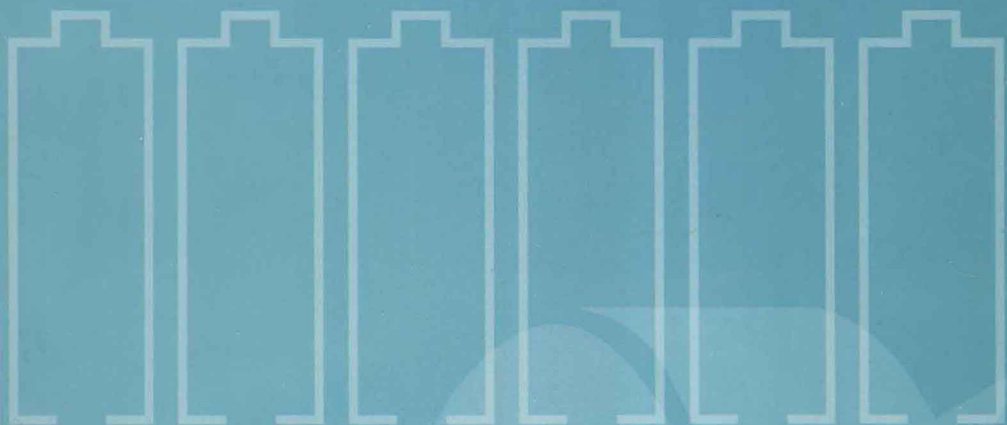




废电池的 资源化与无害化处理技术

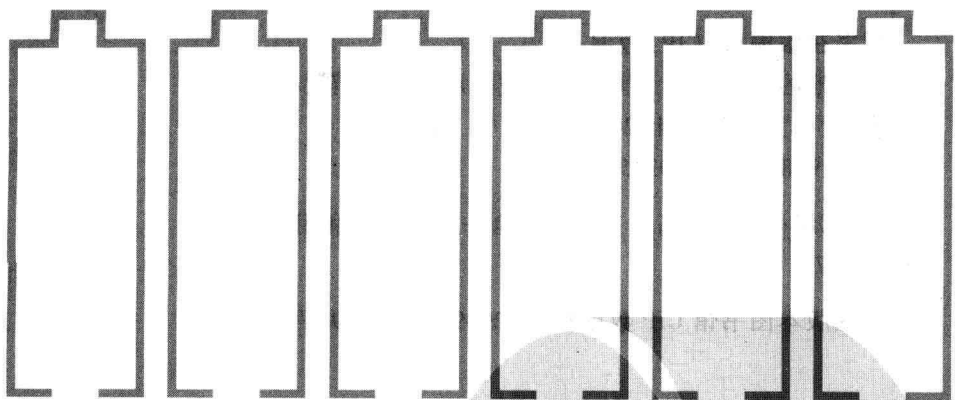
FEIDIANCHIDEZIZIYUANHUAYUWUHAIHUACHULIJISHU

主 编 高发奎

副主编 葛建团 陈兴国



兰州大学出版社



废电池的 资源化与无害化处理技术

FEIDIANCHIDEZIZIYUANHUAYUWUHAIHUACHULIJISHU

主 编 高发奎

副主编 葛建团 陈兴国



兰州大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

废电池的资源化与无害化处理技术/高发奎主编. —
兰州:兰州大学出版社,2009.11
ISBN 978-7-311-03353-8

I. ①废… II. ①高… III. ①电池—废物综合利用
IV. ①X76

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 209091 号

策划编辑 敬兆林
责任编辑 刘 琦
封面设计 管军伟

书 名	废电池的资源化与无害化处理技术
主 编	高发奎
副 主 编	葛建团 陈兴国
出版发行	兰州大学出版社 (地址:兰州市天水南路 222 号 730000)
电 话	0931-8912613(总编办公室) 0931-8617156(营销中心) 0931-8914298(读者服务部)
网 址	http://www.onbook.com.cn
电子信箱	press@onbook.com.cn
印 刷	兰州德辉印刷有限责任公司
开 本	880×1230 1/32
印 张	6.75
字 数	193 千
版 次	2009 年 12 月第 1 版
印 次	2009 年 12 月第 1 次印刷
书 号	ISBN 978-7-311-03353-8
定 价	21.00 元

(图书若有破损、缺页、掉页可随时与本社联系)

