

Progress in the Recycle of Waste Zinc Manganese Battery

Jingxin Zhang, Yalin Ma, Ailiang Chen, Zixuan Xiong

School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha Hunan
Email: zhangjingxin@csu.edu.cn

Received: Jan. 20th, 2017; accepted: Feb. 7th, 2017; published: Feb. 10th, 2017

Abstract

More and more attention of the recycling of the waste battery has been attracted with the increase of the battery usage. There are many kinds of metal and heavy metal in zinc manganese battery; its recycling technology is constantly developing. This paper describes the technological progress in the recovery and utilization of Waste Zinc Manganese Batteries in recent years, and analyzes the relation among various processing methods and their advantages and disadvantages. The development prospects of the recovery and utilization of Waste Zinc Manganese Batteries was also discussed.

Keywords

Waste Zinc Manganese Battery, Zinc, Manganese, Recycle

废旧锌锰电池的回收利用技术的研究进展

张景欣, 马雅琳, 陈爱良, 熊子璇

中南大学冶金与环境学院, 湖南 长沙
Email: zhangjingxin@csu.edu.cn

收稿日期: 2017年1月20日; 录用日期: 2017年2月7日; 发布日期: 2017年2月10日

摘要

随着电池使用量的增加, 越来越多的人开始关注废旧电池的回收利用。锌锰电池中含有多种金属及重金属, 其回收利用技术也在不断地发展进步。本文综述了近几年来废旧锌锰电池的回收利用技术方面的技术进展, 分析了各种方法之间的联系以及各自的优缺点, 并对废旧锌锰电池的回收利用的发展前景作了更深层次的探讨。

关键词

废旧锌锰电池, 锌, 锰, 回收利用

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

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

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



Open Access

1. 引言

随着科学技术的日益进步, 金属(包括重金属)的消耗也在逐步增加, 如果消耗品处理不当, 则会产生严重的重金属污染问题。其中废旧锌锰干电池中含有多种重金属, 如汞、镉、铅、铜等, 虽然随着技术的发展含汞电池已经逐步被低汞电池所取代(自 2006 年 1 月 1 日起, 我国就已经颁布法令, 在我国禁止销售含汞大于电池重量 0.0001% 的碱性锰锌电池), 但由于电池的使用量巨大, 同时电池还会有其他重金属, 因此产生的污染依旧不容忽视, 而且还有少数商家只回收锌锰电池中的锌皮等金属, 将碳包随意抛弃, 更加剧了环境的污染。单从资源角度考虑, 我国每年在锌锰干电池上浪费掉的金属锌就达 6 万多吨 [1], 近 20 年来积累消费了近 2000 亿只锌锰电池(见表 1), 而在我国的废电池基本都是当作普通垃圾来进行处理, 以填埋与焚烧为主, 这将消耗大量锌、锰等矿产资源, 同时我国缺乏高品位的锌、锰矿石, 因此每年都需要大量进口。一边锰锌资源大量浪费, 另一边我国的锰锌矿又依赖外国进口, 因此从资源角度来说, 也有必要对废旧的锌锰电池进行回收。本文即是围绕废旧锌锰电池的回收利用技术之间的联系及发展加以综述, 将回收利用技术分为处理方法、利用途径两部分来写, 首先详细的介绍并分析了国内外现有的处理技术, 对不同的方法进行整理归类, 又对利用途径进行阐述, 展现了利用途径与处理方法之间的联系, 对废旧锌锰电池的回收利用技术进行了全面的综述。

2. 处理方法

目前国内外有关废旧锌锰电池的处理方法主要包括四种: 人工分选法、干法、湿法、干湿法。

2.1. 人工分选法

人工分选法[3]就是依照废旧锌锰电池的成分对其进行分类后, 用简易的机械将其剖开, 其中的碳棒、铜帽、锌皮等物质利用人工分选出来, 逐类进行回收处理。石墨可用作电解食盐水的电极材料或直接用于生产干电池; 铁壳和铜帽可直接冶炼回收金属; 锌皮可利用电炉重熔铸成锌锭或者酸浸后加入硫酸钡

