

回转窑热解处理废锌锰电池试验研究

瞿兆舟 赵增立 李海滨 周舟宇 陈 勇

(中国科学院广州能源研究所, 广州 510640)

摘 要 利用回转窑装置热解处理废锌锰电池, 考察了热解温度、热解时间和载气流速对热解脱汞效果的影响, 研究了汞被吸收的规律、尾气的成分以及废锌锰电池的物质形态变化。研究表明: 在热解温度为 690 ℃, 热解时间为 100 min, 载气流速为 0.06 m³/h 的条件下脱汞效果最好。热解时间对脱汞效果影响最大, 热解温度次之, 载气流速的影响很小。吸收液能完全吸收通过吸收瓶的尾气中含有的汞, 其中 95% 以上的汞以单质形式存在。热解残渣中晶态物质多, 金属元素呈低价态。

关键词 废锌锰电池 热解 回转窑

中图分类号 X705 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2008)04-0542-06

Research on pyrolysis of spent alkaline zinc manganese dioxide batteries in a rotary kiln

Qu Zhaozhou Zhao Zengli Li Haibin Zhou Zhouyu Chen Yong

(Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640)

Abstract Pyrolysis characteristics of the spent alkaline zinc manganese dioxide batteries in a bench scale rotary kiln were studied under different conditions. The effects of temperature, residence time and flow rate of carrier gas on Hg removal rate were investigated. The law of the Hg absorption, the content of the tail gas and the form change of the spent Zn/MnO₂ batteries were investigated. The most efficient condition is: temperature 690 ℃, residence time 100 min, flowrate of carrier gas 0.06 m³/h. The most influential factor is residence time. The less influential factor is temperature. Flowrate of carrier gas has a footy factor on Hg removal rate. The absorption solution absorbs almost all the Hg in the tail gas. Approximately 95% of the Hg absorbed in the absorption solution is simple substance. Much crystalline solid is found in the pyrolysis residue. The metallic element is low valent.

Key words spent alkaline zinc manganese dioxide batteries; pyrolysis; rotary kiln

废电池的污染问题及其处理和回收的方法已经成为目前社会最为关注的环保焦点之一^[1]。事实上废弃锌锰电池中含有大量有价值的元素和可以再生利用的材料, 如铜、锌以及二氧化锰、氯化锌等, 如果将其回收利用, 不仅解决对环境的污染问题, 还能变废为宝。普通锌锰电池中主要元素的含量见表 1^[2]。

表 1 锌锰电池中主要元素的含量

Table 1 Primary element content in Zn/MnO₂ batteries

元 素	含量 (mg/kg)	元 素	含量 (mg/kg)
Zn	18 000 ~ 387 000	As	2 ~ 239
Mn	28 800 ~ 460 000	Hg	118 ~ 8 201
K	25 600 ~ 56 700	Pb	16 ~ 58
Fe	50 ~ 327 300	Cr	25 ~ 1 335
Cu	5 ~ 6 739	Ni	13 ~ 4 323
Sn	26 ~ 665	In	9 ~ 100

国内外对于废锌锰电池资源化处理的研究已经比较多, 归纳起来, 可分为干法、湿法和干湿法 3 种^[3]。干法又称为热法, 是利用各种金属或金属氧化物的熔、沸点与蒸汽压的不同, 在不同温度下, 可以被分离、蒸发和冷凝出来, 达到资源回收再利用的目的; 湿法是利用废电池中的重金属盐易与酸发生反应的特点生成各种可溶性盐, 然后利用电解法进行分离提纯, 提取出电池中的锌、二氧化锰以及其他各类重金属; 干湿法是将干法、湿法的优点结合起来使用^[4]。现有的处理方法大多存在回收不彻底或处理成本偏高的缺点。本研究以废锌锰电池制取有

基金项目: 广东省科技计划项目 (2004B33301010)

收稿日期: 2007-04-16; 修订日期: 2007-09-25

作者简介: 瞿兆舟 (1982~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为固体废弃物能利用与环境保护。E-mail: zzqu@ms.giec.ac.cn

