ICS 77.150.99

CCS H 62

|  |
| --- |
|  |

YS

中华人民共和国有色金属行业标准

YS/T ×××××—××××

|  |
| --- |
|  |

粗氢氧化镍钴

Crude nickel cobalt hydroxide

点击此处添加与国际标准一致性程度的标识

|  |
| --- |
|  |
| （本稿完成日期：2020-06-13） |

×××× - ×× - ××发布

×××× - ×× - ××实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

前  言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/T 243）提出并归口。

本文件起草单位：广东邦普循环科技有限公司、深圳市检验检疫科学研究院、湖南邦普循环科技有限公司、广东佳纳能源科技有限公司、浙江华友钴业股份有限公司、清远佳致新材料研究院有限公司、衢州华友钴新材料有限公司、格林美股份有限公司、长沙矿冶研究院有限责任公司。

本文件主要起草人：

粗氢氧化镍钴

1. 范围

本文件规定了粗氢氧化镍钴的要求、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。

本文件适用于含镍钴元素的锂离子电池废料经预处理、浸出、除杂、沉淀等湿法富集工艺处理得到的粗氢氧化镍钴产品，可作为生产镍钴锰三元素复合氢氧化物、镍钴锰酸锂、镍或钴的化工盐及其他相关材料的原料。

1. 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件比不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

YS/T 1157.2 粗氢氧化钴化学分析方法 第2部分：镍、铜、铁、锰、锌、铅、砷和镉量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法

YS/T 1229.2 粗氢氧化镍化学分析方法 第2部分：钴量的测定 火焰原子吸收光谱法

YS/T 1229.3 粗氢氧化镍化学分析方法 第3部分：铜、钴、锰、钙、镁、锌、铁、铝、铅、砷和镉量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法

YS/T 1342 二次电池废料化学分析方法（所有部分）

1. 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

1. 要求
   1. 化学成分

产品按化学成分中的镍、钴和杂质元素的含量分为三类：Ⅰ类、Ⅱ类、Ⅲ类。产品（干基）的化学成分应符合表1的规定。

1. 产品（干基）的化学成分

| 分类 | | | Ⅰ类 | Ⅱ类 | Ⅲ类 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 化学成分（质量分数）/% | 主元素，不小于 | 镍+钴（Ni+Co） | 40.0 | 35.0 | 25.0 |
| 杂质元素，不大于 | 锰（Mn） | 10.0 | 20.0 | 25.0 |
| 铜（Cu） | 0.5 | 1.0 | 2.0 |
| 铝（Al） | 0.5 | 1.0 | 2.0 |
| 锂（Li） | 0.5 | 1.0 | 2.0 |
| 其他有害元素，不大于 | 氟（F） | 0.5 | | |
| 磷（P） | 1.0 | | |
| 砷（As） | 0.01 | | 0.1 |
| 镉（Cd） | 0.005 | | 0.01 |
| 铬（Cr） | 0.005 | | 0.01 |
| 铅（Pb） | 0.005 | | 0.01 |
| 盐酸不溶物 | | 1.0 | | |

* 1. 水分

产品中的水分含量（*wt*.%）应不大于60 %。

* 1. 外观质量

产品为泥块状或粉末状，存在结块现象，不应混入夹杂物。由于表面存在氧化作用，结块表里允许存在一定颜色差异，同一批产品颜色一致。

* 1. 其他

需方如对产品有其他要求，由供需双方协商确定，并在订货单（或合同）中注明。

1. 试验方法
   1. 产品中钴含量按YS T 1229.2和YS/T 1342.2的规定进行测定。
   2. 产品中镍含量按YS/T 1342.1和YS/T 1157.2的规定进行测定。
   3. 产品中锂含量按YS/T 1342.3的规定进行测定。
   4. 产品中锰含量按YS/T 1342.4和YS/T 1229.3的规定进行测定。
   5. 产品中铜、铝、砷、镉、铅含量按YS/T 1157.2和YS/T 1229.3的规定进行测定。
   6. 产品中铬、磷、氟、盐酸不溶物、水分含量按照附录A~附录D的规定或供需双方协商进行测定。
   7. 产品的外观质量由目视法检验。
2. 检验规则
   1. 检查与验收
      1. 产品运到指定的地点，由需方或供需双方约定的第三方检验部门进行检验，供方应保证产品质量符合本文件或订货单（或合同）的规定，并填写质量证明书。
      2. 需方可对收到的产品按本标准的规定进行检验，如检验结果与本标准或订货单（或合同）的规定不符时，应在收到产品之日起30天内向供方提出，由供需双方协商解决。如需仲裁，仲裁取样按照5.4.6的相关要求执行。
   2. 组批

