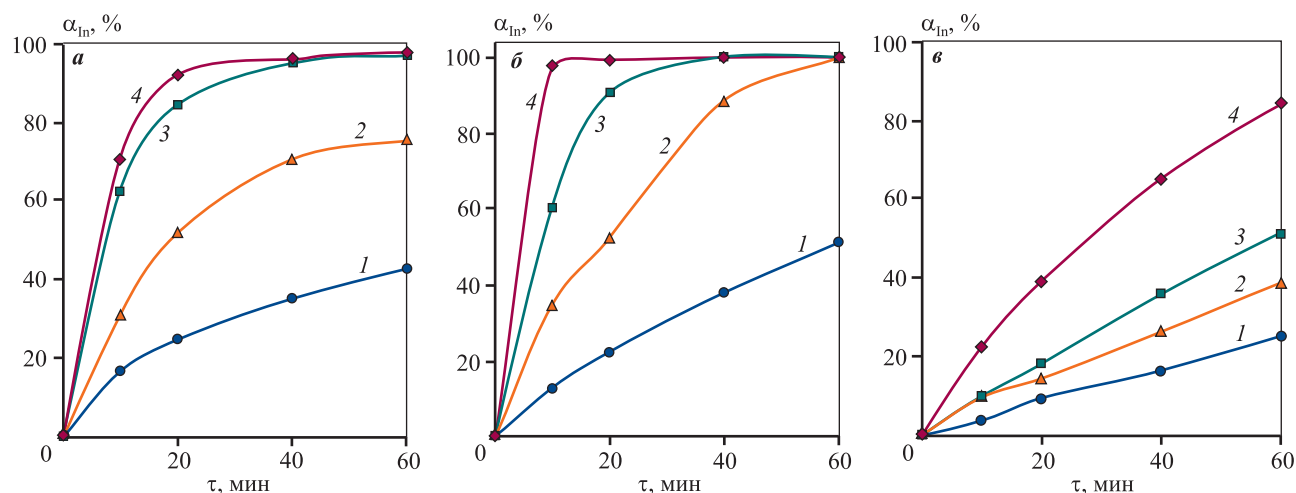


Рис. 3. Влияние продолжительности выщелачивания на извлечение индия при различных концентрациях H_2SO_4 (а), HCl (б) и CH_3SO_3H (е)

$T = 333\text{ K}$; Ж: Т = 10 : 1 cm^3/g ; $C_{\text{кислот}}$: н: 0,1 (1), 0,2 (2), 0,4 (3) и 1,0 (4)

Fig. 3. Indium recovery as a function of leaching duration at different concentrations of H_2SO_4 (a), HCl (b) and CH_3SO_3H (e)

$T = 333\text{ K}$; L : S = 10 : 1 cm^3/g ; C_{acids} : N: 0.1 (1), 0.2 (2), 0.4 (3) and 1.0 (4)

рис. 3, а, кр. 3, 4 и рис. 3, б, кр. 2—4) и концентрации ионов H^+ (рис. 3, а, кр. 1, 2 и рис. 3, б, кр. 1). При использовании 0,1—0,4 н растворов CH_3SO_3H графики зависимостей $\alpha_{In} = f(\tau)$ были прямолинейными, скорость растворения индия практически не менялась на всем протяжении экспериментов (рис. 3, е) ввиду низкого извлечения и большого количества непрореагировавшего индия.

При относительно низких концентрациях выщелачивающих агентов (0,1—0,2 н) извлечение индия за 60 мин было выше в растворах HCl ($\alpha_{In} = 50\div 100\%$), чем в растворах H_2SO_4 ($\alpha_{In} = 43\div 76\%$) и CH_3SO_3H ($\alpha_{In} = 25\div 39\%$). При увеличении концентрации кислот до 0,4—1,0 н уже за 40 мин в растворы H_2SO_4 и HCl индий извлекался практически полностью ($\alpha_{In} = 97\div 100\%$), в то время как максимальное его извлечение ($\alpha_{In} = 84\%$) при использовании CH_3SO_3H было достигнуто только при $C_{CH_3SO_3H} = 1,0$ н за 60 мин выщелачивания.

Частные порядки реакций выщелачивания индия по H_2SO_4 , HCl и CH_3SO_3H , определенные через угловые коэффициенты прямых, построенных в координатах $lgv_0 - lgC$ (рис. 4), составили 0,67, 1,10 и 0,69 соответственно.

