

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2021.12.014

废旧不锈钢衬底 CIGS 太阳能电池中回收钼的研究

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:废旧铜铟镓硒(CIGS)薄膜太阳能电池芯片中的钼具有很高的回收价值,提出了“氧化酸浸—亚硫酸钠除硒—萃取”的方法回收不锈钢衬底 CIGS 太阳能电池芯片中的钼。结果表明,采用“过氧化氢+硫酸”能够浸出镀层中的金属元素,并对不锈钢衬底无伤害;考察了液固比和硫酸添加量对浸出的影响,在最优工艺条件下,废芯片中主要金属元素的浸出率达到 95%以上;采用“N235+异辛醇+煤油”萃取酸浸液中的钼时,硒会被同时萃取,采用“亚硫酸钠+过氧化氢”沉硒后,钼萃取率能够达到 98%以上,同时其他金属几乎不被萃取。为不锈钢衬底铜铟镓硒薄膜太阳能电池废芯片的处理提供了一种有效的方法。

关键词:CIGS 废芯片;氧化浸出;钼萃取

中图分类号:TF841.2;X705

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2021)12-0093-05

Study on Recovery of Molybdenum from Waste CIGS Solar Cells with Stainless Steel Substrate

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: Molybdenum in waste copper indium gallium selenide (CIGS) thin film solar cell chips has high recovery value. A process of “oxidizing acid leaching-removal of selenium with sodium sulfite-extraction” was proposed to recover molybdenum in stainless-steel substrate CIGS solar cell chip. The results show that “hydrogen peroxide+sulfuric acid” can leach metal elements in coating without harming the stainless-steel substrate. Influence of solid-to-liquid ratio and amount of sulfuric acid on leaching was investigated. Under the optimal process conditions, leaching rate of majority metal elements in waste chips is more than 95%. “N235+isooctanol+kerosene” can extract molybdenum efficiently in acid leaching solution, but selenium will be co-extracted with molybdenum. After selenium precipitation using “sodium sulfite+hydrogen peroxide”, molybdenum extraction rate can reach 98% above, while other metals are hardly extracted. This study provides an effective method for treatment of waste chips of copper indium gallium selenium thin-film solar cells on stainless steel substrates.

Key words: CIGS waste chips; oxidation leaching scrap; molybdenum extraction

收稿日期:2021-08-05

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

柔性衬底薄膜太阳能电池可以应用于移动可穿戴设备,是最有发展前途的太阳能电池之一,其中采用不锈钢作为衬底材料的铜铟镓硒(CIGS)薄膜太阳能电池,其结构如图1所示。钼是CIGS太阳能电池中不可或缺金属背电极材料,通常采用溅射的方法在衬底材料上方沉积 $0.5\sim 1.5\ \mu\text{m}$ 的钼,因此CIGS太阳能电池生产要消耗大量的钼。然而CIGS薄膜太阳能电池的生产过程中废品率最高可达 $20\%\sim 30\%$,而且CIGS太阳能电池经过长时间的使用也会产生报废的旧芯片,因此每年要产生大量的废旧芯片,而其中含有大量的钼,具有较高的经济价值。高效回收废旧CIGS薄膜太阳能电池中的钼能够实现钼的循环利用,从而实现光伏产业的绿色可持续发展,具有重要意义。

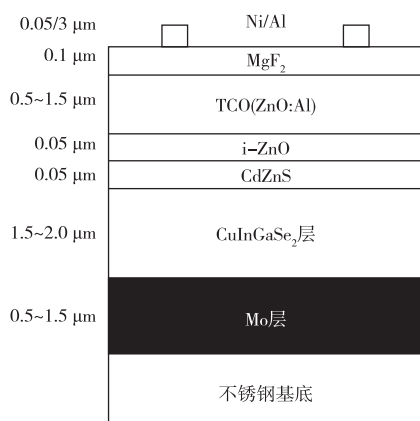


图1 CIGS芯片结构示意图

Fig. 1 Schematic map of CIGS chips with stainless steel substrate

目前回收CIGS薄膜太阳能电池芯片中有价金属元素的研究主要集中于回收吸收层的有价元素^[1-2],而回收钼元素的研究未见报道。钼的提取方法可以分为两类:一种是氧化焙烧—浸出法,如“氧化焙烧—氨浸”法^[3]、“钠化/钙化焙烧—浸出”法^[4-5];另一种是全湿法流程,将辉钼矿中的钼氧化成可溶性钼酸根离子进入溶液,再采用离子交换法或萃取法从酸浸液中回收钼^[6-8]。现有钼的分离提取技术主要针对 MoS_2 ,而CIGS太阳能电池中Mo是以金属单质形式存在,所以现有技术难以应用于回收不锈钢衬底的CIGS薄膜太阳能电池芯片。

