|  |  |
| --- | --- |
| ICS | 77.150.99 |
| CCS | H 69 |

中华人民共和国国家标准

GB/T XXXXX—XXXX



锂离子电池再生用黑粉

Black mass for lithium ion battery recycling

(点击此处添加与国际标准一致性程度的标识)

（本草案完成时间：2024.5.9）

XXXX - XX - XX发布

XXXX - XX - XX实施

`

1. 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。

本文件由有色金属工业协会提出。

本文件由全国有色金属工业标准化技术委员会归口。

本文件起草单位：

本文件主要起草人：

锂离子电池再生用黑粉

* 1. 范围

本文件规定锂离子电池再生用黑粉的分类、技术要求、试验方法、检验规则、标志、包装、运输、贮存以及订货单（或合同）内容。

本文件适用于锂离子电池废料回收制得并用于后续再生利用的电池黑粉。

* 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必不可少的条款。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 191 包装储运图示标志

GB/T 6284 化工产品中水分测定的通用方法 干燥减量法

GB/T 6678—2003 化工产品采样总则

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方法和判定

GB/T 21524 无机化工产品中粒度的测定 筛分法

YS/T 1342.1 二次电池废料化学分析方法 第1部分：镍含量的测定 丁二酮肟重量法和火焰原子吸收光谱法

YS/T 1342.2 二次电池废料化学分析方法 第2部分：钴含量的测定 电位滴定法和火焰原子吸收光谱法

YS/T 1342.4 二次电池废料化学分析方法 第4部分：锂含量的测定 火焰原子吸收光谱法

YS/T 1593.6 粗碳酸锂化学分析方法 第6部分：酸不溶物含量的测定 重量法

YS/T 1658.2 粗氢氧化镍钴化学分析方法 第2部分：铬、磷、锰含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法

YS/T 1658.3 粗氢氧化镍钴化学分析方法 第3部分：氟离子含量的测定 离子选择电极法

* 1. 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

锂离子电池废料 lithium ion battery scrapas

指废旧的锂离子电池及其废元（器）件、废零（部）件和废原材料。包括工业生产过程中产生的报废锂离子电池、报废的半成品、废元（器）件、零（部）件和废原材料，以及日常生活或者流通领域中产生的失去使用价值的锂离子电池。

黑粉 black mass

电极材料粉 powder of battery material

将废锂离子电池经放电、热解、破碎和分选等一道或多道工序处理后，得到以锂、镍、钴、锰、磷、铁等一种或多种有价成分构成的粉料。

[来源：QC/T 1156—2021，3.4，有修改]

* 1. 分类

根据生产产品的原料中正极材料的不同，将产品分为Ⅰ类、Ⅱ类。

1. Ⅰ类：以含有镍或（和）钴元素的锂离子电池废料为原料生产产品。
2. Ⅱ类：以含有磷酸铁锂的锂离子电池废料为原料生产产品。
   1. 技术要求
      1. 化学成分

产品的化学成分应符合表1的规定。

1. 化学成分（干基）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 化学成分 | | 含量（质量分数）/% | | | |
| I类 | | | II类 |
| 一级 | 二级 | 三级 |
| 主元素 | 镍钴总量（Ni+Co） | ≥40.00 | ≥25.00 | ≥10.00 | / |
| 锂（Li） | ≥5.00 | ≥3.00 | ≥2.00 | ≥2.00 |
| 铁（Fe） | / | / | / | 15.00~36.00 |
| 磷（P） | / | / | / | 8.00~20.00 |
| 杂质元素 | 铜（Cu） | ≤0.50 | | | |
| 铁（Fe） | ≤0.50 | ≤1.00 | | / |
| 锌（Zn） | ≤0.10 | | | |
| 铝（Al） | ≤1.00 | | | |
| 氟（F） | ≤0.30 | | | |
| 磷（P） | ≤0.80 | | | / |
| 铅（Pb） | ≤0.10 | | | |
| 镉（Cd） | ≤0.10 | | | |
| 铬（Cr） | ≤0.01 | | | |
| 砷（As） | ≤0.01 | | | |
| 酸不溶物 | | ≤8.00 | | | |

