

废旧碱性锌锰电池综合回收钾、锌、锰

李明诗, 郭首义, 李浩东, 谢靖, 魏铭, 王耀武*

东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819

中图分类号: TF803.2+.1; TF803.13 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2020)05-0134-04
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2020.05.018

摘要 碱性锌锰电池是用量最大的原电池。废旧碱性锌锰电池被丢弃后, 会对环境产生污染, 其回收利用已越来越受到人们的重视。在实验室研究了水浸—煅烧—真空铝热还原处理废旧碱性锌锰电池的工艺, 通过物相与元素含量分析, 对处理后物料的物相存在形式及钾和锌的回收率进行了研究。研究表明, 废旧碱性锌锰电池物料通过水浸可使99%的氢氧化钾回收; 水浸渣经煅烧后得到的煅后渣主要物相为ZnO和ZnMn₂O₄; 煅后渣经真空铝热还原, 可将锌和锰还原, 并可使98%的锌回收, 还原渣的主要物相为氧化铝与铝锰合金。

关键词 废旧碱性锌锰电池; 浸出; 真空热还原; 锌; 铝锰合金

引言

我国是世界上最大的电池生产、消费和出口国。电池的种类很多, 按照电池的工作性质可分为原电池(又称一次电池)、蓄电池(又称二次电池)、贮备电池、燃料电池等。碱性锌锰电池是以二氧化锰为正极、锌为负极、氢氧化钾为电解液的一类原电池, 由于其电池容量大, 性能优异, 对环境相对友好, 资源利用率高, 是用量最大的一类电池^[1]。随着我国国民经济的高速发展, 在目前乃至今后较长时期内锌锰电池仍将是全球一次性电池的主导产品。

随着技术进步和生产工艺的发展, 碱性锌锰原电池已具有无汞、无镉、无铅的特点, 按照目前环保规定, 废旧碱性锌锰电池可随日常生活垃圾填埋处理, 无需集中统一回收^[2]。实际上, 尽管碱性电池放电完后生成的含锌含锰化合物均不溶于水, 不会对环境造成污染, 但电池中的电解液氢氧化钾是一种强碱性物质, 且易溶于水, 会对地下水和土壤产生污染; 而电池中含有的锰、锌、铜等重金属直接排入环境, 会造成环境中的有害重金属元素升高, 重金属在环境中随着大气、水、土壤迁移, 或转化为毒性较强的化合物, 危害生态系统^[3,4], 因此废旧碱性锌锰电池仍然是一种有危害的废

弃物。此外, 废旧碱性锌锰电池中含有大量的钾、铁、锌和锰等有价元素, 我国每年因生产碱性锌锰电池消耗钾、锌与锰的量达几十万吨, 而我国的锰资源与钾资源相对短缺, 因此将碱性锌锰电池随意丢弃, 不仅造成环境污染而且浪费资源^[5,6]。将废旧碱性锌锰电池中有价组分回收再利用, 不仅可以减轻锌、锰、钾等矿产资源开发压力, 也可消除废旧电池对环境的影响, 意义重大。

目前, 关于碱性锌锰电池综合回收的研究相对较少, 其研究主要以湿法浸出为主。废旧电池的湿法回收过程基于电池中的锌、二氧化锰等物质可溶于酸的原理, 使废旧电池与酸作用生成含锌锰的盐溶液, 从而回收锌和锰。武西社^[3]和陈戏三^[5]等均对以废旧碱性锌锰电池为原料通过硫酸或硫酸加H₂O₂溶液浸出回收锌和锰的工艺进行了研究, 制备了硫酸锌锰复盐和硫酸锰。敦长伟^[7]通过硫酸/H₂O₂溶液浸出废旧碱性锌锰电池中的锌和锰, 然后通过凝胶-水热耦合法和微波消解法制备锰锌铁氧体。杨理^[8]通过硝酸浸出废旧碱性锌锰电池中的锌和锰, 然后通过溶胶-凝胶自蔓延燃烧法和微波辅助加热相结合制备锰锌铁氧体材料。湿法回收方法所得产品纯度较高, 但流程长, 废气、废液、废渣难以处理。大多数专家认为火法是回

收稿日期: 2020-08-08

基金项目: 大学生创新训练计划资助项目(190081)