产品应成批提交检验，每批应由同一类别的产品组成。组批方式按照供方来料批次进行或由供需双方现场协商确定。

* 1. 检验项目

每批产品应进行化学成分、水分和外观质量的检验。

* 1. 取样与制样
     1. 一般情况每批次产品按不少于60 %取样，每袋取样量不小于4 %；样包数量小于10袋时应双倍抽取份样。
     2. 每袋抽取份样的点位应按包装袋侧面任一对角线均匀分布成顶部、中间、底部三个点，样钎应穿透包装袋的两面，将样钎旋转180°抽出，样钎装料应饱满。
     3. 物料结块结实不易取样时，可用手锤辅助样钎取样，或用辅助设备破包击碎结块后，用取样铲按料堆均匀取与袋要求数量相等的份样，每铲取样量基本一致。
     4. 所取样品应及时装入塑料袋并封口，整批样品装入编织袋中并封口。
     5. 每批次的所有样品应充分混匀，用网格法缩分出不少于4.0 kg的样品，样品按附录B取3份用于测定水分。水分含量差值在0.5 %以内的样品视为均匀物料，全部研磨并过0.150 mm的标准筛。混匀，分取四份样品，每份不小于100 g。
     6. 四份样品分别装入洁净密封容器中，并附以标签（注明编号、类别、产地、取样和制样人员、取样日期、分析项目），一份为验收分析样，一份为需方样，一份为供方样，一份双方现场签字确认为仲裁样。仲裁样由需方保存，保存期限为三个月（国际贸易为六个月）。供需双方如对检验结果有异议时，应在仲裁样品保存期限内提出。
  2. 检验结果判定
     1. 产品的化学成分和水分检验结果的数值修约及判定，按GB/T 8170的规定进行。
     2. 产品的化学成分及水分与本文件规定不相符时，判该批产品不合格。
     3. 同一批产品中，不满足外观质量要求或混有夹杂物时，判该批产品不合格。
     4. 当供需双方对检验结果有争议时，由供需双方协商解决。如需仲裁，由供需双方选择有仲裁资质的第三方机构按照第5章试验方法进行检验，以仲裁结果为判定依据。

1. 包装、标志、运输、贮存和质量证明书
   1. 包装

产品采用集装袋（吨袋）双层包装，并封口，每袋净重为0.8 t～1.2 t，也可根据用户要求的规格进行包装。

* 1. 标志

产品外包装应印有产品名称、批号、净重、供方名称、厂址，并有“防雨”等标志。

* 1. 运输

产品运输时应小心轻放，做好防止包装破裂、防雨、防水措施等。

* 1. 贮存

产品应贮存在干燥、通风、没有腐蚀性物品仓库中，不应与酸、碱、油类等化学品混贮，且防止雨淋、腐蚀、受潮等。

* 1. 质量证明书

每批产品应附有质量证明书，其上注明下列内容：

1. 供方名称、地址、电话、传真；
2. 产品名称；
3. 类别；
4. 批号；
5. 净重；
6. 发货日期和发货地点；
7. 本文件编号YS/T XXX—20XX。
   1. 订货单（或合同）

本文件所列产品的订货单（或合同）应包括下列内容：

1. 产品名称；
2. 类别；
3. 化学成分（特殊要求）；
4. 净重；
5. 本文件编号；
6. 其他。
7. （规范性）  
   电感耦合等离子体原子发射光谱法测定粗氢氧化镍钴中磷、铬的含量
   1. 范围

本附录规定了粗氢氧化镍钴中磷、铬含量的测定方法。

本附录适用于粗氢氧化镍钴中磷、铬含量的测定。磷测定范围为：0.050 % ～ 2.00 %；铬测定范围为0.00020 % ～ 0.050 %。（要删去，建议放在方法提要中）