机螯合微量元素肥料为目标,采用回转窑对废锌锰电池进行热解,对不同条件下的汞脱除效果进行研究,并对其残渣特性进行分析。

1 试验设备与测试方法

1.1 试验设备及材料

试验采用了一套回转窑热解反应器来进行。设计进料量为 1 kg/h,转速为 5 r/min,采用步进电机

调速。试验装置见图 1。

如图 1 所示,回转窑由电动机通过链条和齿轮带动旋转,其外部是电加热装置。废电池粉末进入反应器后逐渐向反应器尾部移动,并发生热解反应。反应后的残渣落入灰斗,灰斗下方设阀门,残渣由此排出。热解尾气从上方排出并进行后续处理。通过灰斗壁面所设的观察镜可观察回转窑中物料的运动及热解状况,回转窑与灰斗之间以迷宫密封,并在外

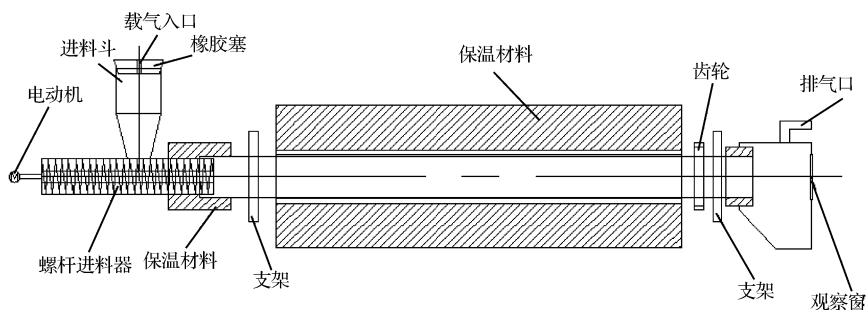


图 1 回转窑装置示意图

Fig. 1 Sketch map of the rotary kiln

围以保温材料包裹。热解试验的流程图如图 2 所示。废锌锰电池热解产生的烟气依次通过 1 mol/L KCl 溶液(A)、5% HNO₃ (v/v) + 10% H₂O₂ (v/v) 溶液(B)、10% H₂SO₄ (v/v) + 40 g/L KMnO₄ 溶液(C)、40 g/L KMnO₄ 溶液(D)、40 g/L KMnO₄ 溶液(E)。

收集好各类废锌锰电池后首先将它们集中破碎,然后对其进行粉碎并置于常温中烘干备用。

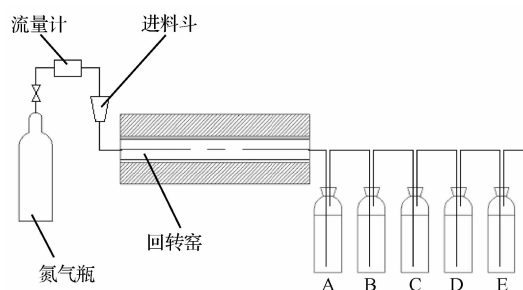


图 2 热解试验流程图

Fig. 2 Flow chart of the pyrolysis experiments

脱汞率计算公式:

$$\text{脱汞率} = \frac{\text{原料中汞的含量 (mg/kg)} - \text{热解后粉末中汞的含量 (mg/kg)}}{\text{原料中汞的含量 (mg/kg)}} \times 100\%$$

1.2 测试方法

废锌锰电池原粉及热解残渣样品测汞采用冷原子态吸收法,按照 GB/T 5009.17-2003 的方法测定。尾气成分由 GC-20 型气相色谱仪测定。吸收液中汞的含量由 IRIS 1000 型 ICP 检测仪测定。X 射线衍射条件设置:起始角 5°,终止角 90°。

