

环保与安全

废电池的回收利用

李宝华¹ 郭瑞霞² 康飞宇¹

(1. 清华大学深圳研究生院, 广东 深圳 518055; 2. 深圳市环境保护局, 广东 深圳 518001)

摘要: 分析了各类废弃电池中所含环境关注的有害成分, 报道了国内外废旧铅酸蓄电池、锌锰电池、氢镍电池、镍镉电池和锂离子电池的回收处理技术及工艺流程, 指出了回收工艺的优缺点。介绍了废锌锰电池、氢镍电池和锂离子电池的再生利用技术发展趋势, 并列出了研究结果。最后从管理体系、生产工艺、回收制度、再生利用技术研究等方面提出了今后治理废弃电池污染的对策。

关键词: 废弃电池; 回收; 再生利用; 污染

中图分类号: X705

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)08-0055-03

Recycle and utilization of waste battery

LI Bao-hua¹, GUO Rui-xia², KANG Fei-yu¹

(1. Graduate School at Shenzhen, Tsinghua University, Shenzhen 518055, China;

2. Shenzhen Environmental Protection Bureau, Shenzhen 518001, China)

Abstract: The hazardous components of environmental concern contained in all kinds of waste battery were analyzed. The handling technique and technological process of recovering and reusing the waste battery including waste lead acid battery, Zn/Mn battery, Cd/Ni battery, Ni metal hydride battery and lithium ion battery both here and abroad were reported. The merit and demerit of different handling technology was also stated. The development trend of reusing technology for waste Zn/Mn battery, Ni metal hydride battery and lithium ion battery was introduced. Finally, potentially promising counter measures to handle the battery pollution were put forward from the managing system, operational process, recycle institution and research of reusing technology.

Key words: waste battery; recovery; reusing; pollution

随着科学技术、社会经济的发展以及人民生活水平的不断提高, 电池的使用已经越来越多地融入到人们的日常生活之中, 人们对电池的数量和种类的需求也越来越大。据统计, 1998 年电池生产量达 140 亿只^[1], 1999 年电池生产量 150 亿只。电池的品种结构也已经发展到目前的 14 个系列、20 多个规格。但与此同时, 大量的废旧电池对环境形成了一定程度的污染, 也通过直接或间接渠道影响到人们的身体健康。废旧电池污染及其处理已成为目前社会最为关注的环保焦点之一。

1 废电池的分类及其危害

电池品种繁多, 按用途可分为工业电池和民用电池两大类。目前国内使用最多的工业电池为铅蓄电池, 污染物主要为铅和硫酸, 占电池总成本 50% 以上的铅(铅化合物)可以重新回炉提炼, 外壳多为塑料, 也可再生, 这类废电池的再生不存在技术问

题, 对环境的污染主要是管理问题, 虽然从事再利用的厂家较多, 但大多是小型和土法冶炼厂及电池生产厂, 这些厂一般只再生价值高的铅, 对利用价值不高的废酸(含铅的盐)、铅泥等则弃入环境, 在再生铅过程中, 由于技术落后, 还会产生二次污染, 如大量 SO₂ 和铅蒸气排入大气而污染了空气, 处理后的富集大量重金属的灰渣作为垃圾污染土壤^[2]。

民用电池按能否充电又可分为一次电池和二次电池, 主要有锌锰电池、锌汞电池、锂电池、氧化银电池、锌-空气纽扣电池、镍镉电池、氢镍电池等。小型二次电池使用较多的有镍镉、氢镍和锂电池, 镍镉电池中的镉是环保部门严格控制的重金属元素之一, 锂电池中的有机电解质, 镍镉、氢镍电池中碱和制造电池的辅助材料铜等重金属, 都构成对环境的污染。锌锰、碱性锌锰电池是用量最大的民用一次电池, 废弃电池中除了汞, 还存在锌、锰、铜等其他重金属。目前, 我国废弃电池主要是随城镇生活垃圾

一起填埋、焚烧或堆肥。若废弃电池在垃圾中所占比例较高,垃圾中含重金属的废电池将成为生态环境的污染源。此外,用过的废电池内部发生的化学变化,会使电池外壳腐蚀破损以致酸性或碱性液体流出。这些废液若粘在金属表面或衣物上,会腐蚀器具和衣物;若溅到皮肤上,会使皮肤灼伤发炎。置于火中的电池还会产生大量气体,使电池爆炸^[3]。

