

Review on Technology of waste Battery Recycling Industry

Shiyi GUO

Shanghai Electric Power Plant Environmental Protection Engineering Co., Ltd., Shanghai, 201600

Abstract

In this paper, the disassembly and resource utilization of waste batteries are introduced, and the existing technologies are introduced and compared at the same time.

Key Words

Waste Batteries, Decomposing, Recycling

DOI:10.18686/xdhg.v1i2.399

废旧电池回收行业技术综述

郭士义

上海电气电站环保工程有限公司, 上海, 201600

摘 要

本文针对废旧电池拆解及资源化利用进行了介绍, 同时针对现有的技术进行了介绍比较。

关键词

废旧电池; 拆解; 资源化

1. 研究背景

我国是世界上最大的电池生产国, 也是世界上最大的电池消费国。我国的电池生产企业约有 350 家, 年生产能力约 150 到 160 亿支各类电池。随着人民生活水平的提高, 家用电器, 电动汽车, 现代通讯设备普及到家庭, 各类电池的需求量日益增大, 消费量平均以 10% 的幅度增长^[1]。中国电池 180 多亿只的年产量占世界电池总产量 30% 以上, 年消费达 70 亿-80 亿只, 但回收率却不足 2%, 发达国家的回收率基本达到 100%。在我国废电池危害大而回收现状差, 而我国尚未建立一个完善有效的回收网络和体系, 是造成废电池回收处理难的主要原因。废旧电池的回收行业还处于起步阶段。

国内使用最多的工业电池为铅蓄电池, 铅占蓄电池总成本 50% 以上, 主要采用火法、湿法冶金工艺以及固相电解还原技术。外壳为塑料, 可以再生, 基本实现无二次污染^[2]。

小型二次电池目前使用较多的有镍镉、镍氢和锂离子

子电池, 镍镉电池中的镉是环保严格控制的重金属元素之一, 锂离子电池中的有机电解质, 镍镉、镍氢电池中的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。小型二次电池目前国内的使用总量只有几只, 且大多数体积较小, 废电池利用价值较低, 加上使用分散, 绝大部分作生活垃圾处理, 其回收存在着成本和管理方面的问题, 再生利用也存在一定的技术问题。

民用干电池是目前使用量最大、也是最分散的电池产品, 国内年消费 80 亿只^[3]。主要有锌锰和碱性锌锰两大系列, 还有少量的锌银、锂电池等品种。



2. 电池回收处理工艺、流程简介

目前,我国对于废旧干电池的回收利用技术主要有湿法和火法两种冶金处理方法。

2.1 湿法冶金

废旧干电池的湿法冶金回收过程是基于锌、二氧化锰等可溶于酸的原理,使锌-锰干电池中的锌、二氧化锰与酸作用生成可溶性盐而进入溶液,溶液经净化后电积生产金属锌和二氧化锰或生产化工产品(如立德粉、氧化锌)、化肥等。其缺点是还原焙烧的滤渣无法直接处理,也会造成环境的污染。

2.2 火法湿法冶金

火法处理废旧干电池,是在高温下使废干电池中的金属及其化合物氧化、还原分解及冷凝的过程。火法又分为传统的常压冶金法和真空冶金法两类。其传统的常压冶金法与湿法冶金同样有流程长、污染重、能源和原材料的消耗高及生产成本高等缺点。因此,人们又研究了真空法。真空法是基于组成废旧电池各成分在同一温度下的蒸气压,在真空中通过蒸发和冷凝,使其分别在不同的温度下相互分离,从而实现综合利用。相比于湿法工艺和常压火法工艺,真空法的流程短,能耗低,对环境污染小,各有用成分的综合利用率高,具有较大的优越性,值得推广。针对电池的不同种类,处理方法也不尽相同:

3. 含汞电池(干电池)的处理

对于含汞较低的电池,主要采用固化的方法进行处理,固化后填埋。对于含汞较高的电池(如普遍使用的碳锌电池和碱性锌锰电池),有湿法与火法处理方法。湿法冶金有焙烧—浸出法和直接浸出法。火法冶金分为常压冶金法和真空冶金法。目前,瑞士、日本、瑞典、美国等国主要采用火法冶金工艺。

4. 含铅蓄电池的处理

20世纪90年代初采用的铅酸蓄电池再生工艺主要分为机壳解体、分类(铅粉、铅泥、小块铅合金、铅渣)、再生等。近年来,我国对废铅蓄电池回收利用技术的开发又有了新的突破——火法冶炼再生铅工艺,此项技术具有回收效率高、污染小等特点。

5. 含镍电池的处理

含镍电池的处理目前有干法与湿法两类。干法工艺主要利用镉及其氧化物蒸气压较高的特点和镍分离。湿法工艺利用硫化镉和硫化镍容度积的差异,控制一定条件,使镍、镉分离。

6. 锂电池处理

锂离子电池是目前世界上技术性能最好的可充电化学电池,具有工作电压高、比能量大、循环寿命长、自放电小、无记忆效应、无污染等优点,广泛用于移动通讯、笔记本电脑、便携式工具、电动自行车等领域。

