

HG

# 中华人民共和国化工行业标准

HG/T 5019—2016

## 废电池中镍钴回收方法

Recycling method of nickel and cobalt from waste batteries

2016-07-11 发布

2017-01-01 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

## 前　　言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国废弃化学品处置标准化技术委员会（SAC/TC294）归口。

本标准起草单位：广东邦普循环科技有限公司、江门市长优实业有限公司、浙江华友钴业股份有限公司、格林美股份有限公司、兰州金川科技园有限公司、深圳市豪鹏科技有限公司、中海油天津化工研究设计院。

本标准主要起草人：余海军、谢英豪、王强、张学梅、邓永贵、闫梨、马骞、李文良、郭凤鑫、李子恂、闫雅婧。

# 废电池中镍钴回收方法

## 1 范围

本标准规定了废电池中镍、钴元素回收方法的术语和定义、鉴别方法、原辅料和设备、湿法回收工艺控制条件及要求、环境保护和安全要求。

本标准适用于湿法回收废电池（仅指含镍元素或钴元素的锂离子电池、镍氢电池及电芯）中的镍元素和钴元素的回收过程。其他含镍元素的电池（如镉镍电池、锌镍电池、铁镍电池等）可参照执行。

## 2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

- GB/T 2900.41 电工术语 原电池和蓄电池
- GB 5085.7 危险废物鉴别标准 通则
- GB 8978 污水综合排放标准
- GB 9078 工业炉窑大气污染物排放标准
- GB 12348 工业企业厂界环境噪声排放标准
- GB 13271 锅炉大气污染物排放标准
- GB 16297 大气污染物综合排放标准
- GB 18597 危险废物贮存污染控制标准
- GB 18599 一般工业固体废物贮存、处置场污染控制标准
- GB 25467 铜、镍、钴工业污染物排放标准
- HJ 2025 危险废物收集、贮存、运输技术规范
- SB/T 10901 废电池分类

## 3 术语和定义

GB/T 2900.41 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

### 3.1

#### 湿法回收 wet recycling

以利用为目的对废电池进行分类、破碎、分选、浸出、除杂、提纯等处理的回收方法。

### 3.2

#### 废电池 waste batteries

失去使用价值被废弃的电池成品和半成品。包括在电池生产、运输、贮存、使用过程中产生的不合格产品、报废产品、过期产品，以及电池在生产过程中产生的不合格电芯、报废电芯。

## 4 鉴别方法

4.1 电池回收企业可根据电池的标签、壳体材料、形状、重量、成分等鉴别电池的种类及是否含有镍元素或钴元素。

4.2 标签残缺或从外形无法确认其种类、成分的废电池应根据以下方法鉴别：

- a) 取废电池的正极片，滴加盐酸后溶液呈蓝色，加水过滤后溶液呈粉红色且无杂色，则判断含钴元素；
- b) 取废电池的正极片，滴加盐酸后溶液呈绿色，加水稀释后仍为绿色且无杂色，则判断含镍元素；
- c) 取废电池的正极片，滴加盐酸后溶液呈蓝绿色或蓝绿相间的颜色，则判断同时含钴元素和镍元素。

4.3 鉴别后的废电池应按 SB/T 10901 的要求进行分类。

## 5 原辅料和设备

### 5.1 原辅料

原辅料主要包括硫酸、盐酸、硝酸、过氧化氢、氯酸钠、铁粉、氟化钠、氨水、氢氧化钠、碘化煤油、二（2, 4, 4-三甲基戊基）膦酸（Cyanex272）、5-壬基水杨酸醛肟（Acorga M5640）、2-乙基膦酸单2-乙基己基酯（P507 或 PC-88A）、磷酸二（2-乙基己）酯（P204）等。

### 5.2 主要设备

主要设备包括热解炉、破碎机、分选机、搅拌机、电池放电设备、压滤机、反应装置、贮存装置、废气处理装置、废水处理装置、废渣收集设备等。

## 6 湿法回收工艺控制条件及要求

### 6.1 工艺过程简述

6.1.1 经鉴别为含镍元素或钴元素的废电池应先放电处理、自然干燥，然后进行热处理，去除隔膜、电解液、黏结剂等，再通过多级破碎分选回收铁、铝、铜等，剩余的电极材料经浸出、沉淀除杂、萃取提纯得到镍、钴盐纯化液。

