



电子废料回收与利用丛书

废电池 与材料的回收利用

○ 周全法 尚通明 主编



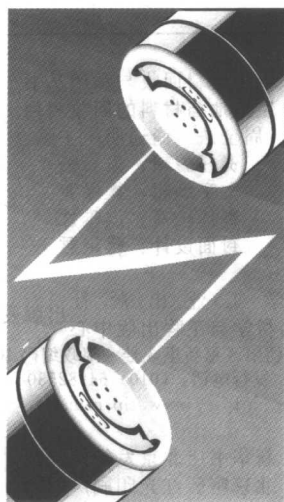
化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

电子废料回收与利用丛书

废电池与材料的回收利用

周全法 尚通明 主编



化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

· 北京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

废电池与材料的回收利用/周全法, 尚通明主编.
北京: 化学工业出版社, 2004. 3
(电子废料回收与利用丛书)
ISBN 7-5025-5346-0

I. 废… II. ①周…②尚… III. ①电池-废物回收
②电池-废物综合利用 IV. X76

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 024852 号

电子废料回收与利用丛书

废电池与材料的回收利用

周全法 尚通明 主编

责任编辑: 朱 彤

文字编辑: 操保龙

责任校对: 洪雅姝

封面设计: 蒋艳君

*

化 学 工 业 出 版 社 出版发行

材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京密云红光印刷厂印刷

北京密云红光印刷厂装订

开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 9¼ 字数 158 千字

2004 年 4 月第 1 版 2004 年 4 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-5346-0/X·414

定 价: 25.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

出版者的话

进入 21 世纪，和平与发展已经成为世界主旋律。发展经济、不断满足人们在物质和精神生活上日益增长的各类需求，是 21 世纪人类面临的重大任务。在满足上述需求的过程中必然带来的一个重大问题是大量废弃物，其后果必然是资源的极大浪费和严重的环境污染。从材料角度讲，这些废弃物只是暂时失去了使用价值，其基本特征并未发生变化。正因为如此，人们通常将各种废弃物统称为“二次资源”，以区别于石油等一次性天然资源。

近年来，信息技术、信息载体和信息材料得到了飞速发展。与其他产品一样，由电子材料组成的各种电子产品都有一个使用寿命问题：当电子产品使用一段时间以后，最终都将被淘汰并进入废弃物行列。当前，各类电子废料已经成为增长最快的固体废弃物之一：废电脑、废家电、废通讯工具等废弃电器以及制造这些电器过程中产生的各类废弃物占用着大量资源，对这些废旧电子器件和电子材料的不合理处置和回收又会给环境造成极大污染。因此，广泛开展有关废旧电器和各类废旧电子材料回收利用方面的研究，使这些宝贵的二次资源得到科学合理的资源化和

无害化处置，对保证人类所需生产和生活资源的永续，促进人类的可持续发展具有十分重要的意义。

二次资源的资源化是指对二次资源进行一系列处理，使其中较有使用价值的组分和材料重新转化为目前可以直接使用的材料的过程。对废旧电器和各类电子废料而言，其中所含组分和材料种类与生产这些电器和电子材料所需组分和材料基本相同。以废电脑的资源化为例，生产一台电脑所用材料的原料多达 1000 多种，这些材料的组合方式和组合技术水平的高低决定了计算机硬件的档次和性能的好坏，构成了丰富多彩的硬件世界。然而，当一台电脑报废以后，将这些材料一一分开并恢复到原样是不可能的。目前有关电子废料的资源化只是对其中特别有价值的组分和材料（如各种贵金属元素和铜、铝、铅、锡等贱金属元素）进行再生和利用，资源化整体水平不高，而且在资源化过程中的污染问题还没有完全得到解决。因此，在电子废弃物的资源化过程中提出无害化处置的要求是非常必要的。目前在二次资源的回收利用过程中，对环境造成的污染相当惊人，甚至有时比二次资源不回收利用所造成的危害还要大。如何解决该难题，是二次资源处置过程中必须重点考虑的问题之一。对各类电子废料而言，通常应当考虑以下几方面的问题。

（1）回收利用工艺的全面性 在制订电子废弃物的回收利用方案时，除了考虑贵金属和贱金属的回收利用率以

外，必须将回收利用过程中产生的废气、废液和废渣的治理问题放在与贵金属和贱金属的回收利用率同等重要的地位。如果某一回收方案不能解决二次污染问题，则必须放弃该回收工艺。