2 我国废电池管理现状

为了彻底解决电池中的汞对环境的污染,实现电池产品的低汞和无汞化,在电池管理政策上,中国借鉴其他国家的经验,制定了要求制造商逐步降低电池中汞含量,最终禁止向电池中添加汞的规定。如 1995 年制定了 HJB 2009-95《无汞干电池》标准,规定无汞电池中含汞质量分数不能超过 10^{-6} ;1997 年中国轻工总会、国家经济贸易委员会等九部委联合发出《关于限制电池汞含量的规定》,要求自 2000 年 1 月 1 日起禁止在国内生产各类含汞质量分数大于 0.025% 的电池(实行低汞化),自 2005 年 1 月 1 日起,禁止在国内生产含汞质量分数大于 10^{-6} 的碱性锌锰电池(实行碱锰电池无汞化)。这些规定起到了从源头控制废电池环境污染的作用。

但在废电池的管理上,我国目前基本处于空白,对废电池的回收、处理和处置,国家没有规定具体的政策和法规。每年报废的电池绝大部分没有回收处理,而是随意丢弃,对生态环境和人类健康构成了严重的威胁。国内有关环保单位、环保志愿者和一些厂家、商家对废弃电池回收的尝试几乎遍布全国,但都因回收后无法处置而不了了之。

3 废电池的再生利用

3.1 废电池再生利用技术

不同类型电池的可利用元素和有害重金属的种类和含量各不相同。例如,锌锰干电池中可回收的金属元素有锌、锰、铁,对环境有较大毒性的元素是汞;镉镍可充电电池中可回收的金属元素是镉、镍,其中镉对环境有较大危害。由于各种电池的成分及电化学反应机理不相同,必然决定了对废电池进行资源化、无害化处理的方法和工艺流程不完全相同。下面针对目前比较常用的铅酸蓄电池、锌锰电池、氢镍电池、镍镉电池和锂离子电池的处理技术加以阐述。

3.1.1 铅酸蓄电池

铅酸蓄电池的再生利用以铅的回收利用为主,

包括对废酸和塑料壳体等的利用。铅的再生利用,国内外均主要采用火法、湿法冶金工艺以及固相电解还原技术,综合利用经济技术指标已经过关,基本实现了无二次污染的回收利用。固相电解还原技术的工艺流程为:废铅污泥—固相电解—熔化铸锭—金属铅;湿法冶金工艺流程为:铅泥—转化—溶解沉淀—化学合成—含铅产品。采用全湿法处理,产品可以是精铅、铅锡合金、铅化合物等。该类工艺目前尚处于半工业化试验阶段,无工业生产报道,但是,从研究情况看,该工艺简单,容易操作,回收率高,完全消除了二次污染,且具有较高的综合利用水平。

3.1.2 锌锰电池

废旧锌锰电池的回收利用在韩国和日本处于比较领先的地位。韩国资源再生公社(Korea Resources Recovery & Reutilization Corporation)开发的采用等离子体技术处理废旧锌锰电池回收铁锰合金和金属锌;日本 ASK 理研公司(アサ力理研工业株式会社)开发的采用分选、预处理、焙烧、破碎、分级并再作湿法处理生产金属化合物产品的技术,其年处理废旧锌锰电池量均可达几千吨^[4]。以获取锌(电池材料)和锰氧化物(偏磁体材料)的处理废旧锌锰电池的一般工艺流程为^[5]:首先对电池进行解体、分选,然后将分选物铁壳送铁冶炼厂冶炼;对其他残余物进行焙烧,其产生的气体经冷凝、精制成汞,对焙烧渣进行粉碎、磁选并应用,其中铁渣进铁冶炼厂冶炼,其他部分则被加工成锌和锰氧化物。

3.1.3 氢镍电池

目前对废旧氢镍电池的处理主要有火法回收流程和湿法回收流程^[6-8]。所谓火法,也叫干法或烟法,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在 1100~1300℃ 下焙烧,从烟气中回收氧化锌,从残渣中回收锰和铁。此法具有处理过程简单,对处理的储氢合金类型没有限制以及可部分利用现有处理废旧镉镍电池的生产设备等优点,但回收所得的合金经济价值较低。