Table 1. The number of domestic consumption of zinc manganese batteries in 1994-2014

表 1. 1994 年~2014 年国内消费锌锰电池数量[2]

时间(年)	电池消费量(亿只)	总重量(万吨)
1994~2000	159.6	53.2
2001~2004	400	133.3
2005~2009	580	160
2010~2014	744	205.2
总计 21 年	1883.6	551.7

制成白色颜料；二氧化锰的混合物可以通过加热烘炒、酸化等过程除去锌、铁、碳等杂质，回收率可达到 94.57%，可用于制作磁性材料；氯化铵溶液经酸化、蒸发、结晶、过滤等湿法冶金工序制取氯化铵，其纯度可达到 98.24%，可用来生产微肥。

此方法工序简单，原料的利用率高，但是对劳动力的需求比较大，分解效率也比较低。这就需要设计新型的破碎机器，以解决劳动力及生产成本问题。如马英辉等人[4]设计了一种带有游戏功能的废旧锌锰电池回收装置，既能解决分解效率低的问题，又能激发青少年群体对于回收锌锰电池的积极性，增强环保意识；又如张永祥[5]设计的结合了磁选、风选、三级破碎和自制膜吸附等过程的回收装置，大大减轻了对劳动力的需求，又具有良好的回收效果。

2.2. 干法

干法[6]也称高温热解法，是以矿冶原理为基础，对粉碎后的废旧锌锰电池进行高温冶炼，利用各种金属及金属氧化物的熔、沸点的差异，以单质的形式回收锌、铅和汞，而二氧化锰则以低价氧化锰的形式被回收，纸、碳粉等可燃物则作为还原剂被燃烧掉。传统的干法即常压法早已投入应用，但因其具有诸多缺点，后人在此基础上进行改进，设计真空法、电极放电加热分解法等，虽然各自依然存在缺点，但对于回收技术的进步有着极大的贡献。

2.2.1. 常压法

常压冶金法的基本原理是利用废旧锌锰电池中的各种金属的沸点不同(见表 2)，在较低温度下回收汞，再在较高的温度下，回收锌和其他重金属。另一种方式是在高温下焙烧废旧电池，使其中易挥发的金属及氧化物挥发，残留物另行处理。利用这种方法，赵联朝等人[7]在温度为 350℃、时间为 50 min 的条件下进行焙烧实验，使得汞的残留量可达土壤二级标准，而黑粉中铵残留量很低，可满足氯化锰等产品的等级要求。华南农业大学林辉东[8]等人以管式炉进行研究，在温度为 550℃、时间为 120 min 的条件下焙烧时除汞效果最佳。瑞士的巴特列克公司[9]就是利用常压法来回收废旧锌锰电池的，他们先将旧电池破碎处理，再送入炉内焙烧，进而在不同温度下提取出汞和锌，剩余金属通过高温熔合成合金。

常压法有设备简单，工艺流程短，不引入新的杂质，回收纯度高等有优点，但由于需要在大气中加热，因此需要消耗大量能源，并且产生二次污染。

2.2.2. 真空法

真空法包括真空蒸发分离技术、真空冶金焙烧技术和真空热解技术。

前两种方法与常压法的原理很相似，只是根据克劳修斯 - 克拉佩龙方程：

$$\lg P = AT^{-1} + B \lg T + CT + D \quad (A, B, C \text{ 和 } D \text{ 均为常数；} P \text{ 为蒸汽压；} T \text{ 为温度})$$