序 言

废电池含有大量的铅、汞、镉、镍、铜、锌等有毒有害重金属和强酸、强碱,属危险固体废弃物,如果不回收利用,不但污染环境,而且浪费不可再生资源。因此,废电池的资源化与无害化处理技术成了环保科技工作者所关心的问题之一。

目前,我国是全球电池生产大国之一,所以废电池在我国产生量大,污染面广,涉及城市和广阔农村等地域,对环境和人体的潜在危害问题已经引起了社会各界的广泛关注。近 20 多年来,虽然国内外对废电池的回收处理技术进行了许多研究,但成熟先进的技术并不多。目前,废电池的资源化与无害化处理仍然是一个世界性的难题。因此,我国迫切需要引进或研究出适合国情的废电池资源化与无害化处置技术。

作者参考国内外有关资料,结合与合作者研究的一些成果,编撰成书。书中对电池的种类,废电池的有害成分及污染途径,常用的废干电池、废铅酸蓄电池、废镍镉电池、废锂离子电池等的资源化与无害化处理技术和方法进行了介绍,尤其对废干电池的资源化与无害化处置提出了系统性、集成性的技术工艺。党的十七大提出,到 2020 年“建设生态文明,基本形成节约能源资源和保护生态环境的产业结构、增长方式、消费模式,循环经济形成较大规模,可再生能源比重显著上升,主要污染物排放得到有效控制,生态环境质量明显改善,生态文明观念在全社会牢固树立”。该书对废电池的资源化和无害化处理,进行了系统

综述和研究,提出了可供参考的观点,对建立资源节约型和环境友好型社会及生态文明观念是有参考价值的。

A handwritten signature in black ink, consisting of stylized, flowing characters that appear to be '陈' (Chen) followed by a surname.

2009 年 10 月于兰州大学

前 言

现代社会电池的使用范围已经由 20 世纪 40 年代用于手电筒、收音机,有线电话以及汽车、摩托车的启动电源发展到现在的数百种用途。小到电子手表、CD 唱机、移动电话、MP3、MP4、照相机、摄影机、计算器、笔记本电脑、各种遥控器、剃须刀、儿童玩具、汽车车门开关遥控钥匙、激光指示棒、电脑输入笔等新型用电器具,大到矿山、油田、铁路、航海、医院、宾馆、超市、电话交换机等场合的应急电源,还有电动工具、拖船、拖车、铲车、轮椅车、高尔夫球运动车、电动自行车、电动汽车、风力发电站用电池,导弹、潜艇、鱼雷、航天和军用电池以及可以满足各种特殊要求的专用电池等,电池已经成为人类社会必不可少的便捷电源。

随着科学技术的进步和电池工业的发展,电池的种类越来越多,数量越来越大,废电池的产生量也越来越多。众所周知,废电池含有强酸、强碱和汞、铅、镉、镍、铜、锌等重金属,属危险固体废弃物。尤其是废电池在我国产生量大,污染面广,涉及城市、广阔农村、矿山和油气田等地域,废电池的污染与回收处理已经是社会各界和公众关注的环保问题之一。

废电池的回收利用,一是资源的回收利用,变废为宝;二是防止环境污染,提高人类生存的环境质量。如果每个人都随意丢弃废电池,不对其进行回收利用与处置,不仅会造成环境污染,而且会浪费不可再生的资源。这种大量生产、大量消费、大量丢弃的“自然资源—产品—垃圾”的开环式经济模式,显然不符合可持续发展的循环经济理念。与此相反,循环处理则是一种“自然资源—产品—再生资源”的反馈式流程。因此循环的物流是一种排放量足够小的物流,正符合 TROST 首先提出的化学反应的原子经济(反应的原子经济性),即原料分子有百分之几的原子转化成了产物。废电池中的金属是宝贵的自然资源,如回收处理 100 吨废干电池可得到 25 吨锌,5 吨锰,17 吨钢皮及一定数量

的铜、镍和碳粉等。将废电池回收以后,通过规模工业化,对有害物质进行集中回收或无害化处理,从而使废电池的回收及处理符合国家对固体废物的处理原则和污染防治技术政策。一旦实现废电池的资源化与无害化处置,研制出高附加值的产品,不仅会有显著的环境效益和社会效益,而且会产生显著的经济效益。

