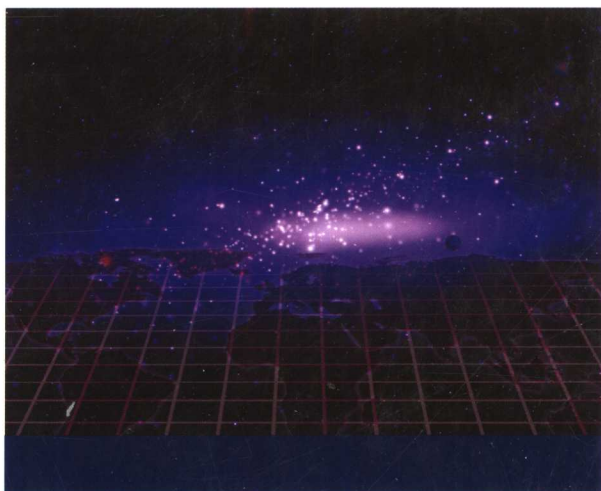


李金惠 等编著

废电池管理与回收



Chemical Industry Press



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

废电池管理与回收

李金惠 等编著



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

废电池管理与回收/李金惠等编著. —北京: 化学工业出版社, 2005. 6
ISBN 7-5025-7207-4

I. 废… II. 李… III. 电池-废物回收 IV. X76

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 060557 号

废电池管理与回收

李金惠 等编著

责任编辑: 朱 彤

文字编辑: 冯国庆

责任校对: 吴 静

封面设计: 潘 峰

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)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

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

*

新华书店北京发行所经销

化学工业出版社印刷厂印装

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 5 $\frac{1}{4}$ 字数 124 千字

2005 年 8 月第 1 版 2005 年 8 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-7207-4

定 价: 15.00 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

《废电池管理与回收》
编委会

主 编：李金惠

委 员：王 琪 冀静平 马俊伟
刘和平 赵 明

前 言

近年来，废电池的管理、回收及其对环境的影响是我国电池行业及相关领域研究的热点问题之一。电池产品可分一次干电池、二次干电池、铅酸蓄电池三大类。其中，用量最大、受到关注最多的是一次干电池。干电池主要含铁、锌、锰等，此外还含有微量的汞。汞的挥发温度低，是一种毒性大的重金属。电池中虽然含有汞，但它是添加剂，其含量很低。日本福冈大学连续 15 年研究结果表明含汞废电池随生活垃圾填埋是安全的。当然，含汞废电池毕竟对环境有负面影响，因此发达国家已经采取措施控制电池含汞量，鼓励开发有利于环境保护的电池产品。20 世纪 90 年代初，主要发达国家都实现了电池的无汞化，含汞量在 0.0001% 以下。

2004 年 12 月 29 日修订的《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》规定国家对固体废物污染环境的防治，实行减少固体废物的产生量、降低危害性、充分合理地利用固体废物和无害化处置固体废物的原则，促进清洁生产和循环经济发展。国家鼓励单位和个人购买、使用再生产品和可重复利用产品。《废电池污染防治技术政策》对不同电池提出了不同污染防治办法，有些电池是从减少有害物质的使用方面着手，有些是从回收入手。当前，国际上掀起了推动“3R”（减量，再利用，回收）热潮。为此本文介绍了废电池管理与回收，力图促进循环经济的发展。

由于废电池的回收利用在中国还是一个新领域，从事废电池研究、管理和回收利用的人数相对较少。本书系统、全面地介绍了国内外废电池管理体系以及综合利用技术，同时紧紧围绕减量化、资源化、无害化的原则进行阐述，内容丰富，系统性强，具有一定的实用性。希望本书的出版对推动我国废电池管理事业的发展起到积极的作用。

本书凝结了清华大学环境科学与工程系多年从事该领域研究的成果。清华大学环境科学与工程系的聂永丰教授、白庆中教授对编者研究思路和思想的形成起到重要作用。清华大学环境科学与工程系朱建新、陈大扬、刘彤宙、宋志远、任晓琳的论文和研究成果也为本书的编写提供了重要素材。