* + 1. 水分

产品中的水分含量应不大于2.0%。

* + 1. 粒度

产品的粒度应不大于0.25 mm。

* + 1. 外观质量

产品外观应为黑色或灰黑色，无目视可见夹杂物。

* + 1. 其他

如需方对产品有其他要求，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. 化学成分

产品中镍含量的测定按YS/T 1342.1的规定进行。

产品中钴含量的测定按YS/T 1342.2的规定进行。

产品中锂含量的测定按YS/T 1342.4的规定进行。

Ⅱ类产品中铁含量的测定按附录A的规定进行。

Ⅱ类产品中磷含量的测定按附录B的规定进行。

产品中铬含量及Ⅰ类产品中磷含量的测定按YS/T 1658.2的规定进行。

产品中铜、铝、锌、镉、铅、砷含量及Ⅰ类产品中铁含量的测定按附录C的规定进行。

产品中酸不溶物的测定按YS/T 1593.6的规定进行。

产品中氟含量的测定按YS/T 1658.3的规定进行。

* + 1. 水分

产品中水分含量的测定按GB/T 6284的规定进行。

* + 1. 粒度

产品粒度的测定按GB/T 21524的规定进行。

* + 1. 外观质量

产品的外观质量由目视法检测。

* 1. 检验规则
     1. 检查与验收

产品由供方或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的规定。

需方可对收到的产品按本文件的规定进行检验，如检验结果与本文件或订货单的规定不符时，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，应由供需双方在需方共同取样或协商确定。

* + 1. 组批

每批产品应由同一类别、同一品级、同一化学成分的产品组成，每批产品不超过32 t，组批方式按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、粒度和外观质量的检验。检验项目和取样规定应符合表2的规定。

1. 检验项目和取样规定

| 检验项目 | 取样和制样方法 | 要求的章条号 | 试验方法的章条号 |
| --- | --- | --- | --- |
| 化学成分 | 7.4 | 5.1 | 6.1 |
| 水分 | 5.2 | 6.2 |
| 粒度 | 5.3 | 6.3 |
| 外观质量 | 5.4 | 6.4 |

* + 1. 取样与制样

每批产品抽样数量按GB/T 6678—2003中7.6规定执行。

采样时，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（规格：长约800 mm，内径约φ50 mm ± 2 mm）应平插入至料层深度的3/4处采样，将样钎旋转180°抽出，样钎装料应饱满。每钎样品应及时装入塑料袋中并封口。

每批次的所有样品应充分混匀，按四分法缩分至不少于2 kg，平均4份，按GB/T 6284的规定进行水分含量的测定。

测完水分的样品全部混匀，平均分为4份，装至四个洁净密封容器中，并附以标签（注明编号、类别、品级、产地、取样和制样人员、取样日期、分析项目），用于化学成分、粒度的测定。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，保存期限一般为三个月。

* + 1. 检验结果的判定

检验结果的数值按GBT 8170的规定进行修约，并采用修约值比较法判定。

检验结果如有一项指标不符合本文件要求时，判该批产品不合格。

* 1. 标志、包装、运输、贮存
     1. 标志

产品外包装袋上应有牢固清晰的标志。内容包括：供方名称、厂址、产品名称、类别、品级、净重、批号、生产日期、本文件编号，并有GB/T 191中规定的“怕雨”标志。

* + 1. 包装

产品采用集装袋（吨袋）内衬聚乙烯薄膜袋双层包装，并封口，每袋净重为0.8 t～1.2 t，或根据需方要求协商确定包装方式和容量

* + 1. 运输

产品在运输过程中应做好防护，防止包装破裂、防止渗漏及抛撒、防止雨水浸湿、防止阳光暴晒、防止平移等，且应与其他物品分开堆放运输。

* + 1. 贮存

产品应贮存在干燥、通风、无腐蚀性物品的库房中，不得与酸、碱、油类等化学品混贮，且防止雨淋、腐蚀、受潮等。

* 1. 订货单（或合同）内容

需方可根据自身需求，在订购本文件所列产品的订货单内，至少应列出如下内容：

1. 产品名称；
2. 类别和品级；
3. 化学成分；
4. 净重；
5. 包装要求；
6. 本文件编号。
8. （规范性）  
   磷酸铁锂黑粉中磷含量的测定  
   磷钼酸喹啉称量法
   1. 概要

