



中华人民共和国国家标准

GB/T 38103—2019

含锂废料处理处置方法

Treatment and disposal method for lithium-containing waste materials

2019-10-18 发布

2020-09-01 实施

国家市场监督管理总局
中国国家标准化管理委员会 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/TC 294)归口。

本标准起草单位：广东邦普循环科技有限公司、衢州华友钴新材料有限公司、湖南邦普循环科技有限公司、格林美股份有限公司、泉州市云尚三维科技有限公司、清远佳致新材料研究院有限公司、杭州格林达电子材料股份有限公司、厦门市蓝恒环保有限公司、天津理工大学、赣州市豪鹏科技有限公司、嘉善绿野环保材料厂、江苏盛勤环境工程有限公司、中海油天津化工研究设计院有限公司。

本标准主要起草人：余海军、刘秀庆、陈若葵、张宇平、林晓晖、吴理觉、尹云舰、张继享、李梅彤、区汉成、俞明华、朱小健、谢英豪、胡雷、李长东、余顺文、郑世林、陈玉英、张学梅、弓创周。

含锂废料处理处置方法

1 范围

本标准规定了含锂废料的来源、处理处置方法和环境保护要求。
本标准适用于含锂废料的处理处置。

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 5085.7 危险废物鉴别标准 通则
- GB 8978 污水综合排放标准
- GB/T 11075 碳酸锂
- GB 16297 大气污染物综合排放标准
- GB 18599 一般工业固体废物贮存、处置场污染控制标准
- YS/T 967 电池级磷酸二氢锂

3 来源

含锂废料主要来源于含锂电池、锂盐生产和使用过程中产生的废料等,按照物理形态及存在方式分为:

- a) 含锂电池废料:含锂废旧电池及锂电池生产过程中产生的钴酸锂、镍钴锰酸锂、磷酸铁锂、锰酸锂、镍钴铝酸锂、镍酸锂等锂电池正极材料废料,六氟磷酸锂等电解质材料、钛酸锂等负极材料废料;
- b) 锂盐废料:碳酸锂、单水氢氧化锂、溴化锂、氟化锂、氯化锂、金属锂等废料;
- c) 其他含锂废料,包括矿石冶炼过程中剩余的含锂矿渣、含锂合金等。

4 处理处置方法

4.1 预处理

4.1.1 方法提要

在一定温度下,含锂废料经高温焙烧处理,去除其中的有机物等,再通过机械破碎,分选得到粉末状含锂物料。

4.1.2 工艺流程

预处理工艺流程见图 1。含锂废旧电池的预处理可参考 GB/T 33059、HG/T 5019 执行。

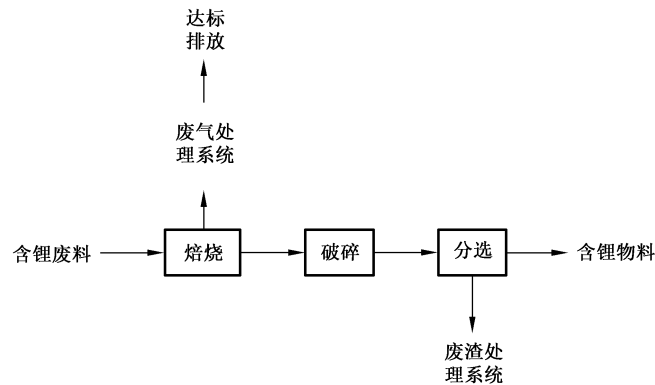


图 1 预处理工艺流程

4.1.3 主要设备

焙烧炉或回转窑、破碎机或球磨机、分选机等。

4.1.4 控制条件

工艺控制参数如下：

- 焙烧温度： $600\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；
- 焙烧时间： $2.0\text{ h} \sim 2.5\text{ h}$ ；
- 收集的粉末状含锂废料粒度：不大于 1 mm 。

