

УДК 669.63

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-4-22-32>

Научная статья

Research article



Влияние ультразвуковой обработки на выщелачивание олова из отслуживших дисплеев в растворах серной, соляной и метансульфоновой кислот

Э.Б. Колмачихина, О.Б. Колмачихина, Я.А. Янкина, З.М. Голибзода,
П.А. Брижевская, Д.С. Седельникова, Р.Э. Хабибулина

Уральский федеральный университет (УрФУ) им. первого Президента России Б.Н. Ельцина
Россия, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19

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

Аннотация: Изучены физико-химические закономерности выщелачивания олова с поверхности стеклянных подложек отслуживших дисплеев в серной, соляной и метансульфоновой кислотах. Установлено влияние концентрации указанных кислот (0,1–1,0 н), продолжительности (10–60 мин), температуры (298–353 К) и интенсивности ультразвуковой обработки (УЗО) (120–300 Вт/см²) на показатели выщелачивания. Показано, что ультразвуковое воздействие оказывает положительное влияние на сернокислотное выщелачивание олова, позволяя повышать его извлечение на 14–16 %. При выщелачивании в растворах соляной и метансульфоновой кислот УЗО приводила к снижению извлечения олова до 28 и 1,7 % соответственно, что связано с их разложением под действием ультразвука. Частные порядки реакций выщелачивания олова по HCl, H₂SO₄ и CH₃SO₃H составили 0,8, 1,4 и 1,1, при воздействии ультразвука частные порядки изменялись следующим образом для соответствующих кислот: 1,5, 1,1 и 0,3. Увеличение температуры с 298 до 333 К значительно повышало извлечение олова в серной и соляной кислотах. Повышение температуры до 353 К приводило к снижению концентрации ионов олова через 10–20 мин процесса, что, вероятнее всего, связано с гидролизом и осаждением олова. Рассчитанные величины кажущейся энергии активации растворения оксида олова без и с использованием УЗО в растворах HCl составили 40,4 и 22,9 кДж/моль соответственно. В случае использования H₂SO₄ кажущаяся энергия активации составила 4,0 кДж/моль, а при акустическом воздействии – 29,0 кДж/моль. Таким образом, проведенные исследования показали, что выщелачивание олова из стекол отслуживших дисплеев протекает в кинетическом режиме при использовании HCl и в диффузионном режиме в растворах H₂SO₄, а УЗО способствует переходу процессов в смешанный режим.

Ключевые слова: олово, серная кислота, соляная кислота, метансульфоновая кислота, выщелачивание, ультразвук.

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., Брижевская П.А., Седельникова Д.С., Хабибулина Р.Э. Влияние ультразвуковой обработки на выщелачивание олова из отслуживших дисплеев в растворах серной, соляной и метансульфоновой кислот. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2024;30(4):22–32.

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-4-22-32>

Effect of ultrasonic treatment on tin recovery from decommissioned displays in sulphuric, hydrochloric, and methanesulphonic acid solutions

E.B. Kolmachikhina, O.B. Kolmachikhina, Ya.A. Yankina, Z.M. Golibzoda,
P.A. Brizhevskaya, D.S. Sedel'nikova, R.E. Khabibulina

Ural Federal University n.a. the First President of Russia B.N. Eltsin
19 Mira Str., Ekaterinburg 620002, Russia

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

Abstract: The study investigates the physicochemical patterns of tin leaching from the surface of glass substrates from decommissioned displays in hydrochloric, sulphuric, and methanesulphonic acids. The effects of acid concentration (0.1–1.0 N), duration (10–60 min), temperature

(298–353 K), and ultrasonic treatment intensity (UST) (120–300 W/cm²) on leaching performance were evaluated. It was demonstrated that ultrasonic treatment positively impacts sulphuric acid leaching of tin, increasing its recovery by 14–16 %. However, during leaching in hydrochloric and methanesulphonic acid solutions, UST led to a reduction in tin recovery to 28 % and 1.7 %, respectively, due to acid decomposition under ultrasound. The partial reaction orders for tin leaching in HCl, H₂SO₄, and CH₃SO₃H were determined to be 0.8, 1.4, and 1.1, respectively, and changed to 1.5, 1.1, and 0.3 under ultrasound for the corresponding acids. An increase in temperature from 298 K to 333 K significantly improved tin recovery in sulphuric and hydrochloric acids. However, raising the temperature to 353 K led to a decrease in tin ion concentration after 10–20 min, likely due to tin hydrolysis and precipitation. The calculated apparent activation energies of tin oxide dissolution in HCl solutions were 40.4 kJ/mol without UST and 22.9 kJ/mol with UST. For H₂SO₄, the apparent activation energy was 4.0 kJ/mol, increasing to 29.0 kJ/mol under ultrasonic treatment. Therefore, the study showed that tin leaching from glass substrates of decommissioned displays proceeds in a kinetic regime when HCl is used and in a diffusion regime in H₂SO₄ solutions, with ultrasonic treatment facilitating the transition to a mixed regime.

Keywords: tin, sulphuric acid, hydrochloric acid, methanesulphonic acid, leaching, ultrasound.

Acknowledgements: This research was funded by a grant from 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., Brizhevataya P.A., Sedel'nikova D.S., Khabibulina R.E. Effect of ultrasonic treatment on tin recovery from decommissioned displays in sulphuric, hydrochloric, and methanesulphonic acid solutions. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2024;30(4):22–32. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-4-22-32>

Введение

Одним из основных видов отслуживших электронных устройств являются экраны и мониторы. На эту категорию приходится около 10 % от общей массы образующихся электронных отходов. Практически во всех экранах и мониторах дисплеи содержат оксид индия—олова (indium tin oxide, далее ИТО). ИТО (90 % In₂O₃, 10 % SnO₂) прозрачен для видимого света и обладает электропроводностью, применяется в качестве токопроводящего слоя, который наносят на стеклянную подложку дисплея [1]. Кроме того, ИТО широко используется при производстве солнечных батарей, оптических покрытий, антистатических пленок и теплозащиты.