通信作者: 王耀武(1980-), 男, 博士, 副教授, wangyw@smm.neu.edu.cn。

收利用废电池的较佳方法^[9],其中真空冶金法流程短、能耗低、对环境的污染小,最适合废旧碱性锌锰电池的回收处理。本论文对水浸—煅烧—真空热还原回收废旧碱性锌锰电池中钾、锌、锰的工艺过程进行研究,以期实现废旧碱性锌锰电池中资源的综合利用,减少其对环境的污染。

1 试验

碱性锌锰电池以锌为负极,二氧化锰为正极,氢氧化钾为电解质,其总反应为:



因此废旧碱性锌锰电池内的物质主要为 MnOOH、KOH 和 Zn(OH)₂ 以及未完全反应的 MnO₂ 和 Zn。

本试验所采用的废旧碱性锌锰电池综合回收工艺的工艺流程如图 1 所示。试验过程中,首先将废旧碱性锌锰电池拆解,将钢壳、铜芯及密封塑料等与电解组分(包括阴极、阳极和电解质)分离,将钢壳和铜芯分别进行回收。然后将分离后的电解组分进行水浸,水浸后获得氢氧化钾溶液和沉淀,溶液蒸发结晶后即可获得固体氢氧化钾;沉淀在 700 °C 的温度下煅烧,使其中的锰和锌全部转变为氧化物,而后向锌锰混合氧化物中配入铝粉混合均匀后制团,团块进行真空热还原。还原过程中物料中的氧化锌被还原成金属锌,由于锌的蒸气压较高会以蒸气形式挥发并在真空炉内的结晶区结晶,而锰的氧化物在真空还原过程中也被铝还原为金属锰并与铝形成铝锰合金。试验过程中,钾的回收率 η_K 与锌的回收率 η_{Zn} 按式(2)和式(3)计算:

$$\eta_K = (\alpha_K M - \alpha'_K m) / \alpha_K M \times 100\% \quad (2)$$

$$\eta_{Zn} = (M_0 - m_0) / \alpha_{Zn} M \times 100\% \quad (3)$$

式中: m - 浸出后渣的质量, g; M - 浸出前物料质量, g;

m_0 - 还原前结晶器的质量, g; M_0 - 还原后结晶器的质量, g;

α_K - 浸出前物料中钾元素含量, %; α'_K - 浸出后渣中钾元素含量, %;

α_{Zn} - 浸出前物料中锌元素含量, %。

2 结果与讨论

2.1 氢氧化钾的浸出

氢氧化钾极易溶于水,采用水溶液浸出即可将废旧碱性锌锰电池中的氢氧化钾浸出进入溶液中。在浸出液固比为 1 : 1,浸出时间为 10 min 时,浸出温度对氢氧化钾浸出率的影响如图 2 所示。

由图 2 可以看出,浸出温度对 KOH 浸出率有一定影响,但影响不大,常温下 KOH 的浸出率即可达到

95% 以上,当浸出温度达到 60 °C,浸出过程中 KOH 浸出率可达 99%,浸出溶液经蒸发结晶后可获得纯度大于 98% 的 KOH 产品。

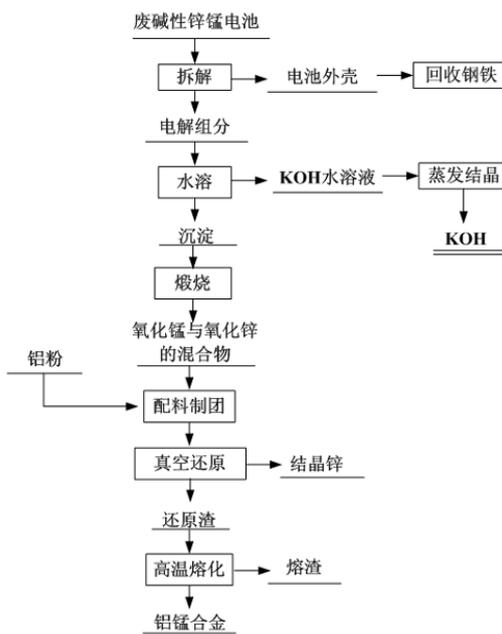


图 1 废旧碱性锌锰电池回收工艺流程
Fig. 1 Flow chart for recovery of spent zinc - manganese battery