我们可以看出环境的蒸气压对金属的蒸发起着重要的作用，在真空中金属的沸点会大大降低，从而节约了大量能源，并且由于是密闭的负压条件下进行的，可减少对环境的污染，有助于对有用成分的综合利用，该技术在理论和应用上已相当成熟，但是一次的投资成本太大。最早将真空冶金焙烧技术引入废旧锌锰电池处理的是德国和日本，但他们讲真空法主要用于脱汞，并未应用于分离其他金属。在如今真空冶金焙烧法也有着广泛的应用，如在 2011 年中南大学的何德文等人利用真空冶金法处理锌锰电池，回收其中的汞和镉，在真空度为 91.99~98.66 kPa、温度达到 700℃、加热时间超过 2.5 小时，汞和镉的

Table 2. Boiling point of various metals in waste Zn Mn battery
表 2. 废旧锌锰电池中各种金属的沸点

金属	锰	汞	铜	铁	锌
沸点(°C)	1962	356.7	2567	3000	907

回收率接近 95%，达到饱和[10]。

真空热解法是在高温条件下加热固体有机化合物，使其化学键断裂，分解成低分子的碳水化合物的过程。在温度超过 200℃时，固体废物就会开始热解，一些高分子化合物如电池中的纸和塑料等物质裂解成气态、液态有机化合物及碳，随着温度的升高，当超过 500℃时，有机化合物就会继续裂解，形成 H₂、CH₄、CO₂、CO 等气体。这种方法在锌锰电池的回收中应用并不广泛，目前仅在外层已分离物质的处理上有应用到[11]。

2.2.3. 电极放电加热分解法

电极放电加热分解法[12]是先将电池破碎，然后利用电极瞬间放电产生的高温，将物料加热到 4000℃以上，在高温条件下，电池中的纸、碳粉等可燃物会被完全焚烧掉，而铁、锌、汞和铜等金属沸点在 3000℃以下，可以从锰的氧化物中分离出来。再将回收的金属降温，根据其沸点的差异(表 2)，逐步进行回收。该方法回收效率较高，污染小，但对于电能的消耗过大。

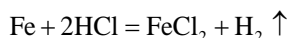
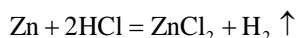
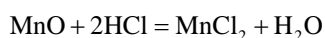
2.3. 湿法

湿法主要是将破碎后的电池利用酸性或碱性的溶液进行溶解，使电池中的金属元素形成相应的离子，再利用化学还原或电解等方式进行处理，得到具有一定经济价值的产品。

湿法的工艺相对复杂，传统的酸浸以及洗涤过程都会产生大量污染，生产成本过高。但用这种方法提纯的纯度高，就目前国内外的研究来说，在湿法上的研究更加深入，研究成果也更加多样化，不仅在传统的酸浸方法上做了诸多的改良，包括多步酸浸、超声波强化浸出技术、生物滤淋浸取技术等，还有学者研究了碱浸、氨浸、微生物还原浸出等。虽说各有不足之处，但总体上正朝着一个好的方向发展。

2.3.1. 酸浸法

传统的湿法处理主要是直接酸浸，即将废旧锌锰电池破碎、洗涤后，加入稀硫酸浸取，经过滤后，利用电解等方法提取，如用盐酸进行浸出的方程式如下：



利用这种方法回收废旧的锌锰电池，使用我国现有的湿法炼锌工厂的设施就可满足。很多学者在酸浸法回收方面做了大量的研究，如赵东江[13]等人研究了采用 HCl 和 HNO₃ 酸浸制备 MnCO₃ 的试验，在最佳条件下，MnCO₃ 的产率分别为 64.85%和 63.76%。巴西的 Leonardo Roger Silva Veloso [14]等人将废旧锌锰电池进行分类及粉碎处理后，用水洗涤其中的氧化钾得氢氧化钾溶液，然后再进行酸浸处理，可用低浓度硫酸(0.2% V/V)在温度为 70℃时和较高的固液比(1/10 g·L⁻¹)下浸出锌锰电池中的锌；或者使用高浓度的硫酸(3% V/V)在温度为 40℃时和较低的固液比(1/30 g·L⁻¹)且同时加入双氧水的情况下浸出锌和锰。Souza C C B M D [15]等人同样使用硫酸对废旧锌锰电池进行酸浸处理，在一定的条件下，锰的浸出率只有 30%，但锌的进出率却接近 100%。国内的戴波[16]也做过利用硫酸酸浸的试验，浸出后再加入过量的 (NH₄)₂S₂O₈ (20%)除去溶液中的铁、锰等杂质，接着采用直接沉淀法制备出平均李渡达到 5.12 μm 的超细氧化锌粉体。以上都是以传统的直接酸浸法为基础做一些研究，虽然在理论上具有一定的可行性，但依然存在着污染物残留，经济效益低等问题。

