

废电池中氧化锰还原冶炼锰钢的实验研究

唱鹤鸣 丁建东

(南通大学化学化工学院, 南通 226007)

摘 要 为促进我国锌锰废电池集中资源化处理, 开发了一种高温回收废电池中锰的新工艺。废电池分选后, 破碎和筛分, 其中二氧化锰与还原剂碳制成球团, 烧结后在感应炉中还原锰, 制成锰钢。实验表明, 球团中不加表面活性剂的二氧化锰还原率为 34%, 球团中加入硫化物表面活性剂促进二氧化锰在钢中的还原率, 达到 80%, 钢液中锰含量可达 3.97%, 本实验条件下, 还原最佳时间为 20 min。在铸钢生产中可以直接应用该工艺处理废电池。

关键词 废电池 锰钢 还原动力学 表面活性剂

中图分类号 X705 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2007)08-0111-03

Experimental study of reduction reaction from used battery MnO_2 in steel refinement

Chang Heming Ding Jiandong

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong 226007)

Abstract The new technology of recovering manganese from used battery in high temperature has been developed in order to promote the centralized treatment of used battery in our country. After used battery is separated, it is crushed and screened. The carbon and black manganese from used battery are made into pellet and then sintered. The manganese steel is refined in induction furnace using the pellet. The experiments show that reduction rate of black manganese is 34% if surface active agent is not added to the pellet, but the reduction rate of black manganese is 80% by adding sulfide surface active agent into pellet. The final manganese content is about 3.97% in the liquid steel. Under the conditions of the experiment, the best reduction time is 20 minutes. The technology can be used to treat used battery in the production process of casting steel.

Key words used battery; manganese steel; reduction kinetics; surface active agent

电池在民用电器中用量越来越大。近几十年国内外民用电池绝大部分属于锌锰电池, 该类电池在国外占电池总量的 80%, 而在我国约占电池总量的 96%。有些废电池对环境造成一定污染^[1], 废电池中含有许多可以再生利用的材料。大多数发达国家和地区对用量最多的碳锌电池、碱性电池进行了回收和无害化处理^[2,3], 而国内目前处理很少^[4], 研究出合理的回收方法, 已经引起许多科研工作者的注意^[5]。通过技术开发回收废电池中的金属, 还是有经济价值的, 并同时消除了污染隐患。目前国内外成功处理废电池并回收其中有用材料的方法主要是冶金和化工处理。铁皮和锌皮容易回收, 本实验采用高温冶金方法回收难处理的电解质二氧化锰。为此对碳锌电池和碱性电池中的二氧化锰在铸钢过程中还原过程及动力学进行了研究。

1 实验原理与过程

用碳还原二氧化锰, 是分步进行的。首先是碳还原二氧化锰为 Mn_2O_3 , 然后再还原为 Mn_3O_4 和 MnO , 最后还原为金属锰。经计算, 最后一步 MnO 还原为 Mn 的温度最高^[6]:



$$\Delta G^\theta = 272\,745 - 160.46T$$

在标准状态下, 还原反应进行的最低温度为 1700 K 或 1427 °C。如果在钢液中熔解碳参与反应, MnO 还原温度^[7]:

基金项目: 江苏省教育厅资助项目 (02KJB610003); 南通大学资助项目 (05Z018)

收稿日期: 2006-10-13; **修订日期:** 2007-04-11

作者简介: 唱鹤鸣 (1955~), 男, 教授, 博士, 主要从事固体废物处理技术与设备的研究。Email: chang.hm@ntu.edu.cn



$$\Delta G^\theta = 208\,740 - 140.16T \quad T \geq 1489 \text{ K} = 1216^\circ \text{C}$$

实验原料为各种规格、型号的碳锌电池和碱性电池。废电池的组成主要为锌片、铁皮、二氧化锰和碳棒等。经分析,混合废电池中锰含量 255.7 g/kg。废电池首先经过破碎机破碎,磁选,分离出金属铁。然后筛分,为了使破碎得到的 MnO_2 粉末能用来更好地制备锰钢,须将这些粉末制成 2~5 cm 结实的球团。重新配料,球团配方为电池破碎物:碳粉:高岭石 = 0.5:0.275:0.15,硫化物的加入量分别为球团的 0.1%、0.5% 和 1%,根据具体情况添加水和粘合剂,冷作球团。用草酸盐容量法分析电池和球团中的锰含量,在硫酸介质中,用过量的草酸盐将四价的锰还原成二价后再用高锰酸钾溶液滴定过量的草酸盐,从而算出二氧化锰的含量。分析时对球团进行预处理,烧结后的球团中锰含量分析结果为 44.32%。锰钢中的锰含量采用硝酸铵氧化容量法测定。