近年来,我国政府已经开始重视废电池的资源化回收利用与无害化处置工作,2003年发布了《废电池污染防治技术政策》,对废电池的收集、运输、贮存、资源再生、处理处置和防止二次污染等都提出了明确的要求。本书主要参考了国内外有关废电池回收处理的文献资料,结合作者与合作者的研究成果,从电池的种类、组成,废电池的有害成分、污染途径及危害、资源化与无害化技术等方面进行了介绍。如果本书能为废电池回收利用部门和环保工作者起到抛砖引玉的作用,我将感到十分欣慰。由于本人的专业知识和水平有限,错误难免,敬请专家读者批评指正。

本书由国家公益性行业科研专项——废干电池污染控制指标体系及技术规范研究(项目编号:200909084)资助。本书的编写得到了原兰州大学校长、博士生导师、资深教授胡之德先生的大力支持,兰州大学出版社为本书的编辑出版付出了辛勤工作。在此,一并表示衷心的感谢!

高发奎

2009年10月于兰州

目 录

第一章 电池的概述	1
1.1 电池的概念	1
1.2 电池工业的发展概况	8
1.3 电池的种类	20
1.4 常用电池的组成与结构	36
第二章 废电池的污染途径及危害	60
2.1 废电池的产生及特性	60
2.2 废电池的有害成分及其分布	65
2.3 废电池的污染途径及危害	107
第三章 废电池的回收利用概况及政策	112
3.1 废电池的资源化价值	112
3.2 废电池的回收利用概况	114
3.3 废电池污染防治技术政策及法规	119
第四章 废干电池的资源化与无害化处置技术	125
4.1 火法工艺技术	125
4.2 湿法工艺技术	127
4.3 干湿法工艺技术	140
第五章 废铅酸蓄电池的资源化技术	143
5.1 湿法技术与工艺	143
5.2 火法技术与工艺	149
5.3 破解分类回收法工艺技术	158
第六章 废镍镉电池的资源化技术	161
6.1 火法技术与工艺	161
6.2 湿法技术与工艺	161
6.3 火法—湿法技术与工艺	163

第七章 废锂离子电池的资源化技术·····	165
7.1 回收处理方法·····	167
7.2 资源化技术与工艺·····	173
第八章 含银废蓄电池的资源化技术·····	183
8.1 湿法资源化技术·····	183
8.2 火法资源化技术·····	184
第九章 混合废电池的资源化技术·····	185
9.1 湿法资源化技术·····	185
9.2 火法—湿法资源化技术·····	186
第十章 废电池资源化技术评析及展望·····	190
10.1 废电池资源化技术评析·····	190
10.2 废电池资源化技术展望·····	192
主要参考文献·····	196
附录·····	198
附录 A 废电池污染防治技术政策·····	198
附录 B 电池常用名词及术语定义·····	205
附录 C 电池名称英汉对照·····	207

第一章 电池的概述

1.1 电池的概念

1.1.1 电池的定义

电池可分为一次电池和二次电池。一次电池是在放电以后不能用充电方式获得复原再使用的电池。二次电池是在放电以后可以用充电的方法获得复原并能再次使用的电池。

一次电池包括锌—二氧化锰电池(即普通的锌锰电池)和碱性锌—二氧化锰电池。锌—二氧化锰电池分为糊式电池(S型)和纸板电池,纸板电池包括铵型高容量纸板电池(C型)和锌型高功率纸板电池(P型)。碱性锌—二氧化锰电池包括碱锰电池、扣式碱性锌锰电池(俗称扣式电池)、可充碱性锌锰电池。

二次电池包括小型二次电池和铅酸蓄电池。小型二次电池中有镍镉电池、镍氢电池和锂离子电池,此外还有动力电池、燃料电池、太阳能电池、锌镍电池、金属空气电池等。那么电池是如何定义的呢?