在编写本书的过程中，马俊伟博士编写了第七章纽扣电池的回收利用；刘和平编写了第六章锂电池的回收利用；赵明编写了第三章一次性废电池的回收利用。编者对各位作者提交的初稿进行了一定幅度修改。此外，清华大学环境科学与工程系的不少研究生进行了大量前期调查和研究工作，在此编者深表谢意和敬意。

由于时间所限以及经验欠缺，书中难免有不足之处，请读者予以指正。

李金惠于北京清华园

2005年5月

目 录

第一章 概述	1
第一节 电池类别	1
第二节 电池生产现状和发展趋势	2
一、电池生产现状	2
二、电池生产发展趋势	3
第三节 废电池中主要污染物	4
第四节 国外废电池的管理现状	6
一、国外废电池的管理现状	6
二、国内废电池的管理现状	7
三、废电池管理的发展趋势	8
参考文献	10
第二章 废电池的收集和回收利用	12
第一节 收集系统	12
第二节 废电池的收集	13
一、收集计划图解	13
二、法律的要求	13
三、资金的要求	14
四、收集的要求	14
第三节 废电池回收	14
一、回收的要求	14
二、废电池资源化价值	15

三、回收利用成本与设施	16
参考文献	20
第三章 一次性废电池的回收利用	21
第一节 概述	21
一、一次性电池的种类和组成	21
二、锌锰干电池	22
三、碱性锌锰干电池	24
四、汞电池	26
五、氧化银电池	28
第二节 一次性电池的生产、消费、废弃状况	29
第三节 一次性废电池的环境问题和资源化价值	30
一、一次性废电池的环境问题	30
二、一次性废电池的环境影响	32
三、一次性废电池的资源化价值	34
第四节 一次性废电池的回收利用技术	35
一、人工分选回收利用技术	35
二、湿法回收利用技术	35
三、干法回收利用技术	37
四、干湿法回收利用工艺	39
参考文献	41
第四章 镍镉电池的回收利用	43
第一节 镍镉电池生产、使用和废弃	43
一、镍镉电池的原理、结构和物质组成	44
二、镍镉电池的生产和消费	45
三、废镍镉电池的产生量	47
四、废镍镉电池的环境问题	47
第二节 废镍镉电池的资源化价值	49
第三节 废镍镉电池管理与回收利用技术	51

一、废镍镉电池管理	51
二、镉金属回收技术	55
三、国内废镍镉电池回收技术研究进展	67
四、废镍镉电池回收技术的发展趋势	70
参考文献	71
第五章 铅酸电池的回收利用	74
第一节 概述	74
第二节 铅酸电池对人类的危害	79
第三节 废铅酸电池回收利用技术	80
一、铅酸电池拆解和预处理	80
二、铅还原	85
三、国内废铅酸再生利用产业	89
四、国内废铅酸管理和再生利用产业存在的问题	90
第四节 铅酸废电池的资源化价值	92
参考文献	92
第六章 锂电池的回收利用	95
第一节 概述	95
一、锂电池的发展和应用	95
二、存在问题	103
三、发展前景	104
四、锂电池的分类	106
第二节 废锂电池的资源化价值	107
一、锂离子电池的正极材料	108
二、锂电池的负极材料	109
三、锂离子电池电解质	111
四、锂离子电池的资源化	112
第三节 废锂离子电池的回收利用技术	113
一、静态吸附分离——洗脱法	120

二、动态吸附分离——洗脱法	121
第四节 废锂电池的回收利用的技术	123
第五节 各国废锂电池回收利用实践	125
一、瑞士	125
二、日本	128
三、德国	128
参考文献	129
第七章 纽扣电池的回收利用	130
第一节 概述	130
一、碱性锌锰纽扣电池	130
二、氧化银纽扣电池	132
三、氧化汞纽扣电池	134
四、锌-空气纽扣电池	135
五、纽扣型锂电池	135
第二节 废纽扣电池的资源化价值	137
一、废纽扣电池所含金属的价值	137
二、废弃资源量	138
三、废纽扣电池收集的难易程度	139
四、废纽扣电池资源化价值分析	140
第三节 废纽扣电池的回收利用技术	140
一、与其他废电池混合的综合处理技术	140
二、废纽扣电池的单独综合处理技术	150
第四节 废纽扣电池的回收利用	153
参考文献	155
附录一 废电池污染防治技术政策	157
附录二 环境标志产品技术要求：无汞干电池 HJBZ 009—95...	166
附录三 关于限制电池产品汞含量的通知	168
附录四 危险废物污染防治技术政策	170