针对上述问题,本文开展了全湿法流程从不锈钢衬底CIGS太阳能薄膜电池废料中回收钼的试验研究。钼提取的关键在于将钼氧化,将其转移至溶液,最后分离提取溶液中的钼。基于上述分析,本研

究提出了“氧化酸浸—亚硫酸钠沉硒—萃取提钼”的技术路线,为CIGS太阳能薄膜废芯片回收钼元素提供了一种新的方法。

1 试验

1.1 原料

试验原料为CIGS废芯片,该芯片为长条片结构。CIGS废片衬底为常用的304不锈钢,正面镀有各种镀膜,如图2所示。



图2 报废不锈钢衬底CIGS芯片样品

Fig. 2 Waste CIGS chips with stainless steel substrate

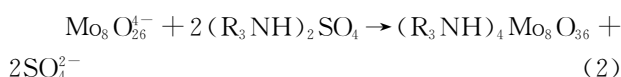
将塑料膜拆去,取膜层均匀位置的10 g样品,采用王水将样品溶解并送样检测,结果为(%): Cu 0.380、In 0.543、Ga 0.150、Se 1.226、Mo 1.076、Zn 0.460、Cd 0.033、Al 0.048、其他96.085。测试结果表明,芯片镀层成分以Cu、In、Ga、Se、Zn为主。

试验所用浸取溶液均使用分析纯化学试剂及去离子水配制。本研究选用N235为萃取剂,煤油为稀释剂,异辛醇为助溶剂。所用双氧水为30%,浓硫酸质量分数为98%。

1.2 试验原理

选择硫酸+过氧化氢溶液来处理废弃的不锈钢衬底CIGS薄膜太阳能电池芯片。首先,氧化剂+强酸能够有效剥离镀层与衬底^[9];其次,在氧化性条件下,不锈钢中的某些金属原子(主要是铬元素)被氧化,形成一层氧化膜,阻止不锈钢与酸进一步反应^[10-11];最后,氧化剂+强酸体系能够将钼氧化成钼酸根离子,促进其进入浸出液。

本文采用N235萃取提钼。在硫酸体系中,以N235萃取钼的原理为:



1.3 试验方法

浸出试验采用两段浸出。将一定质量的废芯片

加入溶液,进行第一段浸出,浸出时间 40 min,为防止过氧化氢分解,第一段浸出温度控制在 30 ℃,第一段浸出的目的是在不腐蚀不锈钢基底的前提下,将膜层剥离。第一段浸出结束后,为防止不锈钢长时间浸出而被腐蚀,将不锈钢衬底取出,进行第二段浸出,温度升至 85 ℃加热浸出 60 min,第二段浸出的目的是将已剥离的膜层溶解,浸出有价元素。由于渣量较小,依据浸出液金属浓度计算浸出率。

浸出试验结束后,通过萃取分离提纯钼元素。将酸浸液混合,制备综合料液样品,进行钼萃取试验。固定萃取温度为 30 ℃、萃取混合时间为 5 min,检测萃余液中元素浓度,计算萃取率。

2 试验结果与讨论

2.1 氧化浸出

2.1.1 过氧化氢+硫酸氧化浸出试验

样品质量 10 g,溶液配比为 100 mL 水+30 mL 过氧化氢(30%)+15 g 硫酸,液固比(体积质量比,单位为 mL/g,下同)13,分析浸出液中的元素含量。结果如表 1 所示,钼的浸出率高达 99.8 %,但同时,铜、镉、镓、硒也同时被浸出。不锈钢衬底的外观良好,浸出液中只有微量的铁和铬,因此过氧化氢+硫

酸的浸出效果较好,同时不伤害不锈钢基底。但该试验存在两个问题:首先,浸出液终酸含量较高,达到 98 g/L,不利于工业生产;其次,溶液中有价金属浓度较低,不利于后续分离处理。基于上述两点,进行优化条件试验。

