ICS 77.150.99
CCS H 69

团　　体　　标　　准

T/CIECCPA XXX-XXXX

废旧电池黑粉回收含铜中间品技术规范

Technical specification for recycling copper containing intermediate products from waste battery black powder

（征求意见稿）

XXXX－XX－XX 发布　　XXXX－XX－XX 实施

中 国 工 业 节 能 与 清 洁 生 产 协 会 发 布

目　　次

前　　言 II
1 范围 1
2 规范性引用文件 1
3 术语和定义 1
4 系统结构与功能要求 1
4.1 通用工艺流程 1
4.2 各阶段功能要求 2
5 技术要求 2
5.1 外观要求 3
5.2 化学成分要求 3
5.3 物理性能要求 3
5.4 浸出毒性要求 3
5.5 过程控制要求 3
6 试验方法 4
6.1 取样与制样 4
6.2 铜含量测定 4
6.3 杂质元素测定 4
6.4 水分测定 5
6.5 粒度测定 5
6.6 浸出毒性试验 5
6.7 灼烧减量测定 5
6.8 试验方法汇总表 5
附　录　A （规范性）铜含量测定方法——碘量法 6
附　录　B （规范性）含铜中间品取样与制样方法 7

前　言

本文件按照 GB/T1.1-2020《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。

本文件由中国工业节能与清洁生产协会提出并归口。

本文件起草单位：。

本文件主要起草人：。

本文件为首次发布。

废旧电池黑粉回收含铜中间品技术规范

1 范围

本文件规定了废旧电池黑粉回收含铜中间品的系统结构与功能要求、技术要求、试验方法、检验规则以及标志、包装、运输、贮存等内容。

本文件适用于以废旧锂离子电池经放电、拆解、热解、破碎、分选等工序处理得到的黑粉为原料，采用湿法冶金或物理分选工艺回收得到的含铜中间品（以下简称含铜中间品）的生产、检验与验收。

本文件不适用于以原生铜矿为原料生产的铜产品。

2 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，仅该日期的对应版本适用本文件；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 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备

GB/T 3884.1 铜精矿化学分析方法 第 1 部分：铜含量的测定 碘量法和电解法

GB 5085.3 危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别

GB/T 5121.1 铜及铜合金化学分析方法 第 1 部分：铜含量的测定

GB/T 6284 化工产品中水分测定的通用方法 干燥减量法

GB/T 19077 粒度分析 激光衍射法

HJ 781 固体废物 22 种金属元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法

YS/T 1006.2 镍钴锰酸锂化学分析方法 第 2 部分：多元素含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

含铜中间品 copper-bearing intermediate product

以废旧电池黑粉为原料，经浸出、置换、沉淀或电解沉积等湿法冶金工艺处理，所得铜含量在 40%～95% 范围，供后续精炼或合金化使用的中间产物，包括但不限于海绵铜、粗铜粉、铜泥等形式。