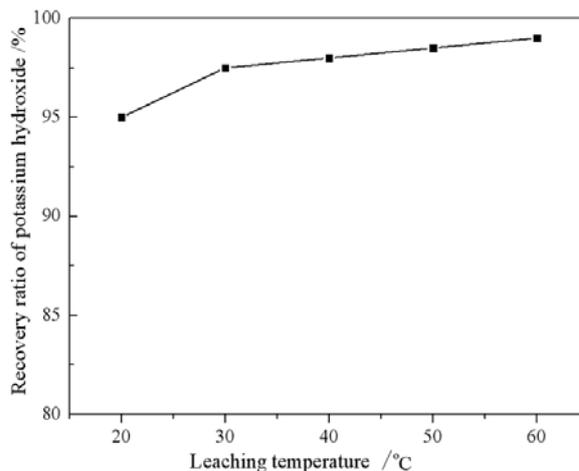


图 2 浸出温度对 KOH 浸出率的影响
Fig. 2 Effect of leaching temperature on the recovery ratio of potassium hydroxide

浸出后的沉淀物经 70 °C 烘干后的主要物相如图 3 (a) 所示。水浸过程中,物料中的氢氧化钾全部进入溶液中,而电池中未反应的 Zn 会与氢氧化钾溶液反应转变为氢氧化锌,因此经水浸后沉淀的主要成分应为 Zn(OH)₂ 和 MnOOH。但从图 3 (a) 可知,水浸后获得的沉淀主要物相为 ZnO 和 MnOOH,这可能是由于氢氧化锌在强碱条件下脱水形成氧化锌导致。

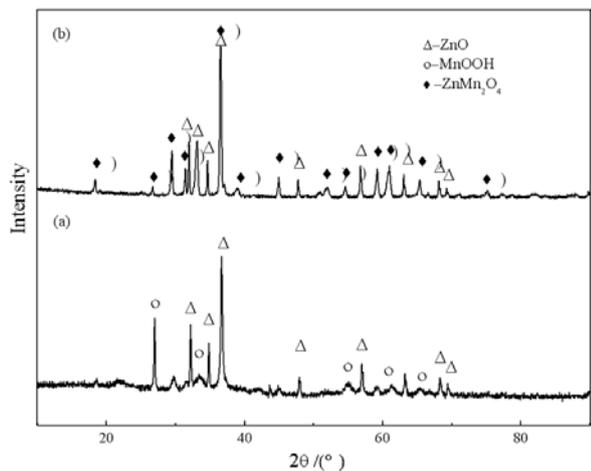


图3 浸出后沉淀与煅烧后沉淀的 X 射线衍射物相分析
Fig. 3 The XRD of the precipitation and calcined precipitation

2.2 水浸沉淀的煅烧分解

水浸后获得的沉淀物主要物相为 ZnO 和 MnOOH, 由于 MnOOH 在升温过程中会分解释放出水, 如果该沉淀直接进行真空热还原, 分解产生的水会给真空设备带来不利影响, 因此在真空热还原之前需将沉淀中 MnOOH 分解转化为氧化物。在 700 °C 的温度下煅烧时间 1 h 后得到的煅后产物物相如图 3 (b) 所示。

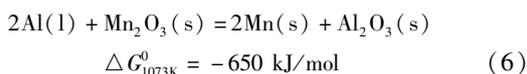
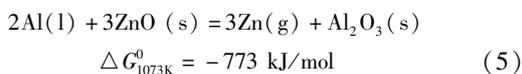
由图 3 (b) 可以看出, 水浸沉淀煅烧后物料的主要物相为 ZnO 和 ZnMn₂O₄, 由此可知, 煅烧过程中 MnOOH 的分解反应方程式为:



经元素成分分析, 煅后渣中锰元素含量为 40.30%, 锌元素含量为 26.00%, 钾元素含量为 0.08%。

2.3 锌锰混合氧化物的真空热还原

煅烧物料主要是锌锰混合氧化物, 锌与锰的氧化物均可以被铝还原, 且在温度高于 800 °C 时, 氧化锌比氧化锰更容易还原(如式 5 和式 6 所示)。还原过程中由于金属锌的饱和蒸气压较高, 因此还原后生成的锌会被蒸馏出来与含锰组分分离。