电池的定义按照学者们的说法,“电池”即“化学电源”,它是一种直接把化学能转变成电能的装置。称“化学电源”显得更科学一些,称“电池”更贴近百姓一些。广义的电池是一种将化学能、太阳光能、磁能、热能、核能等转变成电能的装置。顾名思义,电池是装电的池子,犹如水池,电池的电压及容量类似于水池的水位和蓄水量。电池电压的高低表明电池可对外释放多少电能,电池容量则表明电池可贮存多少电量。

1.1.2 电池的组成与原理

电池由正负极、电解质、隔膜、容器四个部分组成,其中最主要的是

正负极和电解质两个部分。

一般情况下,电池放电时,负极上总是放出电子,发生氧化反应;而正极上总是获得电子,发生还原反应。但有些电池的反应,并不都是按氧化还原反应进行的,而是以“嵌入—脱嵌”的方式进行的。

1.1.1.3 构成原电池的条件

(1)电极。电极材料是由活性物质与导电板所构成的,所谓活性物质是指在电极上可进行氧化还原反应的物质。正因为两电极材料活性不同,所以在负极上发生氧化反应,在正极上发生还原反应。

(2)电解液,含电解质。

(3)构成回路。

1.1.1.4 原电池正负极的确定

将铜、锌两种金属放在电解质溶液中,用导线连接,便构成原电池的两极。由于铜、锌两种金属电势高低不同,所以存在着电势差,电子总是从低电势的极流向高电势的极,如图 1-1 所示。

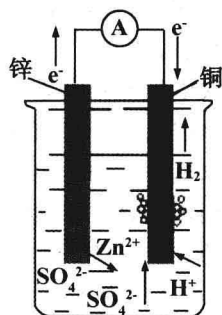
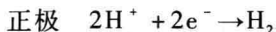
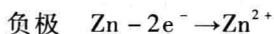


图 1-1 铜锌原电池原理图

一般可根据金属的活泼性确定电势的高低,金属越活泼其电极电势就越低,金属越不活泼其电极电势就越高。由于锌比铜活泼,所以电子总是从锌极流向铜极。

电化学上把电子流出的极定为负极,把电子流入的极定为正极。如图 1-1 中的锌为负极,铜为正极。电极反应为:



也可以根据同样的原理,按照其他氧化还原反应设计各种不同的电池。在这些电池中,一般都用还原性较强的物质做负极,负极向外电路提供电子;用氧化性较强的物质做正极,正极从外电路得到电子;在电池内部,两极之间填充电解液。放电时,负极上的电子通过导线流向用电器,从正极流回电池,形成电流。如图 1-2 所示。

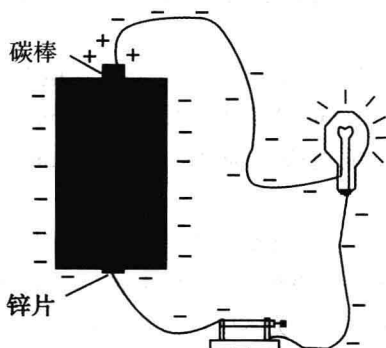


图 1-2 干电池原理示意图

1.1.5 电池的型号

随着日用电器的多样化发展,电池的用途日益广泛,电池的型号也越来越多,而且每一种电池都有多种型号。常用电池的型号有 AAAA、AAA、AA、A、SC、C、D、N 和 F。

AAAA 电池即 9 号电池,AAA 电池即 7 号电池,AA 电池即 5 号电池,C 电池即 2 号电池,D 电池即 1 号电池。

AAAA 型号电池一般用于电脑输入笔。标准的 AAAA(平头)电池高度为 $41.5 \pm 0.5 \text{ mm}$,直径为 $8.1 \pm 0.2 \text{ mm}$ 。

AAA 型号电池一般用于 MP3。标准的 AAA(平头)电池高度为

43.6 ± 0.5 mm, 直径为 10.1 ± 0.2 mm。

AA 型号电池一般用于数码相机和电动玩具。标准的 AA(平头) 电池高度为 48.0 ± 0.5 mm, 直径为 14.1 ± 0.2 mm。

A 型号电池通常作电池组里面的电池芯。标准的 A(平头) 电池高度为 49.0 ± 0.5 mm, 直径为 16.8 ± 0.2 mm。

SC 型号电池一般作电池组里面的电池芯, 在电动工具、摄像机以及进口设备上多见。标准的 SC(平头) 电池高度为 42.0 ± 0.5 mm, 直径为 22.1 ± 0.2 mm。

标准的 C(平头) 电池高度为 49.5 ± 0.5 mm, 直径为 25.3 ± 0.2 mm。

D 型号电池多用于民用、军工、特异型直流电源。标准的 D(平头) 电池高度为 59.0 ± 0.5 mm, 直径为 32.3 ± 0.2 mm。

标准的 N(平头) 电池高度为 28.5 ± 0.5 mm, 直径为 11.7 ± 0.2 mm。

F 型号电池现在用于电动助力车, 是动力电池的新一代产品, 大有取代铅酸免维护蓄电池的趋势, 一般作电池芯。标准的 F(平头) 电池高度为 89.0 ± 0.5 mm, 直径为 32.3 ± 0.2 mm。