所谓湿法,就是将电池分类破碎后,置于浸取槽中,加入稀硫酸进行浸取,再经过滤,从滤液中提取金属锌,滤渣分离出铜帽铁皮后,再从剩余泥渣中进一步提取锰。此法可以利用现有湿法炼锌工厂的设备和技术对废旧电池进行回收和再利用。

3.1.4 镍镉电池

首先对镍镉废电池进行破碎和筛分,筛分物分

为粗颗粒和细颗粒。粗颗粒主要为铁外壳以及塑料和纸。通过磁分离将粗颗粒分为铁和非铁两组分,然后分别用 6 mol/L 的盐酸在 30 ~ 60℃ 下清洗,去除粘附的镉。清洗过的铁碎片可以直接出售给钢铁厂生产铁镍合金,而非铁碎片因含镉须作为危险废物加以处置。细颗粒则用粗颗粒的清洗液浸滤,过滤浸滤液,滤出主要为铁和镍的残渣(约占废电池的 1%),作为危险废物进行处置。过滤后的浸滤液用溶剂萃取出所含的镉,含镉的萃取液用稀盐酸再萃取,产生氯化镉溶液,将溶液的 pH 值调到 4,然后通过沉淀、过滤去除其所含的铁,最终通过电解的方法回收镉,可以得到纯度为 99.8% 的金属镉。提取镉的浸滤液含有大量的铁和镍,铁可以通过氧化沉淀去除,然后用电解法从浸出液中回收高纯度的镍^[9-10]。

3.1.5 锂离子电池

目前对废旧锂离子电池的处理主要有化学法和机械法(物理方法)。化学处理方法中比较典型的流程为:破碎、电解液处理、焙烧、磁选、细磨、分类和筛分、再经熔炼,产出高品位的钴合金,再经湿法处理,产出金属钴或碳酸钴和碳酸锂。机械法比较典型的流程为:破碎电解液处理、热处理、磁选、细磨,再经分类筛分和分离,产出含铜废料和精制钴料。日本的索尼(Sony)公司已和住友金属矿山(Sumitomo Metal Mining)公司合作研究从废旧锂离子二次电池中回收钴等的技术,其工艺为先将电池焚烧以除去有机物,再筛选去铁和铜后,将残余粉加热并溶于酸中,用有机溶剂萃取便可提出氧化钴^[11]。

3.2 研究进展

3.2.1 废锌锰电池

李朋恺等研究了从废电池中回收锌、锰生产一水硫酸锌及碳酸锰工艺,生产出的产品符合日本饲料级一水硫酸锌及美国 Food Chemicals Codex(第 3 版)标准;采用预处理还原焙烧酸浸工艺生产出符合 GB10503—89 标准的高纯碳酸锰产品^[12]。该项生产技术具有工艺简单、设备投资少、操作易于控制和无环境污染等优点,十分适合在我国推广应用。日本前通产省工业技术院(Agency for Industrial Science and Technology)的地质调查所(Geological Survey of Japan)和资源环境技术综合研究所(National Institute for Resources and Environment)的研究小组成功开发了回收废电池中锰的新技术,新技术关键是用北海道温泉中的锰氧化细菌,将废干电池芯溶于加入还原剂的弱酸性水中,取上层澄清液中和后加入锰氧

化菌和系状藻类的微生物溶液,放置 1 ~ 3 天生成二氧化锰黑色沉淀,再用于电池生产^[13]。

3.2.2 废锂离子电池

Zhang 等^[14]进行了用盐酸于 80℃ 从二次锂离子电池正极废料中回收碳酸锂的研究,锂的回收率接近 80%;李载宁等^[15]用行星磨机对锂离子二次电池正极废料进行干磨,同时外加石英粉助磨,然后在室温下用 1 mol/L HCl 溶液浸取,结果有约 90% 的 Co 和 Li 可被浸出。温俊杰等^[16]采用解体分选出塑料外壳、铜铁连接件、石墨负极和正极,然后用碱浸—酸溶—净化—沉钴工艺回收正极废料中的铝和钴,用硫酸中和碱浸液中的铝,制取化学纯氢氧化铝,回收率达到 94.89%;以草酸钴的形式回收钴,产品达到 Q/GGH01—89 标准,回收率 94.23%。