Основной объем получаемого ИТО (около 75 %) применяется в производстве плоских панельных дисплеев (Flat Panel Display). Дисплеи мониторов состоят из нескольких слоев: поляризационные фильтры, стеклянные подложки и жидкие кристаллы. На поверхность стеклянной подложки наносят слой ИТО толщиной 50–200 нм [2], а на обратную сторону подложки прикрепляют слой поляризатора из поливинилацетатной пленки. Содержание индия и олова в стеклянных подложках составляет 100–350 мг/кг [3; 4] и 25–60 мг/кг [5; 6] соответственно. Но несмотря на низкое содержание индия в стеклянных подложках, такое содержание сопоставимо с содержанием индия в цинковых концентратах, которые получают из сульфидных руд [7]. Поэтому отслужившие мониторы служат наиболее перспективным вторичным источником индия.

Олово является дефицитным металлом [8; 9], который относится к стратегическим металлам во многих странах. С ускоряющимся развитием индустрии полупроводников и электромобилей увели-

чилось и потребление олова. Выделение олова из вторичных источников позволит снизить нехватку минеральных ресурсов и уменьшить загрязнение окружающей среды.

В исследованиях, направленных на переработку жидкокристаллических дисплеев, чаще всего делают акцент на поведение индия ввиду его высокого содержания в ИТО. Несмотря на небольшое содержание олова в ИТО, изучение способов его извлечения позволит комплексно решить проблему переработки отслуживших дисплеев.

Переработка стеклянных подложек начинается с предварительной подготовки, которая может включать стадии удаления поляризатора, дробления, измельчения и обогащения [10–13]. Последующая металлургическая переработка может осуществляться пирометаллургическими (восстановление и отгонка соединений индия и олова) [14] и/или гидрометаллургическими (выщелачивание, жидкостная экстракция, цементация и др.) [15–19] способами.

В данном исследовании была проведена сравнительная оценка скорости выщелачивания олова с поверхности стеклянных подложек в соляной, серной и метансульфоновой кислотах. Применяемые в работе кислоты относятся к сильным: их можно расположить в следующий ряд в порядке увеличения их силы, выраженной через константу диссоциации (pK_{a1}): CH₃SO₃H (–1,86), H₂SO₄ (–3), HCl (–7) [20–22]. Для ускорения процесса выщелачивания ИТО использовали ультразвуковую обработку (УЗО), которая оказывает термическое, механическое и сонохимическое воздействия [23–30].

Целью данной работы являлось исследование влияния ультразвуковой обработки, температуры, концентрации и типа исследуемых кислот на физико-химические закономерности растворения олова с поверхности измельченных стеклянных подложек отслуживших жидкокристаллических дисплеев.

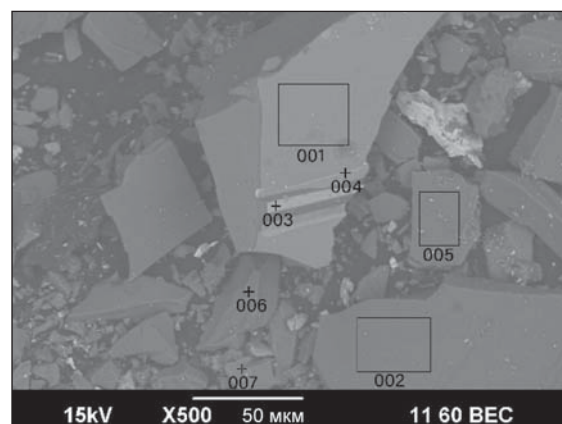
Методика эксперимента

Материалы, оборудование и методы исследования

Стеклянные подложки отслуживших жидкокристаллических дисплеев предварительно промывали водой, сушили на воздухе, затем выдерживали при температуре 463 К для размягчения и удаления пленки ручным способом. Очищенные стеклянные подложки измельчали в стержневой мельнице. Выделяли фракцию –1 мм измельченного материала методом отсева. Данную фракцию использовали для проведения дальнейших экспериментов. После тщательного усреднения материала отбирали представительную пробу методом квартования для последующего химического анализа на атомно-абсорбционном спектрофотометре (ААС) «novAA 300» (Analytik Jena, Германия). Гранулометрический состав материала определяли с использованием лазерного дифракционного анализатора размера частиц HELOS&RODOS (Sympatec GmbH, Германия). Морфологию образцов измельченного материала и его химический состав изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6390LA (JEOL, Япония), снабженного системой энергодисперсионного микроанализа JED-2300 (JEOL, Япония).

Основная масса материала (>85 %) включала частицы неправильной формы крупностью менее 300 мкм (рис. 1). Согласно данным элементного анализа и ранее проведенным исследованиям, в материале преобладали оксиды алюминия, кремния и кальция. На поверхности стекла (рис. 1, т. 1) присутствовали соединения индия, олова, а на поверхности токопроводящих дорожек — молибдена (рис. 1, т. 3, 4). Измельченные стеклянные подложки дисплеев содержали, мг/кг: In — 174,8, Sn — 1,7.

В экспериментах использовали серную H_2SO_4 (ХЧ), соляную HCl (ХЧ) и метансульфоновою CH_3SO_3H (ХЧ) кислоты. Исходные растворы кислот готовили разбавлением концентрированных кислот при перемешивании на магнитной мешалке.