另外, 在 AAA、AA、A、SC、C、D、N、F 这些电池主型号前面还时常有分数 $1/3$ 、 $2/3$ 、 $1/2$ 、 $2/3$ 、 $4/5$ 、 $5/4$ 、 $7/5$, 这些分数表示的是电池体相应的高度, 例如“ $2/3$ AA”表示高是一般 AA 电池的 $2/3$ 的充电电池, 再如“ $4/5$ A”表示高是一般 A 电池的 $4/5$ 的充电电池。

常见的干电池、铅酸蓄电池、镍镉蓄电池和锂离子电池的部分型号及其适用范围如下:

(1) 干电池的型号

常见锌锰干电池的型号及其适用范围见表 1-1。

表 1-1 常见锌锰干电池的型号及其适用范围

国际标准 型号	中国型号		日常适用范围
	标准	俗称	
R03	R03	7 号锌锰干电池	电子钟、手电筒、遥控器
R6	R6	5 号锌锰干电池	电子钟、手电筒, R6P 也可用于遥控器
R14	R14	2 号锌锰干电池	手电筒、收音机
R20	R20	1 号锌锰干电池	手电筒、收音机
LR03	LR03	7 号碱性锌锰干电池	电动玩具、随身听、录音机、电动剃须刀、遥控器
LR6	LR6	5 号碱性锌锰干电池	电动玩具、随身听、录音机、电动剃须刀、遥控器
LR14	LR14	2 号碱性锌锰干电池	电动玩具、电动剃须刀、燃气热水器
LR20	LR20	1 号碱性锌锰干电池	电动玩具、电动剃须刀、燃气热水器

注: 1. R 表示圆柱形电池, L 表示电池中的电解质是碱性液体。

2. R6、R14、R20 三种型号后面加上 S、C、P 后各有三种类型。如 R6 有 R6S、R6C、R6P 三种。S 表示为糊式电池, C 表示为高容量纸板电池, P 表示为高功率纸板电池。

3. S 型(糊式)电池容量低, 在电池使用末期极易漏液, 但价格便宜。

4. C 型(高容量)电池一般为小电流放电方式。

5. P 型(高功率)电池放电容量较前两种均有较大的提高, 该类电池耐漏液性能好, 且可以大电流连续放电。

6. 碱性电池的容量是前面提到的同尺寸电池的 3~7 倍, 且可以大电流连续放电, 具有耐漏液性能极好的特点。

IEC(国际电工协会)标准及各国锌锰干电池型号和名称如下:

IEC	中国	日本和美国
R40	1 号甲电池	N0.6 R40(EMT)
R20	1 号电池	UM - 1 DR25(JaT)
R14	2 号电池	UM - 2 CR14(ET)
R10	4 号电池	(BR)R10(CT)
R06	5 号电池	UM - 3 AA R6(AaT)
R03	7 号电池	UM - 4 AAA R03

(2) 常见二次锂离子电池的型号

锂离子电池有圆柱形、方形和纽扣形,其型号有数千种。

圆柱形锂离子电池的型号有 HT18650 - 200, HT18650 - 180, DLR18650 - 200, DLR14500, DLR17360 等。方形钢壳锂离子电池的型号有 HT - 362035A, HT - 343048A, HT - 363450A 等。动力型锂离子充电电池的型号有 ICP4S42.51867, ICP9S - 16723.571, IDP5M 6723.558 等。锂离子扣式电池的型号有 LIR3032, LIR2450H, LIR2450 等。

纽扣电池的型号名称前面的英文字母表示电池的种类,数字表示尺寸,前两个数字表示直径,后两个数字表示厚度。对锂离子充电电池(圆柱形),ER 系列锂—亚硫酸氯电池,CR 系列锂—二氧化锰电池型号中 5 个数字的解释为:常见的 18650 液态锂离子电池,前两个数字“18”是指直径 18 mm,“650”是指高 650 mm,合在一起,“18650”是指一种直径 18 mm,高 650 mm 的圆柱形锂离子充电电池。以此类推,“ER14500”是指一种直径 14 mm,高 500 mm 的圆柱形锂—亚硫酸氯一次性电池。再如“CR123A”别名为“CR17335”,是指一种直径 17 mm,高 335 mm 的圆柱形锂—二氧化锰一次性电池。