采用氧化镁坩埚,用中频感应炉加热。加入的钢是 10 kg,加入的锰球团是 1.80 kg。用红外测温仪 Raynger 3I 型测温。实验温度选择约 1600 °C,熔化后反应时间 20 min 到 2 h,中间用石英管取样。根据不同炉次,加入不同碳量和不同硫化物含量,研究还原剂和表面活性剂的数量对锰还原量的影响。锰钢中碳和硫的含量采用电脑碳硫分析仪分析。

2 结果与讨论

在 1600 °C,进行了不同时间还原废电池中氧化锰的实验,实验结果见图 1;在相同的还原温度下不同还原时间内,加入不同量的还原剂,还原效果见图 2;再用加入硫化物后的球团还原废电池中氧化锰,实验结果见图 3。

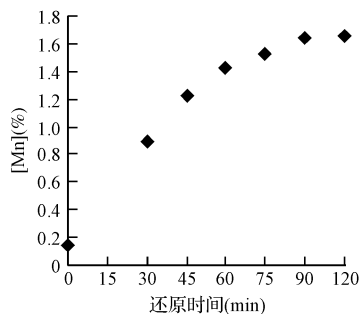


图1 钢中锰含量与还原时间关系

Fig. 1 Relationship of [Mn] with reduction time

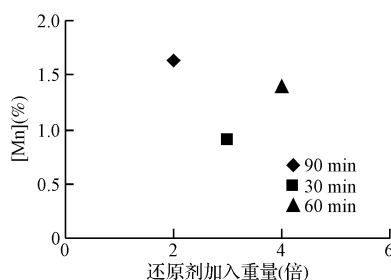


图2 钢中锰含量与还原剂加入量和还原时间的关系

Fig. 2 Relationship of [Mn] with reduction agent amount and time

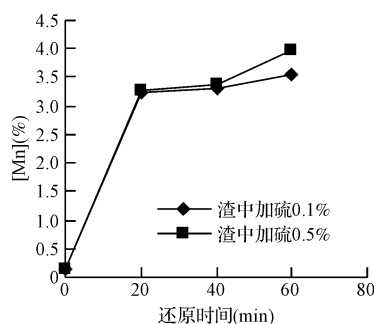


图3 渣中加入硫化钠钢中锰含量与还原时间的关系

Fig. 3 Relationship of [Mn] with reduction time in adding sodium sulfide into slag

从图 1 中可以看出,在还原剂加入重量达到 2 倍理论重量的情况下,还原时间越长,钢中的锰含量越多,废电池中氧化锰的还原率越高,经计算还原 90 min 二氧化锰还原率可达 34%。同时根据钢中锰含量的变化,还原时间超过 60 min 之后,还原效率明显降低。图 2 表明,还原剂加入重量按理论计算成倍增加进行实验,还原剂重量增加并不能增加反应速度和还原率,还原剂加入量只要达到了理论量的 2 倍,还原时间起决定作用。

一般中、低合金铸造锰钢中锰含量为 2% 以上,在冶炼还原过程中发现,图 1 实验条件下,还原 45 min 铸钢的锰含量为 1.2%,不能满足要求。从经济效益分析,还原速度必须提高 1 倍以上。为此,在熔炼渣中加入活性剂硫化物,可以提高还原反应速度^[8]。图 3 表明,达到了实验设计的预期目的,还原 20 min,钢中锰含量为 3.5%。

用图 1 的数据,以 [Mn] 对 $\exp(-t/40)$ 线性回归,得下式(回归系数 $R = 0.98$):

$$[\text{Mn}] = 1.72 - 1.638e^{-\frac{t}{40}} \quad \frac{d[\text{Mn}]}{dt} = 0.041e^{-\frac{t}{40}}$$

用图 3 的数据,以 $[\text{Mn}]$ 对 $1/(t+5)$ 线性回归,得下式(回归系数 $R=0.92$):

$$[\text{Mn}] = 3.386 - \frac{17.29}{t+5} \quad \frac{d[\text{Mn}]}{dt} = \frac{17.29}{(t+5)^2}$$