本附录适用于磷酸铁锂类黑粉中磷含量的测定，测定范围为6%～25%。

* 1. 原理

在酸性介质中，正磷酸根与喹钼柠酮沉淀剂反应生成黄色磷钼酸喹啉沉淀经过滤、洗涤、干燥、称量，即可求出磷含量。

* 1. 试剂和材料

除非另有说明，本文件所用试剂均为分析纯及以上纯度的试剂。

水，符合GB/T 6682规定的三级及以上纯度的水。

盐酸（1+1）。

硝酸（*ρ*约1.42 g/mL）。

硝酸（1+1）。

喹钼柠酮试剂：

1. 溶液A──称取70 g二水合钼酸钠（Na2MoO4·2H2O）于400 mL烧杯中，用100 mL水溶解；
2. 溶液B──称取60 g一水合柠檬酸（C6H8O7·H2O）于1000 mL烧杯中，用150 mL水溶解，加入85 mL硝酸（A.3.4）；
3. 溶液C──将溶液A加到溶液B中，混匀；
4. 溶液D──将35 mL硝酸（A.3.3）和100 mL水在400 mL烧杯中混匀，加5 mL喹啉；
5. 溶液E──将溶液D加到溶液C中，混匀。静置过夜，用玻璃坩埚或滤纸过滤，于滤液中加入280 mL丙酮，用水稀释至1 000 mL，贮存于聚乙烯瓶或桶中。
6. 将该试剂置于暗处，避光避热。
   1. 仪器和设备

烘箱：附温度自动控制器。

抽滤装置。

G4玻璃砂芯坩埚（30 mL）。

* 1. 样品

样品粒度应不大于0.100 mm。

分析样品预先按供需双方协商的条件进行烘干，从烘箱中取出即迅速置于干燥器中，冷却至室温后立即称取

* 1. 试验步骤
     1. 试料

称取0.20 g样品（A.5），精确至0.0001 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

将试料（A.6.1）置于250 mL烧杯中，以少量水润湿，加入20 mL盐酸（A.3.2），盖上表面皿，加热至微沸3 min～5 min，取下冷却至室温，用少量水吹洗表面皿，用快速滤纸过滤，并用水洗涤烧杯及滤纸5次～7次，滤液收集于250 mL容量瓶，用水稀释至刻度，摇匀。

移取25.00 mL试液置于500 mL烧杯中，加入10 mL硝酸（A.3.4）。用水稀释至100 mL，盖上表面皿，加热至微沸，在不断搅拌下用量筒加20 mL喹钼柠酮试剂（A.3.5），保温2 min～3 min，待黄色沉淀沉降分层后取下，搅拌0.5 min，静置冷却至室温。

用预先干燥至恒重的玻璃砂芯坩埚（A.4.3）抽滤，先将上层清液滤完，然后用25 mL水洗涤沉淀，用倾泻法将沉淀上层清液沿玻棒小心转入玻璃砂芯坩埚内。如此重复3次～4次，将沉淀全部转移至坩埚中，再用水洗涤沉淀5次～6次。

将玻璃砂芯坩埚连同沉淀置于180 ℃±2 ℃烘箱（A.4.1）内，干燥至恒重（1 h～2 h），置于干燥器中冷却30 min，称量。

* 1. 分析结果的计算

磷含量以磷的质量分数计，数值以%表示，按公式（A.1）计算：

=  （A.1）

式中：

*m*1──磷钼酸喹啉沉淀和坩埚的质量，单位为克（g）；

*m*2──坩埚的质量，单位为克（g）；

*m*3──空白试验沉淀和坩埚的质量，单位为克（g）；

*m*4──空白试验坩埚的质量，单位为克（g）；

*V*0──试液的总体积，单位为毫升(mL)；

*V*──分取试液的体积，单位为毫升(mL)；

*m*──试料的质量，单位为克（g）；

*0.0140*──磷钼酸喹啉换算成磷的换算因数。

所得结果表示至小数点后两位。

1. （规范性）  
   磷酸铁锂黑粉中铁含量的测定  
   三氯化钛还原重铬酸钾滴定法
   1. 概要

本附录适用于磷酸铁锂黑粉中铁含量的测定，测定范围为10%～45%。

* 1. 原理

试料以盐酸溶解后，以钨酸钠为指示剂，用三氯化钛将少量三价铁还原成二价铁至生成“钨蓝”，以空气中氧自然氧化过量的三价钛，在硫酸-磷酸介质中，以二苯胺磺酸钠为指示剂，用重铬酸钾标准溶液滴定二价铁。