6.1.2 得到的镍、钴盐纯化液用于生产化工镍盐、钴盐及合成生产电池的原料等。

### 6.2 工艺流程

湿法回收工艺流程见图 1。

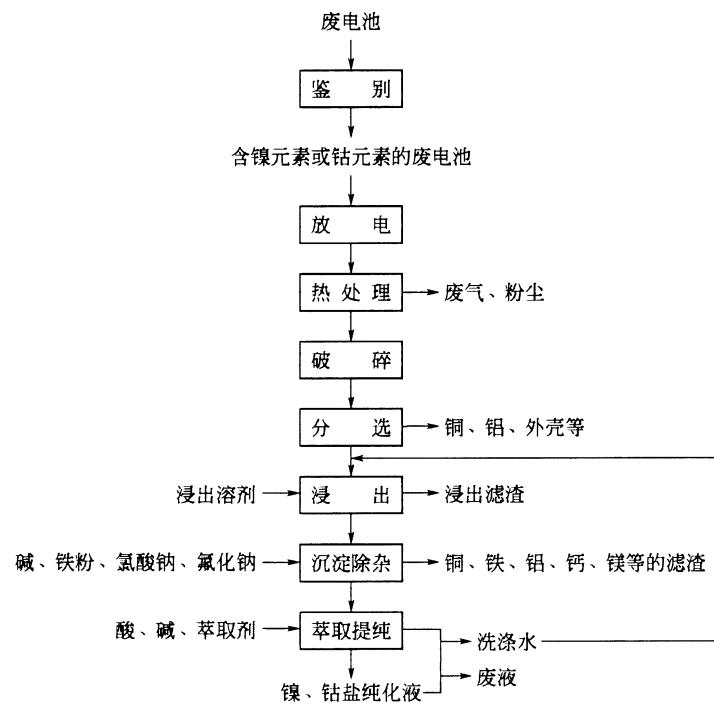


图 1 湿法回收工艺流程图

## 6.3 控制条件及要求

### 6.3.1 热处理控制条件及要求

6.3.1.1 热处理温度：500 ℃～600 ℃。

6.3.1.2 热处理时间：1 h～2 h。

6.3.1.3 通过热处理除去废电池中的隔膜、电解液、黏结剂等，去除率应不低于99%。计算方法见附录A的A.1。

### 6.3.2 破碎、分选要求

6.3.2.1 破碎、分选后电极材料粉粒度应小于1 mm。

6.3.2.2 破碎、分选获得铜、铁、铝元素的回收率均应不低于90%。计算方法见附录A的A.2。

### 6.3.3 浸出控制条件及要求

6.3.3.1 浸出溶剂为无机酸（硫酸、盐酸等）和助剂（过氧化氢等）的混合溶液，其浓度如下：

a) 无机酸（以H计）浓度1.5 mol/L～3 mol/L；

b) 助剂（以H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>计）浓度2 mol/L～5 mol/L。

6.3.3.2 浸出时间：6 h～12 h。

6.3.3.3 浸出温度：70 ℃～90 ℃。

6.3.3.4 固液比：(1:5)～(1:10)。

6.3.3.5 搅拌速率：80 r/min～150 r/min。

6.3.3.6 镍、钴元素的浸出率均应不低于99%。计算方法见附录A的A.3。

### 6.3.4 除杂控制条件及要求

6.3.4.1 pH：1.5～5.0。

**HG/T 5019—2016**

**6.3.4.2** 除杂温度：60 ℃～95 ℃。

**6.3.4.3** 除杂时间：2 h～6 h。

**6.3.4.4** 沉淀除杂工艺中，滤渣中镍、钴元素含量均应不高于0.5%，铜、铁、铝元素的去除率均应不低于99%，钙、镁元素的去除率均应不低于95%。计算方法见附录A的A.4。

**6.3.4.5** 萃取、反萃工艺中，镍、钴元素的损失率均应不高于1%。计算方法见附录A的A.5。

**6.4 回收率及计算**

**6.4.1** 利用湿法回收工艺处理废电池回收镍、钴元素，其中镍元素的回收率应不低于95%，钴元素的回收率应不低于90%。

**6.4.2** 镍、钴元素的回收率计算见附录A的A.6。

**6.4.3** 废电池、废电极材料中金属元素含量的测定方法参见附录B。

**7 环境保护和安全要求**

**7.1** 企业在回收利用过程中产生的废水经处理后，钴离子排放浓度应符合GB 25467的要求，其他离子排放浓度应符合GB 8978的要求。

**7.2** 回收利用过程中产生的固体废物应按GB 5085.7的规定进行鉴别，并符合下列规定：

- a) 经鉴别属于危险废物，应按GB 18597和HJ 2025的要求进行收集、贮存、运输，并交由有资质单位进行处理；
- b) 经鉴别属于一般固体废物，应按GB 18599的要求执行。

