

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2021.11.011

从 CIGS 材料硫酸浸出液中回收硒的研究

李拓夫, 靳冉公, 黄海辉, 常耀超, 王为振, 高崇, 徐晓辉

(矿冶科技集团有限公司, 北京 100160)

摘要:铜铟镓硒太阳能电池(CIGS)芯片废料中硒元素具有很高回收价值。开展了从废旧 CIGS 电池材料硫酸浸出液中回收硒的研究。对比了铜粉、亚硫酸钠和二氧化硫 3 种还原剂的沉硒效果。结果表明, 二氧化硫的沉硒效果好、同时酸浸液中杂质元素几乎不发生共沉淀, 具有很好的选择性。考察了试验温度、二氧化硫流量和初始酸浓度对沉硒效果的影响, 得出优化试验条件如下: CIGS 硫酸浸出液初始酸浓度 20 g/L, 100 mL 酸浸液中以 1.8 L/h 的流量通入 SO₂, 在 80 ℃ 下反应 2 h。在优化条件下, 硒的沉淀率可达 94.51% 左右, 所得粗硒沉淀中硒含量约为 95.67%。为废旧 CIGS 材料回收提供了一种有效的方法。

关键词: CIGS 废料; 硫酸浸出液; SO₂ 还原; 硒回收

中图分类号: TF841.2; X705

文献标志码: A

文章编号: 1007-7545(2021)11-0065-06

Research on Recovery of Selenium from Sulfuric Acid Leaching Solution of Waste CIGS Material

LI Tuo-fu, JIN Ran-gong, HUANG Hai-hui, CHANG Yao-chao,
WANG Wei-zhen, GAO Chong, XU Xiao-hui

(BGRIMM Technology Group, Beijing 100160, China)

Abstract: Recovery of selenium in CIGS solar cell waste materials is great importance. Recovery of selenium from sulfuric acid leaching solution of waste CIGS solar cell materials was studied. Effects of three reducing agents, namely copper powder, sodium sulfite and sulfur dioxide, on precipitation of selenium were studied. The results show that precipitation rate is better when using SO₂, and impurity elements in acid leaching solution can hardly precipitate together with selenium, which has good selectivity. Effects of temperature, sulfur dioxide flow rate and initial acid concentration on selenium precipitation were investigated. Precipitation rate of selenium is about 94.51% and selenium content in crude selenium precipitate is about 95.67% under the optimum conditions including initial acid concentration of CIGS sulfuric acid leaching solution of 20 g/L, 100 mL of acid leaching solution is fed with SO₂ at flow rate of 1.8 L/h, reacting temperature of 80 ℃ and reaction time of 2 h. It provides an effective method for recycling of waste CIGS materials.

Key words: CIGS waste chips; sulfuric acid leaching solution; SO₂ reduction; Se recovery

收稿日期: 2021-08-02

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC1903106); 矿冶科技集团有限公司科研基金重点项目(02-2004); 矿冶科技集团有限公司科技产业发展基金项目(04602021-122)

作者简介: 李拓夫(1989-), 男, 辽宁锦州人, 博士, 工程师

铜铟镓硒太阳能电池(CIGS)以其优越的综合性能成为最有发展前途的太阳能电池之一。生产CIGS太阳能电池过程中会产生大量的CIGS废料,例如废电池、废靶材等,导致CIGS太阳能电池成本升高、生产能力受限。因此,开发出环境友好、经济适用的CIGS废料回收技术,对于降低CIGS太阳能电池生产成本、实现光伏产业的绿色可持续发展显得尤为重要。CIGS废料中,硒的比例高达49%,具有很高的回收价值。酸浸法能够有效浸出废旧CIGS薄膜太阳能电池材料中的硒^[1-2],但目前从CIGS酸浸液中分离提取硒的研究尚无报道。从溶液中提取硒的方法主要是萃取法和化学沉淀法,萃取法提硒仅适用于盐酸体系^[3],工业上多采用化学沉淀法。化学沉淀法是将含硒溶液中的高价硒还原沉淀,还原剂主要有金属粉^[4-5]、亚硫酸盐^[6]、二氧化硫^[7-8]、抗坏血酸^[9]和水合肼^[10]等。CIGS浸出液成分十分复杂,除硒外,还包括铜、铟、镓、钼、锌和镉等,因此选择性地高效提取其中的硒具有一定的技术难度。

