**团体标准《镍、钴湿法冶炼中间品》编制说明**

**（送审稿）**

**衢州华友钴新材料有限公司**

**2018年8月**

**一、工作简况**

**1.1任务来源**

根据中国有色金属工业协会文件，中色协科字[2018]75号文，团体标准《镍、钴湿法冶炼中间品》，计划号2018-032-T/CNIA，列入2018年第二批有色金属协会标准计划项目，由衢州华友钴新材料有限公司牵头组织编制，邀请浙江华友钴业股份有限公司、湖南邦普循环科技有限公司、格林美股份有限公司、金川集团股份有限公司参与编制工作。

**1.2标准负责起草单位简介**

衢州华友钴新材料有限公司位于浙江省衢州市高新技术产业园区，2011年5月成立，2014年建成投产，是浙江华友钴业股份有限公司的控股子公司，布局浙江的钴新材料生产基地。浙江华友钴业股份有限公司是一家专注于钴、镍、铜有色金属采、选、冶及钴新材料产品的深加工与销售的高新技术企业。公司主要生产四氧化三钴、氧化钴、碳酸钴、氢氧化钴、硫酸钴、氧化亚钴等钴产品及硫酸镍、电镍、电积铜、粗铜等铜产品，钴、镍产品主要用于锂离子电池正极材料、航空航天高温合金、硬质合金、色釉料、磁性材料、橡胶粘合剂和石化催化剂等领域。公司是中国最大的钴化学品生产商之一，钴化学品产量位居世界前列。公司始终坚持科技创新和科学管理，在钴铜湿法工艺、钴新材料、环境保护领域拥有了国内一流的自主核心技术，通过ISO9001、ISO14001、OHSAS18001、GB/T19022、GB/T15496和AQ/T9006管理体系的认证，为公司做强做大钴产业提供了坚实保障。公司积极践行“走出去”战略。2006年起在非洲进行钴铜矿资源的开发，通过多年在非洲的经营，已建立起完整的钴铜矿产资源的采、选、冶产业链体系，为公司的长远发展及国内钴新材料产业制造平台的原料供应奠定了坚实基础。

**1.3主要工作过程**

2018年6月，衢州华友钴新材料有限公司接到《镍、钴湿法冶炼中间品》的制定任务后，成立了标准编制工作组，确认了各成员的工作任务和职责，制定了工作计划和进度安排，确定了制定原则。

本标准在编制过程中，检索国际及我国国家和行业标准，查阅了大量国内外相关文献资料及相关企业的企业标准，咨询企业的使用要求，进行了资料收集，经过综合考虑，最后形成了该标准的讨论稿。

1. **标准编制的必要性及原则**

**2.1标准制定的必要性**

自然界已知含钴矿物近百种，但单独的钴矿物很少，大多伴生于镍、铜、铁、铅、锌、银、锰等矿床中，且含钴量较低。根据美国地质调查局资料，2013年世界钴的探明储量为720万吨金属量，主要集中分布于刚果（金）、澳大利亚、古巴、赞比亚、加拿大、俄罗斯和新喀里多尼亚等国，上述国家钴储量总和约占世界总储量的82%，中国仅占1.1%，是钴资源贫乏的国家。

全球探明镍基础储量约8100万吨，资源总量14800万吨，基础储量约60%为红土镍矿，约40%为硫化镍矿。其中国内镍资源主有三大镍矿：金川镍矿、喀拉通克镍矿、黄山镍矿，占比不足4%，且由于中国地形奇特，镍矿主要分布在偏僻山脉及少数民族领域上，因此开采难度较大，目前尚未有健全的开采方案，目前国内镍资源主要依赖进口。

随着新能源行业的快速发展，产生了大量的报废电池，据统计，全球锂离子电池消费量从2000年的5亿只迅速上升到2015年的70亿只。由于锂离子电池使用寿命～般在3～5年，所以废旧锂离子电池数量也在逐年急剧增加，因此锂离子电池将迎来大规模“退役潮”。含钴镍废电池料等的再生利用是稀缺资源的重要补充，国内的废电池现阶段已经起步，国外的废电池等再生资源的利用也是重要的资源补充。按照《进口废物管理目录》，“锂电池回收料”属于禁止进口固体废物目录中废电池类，是“洋垃圾”，是不能直接进口的，在一定程度上制约了国内企业对该类原料使用。为了使用这一部分原料中的有价金属，我司率先在国外建立的湿法冶炼系统对废电池采用湿法冶炼工艺进行回收镍、钴湿法冶炼中间品。