3.2.3 废氢镍电池

Zhang^[17]利用湿法回收废旧氢镍电池中的有价金属,提出了回收电池废料由 5 个单元操作步骤组成,最佳浸出条件为:3 mol/L HCl、95℃、固液质量比为 1:9、处理时间 3 h。在此条件下,可浸出 96% 以上的镍、99% 的稀土和 100% 的钴。

天津南开大学自主开发的氢镍电池负极合金粉再生技术,经有关专家评审,获得天津市 2002 年度科学技术进步奖(发明奖)。该技术采用有效方法将废氢镍电池负极中的储氢合金粉剥离回收后,经过表面化学除氧、真空熔炼除渣、补充配料和二次真空熔炼,可制得性能与原合金粉相同的再生合金粉^[18]。

近日,由江门五邑大学和江门市环境科学研究所共同承担的废电池综合利用新技术项目通过专家鉴定,该技术主要是通过溶剂萃取工艺处理废镍氢、镍镉电池生产出电池级硫酸镍。目前,该成果已由江门市芳源环境科技有限公司实现了产业化,并经江门市长顺化工有限公司电池球镍生产线试用^[19]。

4 建议

鉴于以上分析,结合我国国情,提出以下建议:

(1)落实《关于限制电池汞含量的规定》,并进一步完善废旧电池管理体系;明确管理废电池回收利用的第一职能部门;制定对于不同电池的回收、再生、运行实施细则,并研究一套完善的监督机制。

(2)强制淘汰落后的生产工艺和产品。

(3)强调标识管理,采用国际标准规定的回收利用标识,在含有毒物质的电池上印刷标识。

(下转第 71 页)

术综合研究所)研制成功使用极端紫外线(EUV)光刻新方法的等离子体 EUV 光源技术。

预计由激发能转换为 EUV 的光转换效率可高达 3%。等离子体光源的填充材料可使用锡微粒子簇。在实验中,由于用锡平板作填充片,光转换效率可达到原来的 4 倍。在此以前,EUV 光源的填充材料使用稀氙气体,最近才使用锡。

此次开发成功的技术使用下述方法生成等离子体:①制成直径为亚微米的锡微粒子簇;②向此簇冲击使锡粒子均匀扩散;③于其上照射脉冲激光。

在实验中,用脉冲激光照射涂布有氧化锡微粒子的硅片。氧化锡微粒子在冲击下大致均匀扩散。半导体元件的线宽为 90 nm,预计 2010 年将缩至 45 nm,在其批量生产中,可使用 EUV 光刻。

工业材料(日),2004,52(5):12

用铜铁完全二相合金新制法制造钎焊烙铁的尖喷嘴材料

日本埼玉县铜铁合金公司(埼玉铜铁合金)研制成功铜铁完全二相合金(CFA),这种合金以前是很难制成的。作为这种合金的实用首例,该公司已开始出售适合无铅化要求的钎焊烙铁的喷嘴材料。与以往的以铜为基材的镀铁喷嘴材料相比,新喷嘴材料耐久性、导热性

较好,可以延长寿命和降低成本。该公司的目标是扩充其在抗拉裂材料、磁性材料、焊接棒、电极材料等广泛领域的需要。本来,铜和铁像水和油那样不相溶,不能用来制造不偏析的完全二相合金。该公司用加入第 3 种元素的办法制成铜铁完全二相合金。二者的质量比以 99:1,50:50 和 1:99 等任意比例混合。该公司供给用于喷嘴的中间材料 CFA,售价约为 1 万日元/kg。该公司今后的发展动向是将尖喷嘴作成线头状,以提高这种产品在产业界的知名度。

工业材料(日),2004,52(5):13

在不使用金属催化剂的温和条件下将氮转变成氨

日本京都大学(京都大学)大学院工学研究系的植村荣教授等与近畿大学理工学部的吉田善一教授等共同用一种糖即 γ -环糊精和富勒烯 C_{60} 的化合物,在不使用金属催化剂的条件下将氮转变成氨首次获得成功。在温和条件下,只使用氮、氢、氧构成的化合物,用简便的方法使空气中的氮变换成氨,不使用过去为固定氮所需的金属催化剂是此技术的一大特点。