Полученные значения α_{In} и закономерности их изменения находятся в хорошем соотношении с коэффициентами диссоциации кислот. Так, HCl практически полностью диссоциирована, и ее кажущаяся степень диссоциации незначительно меняется с повышением концентрации, в отличие от H_2SO_4 и CH_3SO_3H . Повышение концентрации

HCl приводит к пропорциональному увеличению CH^+ , а следовательно, и к росту значений α_{In} , v_0 . В растворах H_2SO_4 и CH_3SO_3H высвобождение

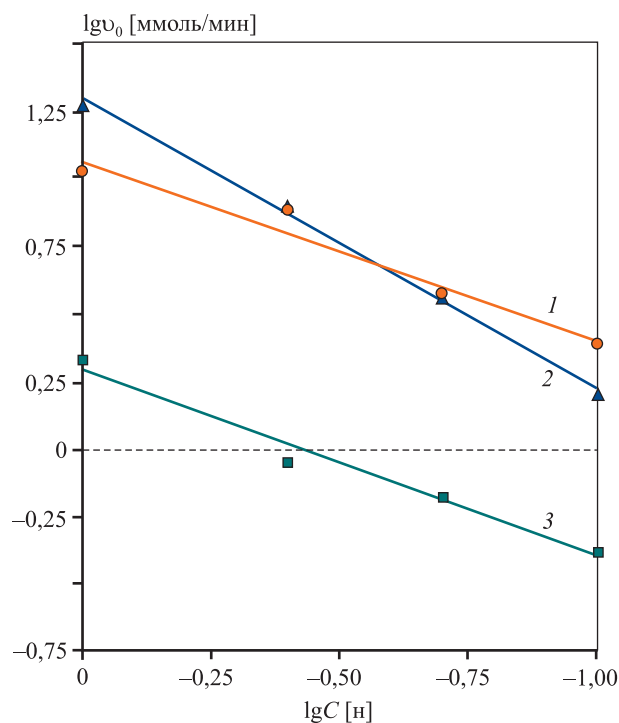


Рис. 4. Определение частных порядков реакций выщелачивания индия в различных кислотах

1 – H_2SO_4 , 2 – HCl , 3 – CH_3SO_3H

Fig. 4. Determination of partial orders of indium leaching reactions in different acids

1 – H_2SO_4 , 2 – HCl , 3 – CH_3SO_3H

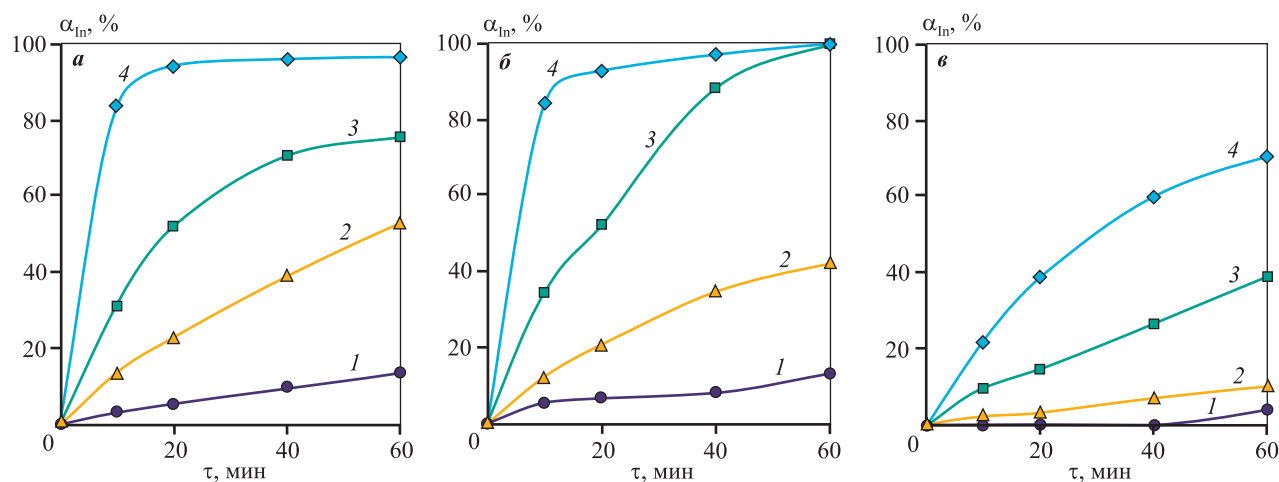


Рис. 5. Влияние продолжительности выщелачивания на извлечение индия в растворах H_2SO_4 (а), HCl (б) и $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ (в) при различных температурах

