

废旧电池回收技术及其对环境与资源可持续发展的影响

陈翔^{*#}, 聂忆华, 鲍俊霖, 梁政午, 俞光磊, 吴谨辰

湖南科技大学土木工程学院, 湖南 湘潭

收稿日期: 2025年3月3日; 录用日期: 2025年4月3日; 发布日期: 2025年4月14日

摘要

随着科技进步和人们生活水平的提高, 电池作为重要的能源存储设备, 在移动电子设备、电动汽车和可再生能源存储等领域得到广泛应用。然而, 电池的使用寿命有限, 大量废旧电池的产生给环境带来了严重威胁。废弃电池中含有重金属和有害化学物质, 若处理不当, 不仅会对生态系统造成长期污染, 还会威胁人类健康, 并且浪费电池中含有的锂、钴、镍等稀缺金属资源。因此, 从环境保护和资源利用的角度考虑, 如何有效处理并回收利用废弃电池, 对于实现资源循环和可持续发展具有重要意义。为此, 本文分析了电池的主要类型、结构及其危害, 总结了当前主要电池类型的回收技术, 详细介绍了四种主要废旧电池回收利用的新技术, 并分析了不同回收工艺的原理、流程与效率。我们发现金属的浸出与提取在整个回收过程中尤为关键。最后, 本文总结并展望了未来回收工艺的发展趋势与对策。

关键词

试验电池回收, 环境污染, 资源可持续性, 金属提取

Recycling Technologies for Waste Batteries and Their Impact on Environmental and Resource Sustainability

Xiang Chen^{*#}, Yihua Nie, Junlin Bao, Zhengwu Liang, Guanglei Yu, Jinchun Wu

School of Civil Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan Hunan

Received: Mar. 3rd, 2025; accepted: Apr. 3rd, 2025; published: Apr. 14th, 2025

^{*}第一作者。

[#]通讯作者。

文章引用: 陈翔, 聂忆华, 鲍俊霖, 梁政午, 俞光磊, 吴谨辰. 废旧电池回收技术及其对环境与资源可持续发展的影响[J]. 环境保护前沿, 2025, 15(4): 465-476. DOI: 10.12677/aep.2025.154053

Abstract

With the advancement of science and technology and the improvement of people's living standards, batteries, as an important energy storage device, have been widely used in the fields of mobile electronic devices, electric vehicles and renewable energy storage. However, the service life of batteries is limited, and the generation of a large number of waste batteries poses a serious threat to the environment. Waste batteries contain heavy metals and harmful chemicals, which, if not properly handled, will not only cause long-term pollution to the ecosystem, but also threaten human health, and waste rare metal resources such as lithium, cobalt and nickel contained in batteries. Therefore, from the perspective of environmental protection and resource utilization, how to effectively treat and recycle waste batteries is of great significance for the realization of resource recycling and sustainable development. To this end, this paper analyzes the main types, structures and hazards of batteries, summarizes the current recycling technologies of main types of batteries, introduces in detail four new technologies for recycling waste batteries, and analyzes the principles, processes and efficiencies of different recycling processes. We found that metal leaching and extraction is particularly critical in the overall recovery process. Finally, this paper summarizes and looks forward to the future development trend and countermeasures of recycling technology.

Keywords

Experimental Battery Recycling, Environmental Pollution, Resource Sustainability, Metal Extraction

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

在过去约 200 年里, 电池作为一种重要的储能装置, 因其低成本、安全稳定、高转换效率和良好的环境适应性等特点, 在便携式电子产品、电动汽车等众多领域得到了广泛的应用[1]。但是, 伴随着消费升级速度加快和电动汽车市场需求的不断增加, 预计 2024 年 1~6 月, 国内、外两个市场分别销售 318.1 GWh、84.5 GWh 和 23 GWh。新能源汽车生产销售和销售为 492.90 万台, 同比增长了 30.1%, 同比增长了 32.0%; 中国电动汽车出口了 108.49 万辆, 较上年同期增长了 36.9% [2]。另外, 根据数据显示, 铅酸电池一般只有 2~3 年的寿命, 镍氢电池 3~5 年, 锂离子电池 2~6 年, 这就造成了大量的废弃电池[3] [4]。据中商产业研究院预测[5], 我国废旧动力电池在 2025 年前将达 104 万吨, 2030 年将增长至 350 万吨, 预计在 2030 年前, 中国的动力电池回收市场规模将达到 1400 亿元, 比 2022 年增加 9 倍左右。但由于标准滞后, 有资质企业少, 监管不力等原因, 大量废旧电池流入“小作坊”, 存在较大的安全风险, 也严重阻碍了我国废旧电池回收市场的规范发展。截至到 2023 年, 我国新能源汽车动力电池标准化回收率不到 25%, 约有 70%以上的废旧电池进入非法回收渠道[6] [7]。2018 年, 我国报废动力电池总量达 7.4 万吨, 其中废旧动力电池的回收量只有 5472 t, 只占报废总量的 7.4%, 与预测相差甚远[8]。

废旧电池中的电极材料和电解液若处理不当, 所含的镍、钴、锰等金属离子以及其他有机物不仅会对环境造成严重污染, 还可能威胁人类健康。同时, 这些材料本身具有较高的经济价值, 若不加以循环

利用，不仅会造成资源浪费，还会使我国对铁矿石的依赖程度加大，从而影响到我国的能源安全[3]。例如，正极材料中的钴、锂、镍含量远高于自然界矿石中的金属含量，分别达到了 5%~20%、5%~7%、5%~10%，同时还含有铜、铝、铁等微量元素。锂资源具有明显的地缘分布特征，通过回收可以减少对外国供应的依赖，提高国家的资源安全水平。高效回收废旧锂离子电池中的有价金属不仅能创造显著的经济效益，还具有重要的地缘政治意义。

本文将对废旧电池回收利用技术的现状进行系统梳理。首先，从电池种类和结构入手，系统归纳废旧电池的危害，详细介绍四种常见电池的再生利用新技术，并在此基础上探讨未来回收技术的发展方向。