* 1. 试剂及材料

除非另有说明外，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂。

水：符合GB/T 6682规定的二级及以上纯度的水。

盐酸（1+1）。

硫酸—磷酸混合溶液：将15 mL硫酸（*ρ*约1.84 g/mL）缓慢加至70 mL水中，冷却后加入15 mL磷酸（*ρ*约1.69 g/mL）混匀。

三氯化钛溶液（1+14）：取2mL三氯化钛溶液（约15%的三氯化钛溶液）用盐酸（1+5）稀释至30 mL。

重铬酸钾标准滴定溶液[c（1/6K2Cr2O7）=0.0500 mol/L]：称取2.4516 g基准重铬酸钾（预先经140 ℃~150 ℃烘干2 h后，置于干燥器中，冷却至室温）溶于水后，移入1000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

钨酸钠溶液（250 g/L）：称取25 g钨酸钠溶于适量水中，加5mL磷酸，用水稀释至100 mL，混匀。

二苯胺磺酸钠指示剂溶液（5 g/L）：称取0.50 g二苯胺磺酸钠溶于水中，用水稀释至100 mL，混匀，保存在棕色瓶中。

* 1. 样品

样品粒度应不大于0.100 mm。

分析样品预先按供需双方协商的条件进行烘干，从烘箱中取出即迅速置于干燥器中，冷却至室温后立即称取。

* 1. 试验步骤
     1. 试料

称取4.00 g样品，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

将试料（B.5.1）置于250 mL烧杯中，加入40 mL盐酸（B.3.2），盖上表面皿，在通风柜中低温加热至微沸3min～5min，用少量水吹洗表面皿，冷却后用滤纸过滤，滤渣用水洗涤5次～7次，滤液接收于250 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

移取25.00 mL试液（B.5.4.1）至250 mL锥形瓶中，加入1 mL钨酸钠溶液（B.3.6），在不断摇动下滴加三氯化钛溶液（B.3.4）至试液出现稳定的蓝色，稍等至蓝色消失。

立即加入20 mL硫酸—磷酸混合溶液（B.3.3），加4滴二苯胺磺酸钠指示剂溶液（B.3.7），用重铬酸钾标准滴定溶液（B.3.5）滴定至溶液呈紫色30s不消失为终点。

* 1. 分析结果的计算

铁含量以铁的质量分数计，数值以%表示，按公式（B.1）计算：

** （B.1）

式中：

*c*——重铬酸钾标准滴定溶液的实际浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

*V*——滴定试液所消耗重铬酸钾标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V0*——滴定空白溶液所消耗重铬酸钾标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V1*——试液总体积，单位为毫升（mL）；

*V2*——测定时分取试液体积，单位为毫升（mL）；

*M(Fe)*——铁的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）[*M(Fe)=*55.85 g/mol]；

*m*——试料的质量，单位为克（g）。

所得结果表示至小数点后两位。

1. （规范性）  
   黑粉中铜、铝、铁、锌、镉、铅、砷杂质元素含量的测定  
   电感耦合等离子体发射光谱法
   1. 概要

本附录适用于黑粉中铜、铝、铁、锌、镉、铅、砷元素含量的测定。测定范围见表C.1。

* 1. 测定范围

|  |  |
| --- | --- |
| 元 素 | 质量分数/% |
| 铜 | 0.010～1.00 |
| 铝 | 0.010～2.00 |
| 铁 | 0.010～2.00 |
| 锌 | 0.001 0～0.20 |
| 镉 | 0.001 0～0.20 |
| 铅 | 0.001 0～0.20 |
| 砷 | 0.001 0～0.20 |

* 1. 原理

试料用盐酸溶解，在盐酸介质中，于电感耦合等离子体原子发射光谱仪上测定铜、铝、铁、锌、镉、铅、砷的发射强度，在工作曲线上查得各元素浓度并计算质量分数。

* 1. 试剂

除非另有说明，本文件所用试剂均为优级纯的试剂。

水：符合GB/T 6682规定的二级及以上纯度的水。

盐酸（1+1）。

铜标准贮存溶液：购买国家有证标准溶液，此溶液1 mL含1 mg铜。

铝标准贮存溶液：购买国家有证标准溶液，此溶液1 mL含1 mg铝。

铁标准贮存溶液：购买国家有证标准溶液，此溶液1 mL含1 mg铁。

锌标准贮存溶液：购买国家有证标准溶液，此溶液1 mL含1 mg锌。

镉标准贮存溶液：购买国家有证标准溶液，此溶液1 mL含1 mg镉。

铅标准贮存溶液：购买国家有证标准溶液，此溶液1 mL含1 mg铅。

砷标准贮存溶液：购买国家有证标准溶液，此溶液1 mL含1 mg砷。

铜、铝、铁混合标准溶液：各移取10.00 mL铜标准贮存溶液（C.3.3）、铝标准贮存溶液（C.3.4）、铁标准贮存溶液（C.3.5）置于100 mL容量瓶中，加入10 mL盐酸（C.3.2），用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含铜、铝、铁各100 μg。