Ж: $T = 10 : 1 \text{ см}^3/\text{г}$; $C_{\text{кислот}} = 0,2 \text{ н}$; $T, \text{ К}$: 298 (1), 313 (2), 333 (3) и 353 (4)

Fig. 5. Influence of leaching duration on Indium extraction as a function of leaching duration in H_2SO_4 (а), HCl (б) and $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ (в) solutions at different temperatures

L: S = 10 : 1 $\text{см}^3/\text{г}$; $C_{\text{acids}} = 0.2 \text{ N}$; $T, \text{ K}$: 298 (1), 313 (2), 333 (3) and 353 (4)

свободных ионов H^+ ограничивается межионными взаимодействиями.

Влияние температуры на извлечение индия

Увеличение температуры с 298 до 353 К закономерно приводило к повышению извлечения индия из растворов H_2SO_4 , HCl и $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ на 83, 87 и 67 % соответственно (рис. 5). При низких температурах (298–313 К) эффективность $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ была минимальной: при $T = 298 \text{ К}$ растворение оксида индия практически не происходило, а при 313 К оно не превышало 10 % (рис. 5, в).

Наименьшее извлечение индия при $T = 353 \text{ К}$, $C_{\text{кислот}} = 0,2 \text{ н}$ было получено при использовании $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ (70 % за 60 мин), а наибольшее — в растворе HCl (100 % за 60 мин). При выщелачивании в растворах H_2SO_4 и HCl при $T = 353 \text{ К}$ основная часть индия растворялась в первые 10–20 мин.

Полученные кинетические закономерности позволили рассчитать величины кажущейся энергии активации (E_a) растворения оксида индия в различных кислотах (рис. 6): H_2SO_4 — 51,2 кДж/моль, HCl — 43,4 кДж/моль, $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ — 51,4 кДж/моль. Полученные значения E_a для реакций In_2O_3 с H_2SO_4 и $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ достаточно близки и в совокупности с полученными значениями частных порядков по кислотам свидетельствуют о протекании процессов в кинетическом режиме. Вероятнее всего выщелачивание в данных кислотах лимити-

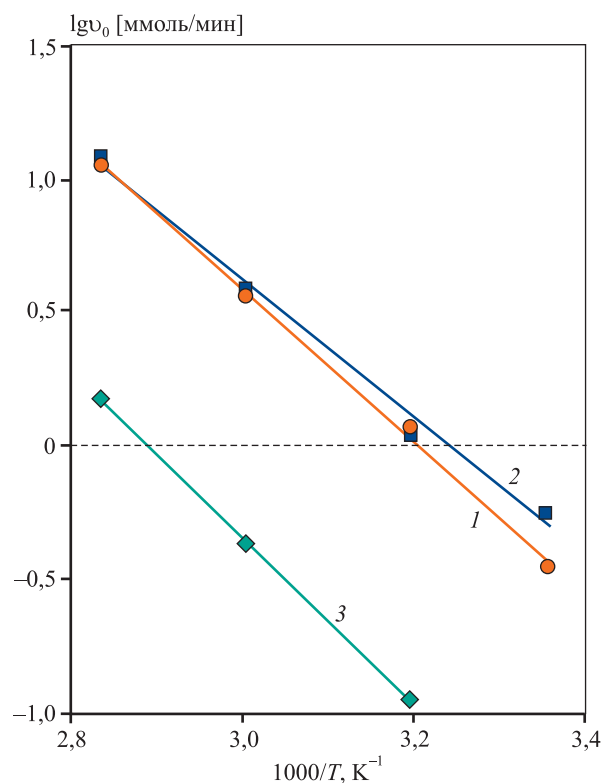


Рис. 6. Графики зависимости $\lg v_0$ от $1/T$ для определения кажущейся энергии активации растворения индия в различных кислотах
1 – H_2SO_4 , 2 – HCl , 3 – $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$

Fig. 6. $\lg v_0$ as a function of $1/T$ for determination of apparent energy activation of indium dissolution in different acids
1 – H_2SO_4 , 2 – HCl , 3 – $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$