**7.3** 回收利用过程中产生的废气和粉尘经处理后应符合GB 9078、GB 13271和GB 16297的要求。

**7.4** 回收处理企业厂界噪声应符合GB 12348的要求。

**7.5** 回收处理作业区应在配备通风管道、排气、吸尘和贮存装置的厂房内进行。

**7.6** 处理设备和容器应具有安全防护措施。

## 附录 A (资料性附录) 计算方法

#### A.1 热处理隔膜、电解液、黏结剂等去除率的计算

热处理隔膜、电解液、黏结剂等去除率以  $r_1$  计，按公式 (A.1) 计算：

$$r_1 = \frac{m_1}{m_2} \times 100 \% \quad \dots \dots \dots \quad (\text{A. 1})$$

式中：

$m_1$  — 热处理后废电池经  $500\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$  灼烧后的质量的数值，单位为克 (g)；

$m_2$ ——热处理后废电池未经灼烧的质量的数值，单位为克(g)。

## A.2 铜、铁、铝元素回收率的计算

铜、铁、铝元素回收率以  $R_i$  计，按公式 (A.2) 计算：

$$R_i = \frac{m_i}{m_{i-1}} \times 100 \% \quad \dots \dots \dots \quad (\text{A. 2})$$

式中：

$m_i$  ——1 t 废电池经破碎、分选，回收的金属元素  $i$  的质量的数值，单位为克 (g)；

$m_{i1}$ ——1 t 废电池中金属元素  $i$  的质量的数值, 单位为克 (g)。

注： $i$  代表铜元素、铁元素、铝元素。

### A. 3 镍、钴元素浸出率的计算

镍、钴元素浸出率以  $e_j$  计，按公式 (A.3) 计算：

$$e_j = \frac{\rho_{j1} V}{m_j} \times 100 \% \quad \dots \dots \dots \quad (\text{A. 3})$$

式中：

$\rho_{j1}$ ——1 t 分选后废电极材料经酸溶浸出液中金属元素  $j$  的浓度的数值, 单位为克每升 (g/L);

V——1 t 分选后废电极材料经酸溶浸出液的体积的数值，单位为升 (L)；

$m_j$  ——1 t 分选后废电极材料中金属元素  $j$  的质量的数值, 单位为克 (g)。

注： $j$  代表镍元素、钴元素。

#### A.4 浸出液中铜、铁、铝、钙、镁元素去除率的计算

浸出液中铜、铁、铝、钙、镁元素去除率以  $r_k$  计，按公式 (A.4) 或公式 (A.5) 计算：

$$r_k = \left( 1 - \frac{\rho_{k1} V_1}{\rho_{k2} \times V} \right) \times 100 \% \quad \dots \dots \dots \quad (\text{A. 4})$$

或

$$r_k = \frac{m_k}{\rho_{k2} V} \times 100 \% \quad \dots \dots \dots \quad (\text{A.5})$$

式中：

$\rho_{kl}$ ——1 t 分选后废电极材料经酸溶后浸出液除杂后溶液中金属元素  $k$  的浓度的数值, 单位为克每升 (g/L);

$\rho_{k2}$ ——1 t 分选后废电极材料经酸溶后浸出液中金属元素 k 的浓度的数值, 单位为克每升 (g/L);

$V_1$ ——1 t 分选后废电极材料经酸溶后浸出液除杂后溶液的体积的数值, 单位为升 (L);

V——1 t 分选后废电极材料经酸溶后浸出液的体积的数值，单位为升 (L)；

$m_k$ ——1 t 分选后废电极材料经酸溶后浸出液除杂后废渣中金属元素 k 的质量的数值，单位为克(g)。

注： $k$  代表铜元素、铁元素、铝元素、钙元素、镁元素。

### A.5 镍、钴元素损失率的计算

镍、钴元素损失率以  $l_j$  计，按公式 (A.6) 计算：

$$l_j = \left(1 - \frac{\rho_{j2} V_2}{\rho_{j1} V}\right) \times 100 \% \quad \dots \dots \dots \quad (\text{A. 6})$$

式中：

$\rho_{j2}$ ——1 t 分选后废电极材料经除杂、提纯处理后溶液中金属元素  $j$  的浓度的数值，单位为克每升 (g/L)；

$\rho_{j1}$ ——1 t 分选后废电极材料经酸溶后浸出液中金属元素  $j$  的浓度的数值, 单位为克每升 (g/L);

$V_2$ ——1 t 分选后废电极材料经除杂、提纯处理后得到的纯化液的体积的数值，单位为升 (L)；

V——1 t 分选后废电极材料经酸溶后浸出液的体积的数值，单位为升 (L)。

注：*j* 代表镍元素、钴元素。

## A. 6 镍、钴元素回收率的计算

镍、钴元素回收率以  $R_j$  计，按公式 (A.7) 计算：

$$R_j = \frac{\rho_{j,2} V_2}{m_j} \times 100 \% \quad \dots \dots \dots \quad (\text{A. 7})$$

