

环保与安全

金属氢化物-镍电池的回收与 循环再利用

李 丽 吴 锋 陈 实 王 国 庆

(北京理工大学化工与环境学院, 国家高技术绿色材料发展中心, 北京 100081)

摘要:介绍了国内外废旧电池的回收概况以及火法和湿法回收金属氢化物-镍电池的工艺流程。指出传统的火法或湿法回收工艺复杂, 成本高, 有价金属回收率低, 且使用各种化学试剂又会对环境造成二次污染。提出在系统分析金属氢化物-镍电池失效原因的基础上, 探寻简单可行的非破坏性电池再生技术新途径。

关键词:金属氢化物-镍电池; 回收; 循环再利用

中图分类号: X705

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2003)-0047-04

Recycling and reusing of used nickel metal hydride batteries

LI Li, WU Feng, CHEN Shi, WANG Guo-qing

(School of Chemical Engineering & Environmental Engineering, Beijing Institute of Technology, National Development Center of Hi-Tech Green Materials, Beijing 100081, China)

Abstract: The general situation of recycling and reusing for nickel metal hydride batteries and its fire metallurgy and hydrometallurgy technical processes are summarized. The traditional recycling processes are not only complex, at a higher cost and with lower recovery of noble metals, but also can pollute the environment because of chemical reagents used. Some simple and feasible approaches for battery recycling without destroying are put forward and discussed on the basis of degradation analysis of electrochemical performance for nickel metal hydride batteries.

Key words: nickel metal hydride battery; recycling; reusing

20 世纪 80 年代以来, 随着信息产业的崛起, 移动通信、笔记本电脑等便携式电子器材迅速发展, 具有能量密度高、无污染、可大电流快速充放电等优良特性的金属氢化物-镍电池(以下简称氢镍电池)得到广泛应用, 占据了电池产业的较大市场份额。近年来, 随着研究工作的深入和技术的不断创新, 氢镍电池在电动工具、电动车辆(EV)以及发动机和蓄电池混合使用的混合型电动车辆(HEV)等方面的应用得到了世界各国的普遍重视和大力支持, 成为继煤炭、石油等传统能源之后新型能源的重要代表^[1-3]。同时环境和资源问题将日渐凸显, 废旧电池的回收处理成为人们目前较普遍关注的问题。

从环境保护的角度看, 与铅酸电池和镉镍电池相比, 氢镍电池属于原材料、生产工艺、使用等环节都清洁和安全的绿色电池, 但随着国际社会对环境保护的要求不断提高, 对于废弃物中有可能危及生态环境的 Ni、Cr、V 等元素的限制将会越来越严格, 废旧氢镍电池仍将被看作是一种对环境有害的废弃物。此外, 回收利用氢镍电池中的大量 Ni、Co 及稀土等有价金属, 对于金属资源的有效利用及进一步降低电池的生产成本均有重要价值。因此, 无论从环境的角度, 还是从资源综合利用的角度看, 回收氢镍电池对于保护环境并回收利用二次资源具有重要意义^[4]。

收稿日期: 2003-03-20; 修回日期: 2003-05-13

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目资助(2002CB211800)

作者简介: 李丽(1977-), 女, 博士生; 吴锋(1951-), 男, 硕士, 教授, 博导, 研究方向为功能材料与应用化学, 通讯联系人, 010-68912508, wufeng863@vip.sina.com。

1 废旧电池回收概况

1.1 国外概况

美国已有很多家废电池回收公司,充电电池的回收率近 50%,2005 年的发展目标要求回收率达到 90% 以上,回收成本控制在 1~1.5 美分/只。其中,美国规模最大的电池回收公司 RBRC 公司,作为一家非盈利的民间环保机构,得到了全国 200 多家电池厂商的赞助。截至 1999 年底,RBRC 公司已在美国及加拿大设立了 2.5 万多家电池回收点^[5]。

日本于 1993 年开始对各种废旧电池进行回收,其中二次电池的回收率较高。2000 年日本政府开始实施“3R”计划,即 Recycle(再循环)、Reduce(降低)和 Reuse(再利用)。由于日本过去的大量生产、大量使用,有限的资源将严重匮乏,而资源的循环再利用是解决该问题的关键所在^[6]。根据日本电池协会和野村兴产株式会社的研发报告,一次电池对环保的影响和如何回收利用工作已在日本国内展开。其他电池如铅酸电池,日本可做到 100% 回收,也正通过生产厂家的配合积极开展二次电池和手机电池的回收,特别是回收氢镍电池中的 Ni、Co、稀土以及锂离子电池中的 Co 等有价金属的利润相当可观。目前,日本二次原料研究所采取筛选、磁选、氯化、再筛选外加三次熔炼的方法处理废电池。