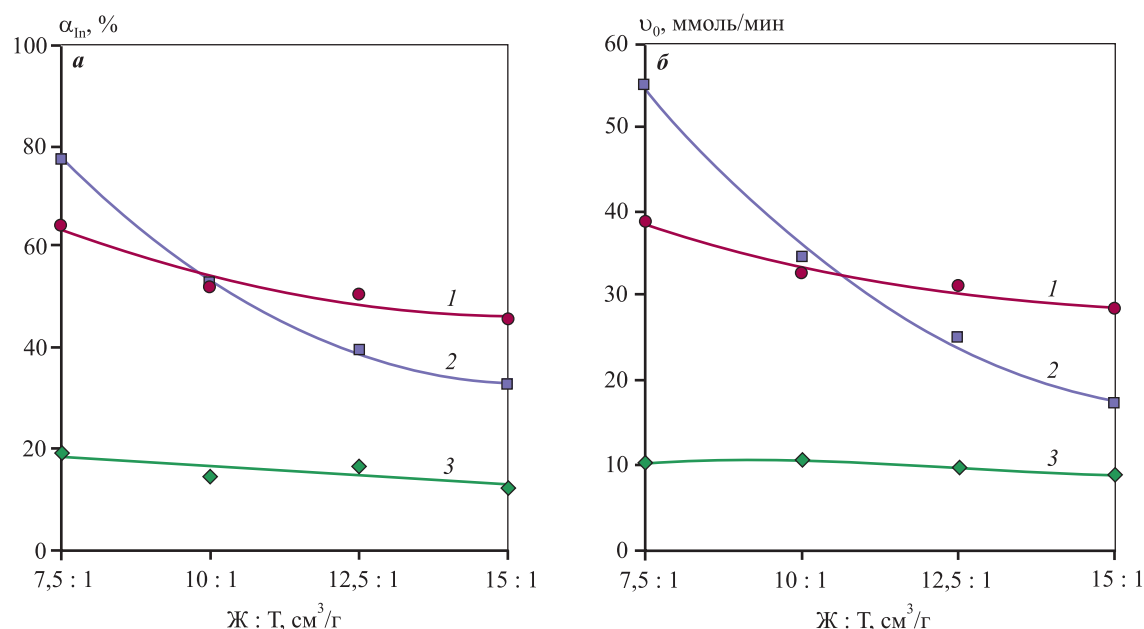


Рис. 7. Влияние плотности пульпы на извлечение (при $\tau = 20$ мин) (а) и начальные скорости выщелачивания (б) индия из растворов различных кислот

1 – H₂SO₄, 2 – HCl, 3 – CH₃SO₃H; $T = 333$ K

Fig. 7. Extraction (at $\tau = 20$ min) (а) and initial leaching rate from solutions of different acids (б) as a function of slurry density

1 – H₂SO₄, 2 – HCl, 3 – CH₃SO₃H; $T = 333$ K

руется их диссоциацией и последующим взаимодействием ионов H^+ с ИТО. Аналогичное значение E_a растворения In в H₂SO₄ было получено в работе [34]. Величины кажущейся энергии активации растворения In в растворе HCl и частного порядка по кислоте указывают на протекание процесса в смешанном режиме.

Влияние плотности пульпы на извлечение индия

В данной серии экспериментов оценивали поведение индия при различных плотностях пульпы, поддерживая постоянными расход ионов водорода и температуру пульпы. Полученные результаты (рис. 7) подтверждают значительное влияние диффузии на выщелачивание индия из ИТО в солянокислых растворах: при повышении доли жидкой фазы в пульпе (с 7,5 : 1 до 15 : 1 см³/г) величина α_{in} снижалась в 2,4 раза, а v_0 уменьшалась в 3,2 раза. В растворах серной кислоты при повышении доли жидкой фазы с 7,5 : 1 до 10 : 1 см³/г значение α_{in} снизилось на 12 %, а v_0 — на 6 ммоль/мин. При дальнейшем увеличении объема жидкого в пульпе (Ж : Т = (10÷15) : 1) оба показателя менялись незначительно. В рас-

творах метансульфоновой кислоты во всем исследуемом диапазоне Ж : Т величина α_{in} менялась на 5 %, а v_0 — на 2 ммоль/мин.