(2) 集中处理 由于单件废旧电器和电子材料的回收利用价值较低，将电子废弃物尽可能集中处置是减少资源化过程中二次污染的一条有效途径：集中处置可以充分利用各类废弃物的有用资源，并利用处理设备解决回收过程中的污染问题，尽可能地向无害化处理的目标迈进。

(3) 滞后处理 对于目前暂时还无法做到无害化处理的电子废料，将其暂时集中放置是一条明智之举。例如，电脑的板卡、显示器等，如果当初没有得到真正的无害化处理，应当通过适当拆解后再集中储存，以便今后找到科学合理的无害化处置方案后再统一处理，这样会比现在简单地用火法或酸碱浸泡的方法处理要好得多。

(4) 政府协调、加大投入 无论对何种二次资源进行无害化处理，其处置过程都涉及环保、化工、冶金、电子等众多学科，其科学技术研究跨度很大，有关工作必须得到政府部门的大力协调和全社会的支持和理解。

目前，国内各类电子材料回收利用方面的研究刚刚起步，这方面的图书相对较少。为了配合国内电子材料回收利用领域的发展，我社组织了一批在电子废料回收利用方面较有影响的专家和学者编写了一套《电子废料回收与利

用丛书》，这套丛书包括《废电脑及配件与材料的回收利用》、《废通讯器材与材料的回收和利用》、《废旧家电与材料的回收利用》、《电镀废弃物与材料的回收利用》、《废电子元器件与材料的回收利用》、《废电池与材料的回收利用》等。我们希望这套丛书的出版对于我国电子废料回收利用领域的发展起到一定的推动作用。但是，由于该领域涉及面较广并且国内这方面的研究工作刚刚开始，诚望广大读者提出宝贵意见，以便我们改进工作更好地为读者服务。

化学工业出版社

2003 年 4 月

前 言

电池是现代工业社会最重要的电源之一，广泛应用于照明、电动车、汽车、通信、计算机、家用电器、军事等不同领域。近 50 年来，电池的消耗速度远远大于经济的同期增长速度。人们在享受电池和电源技术更新和发展所带来的便捷的同时，报废电池量越来越大，这些废旧电池垃圾已经成为社会和环境的一大负担：它占用着大量社会资源，越来越严重地污染着环境。废电池污染及其处理已经成为目前社会最为关注的环保焦点问题之一。

废旧电池含有汞、铅、镉、镍等重金属及酸、碱等电解质溶液，对人体及生态环境有不同程度的危害。其中对人体健康和生态环境危害较大、列入危险废物控制名录的废电池主要有含汞电池（主要是氧化汞电池）、铅酸蓄电池、含镉电池（主要是镍镉电池）等。事实上，废弃电池中含有大量有价值的元素和可以再生利用的材料——如果处置合理，不仅能解决环境问题，而且具有明显的经济效益。

开发废电池资源的成本可以归结为以下几个方面。

- ① 从众多消费者手中集中到废电池处置场所的费用。
- ② 集中到处置场所后进行处置时所需的生产性支出，

包括所需生产材料、人工、水电以及维持企业正常运作所必须支出的费用。这一部分的支出在很大程度上决定于废电池回收工艺的好坏和回收水平的高低。因此开展有关废旧电池回收方面的技术研究,不仅对改善环境污染有利,而且对增加回收企业的经济效益有促进作用。

③ 废电池回收所得产物的销售成本和财务管理成本。一般而言,回收技术水平越高,回收所得产物的使用价值和创造的利润越大,销售成本越低。

④ 回收利用废电池过程中的环保费用。按照无害化处置要求,这一部分支出较高。降低环保费用的有效途径是规模化回收。如果一个地区或国家不能做到规模化处置废电池,反而采取小规模作坊进行处理,要想做到无害化或对环境危害最小化处置是不可能的。

废电池回收利用的收益主要表现在以下几个方面。

① 从回收利用过程中所得材料的销售收入(约占废电池总质量 60% 的各类金属材料是废电池回收利用的主要产品,其价值的高低相当程度上决定于各种金属的回收率和相互分开的程度)。