Элемент	Номер области измерения						
	001	002	003	004	005	006	007
Mg	2,1	1,7	0,9		1,6		4,0
Al	10,3	19,0	5,0	23,3	18,3	12,8	19,8
Si	77,8	67,2	73,2	61,7	67,8	48,8	69,5
Ca	2,9	12,1	2,1	1,3	12,3	38,5	6,7
Cr	—	—	12,7	—	—	—	—
Fe	—	—	3,2	—	—	—	—
Mo	—	—	2,3	13,7	—	—	—
In	5,5	—	—	—	—	—	—
Sn	1,3	—	—	—	—	—	—

Рис. 1. СЭМ-изображение и элементный состав (%) измельченных стеклянных подложек дисплеев

Fig. 1. SEM image and elemental composition (%) of crushed glass substrates from displays

Ультразвуковую обработку проводили с помощью аппарата УЗТА-0,1/28-О (ООО «Центр ультразвуковых технологий АлтГТУ», г. Бийск), оснащенного излучателем погружного типа, при частоте $28 \pm 2,5$ кГц и интенсивности ультразвукового воздействия (I) 120–300 Вт/см².

Выщелачивание измельченных стекол

Опыты по выщелачиванию проводили в термостатируемом реакторе объемом 0,5 дм³ при температуре $T = 298 \div 353$ К, продолжительности $\tau = 10 \div 60$ мин, концентрации кислот 0,1–1,0 н, соотношении жидкого и твердого Ж : Т (см³/г) = 10 : 1.

Растворы кислот с заданной концентрацией заливали в реактор, герметизировали, нагревали до заданной температуры при постоянном перемешивании. Затем в реактор погружали ультразвуковой излучатель на фиксированную глубину, загружали навеску материала (20 г), включали ультразвуковой генератор и далее автоматически поддерживали температуру пульпы с точностью ± 2 К.

Пульпу после выщелачивания фильтровали, кек промывали дистиллированной водой. Далее кек подвергали кислотной обработке при $T = 363 \text{ K}$ в 20 %-ном растворе соляной кислоты в течение нескольких часов для полного перехода металлов в раствор. После кислотной обработки 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 олова с помощью ААС (novAA300, Analytik Jena, Германия). Общее извлечение олова (α_{Sn}) оценивали по его содержанию в фильтратах и промывных водах.

Обработка экспериментальных данных

Степень извлечения олова оценивали с учетом объемов отбираемых проб по формуле

$$\alpha_{\text{Sn}}^i = \frac{C^i(V_{\text{исх}} - V_{\text{пробы}}(i-1)) + \sum_{1}^{i-1}(C^i V_{\text{пробы}})}{G_{\text{Sn}}} \cdot 100, \quad (1)$$

где α_{Sn}^i — степень извлечения олова к моменту отбора i -й пробы, %; C^i — концентрация олова в i -й пробе, г/дм³; $V_{\text{пробы}}$ — объем пробы, дм³; $V_{\text{исх}}$ — исходный объем раствора выщелачивания, дм³; G_{Sn} — масса олова 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 $\alpha_{\text{Sn}} = f(\tau)$. Касательные проводили через точку начала координат.

Результаты и их обсуждение

Влияние интенсивности УЗО на извлечение олова

Интенсивность ультразвукового воздействия оказывала различное влияние на исследуемые системы (табл. 1). При сернокислотном выщелачивании увеличение интенсивности УЗО до $I = 120 \text{ Вт/см}^2$ позволяло повысить извлечение олова на 14,5 %. Дальнейшее повышение величины I не приводило к значительному росту извлечения олова, что связано с ослаблением кавитационных процессов при чрезмерном увеличении радиуса кавитационных пузырьков [31].

При солянокислом выщелачивании с акустическим воздействием извлечение олова уменьшалось

Таблица 1. Влияние интенсивности УЗО на извлечение олова при выщелачивании в серной, соляной и метансульфоновой кислотах ($C_{\text{кислот}} = 0,2 \text{ н}$, $T = 333 \text{ K}$, $\tau = 60 \text{ мин}$)

Table 1. Effect of ultrasonic treatment intensity on tin recovery during leaching in sulphuric, hydrochloric, and methanesulphonic acids ($C_{\text{acids}} = 0.2 \text{ N}$, $T = 333 \text{ K}$, $\tau = 60 \text{ min}$)

$I, \text{Вт/см}^2$	Извлечение олова, %		
	H_2SO_4	HCl	$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$
0	14,9	47,5	5,6
120	29,4	28,0	1,7
180	29,0	28,5	2,8
240	31,6	28,8	2,8
300	31,2	29,3	4,3

до 28–29 % и было сопоставимо с показателями сернокислотного выщелачивания. Снижение эффективности солянокислого выщелачивания при введении УЗО, вероятнее всего, связано с уменьшением растворимости хлороводорода в водном растворе ввиду локального перегрева в горячих точках, образующихся при схлопывании кавитационных пузырьков [32].

При выщелачивании ИТО в метансульфоновой кислоте УЗО снижала извлечение олова во всем исследуемом диапазоне интенсивности УЗО до 1,7–4,3 %, что может свидетельствовать о термическом разложении метансульфоновой кислоты при акустической кавитации [33]. Некоторое увеличение извлечения олова с ростом интенсивности УЗО связано, вероятно, с ослаблением кавитационных процессов.

Последующие исследования влияния концентрации кислот и температуры проводили при постоянной интенсивности УЗО: $I = 180 \text{ Вт/см}^2$.