表 1 硫酸+过氧化氢剥离探索试验结果

Table 1 Experimental results leached with H₂SO₄+ H₂O₂

元素	含量/(g·L ⁻¹)	浸出率/%
Cu	0.29	98.9
In	0.40	96.7
Ga	0.11	92.7
Se	0.93	99.0
Mo	0.83	99.8
Fe	0.073	—

2.1.2 浸出液固比优化

固定溶液配比为 100 mL 水+30 mL 过氧化氢(30%)+5 g 硫酸,分别取 10、20 和 50 g 废芯片(浸出液固比依次为 13、6.5 和 2.6)。液固比浸出试验结果如表 2 所示,随着液固比的降低,各金属元素的浸出率没有显著的变化。考虑到提高溶液中金属溶液的浓度更有利于后续的萃取过程,因此取 2.6 作为最优液固比。

表 2 液固比对浸出率的影响

Table 2 Effects of liquid-to-solid ratio on leaching rate

液固比	项目	Cu	In	Ga	Se	Mo	Fe
13	浓度/(g·L ⁻¹)	0.29	0.40	0.11	0.93	0.83	0.073
	浸出率/%	98.9	96.7	92.7	99.0	99.8	—
6.5	浓度/(g·L ⁻¹)	0.63	0.88	0.28	2.03	1.87	0.12
	浸出率/%	98.25	96.84	94.91	98.41	99.2	—
2.6	浓度/(g·L ⁻¹)	1.470	2.070	0.550	4.650	4.100	0.520
	浸出率/%	96.71	96.24	95.33	98.69	99.07	—

2.1.3 硫酸用量优化

取 50 g 原料,溶液配比为 100 mL 水+30 mL 过氧化氢,硫酸添加量分别为 5、10 和 15 g。对浸出液中的金属浓度进行分析,并计算浸出率,结果如表 3 所示。增加浓硫酸添加量,金属的浸出率几乎不变,均在 95%以上。考虑到当每百毫升水的浓硫酸添加量为 5 g 时,终点溶液 pH=0.4,能够满足工业生产的要求,因此确定每 100 mL 水的浓硫酸添加量为 5 g。

2.1.4 过氧化氢+硫酸浸出综合试验

根据上文所述条件进行综合验证试验,原料配比为 100 mL 水+5 g 浓硫酸+30 mL 过氧化氢+

50 g 料。从表 4 可看出,在最佳反应条件下,铜、镉、镓、硒、钼的浸出率均达到 95%以上。酸浸液中硒元素含量较高,因此后续钼萃取试验中要着重考察硒对钼萃取过程的影响。

表 3 硫酸用量对浸出效果的影响

Table 3 Effects of amount of H₂SO₄ on leaching rate

硫酸用量/ 终酸浓度/		浸出率/%						
g	(g·L ⁻¹)	Cu	In	Ga	Se	Mo	Fe	
5	19.9	96.93	97.11	95.26	98.51	99.20	-	
10	54.3	96.71	96.90	95.14	98.32	99.09	-	
15	93.1	97.58	97.32	95.89	98.72	99.27	-	

表4 酸浸综合试验结果

Table 4 Results of acid leaching comprehensive experiment

元素	含量/(g·L ⁻¹)	浸出率/%
Cu	1.423	97.02
In	1.990	96.83
Ga	0.537	95.32
Se	4.440	98.13
Mo	4.120	98.97
Fe	0.480	—

2.2 钼萃取试验

在室温条件下进行钼萃取试验,萃取混合时间为5 min,有机相组成为20% N235-5%异辛醇-75%煤油,相比(O/A)为1:1。结果如表5所示,钼的一级萃取均可达98%以上,但萃取过程中,出现硒也被同时萃取,不利于后续钼产品提纯。

表5 钼萃取探索试验结果

Table 5 Experimental results of Mo extraction

名称	溶液浓度/(g·L ⁻¹)		萃取率/%	
	Se	Mo	Se	Mo
萃余液	2.860	0.06	35.59	98.54

2.3 萃取参数对钼萃取率的影响

2.3.1 相比的影响

有机相组成为20% N235-5%异辛醇-75%煤油,萃取温度30℃,萃取混合时间5 min,改变相比,测试萃余液中硒和钼含量,结果如表6所示。降低萃取过程中相比(O/A),可在一定的程度上降低硒的萃取率,在试验范围内,O/A对钼的萃取影响不大,钼萃取率均能达到99.8%以上。