② 无害化回收利用废电池所带来的环境效益。这一部分收益往往是回收企业不能直接得到经济回报,但对整个环境和电池行业而言收益是巨大的。

目前,包括废电池在内的工业废弃物的再生利用已经逐步引起世界各国的重视,再生资源利用行业也已经成为世界

看好的阳光产业。本书将主要从材料利用和回收角度介绍常见电池的组成和结构、废电池中有价值材料的回收利用、废电池中的材料分析方法以及回收利用过程中如何防止和治理二次污染等方面的知识，从而为废电池的全面资源化和实现资源化过程中的无害化处理提供必要的基础知识和技术支撑。但由于废电池的处置是一项涉及电子、材料、机械、环境等各方面知识的系统工程，限于作者的专业和知识结构，许多问题有待进一步探讨。本书若能起到抛砖引玉的作用，引起全社会对废电池回收利用以及保护资源和环境的重视，我们将感到非常欣慰，这也是我们编著此书的初衷。

本书是周全法、尚通明、谈永祥、孙建华、王琪、张咏、赵德建和薄晓梅等同志集体工作的结晶。全书由周全法和尚通明两位同志统稿。在本书编著过程中，江苏技术师范学院科技处等有关部门对本课题的研究给予了大力支持和帮助，还得到了江苏技术师范学院专著出版基金的大力资助。化学工业出版社领导和编辑为本书的顺利出版付出了辛勤劳动。在此，谨向各位关心支持本书出版和废电池回收利用事业的各位同仁表示衷心感谢！

编者

2004 年 1 月

目 录

第 1 章 电池工业的发展和回收利用概况	1
1.1 电池及其分类	2
1.1.1 按工作性质分类	4
1.1.2 按电解质性质分类	5
1.1.3 按活性物质保存方式分类	6
1.2 电池工业发展概况	6
1.2.1 锌锰电池	8
1.2.2 铅酸蓄电池	11
1.2.3 镍镉电池	16
1.2.4 锂电池	18
1.2.5 银锌电池	22
1.2.6 其他电池	24
1.3 废电池的危害	26
1.3.1 废电池中汞的危害	27
1.3.2 废电池中铅的危害	29
1.3.3 废电池中镉的危害	30
1.4 国内外废电池的回收利用概况	31
1.4.1 废电池回收技术	31
1.4.2 国外废电池的回收利用	39
1.4.3 我国废电池的回收利用	43

第 2 章 常用电池的组成与结构	47
2.1 锌锰电池的组成和结构	47
2.1.1 糊式锌锰干电池	48
2.1.2 纸板锌锰电池	52
2.1.3 碱性锌锰电池	54
2.2 铅酸蓄电池的组成和结构	59
2.2.1 正、负极板	60
2.2.2 电解液	64
2.2.3 隔板	64
2.2.4 电池槽	65
2.3 镍镉电池的组成和结构	66
2.3.1 有极板盒式镍镉电池	66
2.3.2 全烧结镍镉电池	68
2.3.3 密封镍镉电池	68
2.4 锂二次电池的组成和结构	74
2.4.1 基本组成	74
2.4.2 Li/MnO_2 电池	75
2.4.3 $\text{Li}/(\text{CF}_3)_n$ 电池	77
2.4.4 Li/CuO 电池	78
2.5 银锌电池的组成和结构	79
2.5.1 银锌扣式电池	79
2.5.2 银锌二次电池	81
第 3 章 废铅酸蓄电池中铅的回收和分析	83
3.1 火法工艺回收铅	84
3.1.1 预处理	85

3.1.2	铅膏的脱硫转化	88
3.1.3	火法再生熔炼	89
3.1.4	铅膏的再生熔炼	90
3.1.5	粗铅的精炼	93
3.2	湿法工艺回收铅	94
3.2.1	全湿法工艺	95
3.2.2	碱式湿法工艺	98
3.2.3	酸式湿法工艺	101
3.3	铅的分析	103
3.3.1	铬酸铅沉淀-亚铁滴定法	105
3.3.2	EDTA 容量法	108
3.4	废铅酸蓄电池回收过程中的污染防治	110
3.4.1	废水的治理	111
3.4.2	含铅烟尘的治理	112
第4章	镍镉电池中镍和镉的回收和分析	113
4.1	镍镉电池的回收方法概述	114
4.2	日本废镍镉电池的回收方法	118
4.2.1	干法回收废镍镉电池中的镉	118
4.2.2	湿法回收废镍镉电池中的镍和镉	119
4.3	美国镍镉电池的回收方法	120
4.3.1	日用型镍镉电池的回收方法	120
4.3.2	工业用镍镉电池的回收方法	120
4.4	无需分离 Ni^{2+} 和 Cd^{2+} 的镍镉电池的再生利用方法	121
4.4.1	粉碎	122
4.4.2	煅烧	122