3.2

黑粉 black mass

废旧锂离子电池经放电、拆解、热解、破碎和分选等工序处理后得到的含有镍、钴、锰、锂、铜、石墨等组分的粉末状物料。

4 系统结构与功能要求

4.1 通用工艺流程

废旧电池黑粉回收含铜中间品的通用工艺流程如图 1 所示。

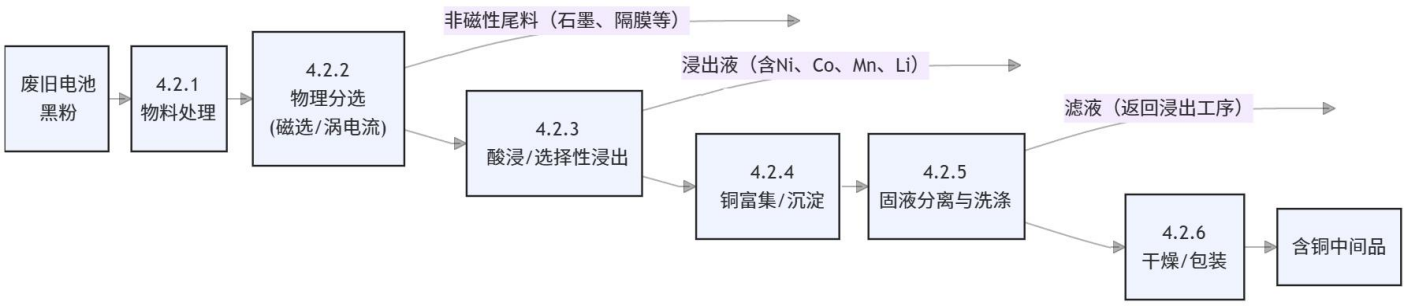


图 1 废旧电池黑粉回收含铜中间品通用工艺流程示意图

4.2 各阶段功能要求

4.2.1 物料预处理

物料预处理阶段应实现以下功能：

a）对入厂黑粉进行水分测定，含水率超过 10%时应进行预干燥处理；

b）采用除铁器去除黑粉中的铁磁性异物，防止后续设备损坏；

c）对黑粉进行筛分预处理，筛除粒径大于 5 mm 的粗颗粒杂物；

d）建立物料批次台账，记录黑粉来源、批次号、进厂日期、主要元素含量等信息。

4.2.2 物理分选

物理分选阶段应实现以下功能：

a）采用磁选设备分离黑粉中的铁磁性物质；

b）采用涡电流分选或重力分选设备分离铜铝混合颗粒；

c）物理分选得到的铜富集物中铜含量（质量分数）宜不低于 60%；

d）分选过程中产生的粉尘应经集尘系统收集，防止扬尘污染。

4.2.3 选择性浸出

选择性浸出阶段应实现以下功能：

a）采用酸性浸出体系，实现铜与镍、钴、锰、锂的选择性分离；

b）控制浸出终点电位和 pH 值，使铜优先进入浸出液或保留在渣相中；

c）浸出过程应配备温度控制系统，温度控制精度为±5 ℃；

d）浸出反应釜应配备搅拌装置，搅拌转速可调范围宜为 100 r/min～500 r/min。

4.2.4 铜富集与沉淀

铜富集与沉淀阶段应实现以下功能：

a）采用置换、硫化沉淀或电沉积等方法实现铜的富集；

b）置换法宜采用铁粉或铁屑作为置换剂，铁铜摩尔比宜控制在 1.2:1～1.5:1；

c）硫化沉淀法宜采用硫化钠或硫代乙酰胺作为沉淀剂，控制 pH 在 2.0～3.0 范围；

d）沉淀反应温度宜控制在 50 ℃～80 ℃。

4.2.5 固液分离与洗涤

固液分离与洗涤阶段应实现以下功能：

a）采用板框压滤机或离心机实现固液分离，滤液浊度应不大于 50 NTU；

b）滤饼应采用去离子水或工艺水进行逆流洗涤，洗涤级数宜不少于 2 级；

c）洗涤后的滤液应返回浸出工序或进入废水处理系统；

d）洗涤后滤饼的氯离子含量（质量分数）宜不大于 0.1%。

4.2.6 干燥与包装

干燥与包装阶段应实现以下功能：

a）采用热风循环干燥箱或闪蒸干燥机进行干燥，干燥温度宜控制在 105 ℃±5 ℃；

b）干燥后含铜中间品的水分含量应不大于 2.0%；

c）包装应采用内衬塑料袋的编织袋或吨袋，密封防潮；

d）包装容器上应标明产品名称、批次号、铜品位、净重、生产日期等信息。

5 技术要求

5.1 外观要求

含铜中间品的外观应为红棕色、紫红色或黑色粉末状/海绵状固体，无肉眼可见的夹杂物和结块。

5.2 化学成分要求

含铜中间品的化学成分应符合表 1 的规定。

表 1 含铜中间品化学成分要求

项目	指标	试验方法	引用标准
铜（Cu）质量分数/%	≥60.0	碘量法或电解法	GB/T 3884.1 / GB/T 3884.1
铁（Fe）质量分数/%	≤5.0	ICP-OES	YS/T 1006.2
镍（Ni）质量分数/%	≤3.0	ICP-OES	YS/T 1006.2
钴（Co）质量分数/%	≤2.0	ICP-OES	YS/T 1006.2
锰（Mn）质量分数/%	≤2.0	ICP-OES	YS/T 1006.2
锂（Li）质量分数/%	≤0.5	ICP-OES	YS/T 1006.2
铝（Al）质量分数/%	≤3.0	ICP-OES	HJ 781
锌（Zn）质量分数/%	≤1.0	ICP-OES	HJ 781
水分（H_2O）质量分数/%	≤2.0	重量法	GB/T 6284
注：铜品位为仲裁指标，其他元素为参考指标。当铜品位低于 60.0%时，该批次产品应返回铜富集工序重新处理。			

5.3 物理性能要求

含铜中间品的物理性能应符合表 2 的规定。

表 2 含铜中间品物理性能要求

项目	指标	试验方法	引用标准
粒度（D90）/μm	≤150	激光衍射法	GB/T 19077
堆积密度/（g/cm^3）	1.5～3.5	自然堆积法	—
灼烧减量（550 ℃）/%	≤15.0	重量法	—