由上述锰的还原速度公式作图 4。从图 4 中可以看出,添加硫化物表面活性剂后,前 20 min,锰的还原速度明显增加,达 2~14 倍;20 min 后,还原速度很低,再增加还原时间,意义很小。

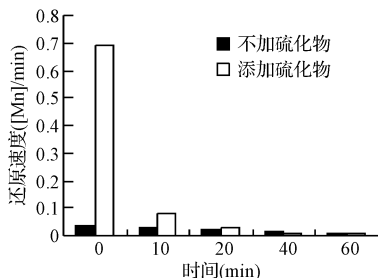


图 4 废电池中氧化锰还原速度的比较

Fig. 4 Reduction velocity comparison of MnO from used battery

硫化物表面活性剂对还原速度影响很大,影响原因分析如下。渣中的硫化钠首先与氧化锰发生反应,部分生成硫化锰,经化学热力学计算,反应温度在 1200 ℃。由于生成的硫化锰量很少,对熔渣的熔点影响很小,即对碳和氧化锰在渣中的扩散速度影响很小。在碳还原氧化锰的过程中硫化锰起到高温催化剂作用,可能降低了碳和氧化锰界面反应的活化能。化学热力学计算表明碳不能还原硫化锰,硫化锰最终在渣中排除。

渣中加入硫化钠,钢中的硫含量是否增加是普遍关心的问题。经化学分析,最终钢中硫含量在 0.002%~0.013% 之间,满足一般钢种的要求。表 1 表明,硫含量不但没有增加,反而减少,原因是钢中的硫与锰生成硫化锰进入渣中后排除。

表 1 废电池处理不同锰钢中原始和最终硫含量

Table 1 Original and final sulfur contents from manganese steels by reduction of MnO_2 of used battery

熔炼实验 序号	渣中加入硫 化钠量(%)	最终钢样锰 含量(%)	原始钢样硫 含量(%)	最终钢样硫 含量(%)
1	0.1	3.56	0.0045	0.0023
2	0.5	3.97	0.0135	0.0104
3	1	3.98	0.0045	0.0026

当还原剂碳的重量增加时,对还原速度影响很小,但钢中碳含量明显增加。在还原剂理论加入量为 2 倍时,90 min 还原时间,钢中碳含量增加 1 倍,达到 0.8%。在冶炼中、高碳锰钢时,还原时间在 20~30 min 内,钢中碳含量能够满足要求。

3 结 论

(1) 在 1600 ℃ 条件下,废电池中的二氧化锰可以在铸钢熔炼过程中被还原,还原 40 min 锰含量可以达到 1.2%,还原率约为 24%。

(2) 在 1600 ℃ 条件下,还原球团中添加 0.5% 的硫化物表面活性剂,还原 20 min 锰含量可以达到 3.5%,还原率约为 70%。

(3) 二氧化锰球团还原过程速度公式为 $\frac{d[\text{Mn}]}{dt} = 0.041e^{-\frac{t}{40}}$, 加入硫化物表面活性剂后的还原速度公式为 $\frac{d[\text{Mn}]}{dt} = \frac{17.29}{(t+5)^2}$ 。

参 考 文 献

- [1] 张胜涛,王林,韩涟漪,等. 废弃电池的危害及其回收利用. 电池工业, 2002, (1): 3~8
- [2] Yasunori Saotome, Yoshinori Nakazawa, Yasuhiko Yamada. Disassembling and materials recovering process of alkaline manganese dry batteries by vacuum-aided recycling systems technology. Vacuum, 1999, 53: 101~104
- [3] Yunqing li, Guoxi Xi. The dissolution mechanism of cathodic active materials of spent Zn-Mn batteries in HCl. Journal of Hazardous Materials, 2005, B127: 244~248
- [4] Junmin Nan, Dongmei Han, Ming Cui, et al. Recycling spent zinc manganese dioxide batteries through synthesizing Zn-Mn ferrite magnetic materials. Journal of Hazardous Materials, 2006, B133: 257~261
- [5] 余广炜,廖洪强,钱恺,等. 废电池的回收利用及冶炼处理. 环境卫生工程, 2003, 12(2): 83~85
- [6] Kubaschewski O., Aclock C. B. Metallurgical thermochemistry. London: Pergamon Press, 1979. 378, 381
- [7] 陈家祥编著. 炼钢常用数据图表. 北京: 冶金工业出版社, 1984. 548, 574
- [8] 戴维,舒莉著. 铁合金冶金工程. 北京: 冶金工业出版社, 1999. 163