第一章 概 述

电池是一种通过电化学反应获得能量的电源。意大利物理学家伏打 (Alessandro Volta) 在 1780 年制备出第一个通过电化学反应获得电能的示范性应用装置。但是, 第一只电池是勒兰社 (Georges Leclanché) 在 1866 年制造出来的。在市场上的电池有两种类型: 一次电池 (只能使用一次的电池) 和二次电池 (可充电、多次重复使用的电池)。目前, 电池产品广泛应用于专业或非专业的众多应用领域, 例如机床、器械、医疗装置、安全装置、电话、玩具和录像机等。

第一节 电池类别

电池除了有多种化学成分外, 其大小差别也非常大, 小到医学应用领域中使用的纽扣电池, 大到与装载水平测量系统配套的大型多隔室蓄电池。

一次电池全部用于小型装置。一次电池由不可逆的电化学电极对构成, 不能再进行充电, 当电能耗尽时必须更换新电池。因此人们不断购买并使用一次电池产品, 不断丢弃使用过的一次电池。在城市固体垃圾中常常发现这些废弃物。

二次电池的使用范围非常广泛, 从普遍使用的便携式电话到大负荷水准测量电气装置都使用二次电池。使用可逆的电化学电极可使得二次电池进行再次充电。在制造可充电电池时, 主要使用下述三种金属: 铅、镍和锂。使用寿命达到终点的二

次电池的流向取决于电池的类型和寿命。铅酸蓄电池大都用于汽车车辆的启动，有许多工厂被指定回收、利用这些废弃的铅酸电池。锂电池是市场上的一种新产品，一般来说，锂电池较小。然而，目前有许多蓄电池被丢弃而成为城市固体垃圾或放置在家庭后院，在将来会对环境产生潜在影响。

此外，在二次电池中还含有各种不同的化学物质。二次电池的大小和形状变化很大，从小型的蓄电池到大型多隔室的安全蓄电池系统。

我国主要电池种类包括普通锌锰电池、碱性锌锰电池、镍镉电池、铅酸蓄电池、镍氢电池、锂电池等。表 1-1 为目前我国主要的电池产品和其化学体系。

表 1-1 目前我国主要的电池产品和其化学体系

名称	负极	电解质	正极	常用容器	标称电压/V
一 普通锌锰电池	Zn	$\text{NH}_4\text{Cl-ZnCl}_2$ 或 ZnCl_2	MnO_2	钢板	1.5
次 碱性锌锰干电池	Zn	KOH 或 NaOH	MnO_2	塑料	1.5
电 汞电池	Zn	KOH 或 NaOH	HgO	塑料	1.35
池 锌银电池	Zn	KOH 或 NaOH	Ag_2O	塑料	1.55
二 锂电池	Li	LiBF_4	CF_2 或 MnO_2	塑料	3.0
次 铅酸电池	Pb	H_2SO_4	PbO_2	塑料	2.0
电 镍镉电池	Cd	KOH	NiOOH	钢板	1.2
池 Zn-Ag ₂ O 电池	Zn	KOH	Ag_2O	钢板	1.5

第二节 电池生产现状和发展趋势

一、电池生产现状

我国一次电池的产量大、产值小，高档的无汞碱性电池比例低，近年来一次电池的生产量如表 1-2 所示。1999 年约为

150 亿只，占全球一次电池产量的 41%，而产值为 9.5 亿美元，只占全球一次电池总产值的 8.6%。2002 年我国电池产量达到 209 亿只，比 2001 年增加了 15%；电池出口量达到 170 亿只，比 2001 年增加 16.88%，出口创汇额达到 21.24 亿美元，比 2001 年增加约 30%。