Влияние типа и концентрации кислот на извлечение олова

Согласно полученным данным (рис. 2), при выщелачивании ИТО без использования УЗО в растворах соляной (рис. 2, а) и серной (рис. 2, в) кислот в первые 20–40 мин происходило наиболее интенсивное растворение олова, после чего скорость процесса значительно уменьшалась из-за снижения количества непрореагировавшего ИТО и концентрации ионов H^+ . При выщелачивании в растворах метансульфоновой кислоты (без УЗО) графики зависимости $\alpha_{\text{Sn}} = f(\tau)$ были прямолинейными (рис. 2, д) ввиду низкого извлечения и боль-

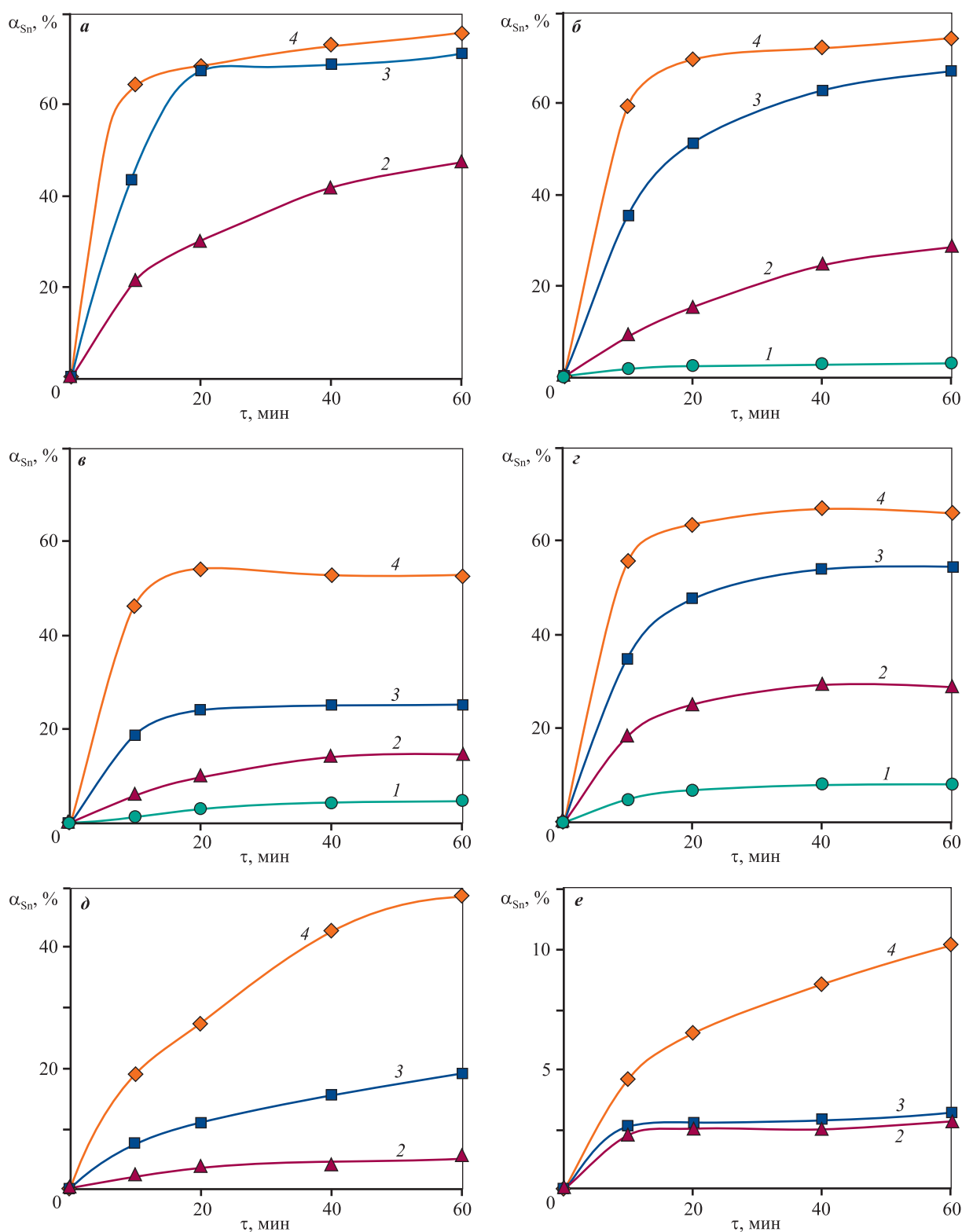


Рис. 2. Влияние продолжительности выщелачивания на извлечение олова при различных концентрациях соляной (*а, б*), серной (*в, г*) и метансульфоновой (*д, е*) кислот без использования (*а, в, д*) и с использованием (*б, г, е*) УЗО

$T = 333 \text{ K}$; $I = 180 \text{ Вт/см}^2$; $C_{\text{кислота}}$ н: 0,1 (*1*), 0,2 (*2*), 0,4 (*3*) и 1,0 (*4*)

Fig. 2. Effect of leaching duration on tin recovery at various concentrations of hydrochloric (*a, б*), sulphuric (*в, г*) and methanesulphonic (*д, е*) acids without (*a, в, д*) and with (*б, г, е*) ultrasonic treatment

$T = 333 \text{ K}$; $I = 180 \text{ W/cm}^2$; C_{acids} , N: 0.1 (*1*), 0.2 (*2*), 0.4 (*3*), and 1.0 (*4*)

шого количества непрореагировавшего оксида олова.

Растворение олова без воздействия ультразвука наиболее интенсивно происходило в растворах соляной кислоты: извлечение достигало 76 % в 1,0 н растворе HCl. При выщелачивании в серной и метансульфоновой кислотах максимальное извлечение олова составляло 53 и 48,5 % соответственно ($C_{\text{кислот}} = 1,0$ н). Очевидно, что высокие степени извлечения олова в соляной кислоте обусловлены ее более высокой степенью диссоциации по сравнению с серной и метансульфоновой кислотами.

Ультразвуковая обработка интенсифицировала выщелачивание олова в серной кислоте: извлечение олова повышалось на 13–30 % и достигало 66 % (рис. 2, з). Напротив, акустическое воздействие снижало извлечение олова в соляной (рис. 2, б) и метансульфоновой (рис. 2, е) кислотах. Например, без УЗО извлечение олова в 0,2 н растворе соляной кислоты достигало 48 %, а при воздействии ультразвука оно снижалось на 20 %. При выщелачивании в метансульфоновой кислоте УЗО уменьшала извлечение олова в 2–6 раз, в раствор переходило лишь 10 % олова за 60 мин выщелачивания в 1,0 н растворе кислоты. Столь заметное снижение извлечения олова в соляной и метансульфоновой кислотах, вероятнее всего, связано с разложением кислот под воздействием ультразвука.