经查询相关资料，目前国内外尚无以废旧电池为原料回收镍、钴湿法冶炼中间品的产品标准，行业内无规范统一的中间产品回收指标要求，导致产品质量不统一。

因此，为了规范统从废旧电池材料中回收镍、钴湿法冶炼中间品的产品质量指标控制要求，使产品生产有序化程度、标准化程度得到提高，急需制定统一的镍、钴湿法冶炼中间品标准，从而促进行业发展、提升企业和社会经济效益。

**2.2编制原则**

本标准的制定工作遵循“统一性、协调性、适用性、一致性、规范性”的原则，本着先进性、科学性、合理性和可操作性的原则，按照GB/T 1.1―2009给出的规则编写。

本标准的编制充分考虑生产企业的产品质量和相关单位的意见，同时要确保用户的需求，为镍冶炼企业提供满意的使用原料。

标准应更加科学合理、切实可行、具有可操作性，同时促进镍冶炼企业综合利用水平的提高。

**2.3主要内容**

本标准规定了镍、钴湿法冶炼中间品的质量要求、试验方法、检验规则和标志、包装、运输、贮存、质量证明书及订货单（或合同）内容。

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）处理得到的镍、钴湿法冶炼中间品，供生产钴镍高纯化学品、钴镍金属制品及相关材料。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。

**三、主要试验（或验证）情况分析、综述报告**

**3.1现阶段国内外废电池回收工艺**

废旧锂离子电池是由一些重金属、有机物以及塑料组成，其中Co占有5%-20%、Ni占有5%-10%、Li有5%-7%，有机物约占15%，塑料约占7%的质量比例，而废旧锂离子电池的回收主要关注点是正极材料中有价金属元素的回收。废旧锂离子电池回收过程是将废旧锂离子电池中有价组分根据其各自的物理、化学性质，将其分离，整个回收过程通常包括预处理过程、有价金属提取过程和产品制备过程。

废锂离子电池的预处理过程是利用物理或化学的方法将废旧锂离子电池中的有价金属组分与有机物、石墨等组分分离，实现有价金属元素富集的过程。通常使用的方法有机械分选法、热处理法、物理溶解法、碱溶法等。但是由于废旧锂离子电池含有正极、负极、外壳、隔膜以及电解液，组分结构复杂，尤其是电解液中含有高氯酸锂（LiClO4）、六氟磷酸锂（LiPF6）、碳酸丙烯酯（PC）以及碳酸二乙酯（DEC）等有机物，在预处理过程中易受热分解产生有毒气体氯气（Cl2）、氟化氢（HF）、一氧化碳（CO）等有毒气体。现有的废锂离子电池预处理工艺是将废锂离子电池经过放电后热处理，将其中的有机物分解、之后采用机械破碎的方法分离废锂离子电池中的有价金属组分。热处理过程产生的氟化氢（HF）气体虽然经过尾气吸收装置处理，但是氟化氢（HF）对加热炉的腐蚀严重。另外，热处理过程存在电池受热不均匀、局部过热等现象，使得热处理效果差，从而使机械分选过程有价金属组分分离效率差、金属组分回收率低。

经过预处理得到的电极材料通常采用火法或者湿法的方法对其中有价金属元素进行提取回收。火法过程将电极材料通过还原熔炼得到含Ni、Co合金，但是其中的有价金属Li进入炉渣，不能够得到回收利用。湿法过程是采用酸浸、萃取、沉淀、电化学等组合工艺实现电极材料中的各金属组分分离回收。目前废旧锂离子电池回收主要湿法冶金的方法。

国内外对废旧动力电池回收与处理，目的是有效分离电池各组分，提取纯化电池中的有价金属，同时减小废弃物对环境的污染。对于废旧动力电池的回收处理，国内外都已经建立起不同的工业回收工艺。虽然每个回收工艺可能均有差异，但采用的方法主要为物理方法、湿法冶金和火法冶金及其组合工艺。

比利时Umicore（优美科）公司开发了基于单炉膛的火法冶金技术回收废电池。该工艺利用电池中的塑料、石墨等物质，通过高温还原熔炼的方法直接回收废锂离子电池中的钴、镍、锰、铜等有价金属，回收得到的钴等化合物纯度高，可直接返回电池材料生产，实现金属的循环利用。

Toxco公司从1993年开始商业化的电池回收，该工艺通过机械处理和湿法冶金工艺结合的方法回收锂离子电池中的钴、镍、锰和铜等有价金属元素，回收过程中的气体排放被控制在最小的范围内，并且不需要高温环境。通过该工艺流程能够回收60%的电池组材料。