* 1. 方法提要

用盐酸溶解试样，于电感耦合等离子体原子发射光谱仪上，采用工作曲线法测定磷的含量，采用标准加入法测定铬的含量。

* 1. 试剂和材料

除非另有说明，本附录所用试剂均为优级纯的试剂，所用水符合GB/T 6682规定的一级水。

* + 1. 盐酸（*ρ=*1.19 g/mL）。
    2. 盐酸（1+1）。
    3. 磷标准贮存溶液：称取0.439 0 g磷酸二氢钾[*ω*(KH2PO4)≥99.99 %]于100 mL烧杯中，用水溶解，移入100 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含1 mg磷。
    4. 铬标准贮存溶液：称取0.282 9 g重铬酸钾[*ω*(K2Cr2O7)≥99.99 %]于100 mL烧杯中，用水溶解，移入100 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含1 mg铬。
    5. 磷标准溶液：移取20.00 mL磷标准贮存溶液（A.3.3）置于100 mL容量瓶中，加入10 mL盐酸（A.3.2），以水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含200 μg磷。
    6. 铬标准溶液A：移取10.00 mL铬标准贮存溶液（A.3.4）置于200 mL容量瓶中，加入20 mL盐酸（A.3.2），以水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含50 μg铬。
    7. 铬标准溶液B：移取10.00 mL铬标准溶液A（A.3.6）置于100 mL容量瓶中，加入10 mL盐酸（A.3.2），以水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含5 μg铬。
  1. 仪器设备

电感耦合等离子体原子发射光谱仪。

——分辨率：200 nm时光学分辨率不大于0.010 nm；400 nm时光学分辨率不大于0.020 nm。

——仪器稳定性：用1.0 μg/mL的磷、铬标准溶液测量11次，其发射强度的相对标准偏差均不超过2.0 %。

表A.1 推荐的分析谱线

|  |  |
| --- | --- |
| 元素 | 波长/nm |
| P | 178.221 |
| Cr | 283.563 |

* 1. 试样

按照6.4取样和制样。

* 1. 试验步骤
     1. 试料

按表A.2称取试样（A.5），精确至0.000 1 g。

* + 1. 平行试验

平行进行两次测定，取其平均值。

* + 1. 空白试验

随同试料做空白试验。

1. 表A.2 试料量、烧杯规格和盐酸体积表

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 测定元素 | 试料量/% | 烧杯规格/mL | 盐酸（A.3.2）体积/mL |
| P | 0.25 | 100 | 25 |
| Cr | 5.00 | 250 | 50 |

* + 1. 试液的制备

按表A.2将试料（A.6.1）置于相应的烧杯中，用少量水润湿，加入盐酸（A.3.2），盖上表面皿，低温加热至试料溶解完全，冷却至室温。移入250 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀，干过滤。

* + 1. 测定
       1. 磷含量的测定

于电感耦合等离子体原子发射光谱仪上，按推荐的波长，测定磷校准溶液（A.6.6.1）、空白试液（A.6.3）和待测试液（A.6.4）中磷的激发强度。以磷校准溶液的质量浓度为横坐标，对应的激发强度为纵坐标，绘制磷的校准曲线，校准曲线的相关系数应大于0.999。自校准曲线上查得空白试液和待测试液中磷的质量浓度。

* + - 1. 铬含量的测定

于电感耦合等离子体原子发射光谱仪上，按推荐的波长，测定铬校准溶液（A.6.6.2）中铬的激发强度。以校准试液中加入铬的质量浓度为横坐标，对应的激发强度为纵坐标，绘制铬的校准曲线，校准曲线的相关系数应大于0.995。校准曲线反向延长线与横坐标相交，交点即为待测试液中铬的质量浓度。

* + 1. 校准溶液
       1. 磷校准溶液

分别移取0.00 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.50 mL、5.00 mL、10.00 mL磷标准溶液（A.3.5）置于一组100 mL容量瓶中，各加入10 mL盐酸（A.3.2），以水稀释至刻度，混匀。

* + - 1. 铬校准溶液

移取25.00 mL试液（A.6.4），分别置于一组50 mL容量瓶中。依次加入0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL铬标准溶液（铬含量为0.00020 % ~ 0.0050 %时选择铬标准溶液B；铬含量为＞0.0050 % ~ 0.050 %时选择铬标准溶液A），各加入5 mL盐酸（A.3.2），以水稀释至刻度，混匀。

* 1. 试验数据处理

磷含量以磷的质量分数*ω*P，按式（1）计算：

….………………………………（1）

铬含量以铬的质量分数*ω*Cr计，按式（2）计算：

….………………………………（2）

式中：

*ρ* ——自校准曲线上查得待测试液中磷、铬的质量浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；

*ρ*0——自校准曲线上查得空白溶液中磷的质量浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；

*m* ——称取试料的质量，单位为克（g）；

*V*1——试液定容的体积，单位为毫升（mL）；

*V*2——分取试液的体积，单位为毫升（mL）；

*V*3——分取试液后定容的体积，单位为毫升（mL）。

所得结果保留小数点后两位有效数字。

1. （规范性）  
   烘箱干燥法测定粗氢氧化镍钴中水分含量
   1. 范围

本附录规定了粗氢氧化镍钴中水分含量的测定方法。

本附录适用于粗氢氧化镍钴中水分含量的测定。测定范围为：≤ 65.00 %。

* 1. 方法提要

将试样置于105 ℃ ± 2 ℃的电热恒温干燥箱内，烘干至恒重，测定质量损失，计算水分含量。

* 1. 仪器设备
     1. 电热恒温干燥箱：温度能控制在105 ℃ ± 2 ℃。
     2. 电子天平：精度为0.1 g。
     3. 盛样盘：表面光滑、清洁，不锈钢金属盘或搪瓷盘。
  2. 试样