在还原过程中, 还原温度和铝粉配入量是影响锌回收率的主要因素。在本试验中铝的配入量是按还原氧化锌与氧化锰计算的, 当铝粉添加量正好为还原氧化锌与氧化锰的理论计算量时, 记为铝粉添加量 100%。图 4 为还原时间为 2 h, 铝粉添加量 100% 时,

还原温度对锌回收率的影响。图 5 为还原时间 2 h、还原温度 1 100 °C 时, 铝粉添加量对锌回收率的影响。

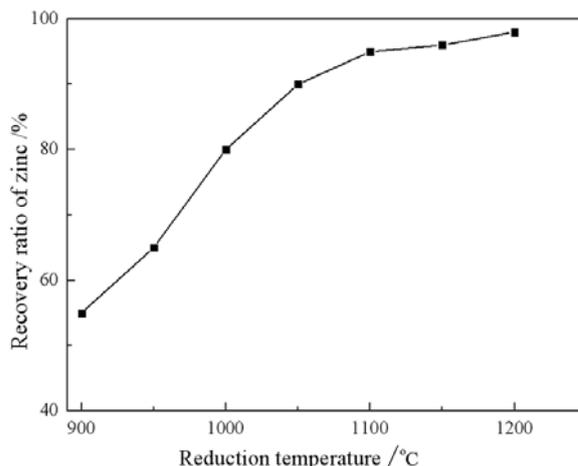


图4 还原温度对锌回收率的影响
Fig. 4 Effect of reduction temperature on the recovery ratio of zinc

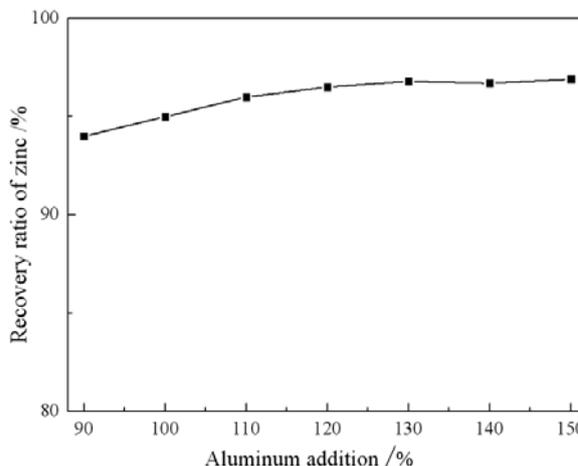


图5 铝粉添加量对锌回收率的影响
Fig. 5 Effect of the dosage of aluminum on the recovery ratio of zinc

由图 4 和图 5 可以看出, 还原温度对锌回收率的影响较大, 而铝粉添加量对锌回收率影响较小; 锌回收率随还原温度的升高而升高, 当还原温度达到 1 200 °C 以后, 锌的回收率可以达到 98% 以上, 此时还原后获得的还原渣中锌含量低于 0.10%。还原获得结晶锌与还原渣的 X 射线衍射物相分析结果如图 6 所示。

由图 6 可以看出, 真空铝热还原后结晶产物为纯锌(如图 6b 所示), 还原渣的主要物相为氧化铝、单质锰和铝锰合金(如图 6a 所示), 这表明物料中的氧化锰全部被还原为金属锰。当物料中配入的铝量增加时, 还原渣中的锰会全部以铝锰合金相存在。将该渣磨细加入铝液中可制备含锰量为 1% ~5% 的铝锰合金^[10]。