本文以废旧CIGS太阳能薄膜电池硫酸浸出液为研究对象,开展了从硫酸浸出液中回收硒的试验研究,对比了铜粉置换沉硒、亚硫酸钠沉硒和二氧化硫沉硒3种方法,并考察了试验条件对沉硒效果的影响,为CIGS废料回收提供一种新的方法。

1 试验

1.1 原料

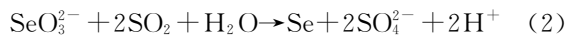
试验原料为CIGS废料的硫酸浸出液,酸浸液pH=0.4,主要成分(g/L):Cu 1.470、In 2.070、Ga 0.550、Se 4.650、Mo 4.100、Fe 0.520。酸浸液中Se和Mo的含量最高,超过4 g/L,还有较高含量的Cu、In和一定量的Ga、Fe。试验采用分析纯试剂和去离子水。所用双氧水质量分数为30%,浓硫酸质量分数为98%,二氧化硫浓度为9.99%。

1.2 试验原理

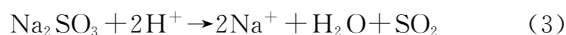
硫酸体系中,硒元素主要以亚硒酸根和硒酸根的形式存在^[6]。化学沉淀法回收硒的基本原理是还原沉硒,向含硒酸性溶液中加入还原性物质,将亚硒酸根和硒酸根还原成单质硒沉淀,通过过滤获得粗硒。针对所用酸浸液原料的特点,本研究尝试了3种还原剂,分别是铜粉、亚硫酸钠和二氧化硫。

首先,金属粉沉硒的原理是置换反应。理论分析可知,根据各金属的标准还原电势,铜粉能够置换单质硒,而不能置换铟、镓、锌、镉等元素,且不污染

浸出液。其次,工业上常采用二氧化硫和亚硫酸钠沉硒。酸性体系中二氧化硫沉硒基本原理如式(1)和式(2)所示:



在酸性体系中,亚硫酸钠会被分解并产生二氧化硫,其本质仍然是二氧化硫还原沉硒^[11]。



最后,研究表明,双氧水在二氧化硫还原硒的过程中能够起到催化的作用^[12-13],因此为了提高硒的还原率,在亚硫酸钠沉硒部分试验中加入了双氧水作为催化剂。

2 试验结果与讨论

2.1 探索试验

2.1.1 铜粉置换沉硒

取溶液100 mL,分别加入铜粉1.5 g和3 g,铜粉质量分别为理论量的1.5倍和3倍,常温反应1 h。取溶液检测硒和钼的含量,结果如表1所示。从表1可以看出,利用铜粉置换硒,效果较好,硒的沉淀率达到97%以上。但硒沉淀的同时,会出现钼的共沉淀,钼的沉淀也达到了26%左右,表明铜粉置换法的选择性较差。

表1 铜粉沉硒效果

Table 1 Selenium precipitation rate with copper powder

序号	铜粉质量/ g	溶液浓度/(g·L ⁻¹)		沉淀率/%	
		Se	Mo	Se	Mo
1	1.5	0.096	3.08	97.93	24.78
2	3	0.105	3.02	97.74	26.25