Таким образом, при выщелачивании индия в растворах H₂SO₄ (Ж : Т = (10÷15) : 1) и CH₃SO₃H (Ж : Т = (7,5÷15) : 1) влияние плотности пульпы было минимально.

Выводы

Проведенные исследования, направленные на установление влияния выбора кислот (H₂SO₄, HCl и CH₃SO₃H), их концентраций (0,1–1,0 н), температурных режимов (298–353 K), плотности пульпы (Ж : Т = (7,5÷15,0) : 1) и продолжительности (10–60 мин) выщелачивания отслуживших дисплеев, показали принципиальное влияние этих параметров на кинетику извлечения индия в раствор. По результатам экспериментов был сделан ряд общих выводов.

1. Во всем исследуемом диапазоне концентраций исследованных кислот отмечена высокая эффективность соляной кислоты. При ее использовании достигнуто 100 %-ное извлечение индия за 40 мин выщелачивания в 0,4 н растворе при $T =$

= 333 К. Увеличение концентрации HCl до 1,0 н сокращало время процесса до 10 мин.

2. Повышение температуры выщелачивания позволяет значительно увеличить извлечение индия. Полученные величины кажущейся энергии активации выщелачивания индия свидетельствуют о преимущественном протекании процесса в кинетическом режиме при использовании серной и метансульфоновой кислот, в смешанном режиме — при выщелачивании в соляной кислоте.

3. Увеличение доли жидкой фазы в пульпе (при постоянном расходе ионов водорода к массе индия) приводит к снижению извлечения и начальной скорости растворения индия в солянокислых растворах. При выщелачивании в растворах серной и метансульфоновой кислот наблюдалось незначительное влияние плотности пульпы на извлечение и начальные скорости растворения индия.

Список литературы/References

1. Mineral commodity summaries 2022. URL: <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2022/mcs2022.pdf> (accessed: 24.02.2023).
2. Illés I.B., Nagy S., Kékesi T. The recycling of pure metallic indium from waste LCD screens by a combined hydro-electrometallurgical method. *Hydrometallurgy*. 2022;213:105945. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2022.105945>
3. Wang H.Y. A study of the effects of LCD glass sand on the properties of concrete. *Waste Management*. 2009;29(1):335–341. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2008.03.005>
4. Savvilitidou V., Kousaiti A., Batinic B., Vaccari M., Kastanaki E., Karagianni K., Gidarakos E. Evaluation and comparison of pre-treatment techniques for recovering indium from discarded liquid crystal displays. *Waste Management*. 2019;87:51–61. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.01.029>
5. Li J., Gao S., Duan H., Liu L. Recovery of valuable materials from waste liquid crystal display panel. *Waste Management*. 2009;29(7):2033–2039. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2008.12.013>
6. Chinnam R.K., Ujaczki É., O'Donoghue L. Leaching indium from discarded LCD glass: A rapid and environmentally friendly process. *Journal of Cleaner Production*. 2020;277:122868. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122868>
7. Wang S., He Y., Yang J., Feng Y. Enrichment of indium tin oxide from colour filter glass in waste liquid crystal display panels through flotation. *Journal of Cleaner Production*. 2018;189:464–471. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.04.096>
8. Lahtela V., Virolainen S., Uwaoma A., Kallioinen M., Kärki T., Sainio T. Novel mechanical pre-treatment methods for effective indium recovery from end-of-life liquid-crystal display panels. *Journal of Cleaner Production*. 2019;230:580–591. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.163>
9. Virolainen S., Huhtanen T., Laitinen A., Sainio T. Two alternative process routes for recovering pure indium from waste liquid crystal display panels. *Journal of Cleaner Production*. 2020;243:118599. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118599>
10. Wang Y., Wang R., Zhang C., Wang J. Full components recovery of organic matter and indium from discarded liquid crystal display panels. *Journal of Cleaner Production*. 2021;299:126862. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126862>
11. Zhang L., Wu B., Chen Y., Xu Z. Energy and valuable resource recovery from waste liquid crystal display panels by an environment-friendly technological process: Pyrolysis of liquid crystals and preparation of indium product. *Journal of Cleaner Production*. 2017;162:141–152. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.06.031>
12. Park K.-S., Sato W., Grause G., Kameda T., Yoshioka T. Recovery of indium from In₂O₃ and liquid crystal display powder via a chloride volatilization process using polyvinyl chloride. *Thermochimica Acta*. 2009;493(1-2):105–108. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.03.003>
13. Rocchetti L., Amato A., Fonti V., Ubaldini S., de Michellis I., Kopacek B., Vegliò F., Beolchini F. Cross-current leaching of indium from end-of-life LCD panels. *Waste Management*. 2015;42:180–187. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.04.035>
14. Houssaine Moutiy E., Tran L.-H., Mueller K.K., Couderc L., Blais J.-F. Optimized indium solubilization from LCD panels using H₂SO₄ leaching. *Waste Management*. 2020;114:53–61. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.07.002>
15. Kato T., Igarashi S., Ishiwatari Y., Furukawa M., Yamaguchi H. Separation and concentration of indium from a liquid crystal display via homogeneous liquid–liquid extraction. *Hydrometallurgy*. 2013;137:148–155. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.06.004>
16. Lee C.-H., Jeong M.-K., Fatih Kilicaslan M., Lee J.-H., Hong H.-S., Hong S.-J. Recovery of indium from used LCD panel by a time efficient and environmentally sound method assisted HEBM. *Waste Management*. 2013;33(3):730–734. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.10.002>
17. Argenta A.B., Reis C.M., Mello G.P., Dotto G.L., Tana-