2. 电池的类型和结构成分

S. Rarotra 等人[9]对电池进行了详细分类。根据工作原理和能量来源，电池可分为化学电池、物理电池和生物电池(见图 1)。其中，化学电池是最常见的类型，按化学反应是否可逆，可进一步分为原电池(一类电池)和二次电池。一次电池是一次性使用、不可充电的电池，优点为初始成本低、便于更换，特别适合便携设备，但其生命周期成本较高。常见的一次电池有碱性电池、锌-C 电池和锰干电池等。二次电池的优点在于可多次充放电、使用寿命长且具有较高的成本效益，但其缺点包括自放电和充电时间较长。例如锂离子电池就是一种常见的二次电池，目前应用十分广泛。此外，电池还可根据大小和设计进行分类，常见的型号包括 AA、AAA、C 和 D 等。AA 型号电池的体积和电容量大于 AAA 型号电池，适用于需要较大电量的设备。

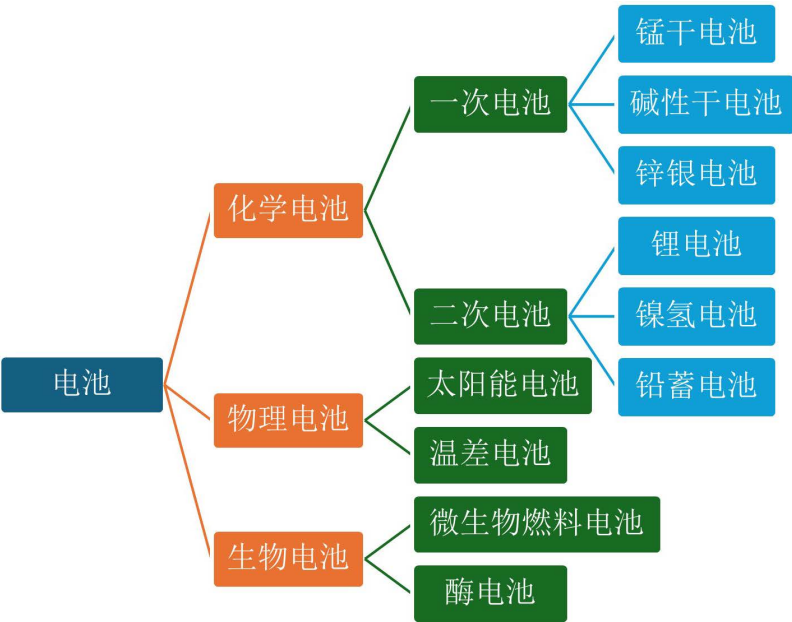


Figure 1. Types of batteries [9]
图 1. 电池的种类[9]

S. Bagotsky 等人[10]综述了电池类型、电化学系统及工作过程。对比分析了从 19 世纪的早期设计电池，如锌碳电池、铅酸电池，到现代技术电池，如镍氢电池、阀控式铅酸电池的反应原理、优缺点以及适用范围，具体可见表 1。强调了未来电池技术将朝着延长寿命、降低成本、提升环保性的改进方向不断优化，以满足家用、工业、航天等不同需求。

Table 1. Components, main pollutants, advantages and disadvantages of common batteries [10] [11]
表 1. 常见电池的成分、主要污染物和优缺点[10] [11]

电池名称	主要成分	主要污染物	优点	缺点
普通锌锰电池	Zn、MnO ₂ 、NH ₄ Cl、ZnCl ₂	Hg、Mn	成本低，使用方便	电压下降快，含汞污染环境
碱性锌锰电池	Zn、MnO ₂ 、KOH	Hg、Mn、KOH	性能好，保质期长	成本较高，含锰锌污染
锌银电池	Zn、Ag ₂ O、KOH	Hg、KOH	高能量密度，性能稳定	成本高，含银污染环境
锂电池	Li、LiBF ₄ 、MnO ₂	Hg、Mn、LiBF ₄	高能量密度，电压高	成本高，安全性要求高
汞电池	Zn、HgO、KOH	Hg	低自放电率，寿命长	含汞，环境污染严重
镉镍电池	Zn、KOH、NiOOH	Cd、Cu、KOH	循环寿命长，体积小	含镉镍，污染环境
镍氢电池	Ni(OH) ₂ 、MH、KOH	Cd、Cu、KOH	环保，大容量	成本高，充电效率低
铅酸蓄电池	Pb、H ₂ SO ₄ 、PbO ₂	Pb、H ₂ SO ₄	成本低，可靠性高	重量大，含铅污染
锂离子电池	Li、Co (或 Ni、Mn)、有机电解质	Co、Cu、Mn、有机电解质	高能量密度，无记忆效应	成本高，安全性要求高

绝大多数电池的基本结构都包括正极、负极、电解质、隔膜和外壳。以锂离子为例[12]，从组成来看，正极材料通常包含高价金属，负极材料主要为石墨等碳材料，金属材料，硅材料，尤其是碳材料。例如，碱性电池、锌碳电池等，其阴极以金属锌为主，而二氧化锰为正极。目前，人们使用的电解液主要是液体电解质(如六氟磷酸锂)和固体电解质(如氧化物、硫化物、聚合物等)，前者具有较高的离子传导率，后者具有较高的安全性能。通常由聚乙烯(PE)和聚丙烯(PP)制成的电池隔膜，可分为单层 PE，PP 膜，3 层 PP，PE 膜。而外壳的材质，基本上都是由金属和复合材料组成。

3. 废电池的危害

未被回收的废弃电池，电池的浸出液中的重金属和有毒物质不仅会对土壤和河流造成污染，破坏原本的生态环境，还会通过土地和作物，将重金属和有害物质逐步积累起来，最终流向人体，对人类健康构成潜在威胁(见表 2) [11] [13]。Elda M. Melchor-Martínez [14]等深入探讨了电池中金属纳米结构、碳基材料以及离子液体等新兴污染物。这些材料虽能提升电池性能，但也可能对环境产生严重危害。例如，金属纳米结构虽可增强电池的存储容量和能量效率，但易聚集，进而使电池性能下降。碳基材料，如石墨烯和碳纳米管，可能对水生生态系统产生毒性影响。离子液体则可能在土壤和水中积累，对微生物产生细胞毒性作用。并且强调因生态毒理学研究不足、回收技术欠缺及法规空白，电池中新材料的环境风险有待关注。