按照6.4取样和制样。

* 1. 试验步骤
     1. 平行试验

平行做三份试验，取其平均值。

* + 1. 测定

用已于105 ℃ ± 2 ℃条件下干燥至恒重的盛样盘（*m*0）称取约1000 g湿基试样，将试样平铺于盘底，厚度不超过30 mm，进行称量（*m*1）。置于温度控制在105 ℃ ± 2 ℃的电热恒温干燥箱中干燥不少于24 h，取出，趁热称重。再次放入电热恒温干燥箱中，干燥2 h，取出，趁热称重。反复操作，直至恒重（两次称量之差不大于初始质量的0.05 %），记录最后一次称量质量（*m*2）。

* 1. 试验结果计算

水分的含量以其质量分数以*ω*H2O计，按公式（3）计算：

*ω*H2O (3)

式中：

*m*1——干燥前试料和盛样盘的质量，单位为克（g）；

*m*2——干燥后试料和盛样盘的质量，单位为克（g）；

*m*0——盛样盘的质量，单位为克（g）。

所得结果保留小数点后两位有效数字。

1. （规范性）  
   重量法测定粗氢氧化镍钴中盐酸不溶物的含量
   1. 范围

本附录规定了粗氢氧化镍钴中盐酸不溶物含量的测定方法。

本附录适用于粗氢氧化镍钴中盐酸不溶物含量的测定。测定范围为：0.010 % ～ 2.00 %。

* 1. 方法提要

试样用盐酸溶解，使用玻璃砂芯坩埚抽滤，水洗后置于105 ℃ ± 2 ℃的电热恒温干燥箱内，烘干至恒重，计算盐酸不溶物的含量。

* 1. 试剂和材料

除非另有说明，本附录所用试剂均为分析纯及以上纯度的试剂，所用水符合GB/T 6682规定的三级水及三级以上纯度的水。

* + 1. 盐酸（*ρ*1.19 g/mL）。
    2. 盐酸（1+1）。
    3. 硝酸银溶液：10 g/L。
  1. 仪器设备
     1. 电热恒温干燥箱：温度能控制在105 ℃ ± 2 ℃。
     2. 玻璃砂坩埚：滤板孔径5 μm～15 μm。
  2. 试样

按照6.4取样和制样。

* 1. 试验步骤
     1. 试料

称取10.0 g试样（C.5），精确至0.000 1 g。

* + 1. 平行试验

平行做两份试验，取其平均值。

* + 1. 测定

将试料（C.6.1）置于500 mL烧杯中，用少量水润湿，加入60 mL盐酸溶液，低温加热煮沸5 min～10 min。趁热用已恒重的玻璃砂坩埚（C.4.2）抽滤，用热水洗至无氯离子为止（用硝酸银溶液检查）。将盛有盐酸不溶物的玻璃砂芯坩埚置于105 ℃ ± 2 ℃的电热恒温干燥箱中干燥1 h，取出置于干燥器中冷却至室温，称重。反复烘干至恒重。

* 1. 试验结果计算

盐酸不溶物的以其质量分数以*ω*计，按公式（4）计算：

*ω* (4)