2.1.2 亚硫酸钠沉硒

探索不同温度下,亚硫酸钠沉硒的效果。取100 mL酸浸液溶液,向溶液中加入亚硫酸钠3 g(理论量的1.5倍),浸出时间2.0 h,亚硫酸钠沉硒探索试验结果如表2所示。由表2可知,在当前溶液体系中,应用亚硫酸钠直接沉硒效果较差,硒的沉淀率最高也只有56%,其原因可能是亚硫酸钠改变了溶液pH。由反应式(3)可知,亚硫酸钠能够消耗溶液中的氢离子。当氢离子减少到一定程度时,反应式(3)无法进行,硒无法沉淀。此外,硒沉淀的同时,铜和钼出现了共沉淀,表明单纯使用亚硫酸钠的选择性较差。

表 2 亚硫酸钠沉硒效果

Table 2 Selenium precipitation rate with Na₂SO₃

序号	反应温度/ ℃	溶液浓度/(g·L ⁻¹)			沉淀率/%		
		Cu	Se	Mo	Cu	Se	Mo
1	常温	1.030	2.910	3.560	29.93	37.42	13.17
2	60	0.850	3.180	3.430	40.56	28.38	16.34
3	80	0.980	2.050	2.460	33.33	55.91	40.00

2.1.3 双氧水+亚硫酸钠沉硒

双氧水对亚硫酸钠还原沉硒有催化作用,探索双氧水+亚硫酸钠的沉硒效果。取溶液 100 mL,加

入亚硫酸钠 3 g,常温反应 1 h,双氧水(30%)添加量为 2 mL,试验结果见表 3。加入双氧水后,硒的沉淀率升高到 90%左右,与未加入双氧水的亚硫酸钠沉硒试验相比,沉硒效果显著提高,但沉淀选择性仍然较差,铜、铟、镓的沉淀率仍然达到了 12%左右、钼的沉淀率则达到了 15.53%。根据金属还原电位可知,在酸性溶液中,二氧化硫还原金属的先后顺序理论上是硒、钼、铜,而铟、镓是不被还原的。但结果显示,铟、镓也有一定损失,这可能是产物红硒比表面积较大,对金属离子吸附和夹带造成的。另外,升高温度,金属沉淀率均增加。

表 3 双氧水+亚硫酸钠沉硒效果

Table 3 Selenium precipitation rate with H₂O₂ + Na₂SO₃

序号	温度/℃	溶液浓度/(g·L ⁻¹)					沉淀率/%				
		Cu	In	Ga	Se	Mo	Cu	In	Ga	Se	Mo
1	常温	1.287	1.800	0.479	0.890	3.463	12.47	13.02	12.99	80.86	15.53
2	60	1.189	1.673	0.446	0.419	2.945	19.09	19.18	18.93	90.99	28.16
3	80	0.977	1.370	0.354	0.408	2.528	33.57	33.82	35.71	91.22	38.35

2.1.4 二氧化硫沉硒

取 100 mL 溶液,通入 3 L 二氧化硫,分 3 次加入,每次加入 1 L;反应时间 120 min,反应结束后过滤,二氧化硫沉硒探索试验结果见表 4。从表 4 可以看出,二氧化硫的沉硒效果与亚硫酸钠、双氧水+亚硫酸钠持平,比铜粉沉硒的效果略差,但其优点在于沉淀选择性好、杂质金属共沉淀少,这有利于后续提纯硒产品。因此,二氧化硫沉硒为优选方案。

表 4 二氧化硫沉硒效果

Table 4 Selenium precipitation rate with SO₂

序号	反应温度/ ℃	溶液浓度/(g·L ⁻¹)			沉淀率/%		
		Mo	Se	Cu	Mo	Se	Cu
1	常温	4.055	1.737	1.458	1.10	62.64	0.80
2	60	4.050	0.354	1.432	1.23	92.38	2.56
3	80	4.054	0.447	1.411	1.11	90.38	4.00