L. DeMarchi [15]等发现石墨烯基材料(GFM)对生态环境的影响主要体现在其对水生生物产生的毒性效应。相关研究表明，GFM 对细菌、藻类、无脊椎动物以及鱼类等水生生物具有毒性，会对它们的生存、生长以及繁殖过程造成不利影响。以氧化石墨烯(GO)为例，它能够抑制藻类的生长，诱导氧化应激反应的发生，进而导致细胞损伤。GFM 在水环境中的稳定性与迁移性受到其自身物理化学性质以及水

环境理化参数的共同影响，其在水环境中的行为如吸附、聚集等，会改变其在水体中的分布和最终归宿。目前，GFMs 的环境安全指南尚不完善，缺乏标准化测试方法。因此，需进一步研究其在环境中的实际浓度和长期影响，以制定科学的环境安全指南和管理策略。

Table 2. Harm of metal elements of batteries to human body [11] [13]
表 2. 电池的金属元素对人体危害[11] [13]

金属元素	人体健康危害
汞(Hg)	影响中枢神经系统和肾脏，导致水俣病，表现为大脑麻痹和智力障碍，诱发胎儿畸形，影响中枢神经系统
铅(Pb)	影响肾功能、生殖功能，抑制血红素合成，导致贫血，影响儿童智力发育，导致铅毒性脑病
镉(Cd)	损伤骨骼，导致骨质疏松和泌尿道结石，损伤肾小管，导致营养物质流失，可疑致癌物，可致畸形
锌(Zn)	对皮肤粘膜有刺激作用，长期暴露可能导致免疫系统和生殖系统受损
镍(Ni)	损害中枢神经，引起血管变异，长期暴露可能导致神经系统和心血管系统受损
锰(Mn)	引起神经性功能障碍和综合性功能紊乱，较重者出现精神症状

4. 废电池处理方案

废旧电池主要的处理方式有焚烧、填埋和回收[16]。Susana Xará [16]等通过生命周期评估方法(LCA)，评估了从消费者丢弃电池到最终处理或产品成为环境一部分的整个生命周期，得出了填埋在土地占用和长期地下水影响最大，焚烧则对空气排放和资源利用影响最大，而回收则在环境保护和资源利用等方面具有显著优势。回收则主要包括预处理、金属的浸出和提取以及产品制备[17] (见图 2)。预处理包括放电、手动拆解或机械分离，以及从铝箔上分离正极材料。常用的方法有溶剂溶解法、超声辅助分离法、热处理法和机械法。

目前金属的浸出和提取工艺主要还是传统的火法冶金和湿法冶金[18]以及新兴的生物冶金[19] (具体区别见表 3)。其中，火法炼金法是对废电池进行高温处理，以达到对金属元素的富集和沉淀。首先，对废电池进行拆卸、粉碎，除去其中的非金属成分，从而获得电极原料。

在此基础上，对电极材料进行焙烧，将其进行还原、氧化等过程，将其转变成更易操作的形态。然后，在高温条件下，加入助熔剂、还原剂，使其生成合金或金属元素。最后，通过物化方法提取。对于成分复杂的废蓄电池，虽然具有很好的利用价值，但其耗能高、污染环境。如废旧铅酸、镉镍和锌锰电池中的铅、镉、锌、汞等成分在 400~300 摄氏度的环境中容易挥发、沉淀，因此，目前对其的回收主要采用火法冶炼。

湿法冶炼是采用化学溶剂对废蓄电池中的金属元素进行溶解，然后采用化学、物理等手段对其进行分离、浸出。首先，对废电池进行拆卸、粉碎，获得电极原料；接着，用酸性或碱性溶液对电极材料进行浸取，从而实现对金属元素的溶出。其次，利用离子交换、溶剂提取等方法，对所制备的水溶液进行净化，以达到去除杂质的目的。最后，利用沉降 - 电解法从污水中分离出重金属。湿法冶金工艺适用于废氢镍电池和锂离子电池等高纯金属的回收，目前对其有价金属钴、镍等有价金属的提取多是通过湿法进行的，但这种方法不仅需要对含盐废水进行处理，还会造成二次污染。

生物冶金技术是指在废弃电池中，利用微生物和代谢物的氧化还原作用，实现对废弃电池中的金属元素的高效提取和提取。其主要内容为：对破损的电池进行拆卸，获得电极原料，并加入特殊的微生物介质，在合适的条件下对其进行生物淋滤，实现对金属的有效溶解。然后再用离子交换和溶剂萃取等方法对其进行纯化，最后用沉淀和电解的方法将其萃取出来。特别是对镍、钴等有价金属的回收有价值。

生物冶金法具有环境友好、资源可循环利用的优势，但也面临着微生物培养和过程优化等问题，需要对高盐污水及微生物代谢物进行处理。在此基础上，提出了一种新的工艺路线，即菌种的筛选与优化，工艺技术的研发，以及对环境的污染程度的降低。