锌、镉、铅、砷混合标准溶液：各移取10.00 mL锌标准贮存溶液（C.3.6）、镉标准贮存溶液（C.3.7）、铅标准贮存溶液（C.3.8）、砷标准贮存溶液（C.3.9）置于100 mL容量瓶中，加入10 mL盐酸（C.3.2），用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含锌、镉、铅、砷各100 μg。

* 1. 仪器设备

电感耦合等离子体原子发射光谱仪。200 nm时光学分辨率不大于0.007 nm；400 nm时光学分辨率不大于0.020 nm。在仪器的最佳工作条件下，连续测量各被测元素最小浓度的标准溶液11次，其发射强度的相对标准偏差应不大于2.0%。

推荐的分析谱线见表C.2。

* 1. 推荐的分析谱线

| 元 素 | 分析谱线/nm |
| --- | --- |
| 铜 | 217.89 |
| 铝 | 396.15 |
| 铁 | 259.94 |
| 锌 | 206.20 |
| 镉 | 214.43 |
| 铅 | 220.35 |
| 砷 | 189.04 |

* 1. 样品

样品粒度应不大于0.100 mm。

分析样品预先按供需双方协商的条件进行烘干，从烘箱中取出即迅速置于干燥器中，冷却至室温后立即称取。

* 1. 试验步骤
     1. 试料

称取0.20 g样品（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. 空白试验

随同试料做空白试验。

* + 1. 测定

将试料（C.6.1）置于100 mL烧杯中，用少量水润湿，加入10 mL盐酸（C.3.2）溶解，低温加热至完全溶解，冷却至室温，移入100 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀，得到试液1。

分取5 mL试液1（C.6.5）置于100 mL容量瓶中，加入10 mL盐酸（C.3.2），以水稀释至刻度，混匀，得到试液2。

于电感耦合等离子体原子发射光谱仪（C.4）上，按表2推荐的分析谱线测定空白试液（C.6.3）、试液1（C.6.5）中锌、镉、铅、砷的发射强度和试液2（C.6.6）中铜、铝、铁的发射强度。从工作曲线上计算经空白校正的各被测元素的质量浓度（*ρ*）。

* 1. 工作曲线的绘制

分别移取0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.50 mL、5.00 mL、8.00 mL、10.00 mL铜、铝、铁混合标准溶液（C.3.10）置于一组100 mL的容量瓶中，各加入10 mL盐酸（C.3.2），以水稀释至刻度，混匀，移入干燥容量瓶中。于电感耦合等离子体原子发射光谱仪上按表2推荐的分析谱线测定系列标准溶液中铜、铝、铁的发射强度，以待测元素的质量浓度为横坐标，对应的发射强度（减去“零”溶液的激发强度）为纵坐标，绘制铜、铝、铁的工作曲线。

分别移取0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.50 mL、5.00 mL、8.00 mL、10.00 mL锌、镉、铅、砷混合标准溶液（C.3.11）置于一组100 mL的容量瓶中，各加入10 mL盐酸（C.3.2），以水稀释至刻度，混匀，移入干燥容量瓶中。于电感耦合等离子体原子发射光谱仪上按表2推荐的分析谱线测定系列标准溶液中锌、镉、铅、砷的发射强度，以待测元素的质量浓度为横坐标，对应的发射强度（减去“零”溶液的激发强度）为纵坐标，绘制锌、镉、铅、砷的工作曲线。

* 1. 试验数据处理

各元素含量以该元素的质量分数*wx*计，按公式（C.1）计算：

…………………………………（C.1）

式中：

*x* ——铜、铝、铁、锌、镉、铅、砷；

*ρ*——试液中被测元素的质量浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；

*ρ*0 ——空白试液中被测元素的质量浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；

*V*1——试液定容的体积，单位为毫升（mL）；

*V*3——测定试液的体积，单位为毫升（mL）；

*m*——试料的质量，单位为克（g）；

*V*2——分取试液的体积，单位为毫升（mL）。

计算结果表示至小数点后两位。当质量分数小于0.10%时，计算结果表示至小数点后三位。当质量分数小于0.010%时，计算结果表示至小数点后四位。