锂离子电池中需要重点回收的钴和铝主要集中在正极材料钴锂膜上,钴锂膜的主要成分是 LiCoO_2 活性物质、导电乙炔黑、铝箔集流体和 PVDF (聚偏氟乙烯) 粘接剂。

常用的钴锂膜处理方法有硫酸溶解法、碱煮—酸溶法、还原焙烧—浸出法、浮选法等^[4]。处理钴锂膜是要实现钴、铝和乙炔黑三者的分离,现有处理方法中对钴、乙炔黑的分离较为成功,而对钴、铝分离效果不够理想,且分离过程复杂、条件较难控制、成本高。本文选择一种有机溶剂溶解钴酸锂的粘结剂 PVDF,使钴酸锂从铝箔上脱落下来,直接回收单质铝箔,不需要进行传统锂电池回收工艺中的钴铝分离,简化整个废旧锂电池回收流程并增加回收产品。

7. 各类电池的发展趋势

铅酸蓄电池: 铅酸蓄电池是指电极由铅及其氧化物制成,电解液是硫酸溶液的一种蓄电池。它是目前世界上广泛使用的一种化学电源,具有电压平稳、安全可靠、价格低廉、适用范围广、原材料丰富和回收再生利用率高优点,是世界上各类电池中产量最大、用途最广的一种电池。目前在各类电池中占 30% 左右的比例,在二次电池中更是占到了 70% 以上的市场份额。过去生产主要集中在西欧、美国、日本等地区,由于竞争激烈和环保原因,近年来欧美铅酸电池厂合并趋势加强,世界范围内的产业转移和企业整合现象明显,生产集中度进一步提高,中国、巴西、墨西哥等国家和地区目前成为主要生产地。铅酸电池除了存在污染、循环寿命短等问题,别的方面优势很明显,尤其是价格方面,预计未来 3-5 年仍然会占有很大的市场份额,尤其是在发展

中国。

镍镉电池: 它是由两个极板组成, 一个是用镍做的, 另一个是镉做的, 这两种金属在电池中发生可逆反应, 因此电池可以重新充电。镍镉电池的优点是结实、价格便宜。缺点是镉金属对环境有污染, 电池容量小, 寿命短, 所以镍镉电池是最低档的电池, 有记忆效应, 每次充电都须先放电, 否则它的记忆功能将大大降低手机的充电量, 只有将电池中的余电放净后再进行充电才能保

持电池的充电量。由于镉的毒性和镍镉电池的记忆效应, 镍镉电池被随之发展起来的镍氢电池部分取代, 但在便携式电动工具方面, 镍镉电池中的 SC 型、C 型、D 型电池仍为首选。目前, 日本等发达国家出于降低成本和环保考虑, 已将生产转移到国外, 我国已经成为世界镍镉电池的主要生产基地。但由于国内环保也在日益重视, 国家对镍镉电池生产有很大限制, 出口退税也全部取消, 市场萎缩很快, 其前景不容乐观。

工艺流程如下



镍氢电池: 镍氢电池是早期的镍镉电池的替代产品, 从 20 世纪 90 年代开始投放市场。镍氢电池和镍镉电池外形上相似, 而且镍氢电池的正极与镍镉电池也基本相同, 都是以氢氧化镍为正极, 主要区别在于镍镉电池负极板采用的是镉活性物质, 而镍氢电池是以高能贮氢合金为负极, 因此镍氢电池具有更大的能量。同时镍氢电池在电化学特性方面与镍镉电池亦基本相似, 故镍氢电池在使用时可完全替代镍镉电池, 而不需要对设备进行任何改造。由于镍氢电池缺点是价格比镍镉电池要贵, 性能比锂电池要差, 在移动电话、笔记本电脑等领域被钴酸锂等锂电池取代, 作为动力电池在便携式电器市场、电动工具、电动车市场开始萎缩, 主要是被锰酸锂电池和磷酸铁锂电池取代。镍氢电池最终将被市场淘汰。

锂离子电池: 整个锂离子电池产业发展很快, 自

1991 年商业化以来, 不断蚕食镍镉电池和镍氢电池的市场。其中聚合物锂离子电池在安全性、体积、质量、容量和放电性能方面均优于液态锂离子电池, 更适合用作微型电器的电源, 应用范围更广。目前, 锂离子电池在整个电池产业中最受人瞩目的, 其中目前使用最广泛的是钴酸锂电池和锰酸锂电池, 但未来行业格局会有所变化, 应用在手机、电脑和数码产品中的钴酸锂电池会逐渐被二元/三元聚合物锂电池取代, 而作为高倍率动力电池, 锰酸锂电池也将逐渐被磷酸铁锂电池取代。由于锂离子电池技术发展速度迅猛, 很多电池只能仅仅作为过渡电池 (不能完全消除安全隐患), 只有聚合物锂电池和磷酸铁锂电池代表了锂离子电池发展的方向。