2 试验方法

2.1 试验中主要影响因素的确定

为初步了解废锌锰电池粉末热解的过程,进行

热失重实验(气氛:氮气;升温速率:20 °C/min;温度范围:室温~800 °C)。曲线如图 3 所示。

对热失重曲线进行分析可知:25~145 °C,失重速率小,平均每分钟的失重率约为 0.1%,物料正处在升温阶段;180~360 °C,失重速率较大,平均每分钟的失重率约为 1.1%,这是由于水分蒸发以及有机质发生分解;360~650 °C,失重速率较小,平均每分钟的失重率约为 0.7%,在这个阶段,有机质分解趋于完成,同时碳与高价金属氧化物开始发生反应;650~800 °C,失重速率较大,平均每分钟的失重率

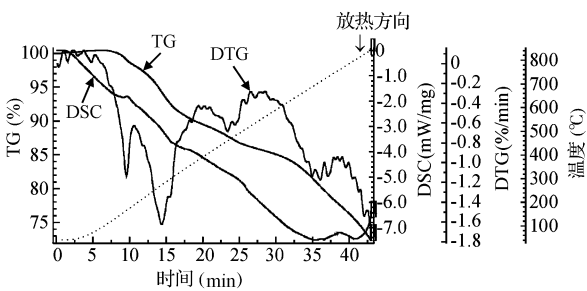


图3 废锌锰电池粉末热失重曲线
Fig.3 Thermogravimetric curve of the used Zn/MnO₂ batteries

约为1.1%,与此同时有放热峰出现,这是由于废锌锰电池粉末中的碳与高价金属氧化物发生氧化还原反应所致。热失重实验结束时,废锌锰电池粉末的失重率为29%。在热解的过程中,热解温度、热解时间和载气流速这3个因素对脱汞效果的影响各不相同。为了得到最佳的脱汞条件并分析各因素对脱汞效果的影响大小,选定热解温度、热解时间和载气流速这3个影响因素,并确定以下试验条件:

热解温度为350℃,500℃,650℃,800℃;

热解时间为15 min, 30 min, 45 min, 60 min;

载气流速为0.02 m³/h, 0.04 m³/h, 0.06 m³/h, 0.08 m³/h。

2.2 正交试验设计

取3因素4水平,考虑到交互作用的因素,按照L16₄正交表选取1,2,5列安排正交试验,每次都取1 kg 废锌锰电池原料进行热解试验。

3 试验结果与分析

3.1 热解条件对脱汞率的影响

正交试验脱汞率如表2所示。

对表2中的数据采用均值差和极差统计分析得表3。

表3中:S行数据分别是各个水平下热解试验所得脱汞率的算术平均值。S1代表第一水平,S2代表第二水平,S3、S4依此类推。R行数据是极差值,为本列中数据的最大值减去最小值。分析表3可得:

(1)热解温度对应的脱汞率均值以S3为最大,为93.7;热解时间对应的脱汞率均值以S4最大,为96.1;载气流速对应的脱汞率均值以S3最大,为93.3。由此可以看出:温度取第三水平,时间取第四水平,载气流速取第三水平时脱汞效果较好。从R行极差值的大小可以看出,热解时间列的极差最大,

表2 热解试验脱汞率

Table 2 Hg removal rates of pyrolysis experiments

试验号	热解温度 (℃)	热解时间 (min)	载气流速 (m ³ /h)	脱汞率 (%)
1	350	15	0.02	85.4
2	350	30	0.04	87.2
3	350	45	0.06	96.3
4	350	60	0.08	96.3
5	500	15	0.08	85.4
6	500	30	0.06	91.2
7	500	45	0.04	96.2
8	500	60	0.02	96.3
9	650	15	0.04	90.0
10	650	30	0.02	94.2
11	650	45	0.08	95.1
12	650	60	0.06	95.6
13	800	15	0.06	90.0
14	800	30	0.08	91.2
15	800	45	0.02	96.3
16	800	60	0.04	96.0

表3 脱汞率统计分析

Table 3 Statistic analysis of Hg removal rates

	脱汞率均值(%)		
	热解温度	热解时间	载气流速
S1	91.3	87.7	93.1
S2	92.3	91.0	92.4
S3	93.7	96.0	93.3
S4	93.4	96.1	92.0
R	2.1	8.4	1.3