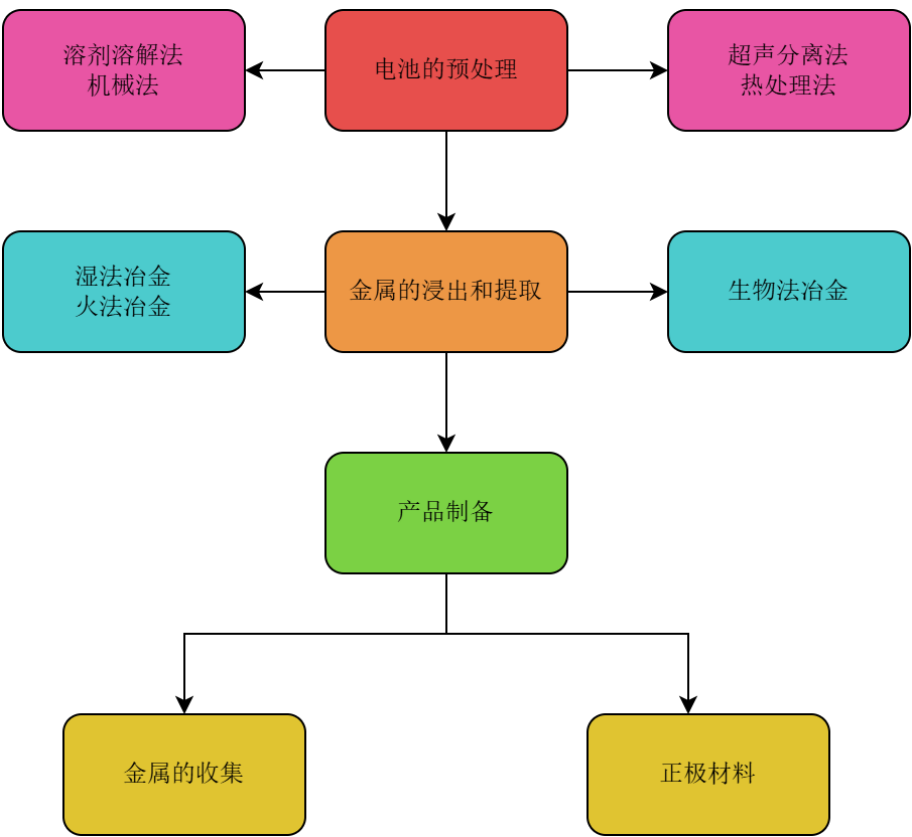


Figure 2. Flow chart of waste battery recycling [17]
图 2. 废旧电池回收流程[17]

生物冶金技术是指在废弃电池中，利用微生物和代谢物的氧化还原作用，实现对废弃电池中的金属元素的高效提取和提取。其主要内容为：对破损的电池进行拆卸，获得电极原料，并加入特殊的微生物介质，在合适的条件下对其进行生物淋滤，实现对金属的有效溶解。然后再用离子交换和溶剂萃取等方法对其进行纯化，最后用沉淀和电解的方法将其萃取出来。特别是对镍、钴等有价金属的回收有价值。生物冶金法具有环境友好、资源可循环利用的优势，但也面临着微生物培养和过程优化等问题，需要对高盐污水及微生物代谢物进行处理。在此基础上，提出了一种新的工艺路线，即菌种的筛选与优化，工艺技术的研发，以及对环境的污染程度的降低。

Table 3. Comparison of the differences between the three metallurgical processes [18] [19]
表 3. 三种冶金工艺的区别对比[18] [19]

对比维度	火法冶金	湿法冶金	生物冶金
核心原理	高温熔炼(>1500℃)，利用密度差异分离金属与渣相	化学溶剂浸出(酸/碱)，通过氧化还原、萃取沉淀提取金属	微生物氧化/还原反应，溶解金属化合物(如硫杆菌分解硫化物)
适用电池类型	镍氢电池、锂离子电池(金属合金回收)	锂离子电池(LiCoO ₂ 、三元材料)、镍氢电池(残液处理)	低品位电池废料、含铜/铈/金的电子废弃物

续表

工艺流程	破碎→高温熔炼→合金分离	破碎→酸浸→溶剂萃取→电解/沉淀	破碎→微生物堆浸→溶液富集→电积/沉淀
温度要求	1000℃~1600℃	常温-200℃(部分需加热)	常温-60℃(依赖微生物活性)
能耗水平	极高(占成本 40%~50%)	中等(加热及电解耗能)	极低(依赖微生物代谢能)
金属回收率	高(Ni/Co > 95%), 但 Li/Al 选择性高(Ni 99.8%, Li 90%+), 可分离复杂组分	高(Ni 99.8%, Li 90%+), 可分离复杂组分	较低(Cu 60%~80%, 受菌种活性限制)
环保性	废气(SO ₂ /NO _x)、飞灰污染严重	废水(酸性废液)、需中和处理, 但二次污染可控	几乎无污染, 生物污泥可资源化
产物形态	金属合金(Fe-Ni)、需二次精炼	高纯金属盐(如 NiSO ₄)、纳米材料(如 NiO 纳米颗粒)	金属溶液(需后续电积)
成本构成	设备投资高(电弧炉)、燃料费用占比大	试剂消耗大(酸/萃取剂占 50%成本)	菌种培养周期长, 初期投资较高
技术成熟度	成熟(工业主流)	成熟(商用广泛)	实验室/中试阶段(商业化应用较少)
典型应用案例	镍氢电池回收 Fe-Ni 合金	锂电正极材料回收(碳酸氢钠沉淀法)	电子废弃物中铜浸出硫化杆菌应用

产物的制备包括浸提液中的金属回收与阳极材料的制备两部分，前者采用溶剂抽提，化学沉淀，结晶等手段实现对金属的分离与回收。后者通过调节浸提液成分，一步制备前驱物，并采用共沉淀、溶胶-凝胶法对其进行再生。

5. 四种常见的废电池的再生利用新技术

5.1. 废旧镍氢电池再生利用新技术

Behera P R [20]将废弃的镍氢(Ni-MH)电池与废弃墨粉相结合，制备镍-铁(Ni-Fe)合金。本文通过对废旧镍氢电池的电极材料和废弃炭粉按不同的配比，在 1550℃的条件下对其进行了还原处理，得到了镍-铁合金。试验中，将废旧镍离子电池电极片与废弃墨粉按照一定的比例(75%, 50%)混合，制成 2 g 微粒，并在 30 巴室温的条件下，采用油压热压机对其进行 5 min 的加压。在 1 L/min 的氩环境流速下，在水平的高温管式炉中进行 1 h 的反应。采用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、能量色散 X 射线光谱(EDS)和激光诱导击穿光谱(LIBS)手段，对熔渣及产物进行表征。