Таблица 2. Частные порядки реакций выщелачивания оксида олова по серной, соляной и метансульфоновой кислотам

Table 2. Partial orders of tin oxide leaching reactions by sulphuric, hydrochloric, and methanesulphonic acids

Кислота	Порядок реакций по кислотам	
	без УЗО	с УЗО
HCl	0,8	1,5
H ₂ SO ₄	1,4	1,1
CH ₃ SO ₃ H	1,5	0,3

Частные порядки реакций выщелачивания оксида олова по исследуемым кислотам значительно меняются под воздействием ультразвука (рис. 3, табл. 2), особенно это характерно для соляной и метансульфоновой кислот, которые наиболее сильно подвергаются разложению под акустическим воздействием.

Влияние температуры выщелачивания на извлечение олова

Повышение температуры с 298 до 333 К заметно интенсифицировало выщелачивание олова в растворах серной (рис. 4, в) и соляной (рис. 4, а) кислот. Однако, при $T = 353$ К после 10–20 мин выщелачивания концентрация ионов олова в

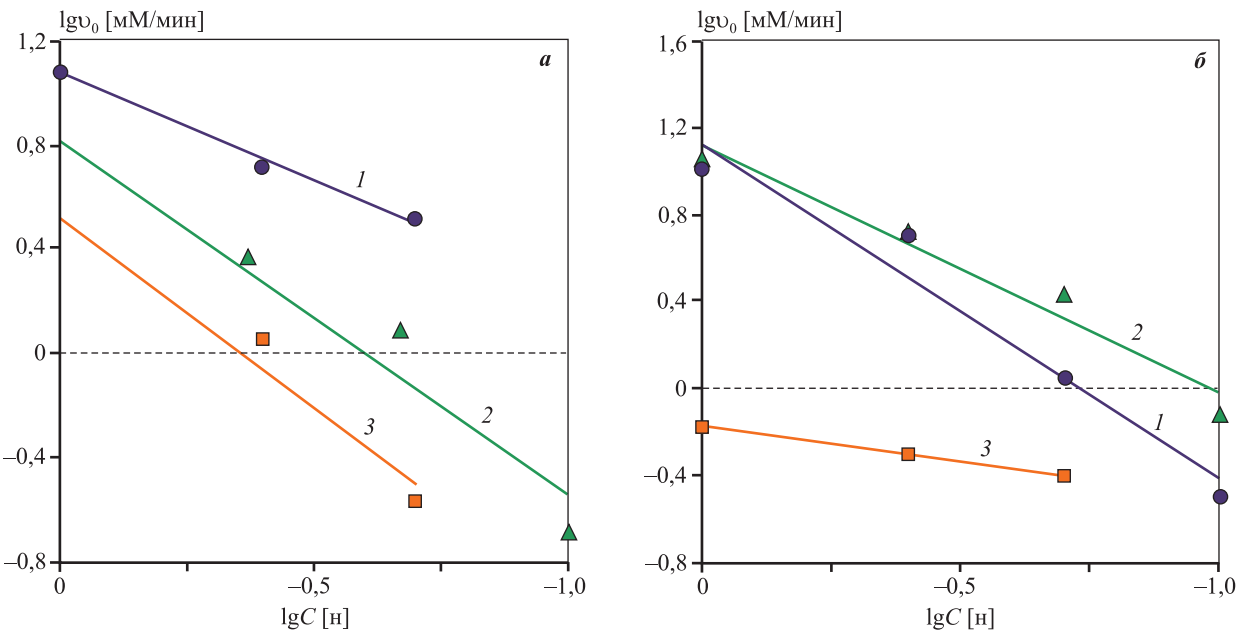


Рис. 3. Определение частного порядка реакций растворения олова в растворах соляной (1), серной (2) и метансульфоновой (3) кислот без использования (а) и с использованием (б) УЗО

Fig. 3. Evaluation of the partial reaction orders for tin dissolution in hydrochloric (1), sulphuric (2), and methanesulphonic (3) acid solutions without (a) and with (b) ultrasonic treatment