为8.4;热解温度列的极差值次之,为2.1;载气流速列的极差值最小,为1.3。由此可得:对热解脱汞效果影响最大的因素是热解时间,其次是热解温度,载气流速的影响很小,通过计算方差也可得到同样的结论。另外,使用SAS软件对表3中的数据进行析也可以得到一致的结果。

(2)由于温度从第一水平变化到第二水平以及从第二水平变化到第三水平时,脱汞率均值都变大,而当其从第三水平变化到第四水平时脱汞率均值减小,因此合适的热解温度应该处于第三和第四水平之间,即处于650~800℃之间。热解时间从第一水平变化到第二水平,从第二水平变化到第三水平,以及从第三水平变化到第四水平的过程中其脱汞率的均值都是变大的,这说明若热解时间继续增加,脱汞率仍会增大。

(3)综合以上几方面的分析可知,合适的热解条件为:热解温度650~800℃;热解时间>60 min;

载气流速: $0.06 \text{ m}^3/\text{h}$ 。温度升高能加快 Hg 蒸气在电池粉末中的扩散和气相中的扩散,这种影响温度低时明显,温度升高到一定程度时(系统 Hg 的分压所对应的沸点温度),温度再升高影响减小了。随着热解时间的增加,除汞率显著增加,但当时间值大到一定程度时(如从 45 ~ 60 min 之间),对除汞率的影响明显减小。并非温度越高除汞效果越好,其原因可能是:较高温度下,废锌锰电池粉末的物质形态发生变化,晶态物质增加,Hg 可能与这些物质发生反应形成不易挥发的物质。另外,当温度较高时,碳与金属氧化物大量的发生氧化还原反应,生成大量的 CO 气体,影响了载气对汞蒸气的扩散作用。

保持热解时间为 60 min,载气流速为 $0.06 \text{ m}^3/\text{h}$,在 $650 \sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$ 的范围内改变热解温度进行试验,结果如图 4 所示。

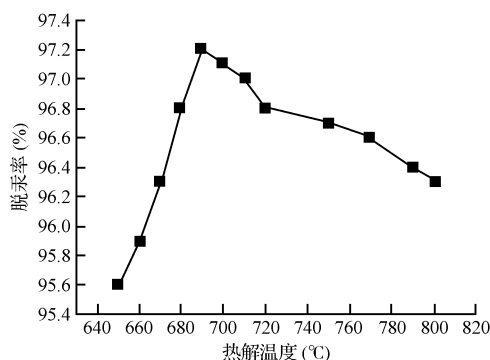


图4 热解温度在 $650 \sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间变化时脱汞率的变化

Fig. 4 Changes of Hg removal rate with temperature at $650 \sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$

从图 4 可以看出,当热解温度为 $690 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,脱汞率为最大,所以最佳热解温度为 $690 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

在热解温度为 $690 \text{ }^\circ\text{C}$,载气流速为 $0.06 \text{ m}^3/\text{h}$ 的条件下,延长热解时间进行试验,得图 5。