研究发现，在废弃炭粉质量分数为 75%的情况下，获得了高达 75%以上的 Ni 和 14%以上的 Fe 高质量的合金。炉渣中含有丰富的混合稀土元素，以六方型 Pr₂O₃、La₂O₃ 为主。同时，在还原过程中，金属与熔渣逐步分离，并最终生成金属液滴。从气体演变过程来看，还原剂以 CO 和 H₂ 为主。

该项目的实施将为镍铁(Ni-Fe)合金的资源化利用提供一条新的思路，并为电子废物的资源化利用奠定基础。

EbinB [21]采用沉淀-还原-锻烧组合工艺，以回收废旧镍氢(Ni-MH)电池的废液为原料，制备出 Ni、NiO 两种纳米粒子。以 NaHCO₃ 为沉淀剂，将回收的废液中的 Ni 析出，再经氢还原、空气焙烧，制得了 Ni 粉和 Fe 粉。结果表明，用 1.5 M 的 NaHCO₃ 溶液可以使 Ni 的回收率达到 99.8%以上。采用 XRD, FTIR, TGA 等手段对沉淀物及终产品进行了分析。研究发现，所制得的 Ni 纳米粒子粒径为 37 nm 左右，粒径为 100 nm 左右，而 NiO 纳米的粒径则较小。

同时发现，随着焙烧时间的延长，NiO 纳米的粒径也有所增大。在 30 min、60 min、90 min 条件下，Ni 纳米粒子的粒径为 37 nm，粒子粒径为 42 nm，粒径为 100 nm~130 nm。而 NiO 纳米粒子的粒径为 9 nm，10 nm，12 nm，粒径为 75 nm~98 nm。

该方法将为废弃电池中的 Ni 资源的高效回收和利用提供新的思路。本项目的实施,有望实现废弃电池中 Ni 的资源化利用,并为废弃电池的资源化利用开辟一条新途径。

方加虎等人[22]在 Na_2SO_4 溶液中对废弃镍氢(Ni-MH)电池进行了完全金属回收。采用自行研制的电解池,以钛网为阳极,钛合金为阴,在 $1.5 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$ 的条件下,电解得到 H_2SO_4 和 NaOH 。实验结果表明:在最佳反应条件下, H_2SO_4 浓度为 0.82 mol/L , NaOH 浓度为 0.87 mol/L ,电流效率可到达 73.73%。然后,对 Ni-MH 电池进行拆卸,将正极和负极材料进行混合、干燥、粉碎,然后采用电解制 NaHSO_4 溶液,外加 KOH ,可实现对金属元素的温和浸取。

在最佳工艺条件下, Ni、Co、Zn、Al、Mn 的浸出率在 97%以上。通过调整 pH 到 1.0,以双硫酸盐法析出稀土,并用 NaOH 催化生成氢氧化物, La、Ce、Eu 的回收率都在 99%以上。然后,调整 pH 到 5.5,实现 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 析出,同时回收 Ni、Co、Zn、Al、Mn。然后,通过皂化 D_2EHPA -煤油提取溶液中的 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} ,回收萃取剂,获得 Zn、Mn 氢氧化物。最终,将纯化后的溶液 pH 调整到 9.5,实现 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 析出,获得高纯度的氢氧化物,总体回收率达 97.5%。

整个闭环过程几乎不产生固体或液体废弃物,回收过程具有显著的经济效益,预计每吨废旧 Ni-MH 电池的回收价值为 10,933 美元,成本为 4674 美元,经济效益为 6259 美元。该方法避免了使用强酸和强碱,减少了环境污染和废水处理成本,适用于环保要求严格的地区。

5.2. 废旧锂电池回收利用新技术

童一川[23]提出了采用火法和湿法从废旧锂离子电池(LIBs)中回收 Li,生产低成本的 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{CO}_2$ 吸附剂的创新方案,实现了资源回收和环境减排的双重目标。首先,将废三元锂电池在 10% NaCl 溶液中放电 24 h 后拆解,分离正极材料。火法是将正极材料分别与活性炭(AC)、石墨炭(GC)和生物炭(BC)混合,进行碳热还原反应。随后,采用固相法制备了 Li_4SiO_4 吸附剂。将 Li_2CO_3 与 SiO_2 混合后,在 750°C 下煅烧 6 h。三种吸附剂中,负极石墨还原制备的 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-GC}$ 吸附剂性能最好。在 80 次循环测试中,其 CO_2 吸附稳定在 0.19 g/g 。成本分析表明,该方法制备的吸附剂成本仅为传统方法的 $1/20\sim 1/3$ 。采用三种浸出体系 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}_2$ 实现湿回收。随后,通过沉淀和煅烧制得 Li_4SiO_4 。结果表明: $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浸出体系制备的吸附剂性能稳定,80 次循环吸附量在 $0.27\sim 0.28 \text{ g/g}$ 之间。成本分析表明,用这些方法制备吸附剂的成本仅为传统方法的 $1/6\sim 1/4$ 。两种回收和制备方法均具有显著的经济优势。

废旧 LIBs 制备 Li_4SiO_4 吸附剂。在保持 CO 吸附性能的同时,显著降低了制备成本。这为开发高性能、低成本的甲基硅锂基吸收剂提供理论依据,具有很大的实际应用价值。

张日林等人[24]提出了利用热解-浮选法从废弃锂离子电池(LIBs)中回收 LiFePO_4 的方法。首先,通过热分解技术,实现正极和负极颗粒在浮选过程中的高效脱附,改变正极和负极颗粒的浸润性,实现正负电极颗粒在浮选分离。利用 X 射线衍射、XPS、SEM-EDS、TEM 等测试手段,对产物中元素的含量、价态、形貌、物相、粒径等进行表征。实验结果揭示,随着热解温度的上升, LiFePO_4 颗粒的亲水性逐渐增强。在 600°C 、30 min 的最优热解条件下, LiFePO_4 的回收率达到了 95.17%,品位为 87.88%。在热解过程中,PVDF 中的 $-(\text{CH}_2\text{CF}_2)_n$ -单元在 500°C 时完全断裂,单分子氟化物继续分解,最终留下热解碳。热解后的 LiFePO_4 颗粒表面亲水性显著提升,与石墨的亲疏水性差异进一步增大,从而显著提高了浮选效率。