- be E.H., Bertuol D.A. Supercritical CO₂ extraction of indium present in liquid crystal displays from discarded cell phones using organic acids. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2017;120:95–101.
<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2016.10.014>
18. Virolainen S., Ibane D., Paatero E. Recovery of indium from indium tin oxide by solvent extraction. *Hydrometallurgy*. 2011;107(1-2):56–61.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.01.005>
 19. Ruan J., Guo Y., Qiao Q. Recovery of indium from scrap TFT-LCDs by solvent extraction. *Procedia Environmental Sciences*. 2012;16:545–551.
<https://doi.org/10.1016/j.proenv.2012.10.075>
 20. Assefi M., Maroufi S., Nekouei R.K., Sahajwalla V. Selective recovery of indium from scrap LCD panels using macroporous resins. *Journal of Cleaner Production*. 2018;180:814–822.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.165>
 21. Fortin-Lecomte C., Tran L-H., Rioux G., Coudert L., Blais J-F. Recovery of indium from acidic leach solutions of spent LCD panels using ion exchange. *Hydrometallurgy*. 2022;210:105845.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2022.105845>
 22. Qin J., Ning S., Fujita T., Wei Y., Zhang S., Lu S. Leaching of indium and tin from waste LCD by a time-efficient method assisted planetary high energy ball milling. *Waste Management*. 2021;120:193–201.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.11.028>
 23. Zhang K., Li B., Wu Y., Wang W., Li R., Zhang Y-N., Zuo T. Recycling of indium from waste LCD: A promising non-crushing leaching with the aid of ultrasonic wave. *Waste Management*. 2017;64:236–243.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.03.031>
 24. Souada M., Louage C., Doisy J-Y., Meunier L., Benderag A., Ouddane B., Bellayer S., Nuns N., Traisnel M., Maschke U. Extraction of indium-tin oxide from end-of-life LCD panels using ultrasound assisted acid leaching. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2018;40:929–936.
<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.08.043>
 25. Gernon M.D., Wu M., Buszta T., Janney P. Environmental benefits of methanesulfonic acid. *Green Chemistry*. 1999;1(3):127–140. <https://doi.org/10.1039/A900157C>
 26. Palden T., Onghena B., Regadío M., Binnemans K. Methanesulfonic acid: a sustainable acidic solvent for recovering metals from the jarosite residue of the zinc industry. *Green Chemistry*. 2019;21(19):5394–5404.
<https://doi.org/10.1039/C9GC02238D>
 27. Wang H., Yang S., Chang C., Zhou X., Deng X., He J., He X., Chen Y. Direct oxidative pressure leaching of bis-muth sulfide concentrate in methanesulfonic acid medium. *Hydrometallurgy*. 2020;194:105347.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105347>
 28. Wu J., Ahn J., Lee J. Kinetic and mechanism studies using shrinking core model for copper leaching from chalcopyrite in methanesulfonic acid with hydrogen peroxide. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. 2021;42(1):38–45.
<https://doi.org/10.1080/08827508.2020.1795850>
 29. Wu Z., Dreisinger D.B., Urch H., Fassbender S. Fundamental study of lead recovery from cerussite concentrate with methanesulfonic acid (MSA). *Hydrometallurgy*. 2014;142:23–35.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.10.018>
 30. Dreisinger D., Baxter K., Worland A., Cooper T., Cau T., Waters N. Lead metal production at Paroo station mine using leach-electrowinning process in methane sulfonic acid solution. In: *PbZn 2020: 9th International Symposium on Lead and Zinc Processing* (San Diego, USA, 23–27 February, 2020). Switzerland, Springer, 2020. P. 135–163.
https://doi.org/10.1007/978-3-030-37070-1_12
 31. Зинченко А.В., Изотова С.Г., Румянцев А.В. Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов. С.-Пб.: АНО НПО «Профессионал», 2004. 998 с.
 32. Guthrie J.P. Hydrolysis of esters of oxy acids: pKa values for strong acids; Brønsted relationship for attack of water at methyl; free energies of hydrolysis of esters of oxy acids; and a linear relationship between free energy of hydrolysis and pKa holding over a range of 20° pK units. *Canadian Journal of Chemistry*. 1978;56(17):2342–2354.
<https://doi.org/10.1139/v78-385>
 33. Illés I.B., Kékesi T. The application of selective leaching and complex anion exchange in a novel aqueous process to produce pure indium from waste liquid crystal display panels. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2022;10(5):108420.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108420>
 34. Cao Y., Li F., Li G., Huang J., Zhu H., He W. Leaching and purification of indium from waste liquid crystal display panel after hydrothermal pretreatment: Optimum conditions determination and kinetic analysis. *Waste Management*. 2020;102:635–644.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.11.029>