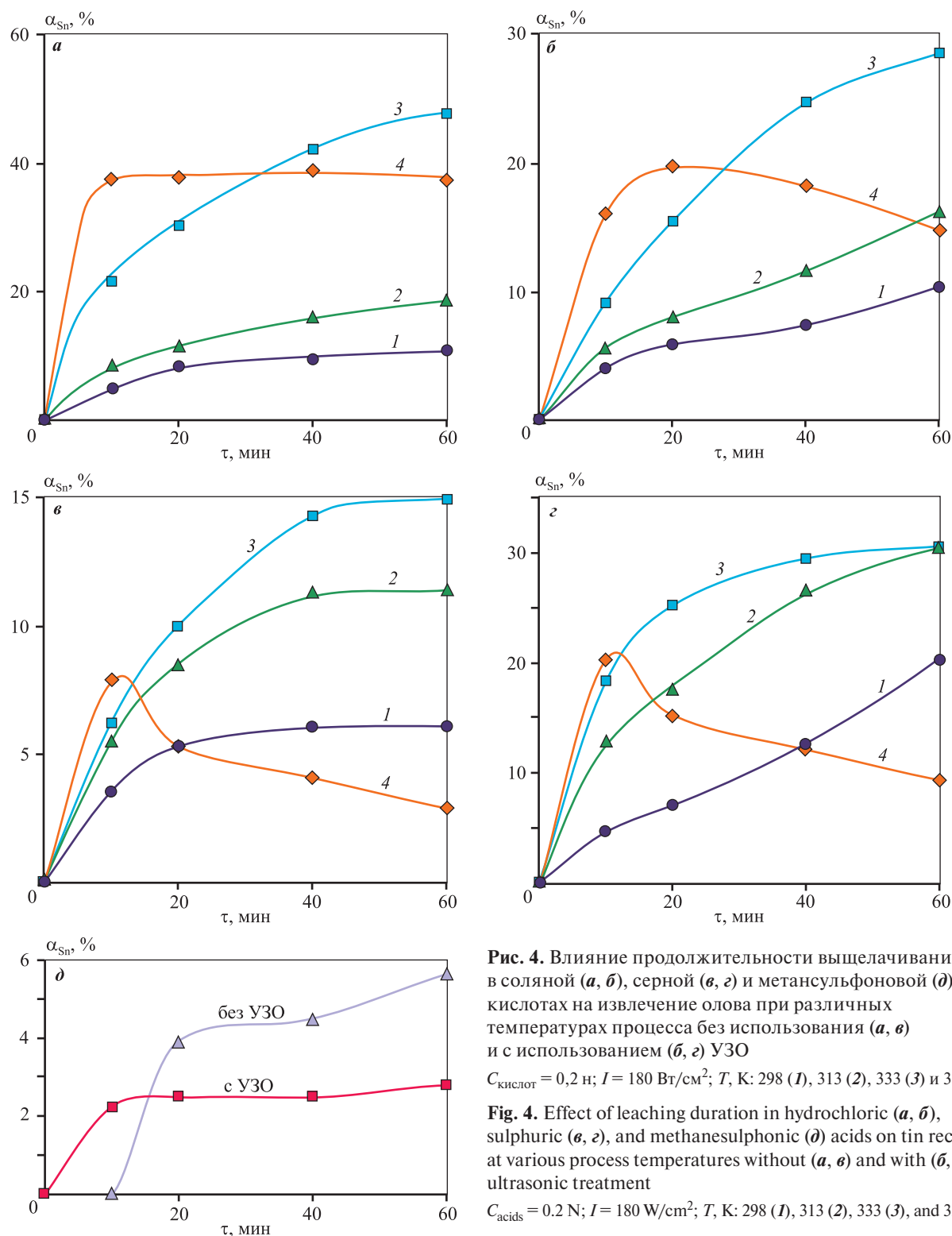


Рис. 4. Влияние продолжительности выщелачивания в соляной (а, б), серной (в, г) и метансульфоновой (д) кислотах на извлечение олова при различных температурах процесса без использования (а, в) и с использованием (б, г) УЗО

$C_{\text{кислот}} = 0,2 \text{ н}$; $I = 180 \text{ Вт/см}^2$; $T, \text{ К}$: 298 (1), 313 (2), 333 (3) и 353 (4)

Fig. 4. Effect of leaching duration in hydrochloric (а, б), sulphuric (в, г), and methanesulphonic (д) acids on tin recovery at various process temperatures without (а, в) and with (б, г) ultrasonic treatment

$C_{\text{acids}} = 0.2 \text{ N}$; $I = 180 \text{ W/cm}^2$; $T, \text{ K}$: 298 (1), 313 (2), 333 (3), and 353 (4)

растворах снижалась (рис. 4, а, в, кр. 4), что может свидетельствовать о возможности гидролиза и осаждения олова при повышенных температурах [34].

В отсутствие УЗО извлечение олова из ИТО было максимальным в растворах соляной кислоты и

достигало 47 % при $T = 333 \text{ К}$. Применение ультразвука приводило к уменьшению эффективности солянокислого выщелачивания по сравнению с опытами, проведенными без УЗО: извлечение олова снижалось на 19–22 % при $T = 333\div 353 \text{ К}$ (рис. 4, б).

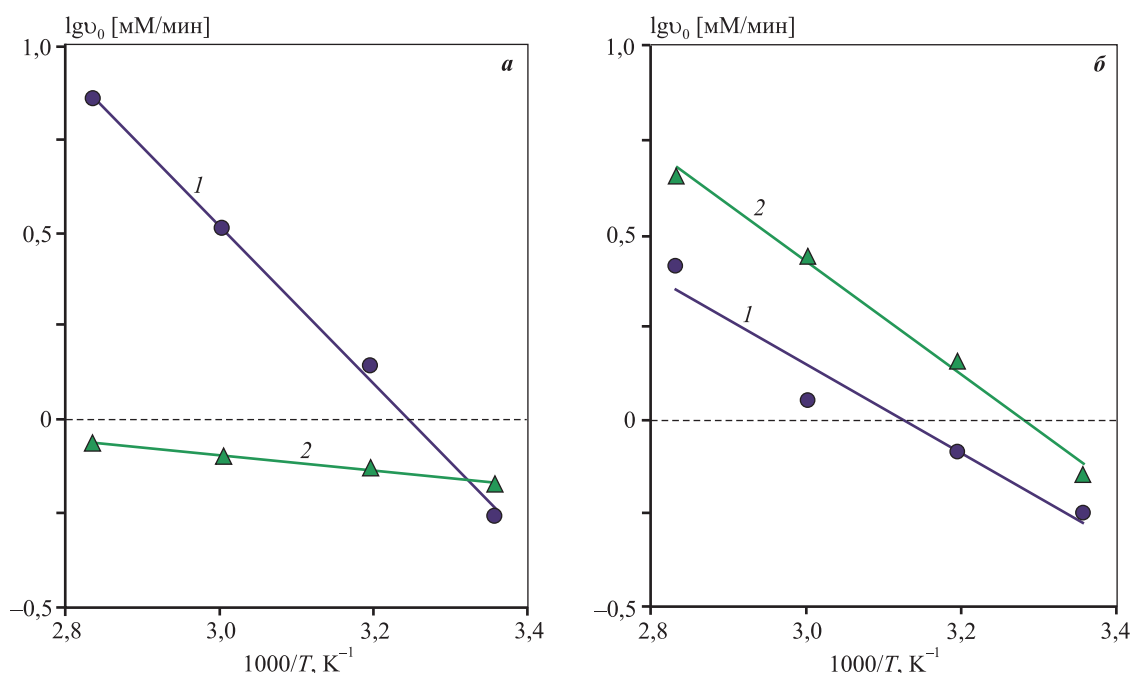


Рис. 5. Определение кажущейся энергии активации реакций выщелачивания олова в соляной (1) и серной (2) кислотах без использования (а) и с использованием (б) УЗО