除了直接酸浸法之外，一些学者又对酸浸进行了一些改进，如何庆忠，黎俊青，赵文纯[11]等人采用

多次酸浸法溶解锌锰电池中的金属，得到锌锰溶液。该方法也存在浸出率低，工艺流程复杂，容易出现二次污染等问题，但在想法上是一大创新。近年来又出现了超声波强化浸出技术[17]和生物滤淋浸取技术[18]，都是对传统的酸浸技术做了进一步的改良，具有反应条件温和、产品纯度高、经济效益好等优点，是当前的研究热点。

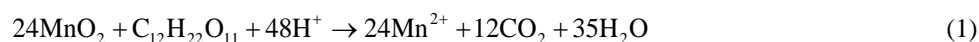
2.3.2. 碱浸法

碱浸法的研究仅在初级阶段，重庆钢铁研究所研制了废旧锌锰电池的碱性浸出技术，利用氢氧化钠和一种添加剂作为浸液，浸出后，锌、铜进入溶液中，汞以硫化汞的形式沉出，氧化锰、乙炔黑以粉状物存在，通过物理方法，可分别回收铁皮、纸、石墨、塑料等物质，过滤后将含锌的浸出液净化，即可制得纯净的锌产品。固体物中的 MnO_2 经过化学洗涤和焙烧后，即可再生 MnO_2 ，也可通过硫酸溶解的形式回收[19]。这是一种新兴的方法，前景还有待开发，不过对于传统的湿法冶金是一个思维上的突破，值得我们去肯定，但还需要继续研究。

2.3.3. 微生物还原浸出法

微生物还原浸出法是目前新兴的一种方法，具有效率高、成本低、选择性好、适用条件广等特点，生物技术是一个值得关注的方向，目前这项技术深受人们重视。

在 2005 年，杜竹玮、李浩然等人研究了利用微生物还原浸出法回收废旧电池粉末中的金属锰[20]，其基本原理是利用废旧电池粉末中锰作为异养微生物的代谢呼吸链的最终电子受体，传递氧化有机物产生的电子，消耗代谢产生的酸，浸出回收金属 Mn。其中最主要的是直接还原，还原锰氧化物的反应式为：



这个技术最难的地方就是微生物的驯化和选育，为此，他驯化培养 K1、K2、K3 株嗜酸异养菌，提高微生物对金属的耐受性，使其适应电池粉末存在的环境，最终的浸出率可达 93%。与传统的方法相比这个方法最大的优点在于环境友好，但目前来说，这项技术还不够完善，微生物的选择还很单一，并且效果并没有达到最理想状态，不过这项技术的研发，对于废旧电池的回收来说，提供了一个更新的思路，为锌锰电池回收技术的发展，开创了新的篇章。