Информация об авторах

Эльвира Барыевна Колмачихина — к.т.н., науч. сотрудник лаборатории перспективных технологий комплексной переработки минерального и техногенного сырья цветных и черных металлов, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (УрФУ).

<https://orcid.org/0000-0002-6007-498X>

E-mail: e.b.khazieva@urfu.ru

Ольга Борисовна Колмачихина — к.т.н., доцент кафедры металлургии цветных металлов, УрФУ.

E-mail: o.b.kolmachikhina@urfu.ru

Яна Александровна Янкина — студентка кафедры металлургии цветных металлов, УрФУ.

E-mail: yankina.1999@mail.ru

Замира Мирзумурод Голибзода — студентка кафедры металлургии цветных металлов, УрФУ.

E-mail: golibzoda@mail.ru

Information about the authors

Elvira B. Kolmachikhina — Cand. Sci. (Eng.), Research Professor of the Laboratory of Advanced Technologies for Complex Processing of Mineral and Technogenic Raw Materials of Non-Ferrous and Ferrous Metals, Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin (UrFU).

<https://orcid.org/0000-0002-6007-498X>

E-mail: e.b.khazieva@urfu.ru

Olga B. Kolmachikhina — Cand. Sci. (Eng.), Associated Professor of the Department of non-ferrous metallurgy, UrFU.

E-mail: o.b.kolmachikhina@urfu.ru

Yana A. Yankina — Student of the Department of Non-Ferrous Metallurgy, UrFU.

E-mail: yankina.1999@mail.ru

Zamira M. Golibzoda — Student of the Department of Non-Ferrous Metallurgy, UrFU.

E-mail: golibzoda@mail.ru

Вклад авторов

Э.Б. Колмачихина — определение цели работы, проведение экспериментов и анализов, подготовка текста статьи.

О.Б. Колмачихина — участие в обсуждении результатов, подготовка текста статьи.

Я.А. Янкина — проведение экспериментов, выполнение химического анализа, участие в обсуждении результатов.

З.М. Голибзода — проведение экспериментов, участие в обсуждении результатов.

Contribution of the authors

E.B. Kolmachikhina — determined the purpose of the work, conducted experiments and analyses, prepared the text.

O.B. Kolmachikhina — participated in the discussion of the results, prepared the text.

Ya.A. Yankina — conducted experiments, performed chemical analysis, participated in the discussion of the results.

Z.M. Golibzoda — conducted experiments, participated in the discussion of the results.

Статья поступила в редакцию 27.09.2022, доработана 05.03.2023, подписана в печать 06.03.2023

The article was submitted 27.09.2022, revised 05.03.2023, accepted for publication 06.03.2023