Fig. 5. Evaluation of the apparent activation energy for tin leaching reactions in hydrochloric (1) and sulphuric (2) acids without (a) and with (b) ultrasonic treatment

Сернокислотное выщелачивание олова, напротив, интенсифицировалось под воздействием ультразвука во всем изучаемом температурном интервале: извлечение олова в раствор повышалось в 2,0–3,4 раза, достигая 30,5 % при $T = 313\text{--}333\text{ K}$ (рис. 4, з). Растворение олова в метансульфоновой кислоте было незначительным, ионы олова были обнаружены только в растворах после выщелачивания при $T = 333\text{ K}$: в отсутствие УЗО $\alpha_{\text{Sn}} = 5,6\%$, а при использовании УЗО — 2,8 % (рис. 4, д).

На основе полученных кинетических закономерностей рассчитана (рис. 5) кажущаяся энергия активации (E_a) растворения оксида олова в соляной и серной кислотах: HCl — 40,4 (22,9) кДж/моль, H_2SO_4 — 4,0 (29,0) кДж/моль (в скобках указаны значения, полученные при выщелачивании с использованием УЗО). Полученное значение E_a и величина частного порядка реакции выщелачивания оксида олова в соляной кислоте (без УЗО) свидетельствуют о протекании процесса в кинетическом режиме. Под акустическим воздействием величина E_a реакции солянокислого выщелачивания оксида олова уменьшается, что может быть признаком перехода процесса в смешанный режим. Сернокислотное выщелачивание оксида олова (без УЗО), вероятнее всего, протекает в диффузионном режиме, а УЗО способствует сни-

жению влияния диффузионных факторов, что проявляется в переходе процесса в смешанный режим.

Выводы

Проведенные исследования, направленные на установление влияния выбора кислот, их концентраций, температурных режимов, ультразвуковой обработки и продолжительности выщелачивания отслуживших дисплеев на показатели выщелачивания, позволили установить следующие закономерности:

1. Ультразвуковая обработка интенсифицировала растворение оксида олова в 0,2 н растворах серной кислоты, позволяя извлекать на 14–16 % больше олова. Применение ультразвука при выщелачивании оксида индия—олова в соляной и метансульфоновой кислотах снижало извлечение олова до 28 и 1,7 % соответственно.

2. Максимальное извлечение олова (76 %) при выщелачивании без акустического воздействия было достигнуто в растворах соляной кислоты ($C_{\text{HCl}} = 1,0\text{ н}$) при $T = 333\text{ K}$ за 60 мин. При воздействии ультразвука наибольшее извлечение олова (66 %) было получено в 1,0 н растворе серной кислоты при $T = 333\text{ K}$ за 60 мин.

3. Повышение температуры выщелачивания значительно увеличивало начальные скорости растворения олова. Полученные величины кажущейся энергии активации выщелачивания олова в соляной кислоте свидетельствуют о протекании процесса в кинетическом режиме без использования ультразвука и в смешанном режиме в случае воздействия УЗО. При использовании серной кислоты выщелачивание олова протекает в диффузионном режиме, а ультразвуковое воздействие приводит к переходу процесса в смешанный режим.