2.4. 干湿法

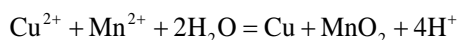
干湿法就是干法和湿法的结合，先在焙烧过程把电池中的氯化铵、氯化亚汞等转化成气相，并分别在冷凝装置中回收，同时回收部分的锌，然后用浸取和电积的方法回收锰和剩余的锌。世界上有许多国家正在研究或使用这种方法来回收锌锰电池，如瑞士的 Recytec 公司就是利用这种方法处理废旧锌锰电池的。对于这一方法的研究，我国的起步比较晚，虽然取得了一些成果，但工业化程度较低。曾造[21]等人利用干湿法回收废旧锌锰电池中的锰资源，先灼烧 2h，除去碳、汞等物质，再利用浓度为 12 mol/L 的盐酸在 90℃ 的水浴中浸泡 1.5 h，再通过过滤、浓缩、结晶、干燥等步骤得到产物氯化锰，其产率可达 96.3%，产品浓度达 98.9%，达到要求。黎俊青[22]等人将干湿法与真空技术相结合，先采用了先进的机械分离设备，分离掉外层金属，利用真空法先回收低熔点金属和易挥发的有害物质，再利用筛分、水洗回收可利用的金属，最后残渣中的高熔点金属和有害物质利用湿法来处理。这种方法结合了干法和湿法的优点，耗能小，效率高，操作简单，投入少，可在完善后同于工业化生产。

3. 利用途径

早期对废旧锌锰干电池回收利用的研究，主要停留在如何回收初级工业原料，对于想关法律完善且

技术成熟的国外来说,这种方式尚且具有一定的经济效益,但针对国内目前的状况,我们不仅要节约回收处理的成本,还需要对分离产物进一步加工,得到较精细的工业产品,以谋求更高的经济效益。因此人们除了在处理方法上做研究以外,更主要的是研究后续的处理和加工工艺,如同槽电解直接处理锌锰溶液,或将锌锰混合液制成锌锰复合微肥、饲料和锰锌铁氧体等物质。

同槽电解技术起初应用于湿法冶金电解锌时锰离子的去除。其原理是在对同时含有锌和锰的溶液电解时,由于极化作用,在阳极上析出二氧化锰的同时,在阴极上析出锌,其反应方程式为:



由于 Zn-Mn 同槽电解能同时得到锌和锰两种产品,使电耗成倍下降,该工艺也因此为湿法冶金节约大量能量。在 1994 年意大利工业化学和材料科学院的 MEturo Bartolozzi [23]等发表了从碱性锌锰电池同时电解回收 Zn 和 MnO_2 的报道。在电解前要先进行预电解,目的是去除汞、镉和镍,利用铂网做阳极,工业级钢网做阴极,最终 Hg、Cd 及 Ni 去除率分别为 96%、71%和 37%。后进行 Zn-Mn 同槽电解,使用表面积为 6 cm^2 的铅阳极,电流密度 $DK = DA = 500 \text{ A/m}^2$,电解 8.5 h,溶液中的 Mn 由 10.8 g/L 降为 9.6 g/L ,Zn 由 16.5 g/L 降为 3.7 g/L ,阳极析出物中 MnO_2 仅含 70%,且阳极电流效率比较低。巴西 CleusaCristina, Bueno Martha, de Souza [24]等人也研究了同槽电解回收锌锰电池,最终回收废旧锌锰电池中 40%的锰以及接近 100%的锌。

在 1999 年,白青子[25]等人将废旧的锌锰电池破碎后酸浸,用硼镁泥将溶液的 pH 值调至 5~6,经过一系列处理后混入适量钙镁磷肥即可制得复合微肥。但这种工艺依然无法解决重金属汞的污染。而后在 2003 年,崔培英[26]等人用硫化亚铁和稀硫酸还原浸出锰,分别制取硫酸锌、硫酸锰,添加硫酸铵即可制得锌锰复合微肥,主要用作缺锌缺锰土壤作为基肥使用。此方法在制备硫酸锰的过程中,就消除了 Hg 等重金属的危害,是之前方法的一种改进。

除了制成微肥,目前国内还有利用废旧锌锰电池生产饲料添加剂、农作物生长调节剂的报道。在 2001 年,李朋恺等人将锌锰电池通过剥离,预处理后,对锌采用全湿法流程,锰经过焙烧再酸浸的流程,生产出口饲料级一水硫酸锌[27]。这项工艺不仅能有效地解决废干电池对环境的污染,同时具有良好的经济效益,是一项值得推广应用的方法。