2.2 二氧化硫沉硒条件的优化

2.2.1 温度对硒沉淀率的影响

考察反应温度对硒沉淀率的影响,其它条件为:溶液体积 100 mL、二氧化硫流量 1.8 L/h、反应时间 120 min。试验结果见图 1。根据前文工艺探索试验可知,铜和钼可能会产生共沉淀,因此要同时考察铜和钼作为杂质的共沉淀情况。从图 1 可看出,反应温度对硒的沉淀率影响较大,而铜、钼在沉硒过程中基本无损失。反应温度为 20℃时,硒的沉淀率为 32.42%,随着反应温度的升高,硒沉淀率不断增加,

当反应温度达到 80℃时,硒的沉淀率达到 94.23%,再增加反应温度,硒的沉淀率增加不明显。因此,选取反应温度为 80℃。

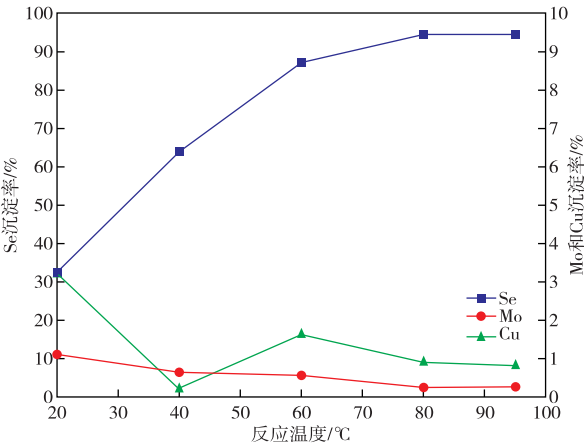


图 1 反应温度对沉淀率的影响

Fig. 1 Effects of temperature on precipitation rate

2.2.2 二氧化硫流量的影响

溶液体积为 100 mL,反应温度 80℃,反应时间 120 min,考察二氧化硫流量对硒、铜和钼沉淀率的影响,试验结果见图 2。从图 2 可以看出,在所试验的流量范围内,随着二氧化硫流量的增大,硒的沉淀率有小幅增加,当二氧化硫流量为 1.8 L/h 时,硒沉淀率为 94.23%,因此确定二氧化硫流量为 1.8 L/h,相当于每升溶液二氧化硫(9.99%)用量为 36 L。

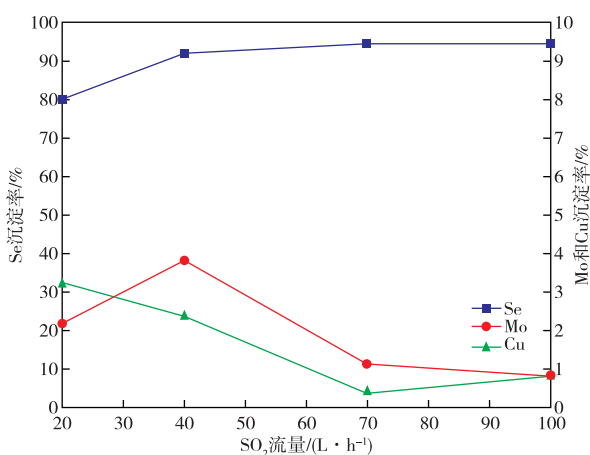
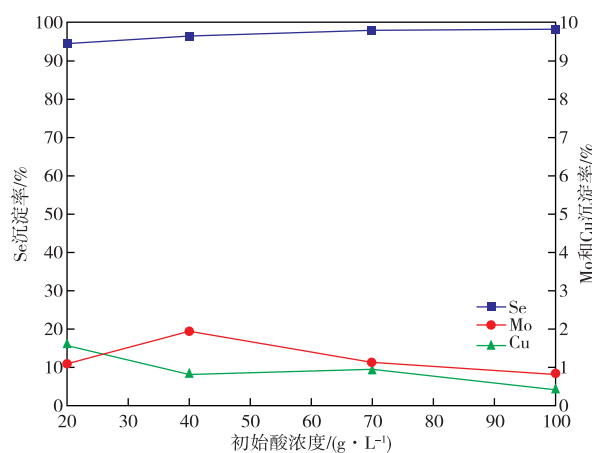
图2 SO₂ 流量对沉淀率的影响Fig. 2 Effects of flow rate of SO₂ on precipitation rate