(3) 国产铅蓄电池的型号

根据 JB2599 - 85 部颁标准,我国铅酸蓄电池的型号分为三段,即串联的单体电池数—电池的类型和特征—额定容量。对于单体电池,电池数为 1,第一段可略。铅酸蓄电池的类型根据主要用途划分,用其用途的汉语拼音的第一个字母表示。例如:“6 - DZM - 10”中的“6”表示串联单体蓄电池数,“DZ”表示电动助力型,“M”表示密封式,“10”表示 2 h 率额定容量。

国产铅酸蓄电池产品型号中字母的含义见表 1-2。

表 1-2 铅酸蓄电池产品型号中字母的含义

汉语拼音字母		含义	汉语拼音字母		含义
表示电池用途的字母	Q	启动	表示电池用途的字母	A	干荷电式
	G	固定		F	防酸式
	D	电池车		FM	阀控式
	N	内燃机车		W	无需维护
	T	铁路客车		J	胶体电解
	M	摩托车		D	带液式
	KS	矿灯酸性		J	激活式
	JC	舰船		Q	气密式
	B	航标灯		H	湿荷式
	TK	坦克		B	半密闭式
	S	闪光灯		Y	液密式

(4) 镍镉、镍氢电池的型号

镍镉、镍氢电池的型号也很多,常见的有 1/2D2000 mA·h, 1/2D2500 mA·h, 2/3D2500 mA·h, 2/3D3000 mA·h, 2/3D3500 mA·h, 2/3D4000 mA·h, 2/3D4000 mA·h, D4000 mA·h, D4500 mA·h, D5000 mA·h, D6000 mA·h 等。

镍氢充电电池型号有 D6500 mA·h, D7000 mA·h, D8000 mA·h, D9000 mA·h, D10000 mA·h 等。

(5) 纽扣电池的型号

常见的纽扣电池按化学组成有这样几种:碳性,碱性,锌—氧化银,锌—空气,锂—二氧化锰,镍镉充电纽扣电池,镍氢充电纽扣电池等。按照外形就有单体和层叠的区分了。纽扣电池除了可以作为单体电池

供电外,由于其体积小,还被发展为高伏电池,即把多个纽扣电池层叠。常见的型号有 6F22(9 V),F22(6 V),15F20(22.5 V),10A(9 V),11A(6 V),23A(12 V),25A(9 V),26A(6 V),27A(12 V),476A(6 V),120H7D(8.4 V),2X625A(3 V)等。

1.2 电池工业的发展概况

1.2.1 电池的发展史概况

在古代,人类可能已经开始研究和测试过电的现象。1932年,人们在伊拉克的巴格达附近发现了有数千年历史的黏土瓶,它有一根插在铜制圆筒里的铁条,可能是用来储存静电的,然而瓶子的秘密可能永远无法被揭晓。

不管制造这个黏土瓶的祖先是否知道有关静电的知识,但可以确定古希腊人绝对知道如果摩擦一块琥珀,就能吸引轻的物体。亚里士多德(Aristotle)也知道有磁石这种东西,它是一种具有强大磁力的,能吸引铁和金属的矿石。

1780年的一天,意大利解剖学家伽伐尼在解剖青蛙时,两手分别拿着不同的金属器械,无意中将两种金属器械同时碰在了青蛙的大腿上,青蛙腿部的肌肉立刻抽搐了一下,仿佛受到了电流的刺激,而只用一种金属器械去触碰青蛙,并无此种反应。伽伐尼认为,出现这种现象是因为动物躯体内部产生的一种电,他称之为生物电。伽伐尼于1791年将此实验结果写成论文,公布于学术界。

伽伐尼的发现引起了物理学家们的极大兴趣,他们竞相重复伽伐尼的实验,企图找到一种产生电流的方法。意大利物理学家伏特在多次实验后认为伽伐尼的生物电之说并不正确,他认为青蛙的肌肉之所以能产生电流,大概是肌肉中的某种液体在起作用。为了论证自己的观点,伏特把两种不同的金属片浸在各种溶液中进行试验,结果发现这两种金属片中,只要有一种与溶液发生了化学反应,金属片之间就能够产生电流。