表6 相比对萃取率的影响

Table 6 Effects of O/A on extraction rate

名称	相比(O/A)	溶液浓度/(g·L ⁻¹)		萃取率/%	
		Se	Mo	Se	Mo
萃余液1	1:5	3.780	0.008	14.86	99.81
萃余液2	2:5	3.660	0.007	17.57	99.83
萃余液3	1:1	3.380	0.005	23.87	99.88

2.3.2 有机相浓度的影响

将有机相中的N235比例降低到5%,煤油的比例提高到90%,有机相组成变为2% N235-5%异辛醇-90%煤油进行萃取试验,结果见表7。

从表7可知,将有机相的浓度降低到5%,在萃取相比为1:5时,硒的萃取率可降至10%左右,但此时,钼的萃取率也降低到86.89%。综上所述,为了提高后续反萃液钼的浓度,试验中仍选取20%的

有机相,萃取相比为1:5进行后续试验。

表7 有机相浓度对萃取的影响

Table 7 Effects of organic phase concentration on extraction rate

名称	相比(O/A)	溶液浓度/(g·L ⁻¹)		萃取率/%	
		Se	Mo	Se	Mo
萃余液1	1:5	3.980	0.540	10.36	86.89
萃余液2	2:5	3.750	0.063	15.54	98.47
萃余液3	1:1	3.556	0.036	18.91	99.13

2.4 亚硫酸钠沉硒

上述试验表明,改变萃取参数无法有效解决钼、硒分离的问题,因此在酸浸液萃取前,对料液进行沉硒预处理,解决硒对钼萃取的影响。

取两组100 mL酸浸液,分别添加亚硫酸钠浓度3 g、常温反应1 h,其中1号酸浸液中不添加任何试剂,但向2号酸浸液中添加2%的过氧化氢为催化剂。试验结果如表8所示,亚硫酸钠可以除掉的酸浸液中的硒,但不可避免地沉硒后会损失少量的钼。

表8 亚硫酸钠沉硒试验结果

Table 8 Test results of selenium precipitation by sodium sulfite

序号	溶液浓度/(g·L ⁻¹)		沉淀率/%	
	Se	Mo	Se	Mo
1	2.779	3.577	37.42	13.17
2	0.761	3.477	82.86	15.61

2.5 萃钼综合验证试验

以沉硒液为料液,进行萃钼试验。有机相组成为20% N235-5%异辛醇-75%煤油,萃取相比为1:5。萃取试验结果如表9所示,除硒后,钼的一级萃取率可达到99%以上,当硒浓度降低到一定程度时,其萃取率也显著降低,可以忽略不计,同时酸浸液中其他的元素如Cu、In、Ga和Fe基本没有被萃取,因此沉硒后萃钼的效果更好。

表9 沉硒液萃钼试验结果

Table 9 Results of Mo extraction from de-selenium solution

元素	萃余液浓度/(g·L ⁻¹)	萃取率/%
Cu	1.237	0.05
In	1.385	2.46
Ga	0.365	1.28
Se	0.743	2.37
Mo	0.010	99.71

2.6 含钼有机相反萃试验

采用氨水作为反萃试剂,氨水浓度为130 g/L,对负载有机相中的钼进行反萃试验,试验结果见表

10. 从表 10 可以看出,用 130 g/L 的氨水溶液反萃含钼有机相效果良好。一级反萃的钼反萃率均可达到 99%左右,当相比为 3 : 1 时,反萃液中钼的浓度为 50.54 g/L。负载有机相中钼浓度要控制在 60 g/L 以内,因此这一结果对工业生产也较为合理。

表 10 钼反萃试验结果
Table 10 Results of Mo stripping

名称	相比(O/A)	Mo	
		溶液中浓度/(g · L ⁻¹)	反萃率/%
负载有机相	—	16.895	—
反萃液 1	1 : 1	16.870	99.85
反萃液 2	2 : 1	33.450	98.99
反萃液 3	3 : 1	50.540	99.71