5.4 浸出毒性要求

含铜中间品的浸出毒性应符合表 3 的规定，按照 GB 5085.3 规定的浸出程序制备浸出液。

表 3 含铜中间品浸出毒性限值

项目	限值/（mg/L）	试验方法	引用标准
铜	≤100	ICP-OES	GB 5085.3
镍	≤5	ICP-OES	GB 5085.3
钴	≤5	ICP-OES	GB 5085.3
锌	≤100	ICP-OES	GB 5085.3
铅	≤5	ICP-OES	GB 5085.3
镉	≤1	ICP-OES	GB 5085.3

5.5 过程控制要求

5.5.1 浸出过程控制

选择性浸出的工艺参数应控制在以下范围：

a）浸出温度：60 ℃～90 ℃；

b）液固比：（5～10）:1；

c）初始酸浓度：1.0 mol/L～2.5 mol/L；

d）反应时间：2 h～4 h；

e）终点 pH：1.5～3.5。

5.5.2 铜沉淀过程控制

铜沉淀的工艺参数应控制在以下范围：

a）置换法铁铜摩尔比：1.2:1～1.5:1；

b）硫化沉淀法 pH：2.0～3.0；
c）沉淀温度：50 ℃～80 ℃；
d）沉淀时间：1 h～3 h。

5.5.3 洗涤过程控制

洗涤过程的工艺参数应控制在以下范围：
a）洗涤液固比：（3～5）:1；
b）洗涤温度：常温～60 ℃；
c）洗涤级数：≥2 级。

6 试验方法

6.1 取样与制样

6.1.1 取样

含铜中间品的取样按照附录 B 的规定执行。每批产品取样量应不少于 1 kg，取样点应覆盖包装容器的上、中、下三个部位。

6.1.2 制样

样品经充分混匀后，采用四分法缩分至约 200 g，再用球磨机研磨至粒径不大于 74 μm，装入密闭样品瓶中备用。

6.2 铜含量测定

6.2.1 碘量法（仲裁法）

按照附录 A 的规定执行。方法原理：试样经酸分解后，用氨水调节至弱碱性，加入氟化氢铵掩蔽铁、铝等干扰元素，加入碘化钾与铜离子反应生成碘化亚铜沉淀并释放出等摩尔碘，以淀粉为指示剂，用硫代硫酸钠标准溶液滴定至蓝色消失即为终点。测定范围：13.00%～50.00%。当铜含量超过 50.00%时，应采用电解法。

6.2.2 电解法

按照 GB/T 3884.1 的规定执行。方法原理：试样经酸分解后，在硫酸介质中以铂网电极进行电解，铜在阴极上析出，称量阴极增重计算铜含量。测定范围：15.00%～50.00%。

6.3 杂质元素测定

6.3.1 电感耦合等离子体原子发射光谱法（ICP-OES）

按照 YS/T 1006.2 或 HJ 781 的规定执行。试样经酸分解后，用电感耦合等离子体原子发射光谱仪测定铁、镍、钴、锰、锂、铝、锌等元素含量。各元素的测定波长和检出限参见表 4。

表 4 ICP-OES 测定参数参考

元素	推荐波长/nm	方法检出限/（mg/L）	适用标准
Fe	259.940	0.005	YS/T 1006.2
Ni	231.604	0.005	YS/T 1006.2
Co	228.616	0.003	YS/T 1006.2
Mn	257.610	0.002	YS/T 1006.2
Li	670.784	0.001	YS/T 1006.2
Al	396.152	0.010	HJ 781
Zn	213.856	0.002	HJ 781

6.3.2 其他方法

当 ICP-OES 结果存在争议时，铁含量可采用 GB/T 5121.1 中规定的分光光度法进行仲裁；镍、钴含量可采用 EDTA 滴定法进行仲裁。

6.4 水分测定

按照 GB/T 6284 的规定执行。称取约 10 g 试样（精确至 0.0001 g），于 105 ℃±2 ℃的烘箱中干燥至恒重，计算水分含量。

6.5 粒度测定

按照 GB/T 19077 的规定执行。采用激光衍射法测定含铜中间品的粒度分布，以 D90 值表示。

6.6 浸出毒性试验

按照 GB 5085.3 中规定的硫酸硝酸法（方法一）制备浸出液。浸出液经 0.45 μm 滤膜过滤后，采用 ICP-OES 测定铜、镍、钴、锌、铅、镉等元素浓度。