将废旧电池中锌锰制成锰锌铁氧体是又一大创新。该工艺在回收利用过程中,不需对电池中锌锰铁进行分离,直接在溶液中调整铁锌锰的配比,使其达到要求的成份,然后使用共沉淀法是三种元素共沉淀,再经洗涤、过滤、烘干、焙烧,即可制成锰锌铁氧体,或者也可用水热法来生产锰锌铁氧体。这种方法避免了复杂的分离工序,降低了生产成本,因此具有更大的社会效益和经济效益。孔令才[28]以废旧碱性锌锰电池为主要原料,然后将溶液中的 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 的比例调节为 2:0.6:0.4 (mol)。在 50°C 的条件下加入酒石酸,然后在 80°C 的恒温水浴中搅拌、蒸发形成溶胶,再经过干燥和煅烧后形成就有尖晶石结构的锰锌铁氧体。CH Peng [29]等人利用废旧锌锰干电池、废铁屑、软锰矿为原料,通过同时浸出的工艺制备锰锌软磁铁氧体粉末。实验结果表明,Fe、Mn、Zn 的浸出率分别为 92.02%、96.14%和 98.34%。国外有一家利用离子树脂提取各种金属的公司,德国的马格德堡近郊区兴建了一个“湿处理”装置,可将锌锰电池直接溶于酸,省去分拣环节,再用离子树脂提取溶液中的各种金属物,电池中 95%的物质都能被提取出来。这种方式获得的原料更加纯净,虽然处理成本比填埋方法高,但此过程有利于资源的循环利用,也不会对环境造成污染,因此值得推广[30]。

4. 总结

鉴于环境保护以及资源循环两方面考虑,对废旧锌锰电池的回收是有必要的,就国内当前的技术来

说, 由于经济成本、行政管理等方面, 尚未规模化应用。如果想要加强废旧电池的回收利用, 在技术上仍需要简化工序, 减小成本, 朝着无害化、经济化的方向发展, 同时也需要政策上的支持。为了使我们的生存环境变得更好, 还需要我们的共同努力。

基金项目

甘肃省科技重大专项计划项目(贵金属二次资源清洁高效回收关键技术及示范, No. 1602FKDC007); 2016年本科生自由探索计划项目(国家级, 项目编号: 201610533488)。

参考文献 (References)