Список литературы/References

1. Pasquarelli R.M., Ginley D.S., O'Hayre R. Solution processing of transparent conductors: from flask to film. *Chemical Society Reviews*. 2011;40(11):5406–5441. <https://doi.org/10.1039/c1cs15065k>
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. Lee C.H., Popuri S.R., Peng Y.H. Analysis of indium and tin in different scrap liquid crystal display glass by heavy metal digestion method. *Journal of Sustainable Metallurgy*. 2019;5(4):617–626. <https://doi.org/10.1007/s40831-019-00254-6>
5. Mineral commodity summaries 2022. URL: <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2022/mcs2022.pdf> (accessed: 12.02.2024).
6. Mineral commodity summaries 2024. URL: <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2024/mcs2024.pdf> (accessed: 12.02.2024).
7. Savvilotidou V., Kousaiti A., Batinic B., Vaccari M., Kastanaki E., Karagianni K., Gidakos 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>
8. 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>
9. 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>
10. 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>
11. Zheng K., Benedetti M.F., van Hullebusch E.D. Recovery technologies for indium, gallium, and germanium from end-of-life products (electronic waste) — A review. *Journal of Environmental Management*. 2023;347:119043. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.119043>
12. 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>
13. 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>
14. 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>
15. 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>
16. Schuster J., Ebin B. Investigation of indium and other valuable metals leaching from unground waste LCD screens by organic and inorganic acid leaching. *Separation and Purification Technology*. 2021;279:119659. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119659>
17. Qin J., Ning S., Zeng J., He Z., Hu F., Li Y., Fujita T., Wei Y. Leaching behavior and process optimization of tin recovery from waste liquid crystal display under mechanical activation. *Journal of Cleaner Production*. 2023;399:136640. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.136640>
18. 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>
19. 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>
20. Guthrie J.P. Hydrolysis of esters of oxy acids: pK_a 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 pK_a holding over a range of 20 pK units. *Canadian Journal of Chemistry*. 1978;56(17):2342—2354.
<https://doi.org/10.1139/v78-385>
 21. Levanov A.V., Isaikina O.Y., Gurbanova U.D., Lunin V.V. Dissociation constants of perchloric and sulfuric acids in aqueous solution. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2018;122(23):6277—6286.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpbc.8b01947>
 22. 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.
 23. Vyas S., Ting Y.P. A review of the application of ultrasound in bioleaching and insights from sonication in (bio) chemical processes. *Resources*. 2017;7(1):3.
<https://doi.org/10.3390/resources7010003>
 24. Bang J.H., Suslick K.S. Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials. *Advanced Materials*. 2010;22(10):1039—1059.
<https://doi.org/10.1002/adma.200904093>
 25. He C., Liu L., Fang Z., Li J., Guo J., Wei J. Formation and characterization of silver nanoparticles in aqueous solution via ultrasonic irradiation. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2014;21(2):542—548.
<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2013.09.003>
 26. Gungoren C., Ozkan S.G., Ozdemir O. Use of ultrasound in physical and chemical mineral processing operations. In: *Advances in minerals research. Advances in material research and technology*. Ed. S.R. Ikhmayies. Cham: Springer, 2024. P. 25—54.
 27. Yuan Y., Yu X., Shen Q., Zhao Q., Li Y., Wu T. A novel approach for ultrasonic assisted organic acid leaching of waste lithium-containing aluminum electrolyte and recovery of lithium. *Chemical Engineering and Processing — Process Intensification*. 2023;192:109508.
<https://doi.org/10.1016/j.cep.2023.109508>
 28. Delmas H., Barthe L., Cleary R. Ultrasonic mixing, homogenization, and emulsification in food processing and other applications. In: *Power ultrasonics*. Eds. J.A. Gallego-Juárez, K.F. Graff, M. Lucas. Amsterdam: Elsevier B.V., 2023. P. 665—685.
 29. Rahimi M.R., Mosleh S. Intensification of sorption processes. Amsterdam: Elsevier B.V., 2022. 258 p.
 30. 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>
 31. Merouani S., Hamdaoui O., Rezgui Y., Guemini M. Effects of ultrasound frequency and acoustic amplitude on the size of sonochemically active bubbles — Theoretical study. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2013;20(3):815—819.
<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2012.10.015>
 32. Bu X., Tong Z., Bilal M., Ren X., Ni M., Ni C., Xie G. Effect of ultrasound power on HCl leaching kinetics of impurity removal of aphanitic graphite. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2023;95:106415.
<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2023.106415>
 33. Binnemans K., Jones P.T. Methanesulfonic acid (MSA) in hydrometallurgy. *Journal of Sustainable Metallurgy*. 2023;9:26—45.
<https://doi.org/10.1007/s40831-022-00641-6>
 34. Rudnik E., Wincek D. Preliminary studies on hydro-metallurgical tin recovery from waste of tin stripping of copper wires. *Metallurgy and Foundry Engineering*. 2017;43(1):7—20.
<https://doi.org/10.7494/mafe.2017.43.1.7>

Информация об авторах

Эльвира Барыевна Колмачихина — к.т.н., науч. сотрудник лаборатории перспективных технологий комплексной переработки минерального и техногенного сырья цветных и черных металлов Уральского федерального университета им. 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 (МЦМ) УрФУ.

<https://orcid.org/0000-0002-7879-8791>

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

Яна Александровна Янкина — студентка кафедры МЦМ, УрФУ.

E-mail: yankina.1999@mail.ru

Замира Мирзомурод Голибзода — студентка кафедры МЦМ, УрФУ.

E-mail: golibzoda@mail.ru.

Полина Александровна Брижеватая — студентка кафедры МЦМ, УрФУ.

E-mail: Polina.brizhevataya@mail.ru

Дарья Сергеевна Седельникова — студентка кафедры МЦМ, УрФУ.

E-mail: d.s.sedelnikova@mail.ru

Раиса Энверовна Хабибулина — ассистент кафедры МЦМ, УрФУ.

E-mail: raisa.khabibulina@urfu.ru

Information about the authors

Elvira B. Kolmachikhina — Cand. Sci. (Eng.), Researcher of the Laboratory of advanced technologies for complex processing of mineral and technogenic raw materials of non-ferrous and ferrous metals, Ural Federal University n.a. the First President of Russia B.N. Eltsin (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 of UrFU.

<https://orcid.org/0000-0002-7879-8791>

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

Yana A. Yankina — Student of the Department of non-ferrous metallurgy of UrFU.

E-mail: yankina.1999@mail.ru

Zamira M. Golibzoda — Student of the Department of non-ferrous metallurgy of UrFU.

E-mail: golibzoda@mail.ru

Polina A. Brizhevataya — Student of the Department of non-ferrous metallurgy of UrFU.

E-mail: Polina.brizhevataya@mail.ru

Daria S. Sedel'nikova — Student of the Department of non-ferrous metallurgy of UrFU.

E-mail: d.s.sedelnikova@mail.ru

Raisa E. Khabibulina — Assistant of the Department of non-ferrous metallurgy of UrFU.

E-mail: raisa.khabibulina@urfu.ru

Вклад авторов

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

О.Б. Колмачихина — участие в обсуждении результатов, написание статьи.

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

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

П.А. Брижеватая — проведение экспериментов, участие в обсуждении результатов.

Д.С. Седельникова — проведение экспериментов, участие в обсуждении результатов.

Р.Э. Хабибулина — проведение экспериментов, участие в обсуждении результатов.

Contribution of the authors

E.B. Kolmachikhina — defined the objectives of the study, conducted experiments and analyses, and wrote the article.

O.B. Kolmachikhina — contributed to the discussion of the results and co-authored the article.

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

Z.M. Golibzoda — carried out experiments and contributed to the discussion of the results.

P.A. Brizhevataya — carried out experiments and contributed to the discussion of the results.

D.S. Sedel'nikova — carried out experiments and contributed to the discussion of the results.

R.E. Khabibulina — carried out experiments and contributed to the discussion of the results.

Статья поступила в редакцию 14.02.2024, доработана 18.03.2024, подписана в печать 27.03.2024

The article was submitted 14.02.2024, revised 18.03.2024, accepted for publication 27.03.2024