6.7 灼烧减量测定

称取约 5 g 试样（精确至 0.0001 g），置于已恒重的瓷坩埚中，于 550 ℃±25 ℃的马弗炉中灼烧 2 h，取出置于干燥器中冷却至室温，称量。灼烧减量按式（1）计算：

$$W = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100\%$$

式中：

w ——灼烧减量，%；

m0 ——坩埚质量，g；

m1 ——灼烧前试样与坩埚总质量，g；

m2 ——灼烧后试样与坩埚总质量，g。

6.8 试验方法汇总表

表 5 技术要求与试验方法对应表

技术指标	技术要求条款	试验方法	引用标准
铜含量	5.2	碘量法/电解法	GB/T 3884.1 / GB/T 3884.1
铁含量	5.2	ICP-OES	YS/T 1006.2
镍含量	5.2	ICP-OES	YS/T 1006.2
钴含量	5.2	ICP-OES	YS/T 1006.2
锰含量	5.2	ICP-OES	YS/T 1006.2
锂含量	5.2	ICP-OES	YS/T 1006.2
铝含量	5.2	ICP-OES	HJ 781
锌含量	5.2	ICP-OES	HJ 781
水分	5.2	重量法	GB/T 6284
粒度 D90	5.3	激光衍射法	GB/T 19077
浸出毒性	5.4	ICP-OES	GB 5085.3
灼烧减量	5.3	重量法	—

附 录 A
（规范性）
铜含量测定方法——碘量法

A.1 方法原理

试样经盐酸-硝酸分解，硫酸冒烟赶尽硝酸。用氨水中和至氢氧化铁沉淀出现，加入氟化氢铵使铁、铝等干扰元素形成络合物。在弱酸性介质中，铜（Ⅱ）与碘化钾反应析出等摩尔的碘，以淀粉为指示剂，用硫代硫酸钠标准溶液滴定。

A.2 试剂

除非另有说明，仅使用分析纯试剂和蒸馏水或去离子水。
a）盐酸（ρ约1.19 g/mL）；
b）硝酸（ρ约1.42 g/mL）；
c）硫酸（ρ约1.84 g/mL）；
d）氨水（ρ约0.90 g/mL）；
e）氟化氢铵饱和溶液；
f）碘化钾溶液（200 g/L）；
g）淀粉指示剂（5 g/L）；
h）硫代硫酸钠标准滴定溶液：
c($Na_2S_2O_3$)==0.1 mol/L，按GB/T 601配制与标定。

A.3 分析步骤

称取试样0.2000 g（精确至0.0001 g）于300 mL烧杯中，加入15 mL盐酸，5 mL硝酸，盖上表面皿，低温加热溶解至体积约2 mL。加入5 mL硫酸，加热冒烟至近干。冷却，加入50 mL水，加热溶解盐类。用氨水中和至氢氧化铁沉淀出现，滴加硫酸（1+1）至沉淀刚好溶解。加入10 mL氟化氢铵饱和溶液，摇匀。加入10 mL碘化钾溶液，摇匀。立即用硫代硫酸钠标准溶液滴定至淡黄色，加入2 mL淀粉指示剂，继续滴定至蓝色消失为终点。

A.4 结果计算

铜含量按式（A.1）计算,计算结果保留至小数点后两位：

$$w(Cu)=\frac{c\times V\times 63.546}{m\times 1000}\times 100\% \cdots\cdots (A.1)$$

式中：
w(Cu) ——铜的质量分数，%；
c ——硫代硫酸钠标准溶液浓度，mol/L；
V ——滴定消耗硫代硫酸钠标准溶液体积，mL；
m ——试样质量，g；
63.546 ——铜的摩尔质量，g/mol。

A.5 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于0.30%，以大于0.30%的情况不超过5%为前提。

附 录 B
（规范性）
含铜中间品取样与制样方法

B.1 取样工具

取样工具应使用不锈钢或塑料材质，避免使用铜质工具以防止污染。

B.2 取样方法

B.2.1 袋装产品取样

对于袋装含铜中间品，每批产品按不低于5%的袋数随机抽样，最少抽样袋数不少于3袋。每袋取样点应覆盖上、中、下三个部位，每个部位取样量约100 g，混合后作为该袋的样品。

B.2.2 吨袋产品取样

对于吨袋包装产品，采用取样探针从袋口对角线方向插入袋深的1/3、1/2、2/3处各取一个样点，每个样点取样量约200 g。

B.3 样品制备

将所有取样点的样品合并，充分混匀后采用四分法缩分至约500 g。将缩分后的样品用球磨机研磨至全部通过74 μm标准筛，再次混匀后装入两个密闭样品瓶中，一瓶用于检测，一瓶留样保存。

B.4 留样保存

留样保存期不少于6个月，保存条件为室温、干燥、避光。