法国Recupyl开发的Valibat工艺是在惰性混合气体保护下对电池进行破碎，磁选分离得到纸、塑料、钢铁和铜，以LiOH溶液浸出部分金属离子，不溶物再用硫酸浸出，加入Na2CO3得到Cu和其他金属的沉淀物，过滤后滤液溶液中加入NaClO氧化处理得到Co(OH)3沉淀和Li2SO4的溶液，将惰性气体中的二氧化碳通入含Li的溶液中得到Li2CO3 沉淀。

英国的AEA公司将废锂离子电池在低温下失活并破碎，分离出钢材后加入乙腈作为有机溶剂提取电解液，再以N-甲基吡咯烷酮(NMP)为溶剂提取粘合剂(PVDF)，然后对固体进行分选，得到Cu、Al 和塑料，在LiOH溶液中电沉积回收溶液中的Co，产物为CoO。

国内废旧动力电池的回收工艺以湿法为主，邦普循环采用湿法冶金的工艺浸出废锂离子电池得到含镍钴锰锂等元素的溶液，再在通过企业独创的“定向循环”模式和“逆向产品定位设计”，调节溶液元素比例，生成动力电池所需材料。赣州豪鹏结合热处理、机械分离、湿法冶金工艺开发了废旧锂离子电池及报废正极材料回收工艺，该工艺将回收的废旧锂离子电池经放电后热处理，之后经过机械分选得到可用于湿法浸出的电极材料，电极材料浸出后通过溶剂萃取的方法分别回收其中的镍、钴等金属。格林美将废旧电池经过分类破碎后得到镍钴材料，之后通过湿法冶金的技术处理镍钴材料，经溶解、分离、提纯后得到镍钴溶液，再通过液相合成和高温合成制备高纯度镍钴材料。

**3.2采用锂离子废旧电池回收镍、钴湿法冶炼中间品工艺及产品质量**

在调查了行业内废电池回收的主要企业后，行业内主要生产工艺及产品指标如下：

国外的废电池等再生资源的利用也是重要的资源补充。而废电池是固废，是限制进口的，国内某企业为了将这部分资源进行利用，布局境外循环，对废电池进行预处理除杂，生产镍、钴湿法冶炼中间品，镍、钴湿法冶炼中间品的有价金属含量比一般含钴镍矿料要高，具有较高的价值。下面列举了不同公司所使用的的镍、钴湿法冶炼中间品制备工艺以及产品的检测结果。

国外A企业回收生产工艺情况：



图1 国外A企业 镍、钴湿法冶炼中间品生产工艺

（1）浸出

回收的三元电池粉碎料，加入浓硫酸作为浸出剂，同时加入双氧水作为还原剂，将有价金属元素浸出，进入到溶液中，经过滤掉固体残留物后，滤液转入除铁工序。

（2）除铁

浸出液中含有杂质元素铁、铝，此时加入氢氧化钙，将铁、铝转化为对应的氢氧化物沉淀，再经过液固分离，将固体渣过滤掉，滤液转入除钙镁工序。

（3）除钙镁

除铁液中还含有钙、镁元素，此时需要加入氟化钠，将钙、镁离子转化为对应的氟化物沉淀，再经过液固分离，将固体渣过滤掉，滤液转入除沉镍钴工序。

（4）沉镍钴

除钙镁液中主要含有元素是钴、镍、锰、锂，通过加入氢氧化钠，控制适当的PH，将全部的镍、钴元素，以及少量的锰元素转变为氢氧化物固体，再经过液固分离，将氢氧镍钴固体过滤掉，滤液转入除沉重金属工序。