式中：

*m*1——玻璃砂芯坩埚的质量，单位为克（g）；

*m*2——干燥后盐酸不溶物和玻璃砂芯坩埚的总质量，单位为克（g）；

*m* ——称取试料的质量，单位为克（g）。

所得结果保留小数点后两位有效数字。

1. （规范性）  
   离子选择性电极法测定粗氢氧化镍钴中氟的含量
   1. 范围

本附录规定了粗氢氧化镍钴中氟含量的测定方法。

本附录适用于粗氢氧化镍钴中氟含量的测定。测定范围为0.050 %～1.00 %。

* 1. 方法提要

试样以氢氧化钠熔融，水浸取熔融物，用柠檬酸钠作总离子强度调节剂，采用工作曲线法，以氟离子选择性电极测定氟的含量。

* 1. 试剂或材料

除非另有说明，本附录所用试剂均为分析纯及以上纯度的试剂，所用水符合GB/T 6682规定的三级水及三级以上纯度的水。

* + 1. 氢氧化钠，优级纯。
    2. 氟化钠，优级纯。
    3. 硝酸（*ρ=*1.42 g/mL）。
    4. 硝酸（1+4）。
    5. 柠檬酸钠溶液：称取294 g柠檬酸钠，置于500 mL烧杯中，加水溶解后，移入1000 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。
    6. 氟标准贮存溶液：称取2.211 0 g在120 ℃干燥2 h的氟化钠（D.3.2），以水溶解，移入1000 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀，贮存于塑料瓶中。此溶液1 mL含1 mg氟。
    7. 氟标准溶液A：移取10.00 mL氟标准贮存溶液（D.3.6）置于100 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀，贮存于塑料瓶中。此溶液1 mL含100 μg氟。
    8. 氟标准溶液B：移取20.00 mL氟标准贮存溶液（D.3.7）置于100 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀，贮存于塑料瓶中。此溶液1 mL含20 μg氟。
    9. 苯酚红指示剂（2 g/L）：称取0.2 g苯酚红，加入12 mL氢氧化钠溶液（2 g/L），移入100 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。
  1. 仪器设备
     1. 镍坩埚（30 mL）。
     2. 高温炉：温度可控制在600 ℃。
     3. 氟离子选择电极。
     4. 饱和甘汞电极。
     5. 电磁搅拌器。
     6. 电位测定仪：精度为0.1 mV。
  2. 试样

按照6.4取样和制样。

* 1. 试验步骤
     1. 试料

称取0.50 g试样（D.5），精确至0.000 1 g。

* + 1. 平行试验

平行做两份试验，取其平均值。

* + 1. 空白试验

随同试料做空白试验。

* + 1. 测定
       1. 将试料（D.6.1）置于镍坩埚（D.4.1）中，加入4 g氢氧化钠（D.3.1），在电炉上加热熔化，混匀。置于已升至600 ℃的高温炉（D.4.2）中熔融20 min，取出，将熔融物均匀摇动于坩埚内壁上，稍冷。
       2. 将坩埚与熔融物置于盛有100 mL热水的250 mL烧杯中，盖上表面皿，加热浸取熔融物，用水洗出坩埚，冷却至室温，移入250 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀，用快速定性滤纸干过滤。
       3. 分取10.00 mL试液（D.6.4.2），置于100 mL容量瓶中，加入20 mL柠檬酸钠溶液（D.3.5）和2滴苯酚红指示剂（D.3.9），用硝酸（D.3.4）调节溶液刚变为黄色。以水稀释至刻度，混匀。
       4. 将试液全部倒入干燥的250 mL烧杯中，放入搅拌子，插入氟离子选择性电极（D.4.3）和饱和甘汞电极（D.4.4），置于电磁搅拌器（D.4.5）上搅动，于电位测定仪（D.4.6）上测定试液的平衡电位值。
    2. 工作曲线的绘制

移取0.50 mL、1.00 mL、2.50 mL、5.00 mL、10.00 mL氟标准溶液B（D.3.8），置于一组100 mL容量瓶中，加入20 mL柠檬酸钠溶液（D.3.5）和2滴苯酚红指示剂（D.3.9），用硝酸（D.3.4）调节溶液刚变为黄色，以水稀释至刻度，混匀。将试液全部倒入干燥的250 mL烧杯中，放入搅拌子，插入氟离子选择性电极（D.4.3）和饱和甘汞电极（D.4.4），置于电磁搅拌器（D.4.5）上搅动，于电位测定仪（D.4.6）上，与试料同时及按氟质量浓度从低到高的顺序测定试液的平衡电位值。以氟的质量浓度的对数为横坐标，相应的电位值为纵坐标，绘制*Ex*（mV）—log*C*F（μg/mL）工作曲线。

* 1. 试验数据处理

氟含量以氟的质量分数*ω*F计，按公式（5）计算：

….………………………………（5）

式中：

*ρ* ——自工作曲线上查到待测试液中氟的质量浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；

*ρ*0——自工作曲线上查到空白试液中氟的质量浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；

*V*1——试验溶液定容的总体积，单位为毫升（mL）；

*V*2——分取试验溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V*3——分取试验溶液后定容的体积，单位为毫升（mL）；

*m* ——称取试料的质量，单位为克（g）。

所得结果保留至小数点后两位有效数字。

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_