式中：

$\rho_{j2}$ ——1 t 分选后废电极材料经除杂、提纯处理后溶液中金属元素  $j$  的浓度的数值, 单位为克每升 (g/L);

$V_2$ ——1 t 分选后废电极材料经除杂、提纯处理后得到的纯化液的体积的数值, 单位为升 (L);

$m_j$  ——1 t 分选后废电极材料中金属元素  $j$  的质量的数值, 单位为克 (g)。

注：*j* 代表镍元素、钴元素。

**附录 B**  
**(资料性附录)**  
**金属元素含量测定方法**

废电池、废电极材料中金属元素含量按表 B. 1 的方法进行测定。

**表 B. 1 废电池、废电极材料中金属元素含量测定方法**

序号	目标金属	测定方法标准名称	方法标准编号
1	镍	固体废物 镍的测定 丁二酮肟分光光度法	GB/T 15555.10
		废弃化学品中镍的测定 第1部分：丁二酮肟分光光度法	HG/T 4551.1
		废弃化学品中镍的测定 第2部分：原子吸收分光光度法	HG/T 4551.2
		废弃化学品中镍的测定 第3部分：石墨炉原子吸收分光光度法	HG/T 4551.3
		废弃化学品中镍的测定 第4部分：电感耦合等离子体发射光谱法	HG/T 4551.4
		镍、钴、锰三元素氢氧化物化学分析方法 第2部分：镍量的测定丁二酮肟重量法	YS/T 928.2
2	钴	水质 钴的测定 5-氯-2-(吡啶偶氮)-1,3-二氨基苯分光光度法	HJ 550
		镍、钴、锰三元素氢氧化物化学分析方法 第3部分：镍、钴、锰量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法	YS/T 928.3
		氧化钴化学分析方法 第1部分：钴量的测定 电位滴定法	YS/T 710.1
3	铝	无机化工产品中铝测定的通用方法 铬天青 S 分光光度法	GB/T 23944
		化学试剂 铝测定通用方法	GB/T 9734
4	铜	固体废物 铜、锌、铅、镉的测定 原子吸收分光光度法	GB/T 15555.2
		水质 铜的测定 二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法	HJ 485
		水质 铜的测定 2,9-二甲基-1,10-菲啰啉分光光度法	HJ 486
		铜及铜制品中铜含量的测定 快速电解 ICP-AES 补差法	SN/T 1863
5	铁	镍化学分析方法砷、镉、铅、锌、锑、铋、锡、钴、铜、锰、镁、硅、铝、铁量的测定 发射光谱法	GB/T 8647.10
		水质 铁、锰的测定 火焰原子吸收分光光度法	GB 11911

## 参 考 文 献

- [1] GB/T 8647.10 镍化学分析方法砷、镉、铅、锌、锑、铋、锡、钴、铜、锰、镁、硅、铝、铁量的测定 发射光谱法
  - [2] GB/T 9734 化学试剂 铝测定通用方法
  - [3] GB 11911 水质 铁、锰的测定 火焰原子吸收分光光度法
  - [4] GB/T 15555.10 固体废 镍的测定 丁二酮肟分光光度法
  - [5] GB/T 15555.2 固体废物 铜、锌、铅、镉的测定 原子吸收分光光度法
  - [6] GB/T 23944 无机化工产品中铝测定的通用方法 铬天青 S 分光光度法
  - [7] HG/T 4551.1 废弃化学品中镍的测定 第1部分：丁二酮肟分光光度法
  - [8] HG/T 4551.2 废弃化学品中镍的测定 第2部分：原子吸收分光光度法
  - [9] HG/T 4551.3 废弃化学品中镍的测定 第3部分：石墨炉原子吸收分光光度法
  - [10] HG/T 4551.4 废弃化学品中镍的测定 第4部分：电感耦合等离子体发射光谱法
  - [11] HJ 485 水质 铜的测定 二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法
  - [12] HJ 486 水质 铜的测定 2, 9-二甲基-1, 10-菲啰啉分光光度法
  - [13] HJ 550 水质 总钴的测定 5-氯-2-(吡啶偶氮)-1, 3-二氨基苯分光光度法
  - [14] SN/T 1863 铜及铜制品中铜含量的测定 快速电解 ICP-AES 补差法
  - [15] YS/T 710.1 氧化钴化学分析方法 第1部分：钴量的测定 电位滴定法
  - [16] YS/T 928.2 镍、钴、锰三元素氢氧化物化学分析方法 第2部分：镍量的测定 丁二酮肟重量法
  - [17] YS/T 928.3 镍、钴、锰三元素氢氧化物化学分析方法 第3部分：镍、钴、锰量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法
-