按照上述工艺回收的镍、钴湿法冶炼中间品检测结果如下：

表1 国外 A公司的检测数据（*w*/%）

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Ni | 32.6 | 31.25 | 28.7 | 30.15 | 33.15 | 33.75 | 13 | 12.7 | 12.75 | 12.65 | 12.35 | 12.25 | 17.2 | 23 |
| Co | 17.95 | 19.15 | 18.55 | 18.8 | 18 | 16.25 | 33.4 | 32.7 | 32.95 | 32.35 | 31.65 | 31.8 | 23.96 | 14.37 |
| Mn | 2.17 | 1.86 | 1.72 | 2.68 | 5.33 | 4.82 | 7.33 | 7.7 | 8.39 | 8.65 | 9.24 | 9.68 | 7.16 | 9.95 |
| Li | 0.28 | 0.37 | 0.9 | 0.22 | 0.082 | 0.099 | 0.067 | 0.083 | 0.11 | 0.11 | 0.096 | 0.11 | 0.23 | 0.38 |
| Mg | 0.0014 | 0.0004 | 0.0008 | 0.0004 | 0.0029 | 0.0017 | 0.0018 | 0.0017 | 0.0024 | 0.0037 | 0.0033 | 0.0036 | 0.028 | 0.019 |
| Na | 2.63 | 3.59 | 2.79 | 1.8 | 0.71 | 1.92 | 0.44 | 0.5 | 0.99 | 1.04 | 0.68 | 0.99 | 1.4 | 2.31 |
| Cu | 0.023 | 0.012 | 0.022 | 0.017 | 0.006 | 0.009 | 0.023 | 0.023 | 0.022 | 0.016 | 0.006 | 0.009 | 0.12 | 0.039 |
| Al | 0.0029 | 0.032 | 0.0019 | 0.052 | 0.011 | 0.0002 | 0.052 | 0.0002 | 0.0013 | 0.0005 | 0.0001 | 0.0004 | 0.041 | 0.0022 |
| Zn | 0.0054 | 0.013 | 0.0051 | 0.0072 | 0.012 | 0.0034 | 0.0034 | 0.0054 | 0.013 | 0.0051 | 0.0072 | 0.012 | 0.54 | 0.0098 |
| Fe | 0.021 | 0.02 | 0.022 | 0.029 | 0.05 | 0.038 | 0.038 | 0.021 | 0.02 | 0.022 | 0.029 | 0.013 | 0.099 | 0.036 |
| Ca | 0.1 | 0.096 | 0.11 | 0.11 | 0.12 | 0.092 | 0.092 | 0.088 | 0.055 | 0.086 | 0.1 | 0.096 | 0.078 | 0.078 |
| Pb | <0.0001 | <0.0001 | <0.0001 | <0.0001 | <0.0001 | <0.0001 | <0.0001 | <0.0001 | <0.0001 | <0.0001 | <0.0001 | <0.0001 | 0.0037 | 0.0042 |
| Cd | <0.0001 | <0.0001 | <0.0001 | <0.0001 | <0.0001 | <0.0001 | <0.0001 | <0.0001 | <0.0001 | <0.0001 | <0.0001 | <0.0001 | 0.0001 | 0.0001 |
| As | <0.0001 | <0.0001 | <0.0001 | <0.0001 | <0.0001 | <0.0001 | <0.0001 | <0.0001 | <0.0001 | <0.0001 | <0.0001 | <0.0001 | 0.0029 | 0.0012 |
| Cr6+ | 0.001 | 0.0025 | 0.005 | 0.0037 | 0.0034 | 0.0019 | 0.0032 | 0.0024 | 0.0026 | 0.0031 | - | - | 0.0007 | 0.0013 |
| F | 0.092 | 0.15 | 0.34 | 0.088 | 0.15 | 0.042 | 0.1 | 0.078 | 0.15 | 0.13 | 0.14 | 0.086 | 0.068 | 0.06 |
| SO42- | 17.83 | 17.83 | 17.83 | 17.83 | 17.83 | 17.83 | 17.83 | 17.83 | 17.83 | 17.83 | 17.83 | 17.83 | 17.83 | 17.28 |
| Cl- | 0.0008 | 0.0009 | 0.0008 | 0.0006 | 0.0013 | 0.0017 | 0.0016 | 0.0008 | 0.0006 | 0.0005 | 0.0006 | 0.0007 | 0.0007 | 0.0036 |

B公司：镍、钴湿法冶炼中间品的工艺流程如下：

铜、铝、铁粉渣

镍钴湿法冶炼中间体

锂离子电池废料

预处理

浸 出

除 杂

沉镍、钴

炭黑渣

图2 B中间品生产工艺

（1）预处理

锂离子电池废料通过预处理，如拆解、放电、热解、破碎、分选等工序处理，去除电池废料中的隔膜、电解液、黏结剂、导电剂等有机物，再通过破碎、分选后除去大部分的铜、铝、铁，得到电极材料物料。

（2）浸出

经过预处理得到的电极材料物料，加入在一定浓度的硫酸-双氧水体系中，其中的有价金属以离子形式转移到浸出液中，经过滤去除固体残留物炭黑渣，浸出液转入除杂工序。

（3）除杂

浸出液中含有的主要杂质元素有铜、铁、铝、钙、镁，利用金属元素的化学性质差异，在浸出溶液中添加沉淀剂或碱，将铜、铁、铝转化为金属铜，或者对应的氢氧化物沉淀；钙、镁离子可以通过加入氟化钠，转化为对应的氟化物沉淀，再经过液固分离，将固体渣过滤掉，从而去除杂质，滤液转入后续沉镍钴工序。