表 1-2 1995~2001 年一次电池产量 单位：亿只

产 量	1995 年	1998 年	1999 年	2000 年	2001 年
电池总量	105	140	156	170	182.2
一次性电池	103	133	150	163	174
普通锌锰电池	100	121	133	141	147
碱性锌锰电池	3	12	17	22	27
碱锰电池比例/%	3	9	11.4	13.5	15.5

1995 年我国小型二次电池的产量只有 2 亿多只，占当年电池总产量的 1.9%；1999 年为 5.5 亿只，占当年电池总产量的 3.5%；2000 年为 5.86 亿只，占电池总量的 3.4%；2001 年为 6.2 亿只，占总量的 3.4%。可见近几年我国小型二次电池的发展基本上与我国整个电池行业的发展速度同步（见表 1-3）。

表 1-3 1995~2001 年我国小型二次电池产量 单位：亿只

产 量	1995 年	1998 年	1999 年	2000 年	2001 年
电池总量	105	140	156	170	182.2
二次性电池	2	4.65	5.5	5.86	6.2
镍镉电池	2	4	4.5	4.28	4.05
镍氢电池		0.6	0.8	1.16	1.52
锂电池		0.05	0.2	0.42	0.63

二、电池生产发展趋势

在《危险废物污染防治技术政策》中，对特殊危险废物污染防治规定：国家和地方各级政府应制定技术和经济政策淘汰含汞、镉的电池；生产企业应按照国家法律和产业政策调整产

品结构，按期淘汰含汞、镉的电池；在含汞、镉的电池被淘汰之前，城市生活垃圾处理单位应建立分类收集、贮存、处理设施，对废电池进行有效管理；提倡废电池的分类收集，避免含汞、镉的废电池混入生活垃圾焚烧设施；废铅酸电池必须进行回收利用，不得用其他办法进行处置，其收集、运输环节必须纳入危险废物管理。

电池工业发展调整的重点是无汞碱性锌锰电池、镍氢动力电池、锂离子电池、全密封免维护铅酸蓄电池、燃料电池、太阳能电池和其他新型高能电池。

一次电池年均增长 2 亿只，因此应重点调整产品结构，加大碱性锌锰电池所占比例，加快低汞化、无汞化进程。严禁生产氧化汞电池和糊式电池；鼓励对碱性锌锰电池进一步提高性能和进行无汞化生产；鼓励无汞碱性锌锰电池采用电解二氧化锰和无汞锌粉的产业化技术生产，进一步提高电池质量。

小型二次电池中镍镉电池需要逐步降低产量，增加无汞、无镉电池的比例。镍氢电池以 0.8 亿只为基数，年均增长 45%。锂电池以 2 亿只为基数，年均以 108% 的高速度增长。铅酸蓄电池年均增长 5%，全密封免维护铅酸蓄电池将占绝对优势。

第三节 废电池中主要污染物

电池中含有的主要污染物质包括重金属以及酸、碱等电解质溶液。其中重金属主要有汞、镉、铅、镍、锌等。汞、镉、铅是对于环境和人体健康有较大危害的物质；镍、锌等在一定浓度范围内是有益物质，但在环境中超过一定量时将对人体造成危害；废酸、废碱等电解液可能使土地酸化或碱化。含有废酸、废碱以及其他成分废电解液的废电池（这类电池主要是废

汽车启动用铅酸电池和镍镉电池)可能引起重金属对环境的污染问题,也有可能造成电解液对环境的污染。这种污染既有即时的,又有长期的。表 1-4 显示了各种电池中典型元素的含量,其中废铅酸蓄电池的主要成分见表 1-5。

表 1-4 各种电池中典型元素含量 单位: mg/kg

项 目	锌锰电池	碱锰电池	镍镉电池	氧化汞电池	锌银电池	锂离子电池
As	3~236	2~239				
Cr	69~677	25~1335				1.3~12920
Cu	5~4539	5~6739			40720~ 47110	
In	3~101	9~100				
Fe	34~307000	50~327300				75~311700
Pb	14~802	16~58				5~37
Mn	120000~ 414000	28800~ 460000			13830~ 226000	30~395000
Hg	3~4790	118~8201		229300~ 908000	629~20800	
Ni	13~595	12.6~4323	116000~ 556000		186~30460	17000~ 41050
Cl	9900~ 130000					12~5300
K		25600~ 56700	13684~ 34824	11960~ 50350	19270~ 99350	
Sn	26~665	4~492				
Zn	18000~ 387000	2090~ 172500		8140~ 141000		
Cd			11000~ 173147	1.4~30		
Na				154~2020	294~2250	
Ag					37590~ 3536000	1~63
Li						12500~77500
S						82~3470
F						96~98000
pH 值	4.8~6.27	11.9~14.0	12.6~13.5	10.7~13.3	10.8~12.7	4.62~10.17