制成的化合物是用 C_{60} 上下的面圈状结构的 γ -环糊精掺和的 C_{60} γ -环糊精包接化合物。在实验中,在纯水中向

此化合物(10.01 m mol)里加入还原剂连二亚硫酸钠(1 m mol),在可见光照射下,常压氮气氛围中搅拌 C_{60} 1 h,以反应中使用的化合物为基准,生成氨的收率为 33%,用水银灯光照射,其收率可增至 45%。工业材料(日),2004,52(5):12-13

在石英玻璃上用溅射法制造高耐热性反射板

日本贺县有田町的有田烧香兰公司(有田烧の香兰社)研制成功可耐 700℃ 高温的聚光灯用反射板。通过用溅射法在石英玻璃上加工反射膜,可研制成散热性良好、亮度高的小型聚光灯。基材使用硼硅酸盐玻璃或结晶化玻璃,前者耐使用温度为 450℃ 左右,后者为 600℃ 左右。因此,聚光灯用反射板的耐热性温度相差 500℃。为了提高其耐热性,香兰公司与九州大学(九州大学)等机构共同以石英玻璃为基材从事反射板的开发。反射膜材料使用氧化钛或氧化硅,从 2002 年 4 月起开始供应,2003 年月平均生产 1 万个。此次采用的聚光法由于在材料上施加电压,可以得到高附着性膜,故解决了膜脱落和裂缝的问题,实现了耐 700℃ 高温的反射板的生产。该公司从 2004 年 4 月开始将反射板供应给灯具制造商,并准备建立月产 5 万个的生产体制。工业材料(日),2004,52(5):13

(上接第 57 页)

(4)建立分类收集制度,运用经济手段推动全社会防治电池污染,对生产商、销售商、进口商和消费者等环节宜采取买新交旧、收取处置费和环境税等方法筹集资金,建立社会化分类回收设施和回收网络,以确保废电池能够完全收上来。

(5)鼓励开展再生利用技术研究。对废电池再生利用技术的研究与开发,在立法和政策上应有倾斜,国家应有投入,以确保再生利用技术的经济技术指标和工艺水平达到国际先进水平,实现废干电池有价成分的综合回收和无二次污染。

(6)加强环境保护的宣传教育,提高全民的环境意识和资源意识。

参考文献

[1] 廖戎,马晨,景晓明,等.[J].四川环境,2003,22(4):78-82.
 [2] 王金良,马扣祥.[J].电池工业,2000,5(6):267-271.
 [3] 王保士.[J].再生资源研究,2002,(2):36-39.
 [4] 王成彦,邱定蕃,江培海.[J].中国资源综合利用,2002,(2):

41-43.

[5] 松下电器产业株式会社,コスモ株式会社.リチウムイオン二次電池の正極活物質回焚方法[P].JP特开平11-185834,1999-07-09.
 [6] Vatra Batterie AG.Process for the recovery of metals from used nickel/metal hydride storage batteries[P].US 5858061,1999-01-12.
 [7] 李丽,吴锋,陈实,等.[J].现代化工,2003,23(7):47-50.
 [8] 邓锋.[J].有色冶炼,1997,(6):28-35.
 [9] 王德义,高书霞.[J].再生资源研究,2003,(6):20-24.
 [10] 孔祥华,王晓峰.[J].电池,2000,30(5):231-234.
 [11] 郭廷杰.[J].再生资源研究,1999,(2):36-39.
 [12] 李朋恺,周方钦,陈发招,等.[J].中国资源综合利用,2001,(12):18-22.
 [13] 洪蔚.[J].上海环境科学,1999,18(12):576.
 [14] Zhang Pingwei, Yokoyama Toshiro, Itabashi Osamu, et al.[J].Hydrometallurgy,1998,47(2-3):259-271.
 [15] 李戴宁,张其武,齐藤文良.[J].资源与素材,2000,116(11):919-922.
 [16] 温俊杰,李荐.[J].环境保护,2001,(12):39-40.
 [17] Zhang Pingwei, Yokoyama Toshiro, Itabashi Osamu, et al.[J].Hydrometallurgy,1998,50(1):61-75.
 [18] 其丕.[J].再生资源研究,2003,(4):46.
 [19] 华文.[J].再生资源研究,2003,(4):46. ■