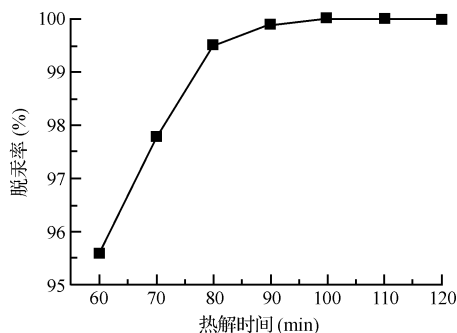


图5 延长时间热解脱汞率

Fig. 5 Hg removal rate when residence time increases

从图 5 可以看出:在热解时间超过 100 min 时,脱汞率可达到 100%,因此合适的热解时间应为 100 min。

在本研究之前已有人对废锌锰电池干法脱汞做过研究。一些研究^[5~8]显示:对废锌锰电池脱汞效果影响最大的因素是温度,其次是时间。本研究的结果表明:对热解脱汞效果影响最大的因素是热解时间,其次是温度。造成这种差别的原因可能是:在他人的研究中普遍采用静止装置,传热效率主要决定于加热温度,温度对脱汞效率的影响最大。本研究中使用回转窑加热,由于受热面积大,传热效率高,物料在短时间内就能达到较高温度,汞来不及从粉末中扩散出来,所以时间的因素更为重要。另外一个可能的原因是:以往的实验研究中选取的温度变化范围处于较低的水平(平均值约为 $450 \text{ }^\circ\text{C}$),而热处理时间处在较长的水平(平均值约 60 min)。而在本研究中,热解温度在较高的范围内变化(中间值为 $575 \text{ }^\circ\text{C}$),热解时间在较短的范围内变化(中间值为 30 min)。而热解温度和热解时间两者的值增大时它们对脱汞效果的影响是减弱的。所以当热解温度和热解时间的变化范围不同时,所得到的它们对脱汞效果影响的相对大小也会有所不同。

3.2 吸收液中汞的形态及分布

在热解温度为 $690 \text{ }^\circ\text{C}$,热解时间为 100 min,载气流速为 $0.06 \text{ m}^3/\text{h}$ 的条件下进行热解废锌锰电池的平行试验,每次取原料 1 kg。对各吸收液用 ICP 检测仪进行检测,其结果见表 4。

表4 吸收液中汞的形态与分布

Table 4 Valence and distribution of Hg in absorption solution

吸收液编号	Hg 的形态	吸收比例 (%)
A	Hg^{2+}	0.52
B	Hg^0	8.73
C	Hg^0	76.64
D	Hg^0	9.92

根据表 4 可知,废锌锰电池经热解后其中的汞绝大部分以 Hg^0 的形式进入烟气中,只有少量的汞以 Hg^{2+} 的形式存在,吸收液对汞的吸收总量达到 95% 以上,剩余 4% 左右的汞可能残留在连接管道中。最后一个吸收瓶中未检测到汞,说明汞被吸收液完全吸收。

3.3 尾气分析

为分析废锌锰电池的热解产气的过程,在小型

管式炉上进行了热解试验。热解温度为 690 ℃,载气流速按比例减少。在热解过程中的不同阶段采集尾气(3 min,6 min 和 9 min 分别采气)得表 5。

表 5 管式炉热解废锌锰电池尾气成分
Table 5 Content of tail gas pyrolyzed from used Zn/MnO₂ batteries by tube furnace

时间 (min)	CH ₄ (%)	C ₂ H ₄ (%)	H ₂ (%)	CO (%)	CO ₂ (%)
3	5.2	2.5	32.1	55.6	4.6
6	2.4	0.5	5.9	90.9	0.3
9	0	0	4.3	94.0	1.7

从表 5 中可以看出,热解开始后,废锌锰电池中的有机质分解,产物主要为 C₂H₄、CH₄ 和 H₂ 等。热解进行一段时间后,仍有少量有机物发生分解,但相对于初期已大幅减少。与此同时,碳与高价金属氧化物发生反应,释放出较多量的 CO 气体。在温度为 690 ℃,时间为 100 min,载气流速为 0.06 m³/h 的条件于回转窑中进行平行试验。热解气体产物通过吸收瓶后的成分如下:CH₄ 3.8%,C₂H₄ 1.0%,H₂ 7.8%,CO 85.0%,CO₂ 2.4%。

结合管式炉热解的结果进行分析可知:有机质在较低的温度下就能分解,且分解速度较迅速,而碳与高价金属氧化物反应所需要的温度较高,持续的时间也较长。

3.4 热解前后废锌锰电池粉末的 X 射线衍射测试

废锌锰电池原粉及热解后干粉的 X 射线衍射图谱如图 6 所示。

从图 6 可看出,350 ℃图谱:2θ 值为 35°附近的区域有新峰出现,但不明显,说明有结晶体形成但量不大。500 ℃图谱:2θ 值为 35°附近的峰明显增强,这是 ZnO 形成了结晶,同时在 2θ 值为 41°附近有新峰出现,这是高价锰氧化物与碳发生氧化还原反应生成低价锰氧化物并形成结晶。650 ℃和 800 ℃图谱:2θ 值在 41°附近的峰显著增强,热解过程中形成的新峰稳定下来,基本上不再有新的晶体物质生成。