德国从 1998 年 10 月开始以法律形式规定对电池进行回收。马格德堡近郊区正在兴建一个“混处理”装置,除铅酸电池外,各类电池均溶于硫酸,然后借助离子树脂从溶液中提取各种金属,用这种方法获得的原料比热处理方法的纯度高,因此在市场上售价较高,而且电池中包含的各种物质有 95% 都能提取出来^[7]。此外,德国阿尔特公司还研制出工艺简单、回收成本低的真空热处理法。

瑞士有 2 家专门加工利用旧电池的工厂,巴勒列克公司采取的方法是将旧电池磨碎,然后送往炉内加热,回收熔点较低的金属,但热处理方法的成本较高。1995 年,瑞士技术人员对热处理回收废旧电池的方法进行了改进和完善,使废弃而无法存放的碱性电池、镉镍电池和锂电池经处理后变成有用的金属和其他物质^[8]。

1.2 国内概况

1999 年我国生产及消费电池达 140 亿只,占世界总量的 1/3。仅北京市年消耗量就达 3 000 t,电池的各种型号齐全,种类繁多。而被环卫部门和民

间组织回收的仅 10 t 左右^[9]。迄今没有 1 家能够批量处理废电池的企业,原因是没有建立一个有效的回收机制,渠道不畅,主要成本在回收、运输等过程,回收量太小。目前废旧电池的回收与再生工作不容乐观。环保志愿者和一些厂家、商家的回收尝试全国各地都有,但都因回收的废旧电池无接收之处而大大受限。在还没有切实可行的电池回收技术之前,将废旧电池收集集中的方法可以说仅仅是“掩耳盗铃”,因为就环境效益本身来说,集中堆放废电池会加速电池污染物的释放、扩散,并造成对局部地区的严重污染。因此,在建立有效的废旧电池管理体系的同时,应加紧废电池回收技术的研究与开发工作,逐步将废旧电池的回收工作提上日程。

我国的废旧电池处理厂家只有不断扩大规模,充分利用规模经济来降低成本,并在此基础上大幅度提高回收技术水平,才能兼顾环境、社会与经济效益,促进废旧电池的有效回收与利用。此外,促进我国废旧电池回收产业发展的另一关键是要尽快建立废旧电池回收体制。国家应在政策法规和资金投入等方面给予一定的资助与支持,加大宣传力度,提高全民环境意识,树立“废旧电池必须回收利用”的观念。

2 氢镍电池回收技术的研究现状

通常认为,由于氢镍电池的结构及正极材料的基本组成与镉镍电池相近,目前处理废旧镉镍电池主要有火法冶金和湿法冶金,原则上它们也可用于处理废旧氢镍电池。但是与镉镍电池中成分比较单一的负极材料(CdO)相比,氢镍电池的金属氢化物合金电极材料通常含有多种合金元素(如 Ni、Co、La、Ce、Mn、Fe、Zr、Ti 等),因此根据氢镍电池所具有的特殊性,并考虑到废旧电池材料再生冶金过程的技术可行性及经济性,现已针对不同的回收目标、不同的负极材料等提出了回收废旧氢镍电池材料的处理方法。

2.1 火法回收流程

所谓火法,也叫烟法或干法,就是对废旧电池进行分类筛选、破碎后,再放入焙烧炉中在 600~800℃ 下焙烧,将排出的气体冷凝后提取汞,再将焙烧剩余物放入回转窑于 1 100~1 300℃ 下焙烧,从烟气中回收氧化锌,从残渣中回收锰和铁。运用此法,一般冶炼厂无须增加设备和劳力,就可回收废旧电池中的有价金属。

浸出 96% 以上的镍、99% 的稀土和 100% 的钴。Varta Batterie 公司^[14]用 H_2SO_4 溶解氢镍电池废料, 然后对浸出液进行溶剂萃取, 通过控制 pH 值、溶剂以及两相体积比, 稀土元素、铁、铝等就会以沉淀的形式析出, 而液相中则存在与废料中比例相同的镍和钴, 然后通过同步电解把处理的中间产物做成可以再利用的中间合金, 最后与沉淀出的稀土元素经过电力冶金再加工成混合稀土用来制作新的储氢合金。