4.4.3	乙酸处理	122
4.4.4	除铁	123
4.4.5	$\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 的制备	123
4.5	镍镉电池中镉的选择性浸出法	124
4.6	镍镉电池中镍的回收方法	125
4.6.1	硫酸浸出-碳酸镍转化法	126
4.6.2	硫酸浸出-氢氧化镍转化法	127
4.6.3	化学沉淀-电解回收法	128
4.6.4	氨水络合精制法	131
4.6.5	多级沉淀回收法	132
4.6.6	萃取除杂回收法	132
4.7	镉的分析	135
4.7.1	EDTA 络合滴定法	135
4.7.2	原子吸收分光光度法	138
4.7.3	双硫脲分光光度法	145
4.8	镍的分析	147
4.8.1	丁二酮肟沉淀重量法	148
4.8.2	丁二酮肟沉淀分离-EDTA 滴定法	149
4.8.3	丁二酮肟分光光度法	151
第 5 章 废锌锰电池的回收与分析		155
5.1	回收生产饲料级一水硫酸锌	156
5.1.1	废锌锰电池的预处理	157
5.1.2	全湿法流程生产硫酸锌	157
5.2	回收生产高纯 MnCO_3	161
5.2.1	还原焙烧	161

5.2.2 碳酸化	162
5.3 锰的分析	163
5.3.1 硫酸亚铁铵容量法	164
5.3.2 草酸盐容量法	167
5.3.3 差示光度法	169
5.4 锌的分析	171
5.4.1 锌、铜连续测定碘量法	171
5.4.2 EDTA 容量法	176
第 6 章 含汞电池和锂电池的回收和分析	179
6.1 含汞电池的回收处理	180
6.1.1 低汞电池的固化填埋法	180
6.1.2 高汞电池的蒸汞法	180
6.1.3 碘络合吸收-电解法	181
6.2 锂电池的回收	182
6.2.1 络合-离子交换法回收钴、镍等金属	182
6.2.2 碱浸酸溶全湿法工艺回收铝和钴	184
6.2.3 氢氧化物沉淀法回收锂和钴	186
6.3 汞的分析	187
6.3.1 滴定法	187
6.3.2 碘化铜汞比色法	190
6.3.3 双硫脲比色法	192
6.3.4 冷原子吸收法	195
6.4 锂的分析	197
6.4.1 仪器工作条件与试剂	197
6.4.2 标准曲线	198

6.4.3 试样锂含量的测定	198
第7章 含银电池的回收和分析	199
7.1 一般含银废料中银的回收原理和方法	200
7.1.1 含银固体废料中银的回收	200
7.1.2 含银废液中银的回收	207
7.2 火法冶金技术回收含银废电池中的银	210
7.3 湿法冶金技术回收含银废电池中的银	212
7.3.1 废电池中的银转入溶液的方法	213
7.3.2 从退银溶液中回收银	214
7.4 银的分析	216
7.4.1 硫氰酸盐滴定法	216
7.4.2 EDTA 滴定法	219
7.4.3 电位滴定法	221
第8章 废电池回收中的环境保护和经济效益	225
8.1 概述	226
8.1.1 环境保护与可持续发展	226
8.1.2 环境保护与经济发展	228
8.1.3 我国废电池污染难治理的原因分析	230
8.1.4 我国废电池无害化处置的必要性	232
8.1.5 废电池回收的效益	233
8.2 废电池回收中的废水治理	236
8.2.1 酸碱废水的治理	236
8.2.2 重金属废水的治理	239
8.2.3 有机废水的治理	244
8.3 废电池回收中的废气治理	248

8.3.1 酸溶过程中的废气治理	251
8.3.2 金属铸锭过程中的废气治理	252
8.3.3 高分子材料再生过程中的废气治理	257
8.4 废电池回收中的废渣治理	259
参考文献	261
附录 废电池污染防治技术政策	263