通过对峰的强度进行计算可以得到各衍射测试样品中各组分的相对含量。热解前废电池原料以及在不同条件下热解后的固体残渣其主要物质的组分和相对含量如表 6 所示。

样品 1:废锌锰电池原料;样品 2:温度 350 ℃,时间 45 min 热解残渣;样品 3:温度 500 ℃,时间 45 min 热解残渣;样品 4:温度 650 ℃,时间 45 min 热解残渣;样品 5:温度 800 ℃,时间 45 min 热解残渣。

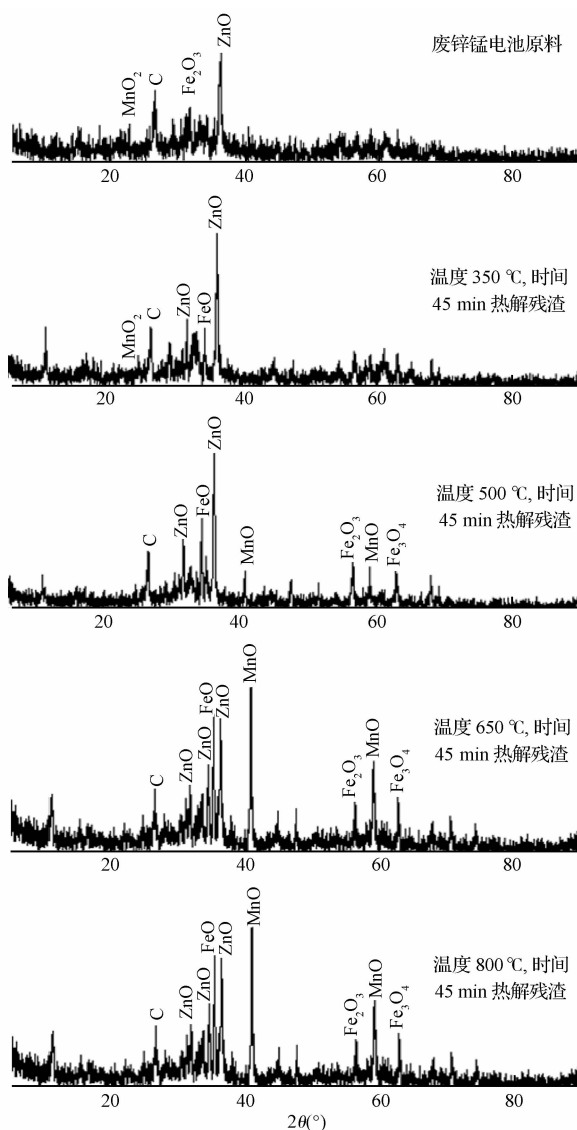


图 6 X 射线衍射图谱比较

Fig. 6 Compare of the diffraction spectrums

表 6 各 X 射线衍射样品中物质的组分和相对含量

Table 6 Relative content of samples from diffraction spectrums (%)

	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5
ZnO	25.8	29.5	32.5	38.1	38.7
MnO	6.4	8.7	19.8	38.6	38.9
其他的锰氧化物	32.2	28.7	19.4	4.6	4.6
其他物质	35.6	33.1	28.3	18.7	17.8