3 结论

1)提出了采用过氧化氢+硫酸为浸出剂的两段全湿法流程,从废旧不锈钢衬底的 CIGS 薄膜太阳能电池芯片中回收钼元素。试验结果表明,采用过氧化氢+硫酸进行氧化浸出,能够在不腐蚀不锈钢基底的条件下,浸出有价金属。在每百毫升水,硫酸用量为 5 g,过氧化氢用量为 30 mL,浸出液固比为 2.6 mL/g 的条件下,经过室温一段浸出、85 ℃水浴二段浸出,钼的浸出率可达 99.07%,同时铜、镉、镓和硒的浸出率均超过 95%。

2)采用 N235 为萃取剂,异辛醇为助溶剂,煤油为稀释剂,萃取上述所得酸浸料液中的钼。钼萃取效果好,一级萃取率即可达到 99%以上,但同时硒会被萃取 10%~30%左右。调节有机相的浓度和相比,均难以将钼、硒分离。

3)将溶液中的硒去除后萃钼效果较好,钼的萃取率可达 99%左右,铜、镉、镓、硒的萃取率不超过 3%;在相比为 3 : 1 的条件下,含钼的负载有机相用 130 g/L 氨水溶液经过一级反萃,钼反萃率即可达到 99%以上。

参考文献

[1] 刘一宁,廖贻鹏,伏东才,等. 一种从废料中回收铜镉镓硒的方法;201410285148. 4[P]. 2014-09-10.
LIU Y N, LIAO Y P, FU D C, et al. A method for recovering copper indium gallium selenium from waste;201410285148. 4[P]. 2014-09-10.

[2] 李胜春,王为振,潘勇进,等. 从 CIGS 废料中综合回收硒铜镉镓[J]. 矿冶,2019,28(4):131-134.
LI S C, WANG W Z, PAN Y J, et al. Comprehensive recovery of selenium, copper, indium and gallium from

the CIGS scrap [J]. Mining and Metallurgy, 2019, 28(4):131-134.

[3] 向铁根. 钼冶金[M]. 长沙:中南大学出版社,2009.
XIANG T G. Molybdenum Metallurgy[M]. Changsha: Central South University Press,2009.

[4] SHI L H, WANG X W, WANG M Y, et al. Extraction of molybdenum from high-impurity ferromolybdenum by roasting with Na₂CO₃ and CaO and leaching with water[J]. Hydrometallurgy, 2011, 108(3):214-219.

[5] ZHOU Q S, YUN W T, XI J T, et al. Molybdenite-limestone oxidizing roasting followed by calcine leaching with ammonium carbonate solution [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017, 27(7):1618-1626.

[6] 王玉芳,刘三平,王海北. 钼精矿酸性介质加压氧化生产钼酸铵[J]. 有色金属,2008,60(4):91-94.
WANG Y F, LIU S P, WANG H B. Acid pressure oxidation process to produce ammonia molybdate from molybdenum concentrate[J]. Nonferrous Metals, 2008, 60(4):91-94.

[7] 廖小丽,肖连生,孙亚辉,等. HBL101 从镍钼矿焙烧料高酸浸出液中直接萃取钼的研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2014(1):40-44,53.
LIAO X L, XIAO L S, SUN Y H, et al. Study on molybdenum extraction with HBL101 from high acid leaching solution of Ni-Mo ore after roasting [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2014(1): 40-44,53.

[8] 和晓才,谢刚,李怀仁,等. 高铁、高硅溶液中萃取钼[J]. 有色金属(冶炼部分),2012(1):16-19.
HE X C, XIE G, LI H R, et al. Extraction separation Mo²⁺ from solution with high Si and Fe containing[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2012(1): 16-19.

[9] BONACCHI D, RIZZI G, BARDI U, et al. Chemical stripping of ceramic films of titanium aluminum nitride from hard metal substrates [J]. Surface & Coatings Technology, 2003, 165(1):35-39.

[10] 聂继伟,宫本奎,王磊,等. 不锈钢钝化的发展[J]. 全面腐蚀控制,2020,34(9):12-16.
NIE J W, GONG B K, WANG L, et al. Development of stainless steel passivation[J]. Total Corrosion Control, 2020, 34(9):12-16.

[11] 欧阳明辉,刘焕安,叶际宣. 不锈钢在浓硫酸中的腐蚀探讨[J]. 全面腐蚀控制,2015,29(8):39-44.
OUYANG M H, LIU H A, YE J X. The discussion on the corrosion of stainless steel in concentrated sulfuric acid[J]. Total Corrosion Control, 2015, 29(8):39-44.