进一步的电化学测试表明,利用回收的 LiFePO_4 精矿制备的电池在 0.2C 充放电倍率下放电比容量为 $133.65 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$,并且展现出良好的循环稳定性和倍率性能。这表明经过热解浮选后的 LiFePO_4 具备直接回用或修复再生的潜力。

该研究为废旧 LIBs 的高效回收提供了一种经济且环保的技术路径,对于推动废旧电池的资源化利用以及环境保护具有重要意义。

T. Punt [25]以废旧笔记本电脑锂离子电池(LIBs)为起始材料,经放电及碱浸工序后成功制备出黑粉。该黑粉金属成分主要包括 Al (1.2%)、Co (35.4%)、Li (10.2%)、Mn (23.4%)、Ni (29.7%)。在开展浸出实验时,将反应温度设定为 95℃,并选用 1.5 M 的柠檬酸搭配不同体积的 H_2O_2 作为还原剂体系。为了深入探究固液比以及 H_2O_2 添加方式对浸出效果的影响,实验分别设置了 20、50 和 100 g/L 的固液比条件,并对 H_2O_2 采取一次性批量添加与分步添加两种方式进行对比分析。

实验结果表明,在 20 g/L 的低固液比、1.5 M 的柠檬酸、2%的 H_2O_2 和 95℃条件下,浸出 20 min, Co、Li、Mn 和 Ni 浸出率分别为 90%、95%、94%和 94%。而在高固液比(100 g/L)、1.5 M 柠檬酸、10% H_2O_2 和 95℃下加热 40 分钟,Al、Co、Li、Mn 和 Ni 浸出率分别为 83.8%、83.8%、86.8%、86.4%和 96.2%。另外,连续加入 H_2O_2 并没有显著提高浸出效率,但达到最大浸出效率的时间缩短了,反应器的温度控制也变得容易了。渗滤液的稳定性在 20 g/L 的渗滤液下稳定 6 周,不自沉淀。但 50 g/L 和 100 g/L 的渗滤液浓度在贮存 1 个月后发生变化,高固液比的渗滤液不适合长期贮存。

因此,柠檬酸在高固液比条件下表现出优异的浸出性,但在实际应用中应特别注意浸出液的稳定性和储存条件。加入越来越多的水,增加了操作的可控性,对实际应用具有积极意义。

5.3. 废旧锌锰电池的回收利用新技术

李明诗等人[26]研发水浸-煅烧-真空铝热还原工艺,现有效回收废旧碱性锌锰电池中的 K、Zn 和 Mn。首先,通过水溶液浸出废旧电池中的 KOH。实验表明,在常温下浸出率即可达到 95%以上,60℃时可达 99%。接着,将水浸后的沉淀物在 700℃下煅烧 1 h,主要物相从 ZnO 和 $MnOOH$ 转化为 ZnO 和 $ZnMn_2O_4$ 。最后,将煅烧后的锌锰混合氧化物与 Al 粉混合后进行真空热还原。实验发现,还原温度对 Zn 回收率影响较大,1200℃时 Zn 回收率可达 98%以上。采用水浸法, KOH 的浸出率达到 99%以上,而沉淀物中 K 的质量分数小于 0.1%。采用真空铝热还原法,在 1200℃条件下, Zn 回收率大于 98%。

随后,对锌锰混合氧化物进行真空铝热还原。在 ZnO 的还原反应中, ZnO、Mn 都可以被 ZnO 还原, 800℃以上有利于 ZnO 的还原。在此基础上,研究了不同的工艺条件对 Zn 的回收率的影响。在 1200℃条件下, Zn 的回收率大于 98%,且还原后的炉渣中的 Zn 含量在 0.10%以下。结果表明,该还原渣中的主要成分是 Al_2O_3 , Mn, Al-Mn 合金。通过调节 Al 粉的加入量,可使还原渣中 Mn 完全转化为 Al-Mn 合金,可制得 Mn 含量在 1%~5%左右。

此方法流程简单,成本低廉,不产生二次污染,对环保及资源的循环利用有重大的意义。

范柳鹏等人[27]以废旧锌锰电池粉末(WBP)为切入点,研究其在改性沥青中的应用效果、微观机理及混合料性能。研究发现, WBP 的加入显著提升了沥青的稠度、硬度和黏度,增强了其抗老化能力,但对低温性能改善有限。流变特性试验显示, WBP 添加量为 12%时,其动剪切模量、蠕变回复率提高,相角减小,蠕变软化减小,具有更好的抗形变性能。

从微观试验和分子动力学模型两方面对 WBP 进行了改性,结果表明, WBP 对沥青的改性以物理共混为主,并伴有微弱的化学反应。WBP 的组成主要是 MnO、C、ZnO,其表面的褶皱、沟槽对沥青具有很好的吸附能力,起到锚定的效果。研究发现, WBP 对沥青中的轻组分具有很强的吸附能力,且两者之间具有很高的静电作用力和内聚力,从而实现了很好的粘结。

试验结果表明,掺入 WBP 后,其动态稳定性、马歇尔残余稳定度均有明显提高,而低掺量则有一定程度的提高。环保效果分析显示,在沥青的包覆作用下,废旧蓄电池在混合料中累积浸出量显著减少,溶出毒性也被大大降低。