表 6 中其他物质指的是碳、少量铁的氧化物和少量钾的氧化物的混合物,其中碳的相对含量大约为 90%。

热解过程中各物质相对含量随温度变化的曲线

如图7所示。

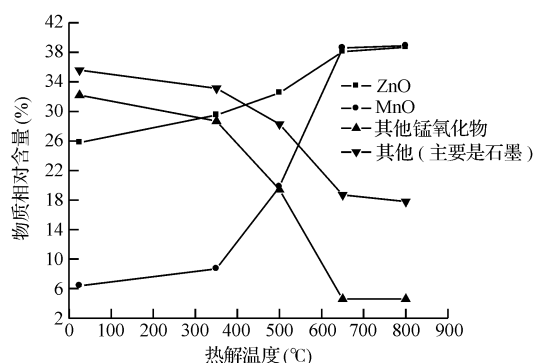


图7 物质相对含量随温度的变化

Fig. 7 Changes of relative content with temperature

从图7可以看出,在热解反应过程中,在500℃以下时,MnO的增加幅度和高价锰氧化物的减少幅度不太大,这是因为温度较低时碳与高价锰氧化物的反应比较缓慢。当温度升高到500℃以上时,两者发生较强烈的反应,MnO的含量迅速增加,而高价锰氧化物的含量则迅速减少。至650℃之后反应变得十分缓慢,此时,各物质相对含量基本不再变化。随着二氧化锰反应分数(发生化学反应的量占总量的比例)持续增大,反应速率迅速减小,当其反应分数增加到大约60%以上时,即使再升高热解温度、延长热解时间也很难再提高其反应分数。原因可能是:随着二氧化锰反应分数的提高,碳与二氧化锰反应动力学发生了改变,反应控制环节从气相扩散转变到固相扩散。要详细了解热解过程中碳与二氧化锰的反应机理,有待更进一步的研究。

废锌锰电池原料中锌和锰主要以ZnO和高价锰氧化物的形式存在,两者所占的相对含量分别为29.8%和32.2%,MnO只有6.4%,另外还有少量铁的氧化物以及钾的氧化物。这些金属元素主要以非晶态存在,其他物质主要是碳。热解后,残渣中晶体物质较多,高价锰氧化物的相对含量从32.2%下降到4.6%,而MnO的相对含量则从6.4%上升到38.6%了,金属元素大多以低价态存在。

4 结 论

(1)合适的脱汞条件为:热解温度690℃,热解时间100 min,载气流速0.06 m³/h。此条件下得到的热解残渣中汞低于检测限。对热解脱汞效果的影响:热解时间>热解温度>载气流速。热解产生的烟气中Hg⁰的比例为95.29%,Hg²⁺的含量不超过1%,吸收液对汞的吸收总量达到95%以上。

(2)废电池中的有机质基本上全部分解,其产物主要为C₂H₄、CH₄和H₂等。废锌锰电池中的碳和高价金属氧化物发生氧化还原反应,生成大量CO气体。废锌锰电池原料中锌和锰主要以ZnO和高价锰氧化物的形式存在,它们主要以非晶态存在,热解后高价锰氧化物的相对含量从32.2%下降到4.6%,而MnO的相对含量从6.4%上升到38.6%。热解后的残渣中晶体物质含量大,金属元素大多以低价态存在。

参 考 文 献

- [1] 周全法,尚通明. 废电池与材料的回收利用. 北京:化学工业出版社,2004
- [2] 赵由才. 实用环境工程手册-固体废物污染控制与资源化. 北京:化学工业出版社,2002
- [3] 廖戎,马晨,景晓明,等. 废旧电池的回收处理方法比较. 四川环境,2003,22(4):78~82
- [4] 王敏. 废干电池的回收利用及管理对策. 环境科学与技术,2004,27(4):56~58
- [5] 林辉东,王德汉,黄建林,等. 焙烧条件对废干电池中汞释放影响研究. 安全与环境学报,2004,4(3):48~51
- [6] Vatisstas N., Bartolozzi M., Arras S. The dismantling of the spent alkaline zinc manganese dioxide batteries and the recovery of the zinc from the anodic material. Journal of Power Sources, 2001,101(2):182~187
- [7] West J. T., Bonacker F. F. Characterization of alkaline manganese dioxide products containing no lead added zinc alloys. Proceedings of the Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, Conversion Technologies, 1995. 255~260
- [8] Wang J. M., Qian Y. D., Zhang J. Q., et al. Characteristics of a mercury substituent inhibitor in alkaline manganese dioxide/zinc batteries. Journal of Applied Electrochemistry, 2000,30(1):113~116