图3 初始酸浓度对沉淀率的影响

Fig. 3 Effects of initial acid concentration on precipitation rate

2.2.3 初始酸浓度的影响

溶液体积 100 mL, 二氧化硫流量 1.8 L/h, 反应温度 80 ℃, 反应时间 120 min, 考察酸浸液初始酸浓度对钼、硒和铜沉淀效果的影响, 试验结果见图 3。在试验的酸浓度范围内, 硒沉淀率随着初始酸浓度的增加有上升的趋势, 但增加量不明显, 而且增加初始酸浓度使后续溶液中和消耗更多的碱, 且设备防腐要求更高。因此选择初始酸浓度为 20 g/L。

2.2.4 二氧化硫沉硒综合试验

按照上述所得优化后的条件进行综合验证试验。取溶液 100 mL, 二氧化硫流量为 1.8 L/h, 反应温度 80 ℃, 反应时间 120 min, 综合验证试验结果见表 5。从表 5 可以看出, 在最佳条件下, 硒的平均沉淀率为 94.51%, 钼、铜、镉、镓基本没有损失(沉淀率 < 3%)。所得粗硒沉淀如图 4 所示, 经分析, 硒含量为 95.67%。

表 5 二氧化硫沉硒综合条件试验结果

Table 5 Comprehensive test results of selenium precipitation with SO₂

编号	浓度/(g·L ⁻¹)					沉淀率/%				
	Mo	Se	Cu	In	Ga	Mo	Se	Cu	In	Ga
1	1.454	0.114	0.545	4.595	3.922	1.10	94.51	0.99	1.18	4.35
2	1.442	0.102	0.541	4.623	4.019	1.92	95.05	1.60	0.59	1.98
3	1.446	0.125	0.546	4.512	4.012	1.65	93.96	0.80	2.96	2.15
平均	1.447	0.114	0.547	4.577	4.011	1.56	94.51	0.53	1.58	2.17



图4 粗硒沉淀

Fig. 4 Raw selenium precipitation

3 结论

开展了从废旧 CIGS 太阳能电池酸浸液中回收硒的试验研究,探究了铜粉、亚硫酸钠和二氧化硫 3 种还原剂的沉硒效果,并对二氧化硫沉硒工艺进行了条件优化试验,得到如下主要结论:

1) 铜粉沉硒效果最佳,硒的沉淀率能够达到 97%,但是会导致 Mo 共沉淀,所以铜粉选择性较差;亚硫酸钠沉硒效果最差,硒的沉淀率仅为 56%,添加双氧水能够将硒的沉淀率提升到 90%,但溶液中其他杂质金属元素——主要是 Cu 和 Mo 共沉淀,因此选择性较差。

2) 二氧化硫沉硒的效果好,沉硒率可以达到 90% 左右,同时杂质元素几乎没有共沉淀,因此有良好的选择性。优化后的二氧化硫沉硒条件为:在硫酸酸浸液初始酸度为 20 g/L 的情况下,每 100 mL 酸浸液以 1.8 L/h 的流量通入 SO₂,反应温度 80 ℃,反应时间 2 h。在优化条件下,硒的沉淀率可达 94.51% 左右,所得粗硒沉淀中硒含量约为 95.67%。