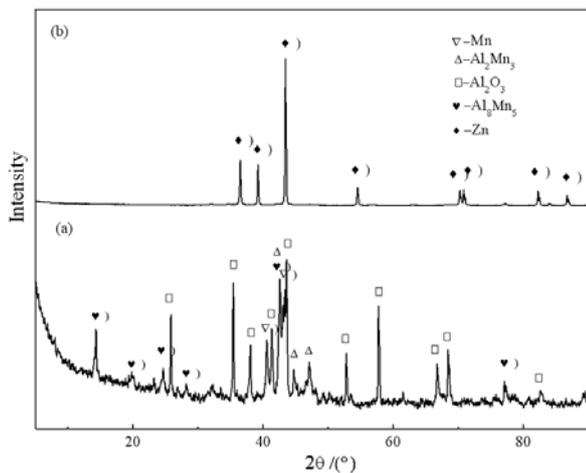


图6 蒸馏获得的锌及还原渣的X射线衍射物相分析

Fig. 6 The XRD of crystalline zinc and reduction slag

3 结论

(1) 废旧碱性锌锰电池中的氢氧化钾可通过水溶液浸出分离,浸出过程中KOH回收率可达99%,浸出后沉淀中的钾元素含量低于0.1%。

(2) 除钾煅烧后的物料主要为锌与锰的混合氧化物。通过真空铝热还原可使混合氧化物物料中的锌和锰还原和分离。当还原温度为1200℃时,锌的回收率可达98%以上,还原后剩余渣的主要物相为氧化铝、锰和铝锰合金,该还原渣可用于生产铝锰合金。

(3) 通过水溶—煅烧—真空铝热还原可实现废旧

碱性锌锰电池中钾、锌与锰的分离与回收,采用该工艺处理废旧碱性锌锰电池,处理过程工艺简单、流程短、成本低,无二次污染,能够将废旧电池有价资源的全部回收利用。

参考文献:

- [1] 陈来茂,陈永心. 碱性锌锰电池发展综述[J]. 电池工业,2006,11(2):119-122.
- [2] 杨一鸣. 废干电池填埋处理的重金属浸出特征及健康风险评估[J]. 环境工程,2014,32(增刊):826-830.
- [3] 武西社. 废旧碱性锌锰电池制备硫酸盐[J]. 电池,2014,44(4):248-250.
- [4] 常海涛. 碱性锌锰电池在滥用情况下安全性研究[J]. 化学工程与装备,2011(11):191-192.
- [5] 陈戏三,李江波. 用 H_2O_2/H_2SO_4 体系从废旧碱性锌锰电池材料中浸出锌、锰[J]. 湿法冶金,2015,34(4):324-326.
- [6] 张景欣,马雅琳,陈爱良,等. 废旧锌锰电池的回收利用技术的研究进展[J]. 环境保护前沿,2017,7(1):1-8.
- [7] 敦长伟. 以废旧电池为原料溶胶-凝胶-水热耦合法制备掺杂铁氧体的研究[D]. 新乡:河南师范大学,2014.
- [8] 杨理. 废旧碱性锌锰电池和废旧锂离子电池资源化研究[D]. 新乡:河南师范大学,2016.
- [9] 史小林. 废旧电池回收处理利用方法综述[J]. 清洁能源,2007(11):26-29.
- [10] J. TORRES TORRESA, A. FLORES VALDÉ SA, J. M ALMANZAR ROBLES. Elaboration of Al-Mn alloys by aluminothermic reduction of Mn_2O_3 [C]. Dubai, UAE: Aluminium Two Thousand World Congress and International Conference on Extrusion and Benchmark. 2015: 4963-4970.

Study on Comprehensive Utilization of Spent Zinc – Manganese Batteries

LI Mingshi, GUO Shouyi, LI Haodong, XIE Jing, WEI Ming, WANG Yaowu*

School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China

Abstract: Alkaline zinc – manganese battery is the most used disposable battery, and it will pollute the environment after it is discarded. More and more attention of the recycling process of the spent zinc – manganese battery has been attracted with the increase of the battery usage. A recovery and utilization process of spent zinc – manganese battery was studied in the laboratory. The existent form of processed materials and the recovery ratio of potassium and zinc were studied. The results showed that more than 99% of potassium hydroxide could be recovered when the spent alkaline zinc – manganese battery materials was leached by water. The main phases of calcined slag were ZnO and $ZnMn_2O_4$. After calcined slag was processed by vacuum aluminothermic reduction, zinc and manganese could be reduced, and more than 98% of zinc could be recovered. The main phases of reduction slag were alumina and aluminum manganese alloy.

Key words: spent zinc – manganese battery; leaching; vacuum thermal reduction; zinc; Al – Mn alloy

引用格式:李明诗,郭首义,李浩东,谢靖,魏铭,王耀武. 废旧碱性锌锰电池综合回收钾、锌、锰[J]. 矿产保护与利用,2020,40(5):134-137.

Li MS, Guo SY, Li HD, Xie J, Wei M, and Wang YW. Study on comprehensive utilization of spent zinc – manganese batteries[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2020, 40(5): 134 – 137.