综合以上研究结果, 该项目研究成果将为废弃动力电池的资源化、资源化和资源化利用奠定理论和技术基础。

Wei-Sheng Chen 等人[28]提出了一种创新的湿法冶金技术, 用于从废弃锌锰电池中高效回收 Zn 和锰。该技术涵盖了物理预处理、酸浸出以及溶剂萃取等关键步骤。在物理预处理阶段, 通过破碎、筛分和磁选等一系列操作, 将电池中的废塑料、纸屑及杂质分离, 从而获得锌锰电极粉末。随后, 在酸浸出环节, 利用硫酸和抗坏血酸作为浸出剂, 对电极粉末进行还原浸出, 显著提高了锰的溶解效率。实验结果表明, 在硫酸浓度为 0.5 mol/L、抗坏血酸浓度为 10 g/L、液固比为 20 ml/g、反应时间为 120 分钟、反应温度为 25℃ 的条件下, 锌和锰的浸出率分别可达到 92% 和 95%。在后续的溶剂萃取过程中, 采用 D2EHPA 作为萃取剂, 并通过皂化处理来增强萃取效果。实验结果显示, 当皂化率为 85%、D2EHPA 浓度为 0.1 M、油水相体积比(O/A 比)为 1:1、反应时间为 10 分钟时, 锌的萃取率可高达 96.5%, 而锰的萃取率仅为 4.9%, 分离系数达到 534。最终, 通过化学沉淀和煅烧工艺, 成功制备出高纯度的 MnO_2 和 ZnO , 产品纯度均超过 98%。

尽管该技术为废弃锌锰电池的资源化利用提供了一种高效、低能耗、低污染的新途径, 但其仍存在一些局限性。例如, 在酸性浸出过程中, 可能会产生大量有毒气体, 因此需要配备高效的尾气净化系统。在溶剂萃取过程中, 使用有机溶剂不仅会导致溶剂挥发, 还会带来废水处理的挑战。此外, 皂化工序还会增加生产过程的复杂性及成本。

5.4. 废旧铅蓄电池的回收利用新技术

胡宇杰等人[29]探讨了一种创新的 $\text{NaOH-C-PbSO}_4\text{-ZnO}$ 低温碱性固硫熔炼工艺, 可用于再生 Pb 的生产。该工艺致力于解决传统再生 Pb 生产过程中所面临的诸多问题, 包括熔炼温度过高、能耗巨大以及 Pb 和低浓度 SO_2 烟气所引发的污染等。实验采用单因素试验方法, 以废旧铅蓄电池胶泥为研究对象, 系统地研究了 NaOH 用量、熔炼温度、焦粉用量、ZnO 用量等对 Pb 直产率和 ZnO 固硫率的影响。在此基础上, 通过优化试验, 得到 NaOH 加入量为粘土量 60%、熔化温度 860℃、焦粉添加量占粘土重量的 10%、ZnO 含量为理论计算值。实验结果表明, 在最佳工艺参数下, 铅直产率、粗铅和 ZnO 分别可达 99.09%、98.86% 和 93.37%。X 射线衍射研究发现, 硫在炉渣中以 ZnS 的形态存在, 而 NaOH 在反应完成后, 大部分生成了 NaCO_3 , 没有产生 SO_2 的释放。

这一新工艺不仅成功解决了碱再生的难题, 还实现了次 ZnO 烟灰中铅锌的高效分离与增值利用, 具有低温、低能耗、高效率以及清洁生产等显著优势为再生铅行业的可持续发展和环保生产提供了一种极具潜力的替代方案。

刘恒毅等人[30]以废弃铅蓄电池中的铅膏为研究对象, 对其进行了正极铅膏分级酸浸、再进行脱硫、结晶的方法进行了研究。首先, 将废旧铅酸蓄电池进行手动拆卸, 将正极和负极的铅膏分开, 并对其中的主要成份进行了分析。研究表明, 采用 85% 的 H_2SO_4 浸液, 可使 Pb 和 PbO 在室温下高效地向 PbSO_4 转化, 转化率达到 91.34%; 采用 85% 的 H_2SO_4 热酸浸法, 正极原料的转化率达到 95.69%。同时, 酸浸法对废铅膏中的一些杂质也有一定的去除作用。

然后, 通过 NaOH 系统中的脱硫 - 结晶方法对 PbO 进行了回收, 得到了较好的工艺参数: 固液比 90 g/L, 母液保持 42 ml, NaOH 浓度 8.24 mol/L, Pb 的回收率达到 95.72%, 纯度达到 95.31%。对其晶化动力学进行了研究, 得到了 20.77 min 的诱导期和最小成核尺寸 1.75 nm 的成核速率。同时, 随 NaOH 浓度的增大, 所得到的 PbO 从 $\beta\text{-PbO}$ 向 $\alpha\text{-PbO}$ 过渡, 并且在碱性环境中, $\alpha\text{-PbO}$ 表现出更高的稳定性。本项目的实施将为我国废弃铅酸蓄电池的湿法冶炼处理开辟一条新的途径, 具有重要的环保意义和经济效益。

6. 结论与展望

文章对国内外废电池回收技术进行了较为系统的整理,并对其种类、结构和危害进行了分析,并对四种常用电池的回收新工艺进行了介绍。结果表明,在该工艺中,金属元素的浸出和萃取是其中的重要环节。然而,目前我国废旧电池的回收利用还存在着标准落后、有资质的企业少、管理水平低等诸多问题。

在今后的废旧电池回收工作中,应加强技术革新,提高回收效率;加强政策扶持,规范市场秩序;加强产业链的整合,实现资源的再利用;应加大宣传力度,促进回收工作的开展,达到环境友好型回收的目的。