参考文献

- [1] 连建州,黄逸文,李重庆,等.铜铟镓硒的回收方法:201010214393.8[P].2011-12-28.
LIAN J Z, HUANG Y W, LI C Q, et al. Recovery method of copper indium gallium selenium; 201010214393.8[P].2011-12-28.
- [2] 高永涛,刘军飞,王冠,等.一种铜铟镓硒物料的回收方法:201610039560.7[P].2017-07-28.
GAO Y T, LIU J F, WANG G, et al. Recovery method for copper indium gallium selenium material; 201610039560.7[P].2017-07-28.
- [3] 卫芝贤,杨文斌,王靖芳,等.硒碲的萃取分离工艺研究[J].稀有金属,1995,19(3):188-190.
WEI X Z, YANG W B, WANG J F, et al. Study on extraction and separation technology of selenium and tellurium[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 1995, 19(3):188-190.
- [4] 王雨红,吕艳,农敬义,等.铁粉还原脱除电解锰阳极液中的硒[J].化工学报,2015,66(9):3698-3704.
WANG Y H, LÜ Y, NONG J Y, et al. Reductive removing selenium from electrolytic manganese anolyte with iron powder[J]. CIESC Journal, 2015, 66(9):3698-3704.
- [5] 钟清慎,贺秀珍,刘玉强,等.低浓度铜阳极泥加压浸出液中银硒碲的分离[J].有色金属(冶炼部分),2014(9):51-54,58.
ZHONG Q S, HE X Z, LIU Y Q, et al. Separation of silver, selenium and tellurium from copper anode slime pressure leaching solution with low concentration[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2014(9):51-54,58.
- [6] 黄丽燕,龙湖燕,粟海锋.用亚硫酸铵从电解锰阳极液中还原回收硒[J].湿法冶金,2021,40(2):125-128.
HUANG L Y, LONG H Y, SU H F. Reduction of selenium in electrolytic manganese anodic solution using ammonium sulfite [J]. Hydrometallurgy of China, 2021, 40(2):125-128.
- [7] 郑雅杰,陈昆昆,孙召明. SO₂ 还原沉金后液回收硒碲及捕集铂钯[J].中国有色金属学报,2011,21(9):2258-2264.
ZHENG Y J, CHEN K K, SUN Z M. Recycling Se and Te and capturing Pt and Pb from solution after precipitating gold by SO₂ reduction[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(9):2258-2264.
- [8] 陈治毓,潘从明,季婷,等.从难处理贵金属酸泥中分离回收硒和碲[J].有色金属(冶炼部分),2020(2):60-64.
CHEN Z Y, PAN C M, JI T, et al. Separation and recovery of selenium and tellurium from refractory precious metal acidic mud[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2020(2):60-64.
- [9] 张巩俐,姚淑华.抗坏血酸和硫脲还原液相 Se(IV)及 Se(VI)产物的光谱研究[J].沈阳化工大学学报,2018,32(4):323-329.
ZHANG G L, YAO S H. Spectroscopic study of ascorbic acid and thiourea on the reduction products of Se(IV) and Se(VI)[J]. Journal of Shenyang University of Chemical Technology, 2018, 32(4), 323-329.
- [10] FYZAB C, YJZ A, GMPB C. Selection of reductants for extracting selenium and tellurium from degoldized solution of copper anode slimes [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017, 27(4):917-924.
- [11] 侯晓川,肖连生,高丛培,等.从镍钼矿冶炼烟尘浸出液中还原硒的热力学及应用[J].中国有色金属学报,2010,20(12):2431-2437.
HOU X C, XIAO L S, GAO C K, et al. Thermodynamics and application of selenium reduction from leaching solution of smelting dust of Ni-Mo ore[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(12):2431-2437.
- [12] 郭学益,徐润泽,田庆华,等. H₂O₂/SO₂ 催化还原六价硒及硒单质形成机理[J].中国有色金属学报,2017,

27(11):2370-2378.

GUO X Y, XU R Z, TIAN Q H, et al. Hydrogen peroxide catalytic reduction of selenate by sulfur dioxide and formation mechanism of selenium[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017, 27(11): 2370-2378.

[13] 李栋,徐润泽,许志鹏,等. 硒资源及其提取技术研究进展[J]. 有色金属科学与工程, 2015, 6(1):18-23.

LI D, XU R Z, XU Z P, et al. Research development of selenium resource and its extraction technology [J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2015, 6(1):18-23.