（4）沉镍钴

除杂后的滤液中含有的主要元素有钴、镍、锰、锂，通过加入氢氧化钠，控制适当的PH，将全部的镍、钴元素，以及少量的锰元素转变为氢氧化物固体，再经过液固分离，将得到镍钴湿法冶炼中间品。

根据上述工艺，邦普公司制得的镍、钴湿法冶炼中间品检测结果如下：

表2 B样品检测数据（*w*/%）

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | Ni | Co | Mn | Al | Cu | Li | Fe | Ca | Mg | Na |
| 含量（干基）% | 15.91 | 18.17 | 6.09 | 0.0035 | 0.0001 | 0.0018 | 0.15 | 0.057 | 0.016 | 8.01 |
| 元素 | Zn | Pb | Cd | Hg | Cr | F | SO42- | CO32- | Cl- | 水分 |
| 含量（干基）% | 未检出 | 未检出 | 未检出 | 未检出 | 未检出 | 0.052 | 未检出 | 48.25 | 3.19 | 59.5 |

**四、确定标准主要内容**

**4.1适用范围**

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）处理得到的镍、钴湿法冶炼中间品，供生产钴镍高纯化学品、钴镍金属制品及相关材料。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。

**4.2主含量确定**

对于镍、钴湿法冶炼中间品，其中的有价金属元素主要是镍、钴，镍、钴含量的高低，决定了中间品的价值，品味越高，越有利于后续生产。根据现有数据和原理分析，镍、钴总含量分两个等级，如下：一等品：Co、Ni，不小于，30%；二等品：Co、Ni，不小于，20%。

**4.3杂质含量的确定**

废电池料经湿法冶炼生产镍、钴湿法冶炼中间品，经浸出、除杂等工序，除去了废旧电池材料中大部分的Fe、Ca、Mg等杂质，故，本标准对Fe、Ca、Mg等杂质的含量不做要求；因废旧电池中的锂离子电池Li、Al占比较多，通过湿法冶金可以去除大部分的Li、Al，因此可以通过指标中Li、Al的含量来判别该批原料是镍、钴湿法冶炼中间品还是废旧电池原料，故本标准有适当的指标要求；铅、铬、镉、砷作为有毒有害的金属元素要求在产品中严格受控，本标准规定此类危害元素的检测上限。此外，F的存在会提高后续工序中设备的选材要求。在调查了

故，本标准增加了对氟的指标要求。具体指标如下所示

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | 元素 | 二等品 | 一等品 |
| 杂质含量，% | Al | ≤1.00 | ≤1.00 |
| Li | ≤1.00 | ≤1.00 |
| F | ≤0.50 | ≤0.50 |
| 其他有害元素，% | Pb | <0.001 | ≤0.0001 |
| Cd | <0.001 | ≤0.0001 |
| Cr | ≤0.005 | ≤0.005 |
| As | <0.001 | ≤0.0001 |

目前产品水份指标在40%~80%之间，因中间品的水份经处理后控制到一定范围，结合大部分工艺考虑，镍、钴湿法冶炼中间品中水分（质量分数）不大于60%，若客户对水分有其它要求，采用真空烘干至客户要求的量。

**4.4分析方法的确定**

镍、钴湿法冶炼中间品化学成分中的Co、Ni分别按照YS/T 1157、YS/T 1229的规定进行测定。

水分、Li、Al、F的测定由供需双方协商确定。

其他有害物质含量的测定按照GB 5085.3的规定进行测定。

镍、钴湿法冶炼中间品的外观质量由目视法检测。

**五、采用国际标准和国外先进标准的情况，与国际、国内同类标准水平的对比情况**

本标准没有采用国际标准

本标准在制定过程中未检测到同类国际标准。

本标准主要参考了YS/T 1157《粗氢氧化钴化学分析方法》、YS/T 1152-2016《粗氢氧化钴》、 YS/T 1152《粗氢氧化镍化学分析方法》、YS/T 1228《粗氢氧化镍》、GB/T 6678《化工产品采样总则》、GB/T 8170《数值修约规则与极限数值的表示和判定》、HG/T 5019-2016《废电池中镍钴回收方法》。

**六、与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系**

本标准与相关法律、法规、规章及相关标准协调一致，没有冲突。

**七、重大分歧意见的处理经过和依据**

无

**八、国家标准作为强制性国家标准或推荐性国家标准的建议**

建议团体标准《镍、钴湿法冶炼中间品》作为推荐性标准颁布实施。

**九、贯彻标准的要求和措施建议**

建议本标准在批准发布3个月后实施。

**十、废止现行有关标准的建议**

无

**十一、其他应予说明的事项**

无