表 1-5 废铅酸蓄电池的成分 (质量分数) 单位: %

Pb	S	PbSO ₄	PbO	Sb	FeO	SiO ₂	CaO
5.0	5.0	42.1	38.0	2.2	0.75	0.88	0.18

废电池所含主要金属对人体健康危害情况见表 1-6。

表 1-6 废电池中主要金属对人体的危害

元素	危 害
汞	具有致癌性;能引发中枢神经疾病;是日本“水俣病”的罪魁祸首,其中有机汞化合物(甲基汞)毒性最大,可破坏细胞的基本功能和代谢,破坏肝脏功能,使肾功能衰竭
镉	具有致癌性;主要是使肾脏和肝脏受损害,其后继发骨质疏松、软骨症和骨折,即所谓的“骨痛病”
镍	具有致癌性;对水生生物有明显的危害,镍中毒的特有症状是皮炎、呼吸器官障碍及呼吸道癌
锌	主要中毒症状是胃肠功能失调和腹泻,锌盐可引起皮炎、皮肤溃疡,吸入氧化锌烟尘可引起锌中毒,并产生金属烟雾热症状,引起严重的支气管炎并发肺炎
铜	铜盐毒性较大,可导致胃肠系统伤害,可发生溶血性贫血,胆汁排泄功能紊乱,引起肝脏损坏
铅	主要毒性作用是导致贫血,损害神经系统、心血管和肾脏,伤害消化系统,影响儿童智能发育

第四节 国外废电池的管理现状

一、国外废电池的管理现状

美国、日本、欧盟等地区未把人们日常生活使用的普通干电池按危险废物管理,也没有强制单独收集处理普通干电池的法律。少数发达国家的电池工业协会、个别城市曾经组织过普通干电池收集活动。如果某个城市或企业自愿单独收集处理(或利用)电池,其所在国也不限制。日本、瑞士、德国等国家建有废电池再利用工厂可处理含汞普通废电池和可充电电

池。在瑞士只有大约 1/3 的废电池被收集起来进行处理。日本的废电池处理设施运行也十分困难，而且由于废电池总量较小，设施的生产能力有一部分闲置。德国把收集上来的废电池放置在废弃的矿坑中。

在电池管理政策上，发达国家的政策可以概括为两类。第一类是针对普通干电池。政府要求制造商逐步降低电池中的汞含量，最终实现电池无汞化。这项要求是淘汰所有含汞产品、工艺（如以汞为催化剂），而不仅仅针对电池行业。现在，几乎所有的发达国家都禁止在电池中使用汞。第二类是针对可充电电池。通过立法要求制造商逐步淘汰含镉电池。目前，镍氢电池、锂电池正在逐步取代镍镉电池。一些国家的电子产品制造商协会开展了可充电电池回收利用工作，效果也比较显著。这主要是因为可充电电池总消耗量相对较少；应用范围较小，容易通过以旧换新的方式收集；回收价值较高。这类废电池收集较容易。

二、国内废电池的管理现状

我国颁布的《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》中规定，对于危险废物应遵循分类管理、收集、贮存、转移和处置等重点环节按重点控制、集中处置的原则进行管理。但该法中没有专门对于废电池管理作出具体规定。2001 年底国家环境保护总局制定、颁布了《危险废物污染防治技术政策》。在这一技术政策中对废电池的管理提出了一些原则性意见，但是没有提出明确、详细的管理办法。《废电池污染防治技术政策》已经于 2003 年由国家环境保护总局等部门颁布实施。

在电池行业管理中，1997 年 12 月 31 日中国轻工总会、国家经贸委、国内贸易部、外贸部、国家工商局、国家环保