3 结语

对氢镍电池进行回收与再生性研究, 首先要深入系统地研究电池的失效机理。总的来说, 造成氢镍电池失效原因可分为内部因素和外部因素, 其中内部因素包括正极、负极、隔膜、电解液等; 外部因素涉及储存, 使用温度, 充、放电深度等。在充放电过程中, 容量衰减严重, 通常解释为正极的变形、膨胀, 负极的氧化、粉化。Deepika Singh^[15]曾对镍电极的 4 种晶型进行研究, 结果表明正极生成了层间距较大的 γ 相 $NiOOH$, 因此在反复充放电过程中, 体积的变化可导致电极破裂、变厚、电阻增加。而 Boonstra 等^[16]研究了 $LaNi_5$ 电极的衰退机理, 发现由于生成摩尔比为 1:5 的 $La(OH)_3$ 和 $Ni(OH)_2$, 吸氢后体积膨胀, 导致电极的氧化和粉化。目前本课题组正在围绕氢镍电池非破坏性再生方法进行一系列的探索性研究工作。旨在系统分析氢镍电池失效原因的基

础上, 针对电池不同的失效原因类型“对症下药”, 寻找一种简单可行的非破坏方法(如小电流冲击、外界力场作用等物理手段)使之部分电化学性能再生, 以达到氢镍电池的循环再利用。

参考文献

- [1] Soria M L, Chacón J, Hernández J C. [J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 102:97 - 104.
- [2] Akihiro Taniguchi, Noriyuki Fujioka, Munehisa Ikoma, *et al.* [J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 100:117 - 124.
- [3] Robert F Nelson. [J]. *Journal of Power Sources*, 2000, 91:2 - 26.
- [4] 雷永泉. 二十一世纪新材料丛书: 新能源材料[M]. 天津: 天津大学出版社, 2000.
- [5] 刘必虎. [J]. *再生资源研究*, 2000, (3):42.
- [6] 郭延杰. [J]. *再生资源研究*, 1999, (2):36 - 39.
- [7] 翟昕. [J]. *中国资源综合利用*, 2000, (6):34.
- [8] 小草. [J]. *中国物资再生*, 1995, (8):11.
- [9] 马永刚. [J]. *中国物资再生*, 1999, (11):19.
- [10] Mukunoki J. [J]. *Materia Japan*, 1999, 38(6):497 - 451.
- [11] 孔祥华, 王晓峰. [J]. *电池*, 2000, 30(5):231 - 234.
- [12] 邓锋. [J]. *有色冶炼*, 1997, (6):28 - 35.
- [13] Zhang Pingwei. [J]. *Hydrometallurgy*, 1998, 50:61 - 75.
- [14] Varta Batterie Atkiengesellschaft. Process for the recovery of metals from used nickel/metal hydride storage batteries[P]. US 5858061, 1999 - 01 - 12.
- [15] Singh Deepika. [J] *J Electrochem Soc*, 1998, 145:116 - 120.
- [16] Boonstra A H, Lippits G J M, Bernards T N M. [J]. *J Less-Common Metals*, 1989, 155:119 - 131. ■

(上接第 46 页)

3 节能降耗效果

改进工艺应用于某厂, 节能降耗效果明显, 季戊四醇产品质量达到 GB 7815—1995 一级品的标准。

(1) 由于降低了甲醛与乙醛、碱与乙醛的配比, 甲醛(37%, 质量分数)、液碱(30%)、甲酸(85%)的消耗较原工艺分别下降 50、70、20 kg/t, 可节约原料成本 155 元/t。

(2) 取消了冷冻盐水, 降低电耗 288 kWh/t, 减少了缩合液体积, 吨产品节约蒸汽消耗 1.33 t, 可节约能源费用 322.4 元/t。

(3) 缩短了反应时间, 降低设备运行费用 50 元/t。

4 结论

(1) 在缩合反应系统增设静态混合器, 循环液分

布器, 增加了乙醛、液碱的混合程度和分散效果, 减少了副反应的发生。

(2) 该工艺提高了反应温度, 加快了投料速度, 降低甲醛与乙醛、碱与乙醛的配比, 减少了缩合液体积, 节能降耗效果明显, 吨产品可降低生产成本 527.4 元。

(3) 该工艺技改费用低, 经济效益明显, 具有较大推广应用价值。

参考文献

- [1] 熊金山. [J]. *化工生产与技术*, 1995, (3):5 - 7.
- [2] 李恭奎. [J]. *化工设计与开发*, 1990, (3):12 - 19.
- [3] 余绍敬. [J]. *中氮肥*, 1996, (1):19 - 20.
- [4] Koudelka L. [J]. *Chem Zvesti*, 1982, 36(5):673 - 682.
- [5] Koudelka I, Komora I, Guba G, *et al.* [J]. *Chem Prum*, 1980, 30(9):471 - 473. ■