太阳能电池: 它是通过光电效应或者光化学效应直接把光能转化成电能的装置。以光电效应工作的薄膜式太阳能电池为主流, 而以光化学效应工作的式太阳能民

池则还处于萌芽阶段。太阳能电池产业在日本、美国、德国等发达国家对光伏发电进行政策性补贴的刺激下,产业规模迅速增长。在各类太阳能电池中,晶硅电池占据 80%以上的比重,其在性能上优于薄膜电池,但薄膜电池在价格上具备一定的优势,未来市场份额会有所上升。世界太阳能电池生产主要集中在中国、日本、德国和美国四个国家,中国成为增长最快的地区。但中国生产的太阳能电池 90%以上是出口的,主要是用于太阳能发电站及光伏建筑一体化,国内市场还处于试验阶段,但市场前景很值得期待。

燃料电池:它是一种把储存在燃料和氧化剂中的化学能,等温地按电化学原理转化为电能的能量转换装置。燃料电池是由含催化剂的阳极、阴极和离子导电的电解质构成。燃料在阳极氧化,氧化剂在阴极还原,电子从阳极通过负载流向阴极构成电回路,产生电能而驱动负载工作。燃料电池与常规电池不同在于,它工作时需要连续不断地向电池内输入燃料和氧化剂通过电化学反应生成水,并释放出电能;只要保持燃料供应,电池就会不断工作提供电能。燃料电池在航空航天和军事方面得到较好的应用,但是受技术和成本的限制,尚未达到普遍的民用商业化程度。世界各国政府和大企业都十分重视燃料电池的发展,美国、日本、欧洲共同体等国家和他们的大企业都投入了巨资来推动燃料电池技术和产业化发展。目前已形成了一个庞大的企业和研究群,如日本丰田和三菱、美国 GM 和 FORD、德国 BENZ 等汽车制造企业,再如加拿大巴拉德燃料电池公司、美国 BLACK POWER、UNITED FUEL CELL 等燃料电池公司、德国氢能与太阳能研究所等。

钒电池:2011 年 11 月 28 日,中国泰州新能源高层论坛吸引了全国各地 200 多位嘉宾参加。中策资本集团董事局主席黄友权怀揣着《钒电池在新能源产业的应用》报告在台上做了精彩的演讲。依据规划,该项目占地 1800 亩,一期工程将在明年投产,届时可形成 25 亿元的销售额,2013 年全部投产后,有望形成 100 亿元的产业规模,届时中策资本集团旗下的洋泰能源(泰州)有限公司将成为全球最大的钒电池生产商。据中策资本宣传:它是目前发展势头强劲的优秀绿色环保蓄电池之一(它的制造、使用及废弃过程均不产生有害物质),它具有特殊的电池结构,可深度大电流密度放电;

充电迅速;比能量高;价格低廉;钒电池生产工艺简单,价格经济,电性能优异,与制造复杂、价格昂贵的燃料电池相比,无论是在大规模储能还是电动汽车动力电源的应用前景方面,都更具竞争实力。但日本、美国经过多年的研发也并未将钒电池生产制造推向产业化,中策资本此次高调宣传,但实际产业化产品的性能值得怀疑。

8. 结束语

国家正式公布,在未来五年将出资 10 万亿元人民币或 1.5 万亿美元发展战略新兴产业,新能源汽车稳占其中一个席位。未来将有 5000 亿元的电池回收市场。据了解,目前在国内电池制造企业中,广东占了 70%的市场份额,比亚迪作为新能源汽车和电池制造商,也成为了该行业率先突围的企业,加上广州本田、一汽大众等汽车生产商,广东在发展新能源汽车产业方面,无疑可以成为一个示范性的标本。

目前在国内做电池回收的企业很多,然而做定性循环的却少之又少。一般的电池回收企业把电池回收进行拆解,在这过程中,由于技术原因,很多时候已破坏电池本身物理性,因此拆分后的元素会卖到陶瓷等其他行业,不能实现电池的定性流向。废旧电池定性回收的重要性目前已得到了国家层面的重视。2011 年我国锂离子电池产量约 29.66 亿只,同比增加 18.22%;镉镍电池估计产量 3.24 亿只,氢镍电池估计产量 14 亿只。

国家 973 绿色二次电池项目首席科学家组长的吴锋同样表示:我们现阶段正在对电动汽车电池回收理论性进行实验论证,谈及市场化还为时过早,一些核心的回收技术尚未突破。

参考文献

- [1] 朱广燕, 刘三兵, 海滨, et al. 动力电池回收及梯次利用研究现状[J]. 电源技术, 2015, 39(7):1564-1566.
- [2] 夏重凯. 动力电池梯次利用现状及政策分析[J]. 汽车与配件, 2016(38):42-45.
- [3] 贾晓峰, 冯乾隆, 陶志军, et al. 动力电池梯次利用场景与回收技术经济性研究[J]. 汽车工程师, 2018(6).
- [4] 刘文德, 朱瑞波, 吴俊华. 梯次电池在通信基站储能系统的探索及应用[J]. 数字通信世界, 2018, No.162(06):171-172.