- [1] 王自新. 废旧锌锰电池真空热解回收研究[J]. 城市管理与科技, 2010, 12(5): 50-52.
- [2] 惠建斌, 郑文婧, 刘京玲. 国内废旧锌锰电池资源化路径模式研究[J]. 电池工业, 2010, 15(5): 266-270.
- [3] 罗志刚, 罗妍菲, 霍思琦. 废旧锌锰干电池的回收利用[J]. 广东化工, 2013, 40(17): 153-154.
- [4] 马英辉, 高磊. 一种游戏型废旧锌锰电池回收装置[P]. CN203242065U, 2013.
- [5] 张永祥. 一种锌锰废旧干电池产业化回收的方法[P]. CN102509807A, 2012.
- [6] Sayilgan, E., Kukrer, T., Civelekoglu, G., *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>
- [7] 赵联朝. 从废旧锌锰电池中回收汞和铵的工艺研究[J]. 资源再生, 2004(5): 17-18.
- [8] 林辉东, 王德汉, 黄建林, 等. 焙烧条件对废干电池中汞的释放影响研究[J]. 安全与环境学报, 2004, 4(3): 48-51.
- [9] 王峻. 废旧电池回收利用在国外[J]. 环境导报, 2002(4): 34-34.
- [10] 何德文, 刘蕾, 肖羽堂, 等. 真空冶金回收废旧锌锰电池的汞和镉试验研究[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2011, 42(4): 893-896.
- [11] 何庆中, 黎俊青, 赵文纯, 闫玲. 废旧锌锰干电池机械分离回收处理技术研究[J]. 机械设计与制造, 2010(4): 266-268.
- [12] 张俊喜, 张铃松, 王超君, 等. 废旧锌锰电池回收利用研究进展[J]. 上海电力学院学报, 2007, 32(2): 151-156.
- [13] 赵东江, 李秋生, 白晓波, 马松艳. 酸浸法由废旧锌锰电池制取碳酸锰的研究[J]. 环境科学与技术, 2009, 32(5): 158-160.
- [14] Berg, A.A., Famiglietti, J.S., Rodell, M., *et al.* (2005) Development of a Hydrometeorological Forcing Data Set for Global Soil Moisture estimation. *International Journal of Climatology*, **25**, 1697-1714.
<https://doi.org/10.1002/joc.1203>
- [15] Souza, C.C.B.M.D., Oliveira, D.C.D. and Tenório, J.A.S. (2006) Characterization of Used Alkaline Batteries Powder and Analysis of Zinc Recovery by Acid Leaching. *International Journal of Pharmaceutics*, **324**, 67-73.
- [16] 戴波. 利用回收电池制备氧化锌及抗菌性能分析[J]. 安徽化工, 2008, 34(6): 27-29.
- [17] 姚金环, 丘雪萍, 李延伟, 莫胜坤. 超声波强化浸出废旧锌锰电池中的锰制取 MnO 的工艺[J]. 桂林理工大学学报, 2016, 36(3): 578-582.
- [18] 杨城南. 废旧电池回收处理技术研究进展[J]. 广东化工, 2015, 42(11): 171-172.
- [19] 严逊. 废旧干电池湿法回收工艺和汞的无害化处理[J]. 重庆科技学院学报: 自然科学版, 2006, 8(1): 40-45.
- [20] 杜竹玮, 李浩然. 微生物还原浸出法回收废旧电池粉末中的金属锰[J]. 环境污染治理技术与设备, 2005, 6(9): 62-64.
- [21] 曾造, 梁杰, 李金海, 胡朝霞. 废旧锌锰电池中二氧化锰的回收利用研究[J]. 毕节学院学报, 2013, 31(8): 57-60.
- [22] 黎俊青, 何庆中, 王明超, 张艳玲. 基于真空技术的废旧锌锰干电池干湿法综合处理技术[J]. 环境工程, 2010, 28(5): 110-114.
- [23] Bartolozzi, M., Braccini, G., Marconi, P.F., *et al.* (1994) Recovery of Zinc and Manganese from Spent Batteries. *Journal of Power Sources*, **48**, 389-392.
- [24] Souza, C.C.B.M.D. and Tenório, J.A.S. (2004) Simultaneous Recovery of Zinc and Manganese Dioxide from Household Alkaline Batteries through Hydrometallurgical Processing. *Journal of Power Sources*, **136**, 191-196.

<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.05.019>

- [25] 白青子, 王宏选. 废电池生产复合微肥技术[J]. 应用科技, 1999(8): 3.
- [26] 崔培英, 曹彦宁, 刘西德. 利用废旧电池制备锌锰复合微肥的研究[J]. 化学世界, 2003, 44(1): 53.
- [27] 李朋恺, 周方钦, 陈发招, 李益恒, 陈小明. 废电池回收锌, 锰生产出口饲料级一水硫酸锌及碳酸锰工艺研究[J]. 中国资源综合利用, 2001(12): 18-22.
- [28] 孔令才. 废干电池制备锰锌铁氧体的生产工艺[J]. 工业, 2016(26): 00063.
- [29] Peng, C.H., Bai, B.S. and Chen, Y.F. (2008) Study on the Preparation of Mn-Zn Soft Magnetic Ferrite Powders from Waste Zn-Mn Dry Batteries. *Waste Management*, **28**, 326-332. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2007.03.020>
- [30] 温迪雅, 付凌波, 李薇, 陈冰. 废旧电池的管理及处置研究[J]. 环境科学与管理, 2015, 40(12), 37-41.

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: aep@hanspub.org