基金项目

湖南省大学生创新训练计划项目:废池“沥”用——基于废旧电池粉末(WBP)改性沥青技术性能研究(湘教通[2024]191(S20243425))。

参考文献

- [1] 赵丽维, 王粤, 王海波, 等. 2023 年中国电池市场分析[J]. 电池, 2024, 54(1): 9-13.
- [2] 王海波, 林虹, 宋文龙, 等. 2024 年上半年中国电池行业运行情况[J]. 电池, 2024, 54(4): 445-449.
- [3] 刘延红. 电池回收市场与技术经济现状[J]. 广州化工, 2024, 52(19): 1-3, 67.
- [4] 张晗, 王红梅, 席春青, 等. 中国废电池产生量估算和分析[J]. 中国人口·资源与环境, 2016, 26(S1): 98-101.
- [5] 许林艳, 冯雨瑶. 动力电池退役高峰将至回收产业能否迎来高光时刻[N]. 证券日报, 2025-01-23(B02). http://epaper.zqrb.cn/html/2025-01/23/content_1118450.htm
- [6] 矫坤远. 新能源汽车动力电池回收利用存风险建议预先建立市级网络予以解决[J]. 资源再生, 2018(8): 34-35.
- [7] 施芸芸. 废旧动力电池回收行业亟待进一步规范[J]. 汽车纵横, 2024(9): 27-29.
- [8] 李敬, 杜刚, 殷娟娟. 退役电池回收产业现状及经济性分析[J]. 化工学报, 2020, 71(S1): 494-500.
- [9] Bagotsky, V.S., Skundin, A.M. and Volkovich, Y.M. (2014). Main Battery Types. In: Bagotsky, V.S., Skundin, A.M. and Volkovich, Y.M., Eds., *Electrochemical Power Sources*, Wiley, 11-25. <https://doi.org/10.1002/9781118942857.ch2>
- [10] Rarotra, S., Sahu, S., Kumar, P., Kim, K., Tsang, Y.F., Kumar, V., et al. (2020) Progress and Challenges on Battery Waste Management: A Critical Review. *ChemistrySelect*, 5, 6182-6193. <https://doi.org/10.1002/slct.202000618>
- [11] 张明, 邵婷, 姬玉玲, 等. 废旧电池的危害及防治对策[J]. 安全与环境工程, 2008, 15(2): 103-106.
- [12] 束婷婷. 浅谈新型化学电池的开发与应用[J]. 化学教学, 2017(6): 93-96.
- [13] 唐志华, 付汉清, 李星彩. 废旧电池中的重金属对人体的危害[J]. 广东微量元素科学, 2004, 11(2): 14-17.
- [14] Melchor-Martínez, E.M., Macías-Garbutt, R., Malacara-Becerra, A., Iqbal, H.M.N., Sosa-Hernández, J.E. and Parra-Saldívar, R. (2021) Environmental Impact of Emerging Contaminants from Battery Waste: A Mini Review. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 3, Article ID: 100104. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2021.100104>
- [15] De Marchi, L., Pretti, C., Gabriel, B., Marques, P.A.A.P., Freitas, R. and Neto, V. (2018) An Overview of Graphene Materials: Properties, Applications and Toxicity on Aquatic Environments. *Science of The Total Environment*, 631, 1440-1456. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.132>
- [16] Xará, S., Almeida, M.F. and Costa, C. (2015) Life Cycle Assessment of Three Different Management Options for Spent Alkaline Batteries. *Waste Management*, 43, 460-484. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.06.006>
- [17] Zheng, X., Zhu, Z., Lin, X., Zhang, Y., He, Y., Cao, H., et al. (2018) A Mini-Review on Metal Recycling from Spent Lithium Ion Batteries. *Engineering*, 4, 361-370. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2018.05.018>
- [18] Sayilgan, E., Kukrer, T., Civelekoglu, G., Ferella, F., Akcil, A., Veglio, F., et al. (2009) A Review of Technologies for the Recovery of Metals from Spent Alkaline and Zinc-Carbon Batteries. *Hydrometallurgy*, 97, 158-166. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.02.008>
- [19] 赵丹, 徐宏英, 冷昊辰, 等. 生物处理回收废旧电池中金属的研究进展[J]. 环境保护前沿, 2017, 7(3): 282-288.
- [20] Behera, P.R., Farzana, R. and Sahajwalla, V. (2024) Production of Ni Fe Alloy by Combined Recycling of Waste Nickel-

- Metal Hydride Batteries and Waste Toner Powder. *Sustainable Materials and Technologies*, **42**, e01175. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2024.e01175>
- [21] Ebin, B. (2018) Simple Preparation of Ni and NiO Nanoparticles Using Raffinate Solution Originated from Spent NiMH Battery Recycling. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **28**, 2554-2563. <https://doi.org/10.1007/s10904-018-0926-4>
- [22] 方加虎, 何雨林, 诸葛祥群, 等. 基于硫酸钠溶液电解的废旧镍氢电池全金属回收[J]. 中国有色金属学报(英文版), 2023, 33(12): 3860-3870.
- [23] 童怡鈔. 废旧锂离子电池构建低成本 Li_4SiO_4 吸附剂方法与 CO_2 捕集性能研究[D]: [硕士学位论文]. 重庆: 重庆大学, 2023.
- [24] 张日林, 雷云, 魏广叶, 王雨, 余志辉, 曲景奎, 齐涛. 采用热解浮选回收废旧锂离子电池中磷酸铁锂[J]. 中国有色金属学报, 2023, 33(5): 1585-1600.
- [25] Punt, T., van Wyk, A.P., Bradshaw, S.M. and Akdogan, G. (2024) Citric Acid Leaching Performance at High Solid-To-Liquid Ratios for Lithium-Ion Battery Recycling. *Mining, Metallurgy & Exploration*, **41**, 3463-3474. <https://doi.org/10.1007/s42461-024-01142-8>
- [26] 李明诗, 郭首义, 李浩东, 等. 废旧碱性锌锰电池综合回收钾、锌、锰[J]. 矿产保护与利用, 2020, 40(5): 134-137.
- [27] 范柳鹏. 废旧电池改性沥青效果评估、微观机理及其混合料性能研究[D]: [硕士学位论文]. 南宁: 广西大学, 2023.
- [28] Chen, W.S., Liao, C.T. and Chang, C.H. (2018) Recovery of Zinc and Manganese from Spent Zn-Mn Batteries Using Solvent Extraction. *Key Engineering Materials*, **775**, 427-433. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.775.427>
- [29] 胡宇杰, 唐朝波, 唐谟堂, 等. 再生铅低温碱性固硫熔炼的实验研究[J]. 工程科学学报, 2015, 37(5): 588-594.
- [30] 刘恒毅. 废旧铅酸蓄电池酸浸后脱硫结晶回收铅研究[D]: [硕士学位论文]. 南宁: 广西大学, 2020.