4.2 处理方法

4.2.1 生产碳酸锂

4.2.1.1 方法提要

含锂物料加浸出溶剂进行浸出，过滤得到含锂溶液，加除杂剂进行除杂反应后，过滤，浓缩，在一定的反应条件下，加沉淀剂充分反应，经过滤、洗涤、干燥后得到碳酸锂。

4.2.1.2 工艺流程

将预处理后的粉末状含锂物料置于反应设备中，在搅拌下加入浸出溶剂，充分反应，过滤得到含锂溶液，通过控制溶液 pH 和温度，加入除杂剂进行除杂反应后，过滤得到含锂精制溶液，再加入一定浓度碳酸钠溶液充分反应后，经过滤、洗涤、干燥得到碳酸锂产品。

工艺流程见图 2。

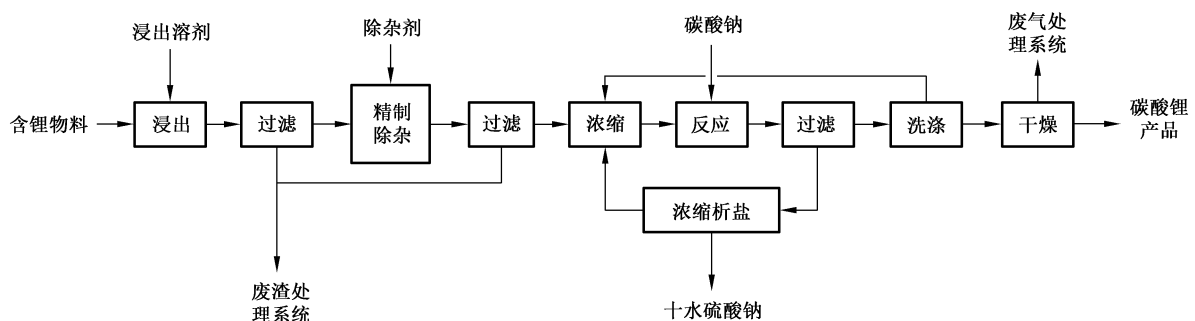


图 2 生产碳酸锂工艺流程

4.2.1.3 主要设备

反应釜、加热设备、蒸发设备、冷却槽、过滤设备、纯水设备、通风设备、干燥设备、粉碎设备及包装设备等。

4.2.1.4 原辅料

硫酸、过氧化氢、氢氧化钠、氯酸钠、碳酸钠、纯水。

4.2.1.5 控制条件

4.2.1.5.1 浸出

工艺控制参数如下：

- 反应温度： $70\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；
- 反应时间： $2.0\text{ h}\sim 4.0\text{ h}$ ；
- 反应固液比： $1:3\sim 1:8$ ；
- pH： $0.5\sim 2.0$ ；
- 过氧化氢加入量： 1 t 含锂物料加30%过氧化氢50 kg $\sim$ 200 kg。

4.2.1.5.2 除杂

工艺控制参数如下：

- pH： $9.0\sim 11.0$ ；
- 反应温度：常温。

4.2.1.5.3 反应

工艺控制参数如下：

- 反应温度： $75\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；
- pH： $11.0\sim 13.0$ ；
- 饱和碳酸钠加入量：理论添加量的110%。

4.2.1.5.4 洗涤

工艺控制参数如下：

- 洗涤固液比： $1:2\sim 1:8$ ；
- 洗涤温度： $60\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；
- 洗涤次数：2次 $\sim$ 3次。

4.2.1.5.5 干燥

工艺控制参数如下：

- 干燥温度： $120\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

4.2.2 生产磷酸二氢锂

4.2.2.1 方法提要

含锂物料加浸出溶剂浸出、除杂剂除杂，再加磷酸三钠沉淀、过滤，加磷酸溶解，调节pH，再经蒸发、冷却结晶、过滤、干燥、筛分，得到磷酸二氢锂。

4.2.2.2 工艺流程

将预处理后的粉末状含锂物料置于反应设备中,在搅拌下加入浸出溶剂,充分浸出后,加除杂剂除杂,过滤得到精制含锂溶液。然后再加入一定浓度的磷酸三钠溶液进行沉淀反应,过滤得到磷酸锂沉淀,加磷酸溶液溶解,用磷酸或氢氧化锂调节溶液 pH 约为 2.3,再经蒸发、冷却结晶、过滤、干燥、筛分,得到电池级磷酸二氢锂。

工艺流程见图 3。

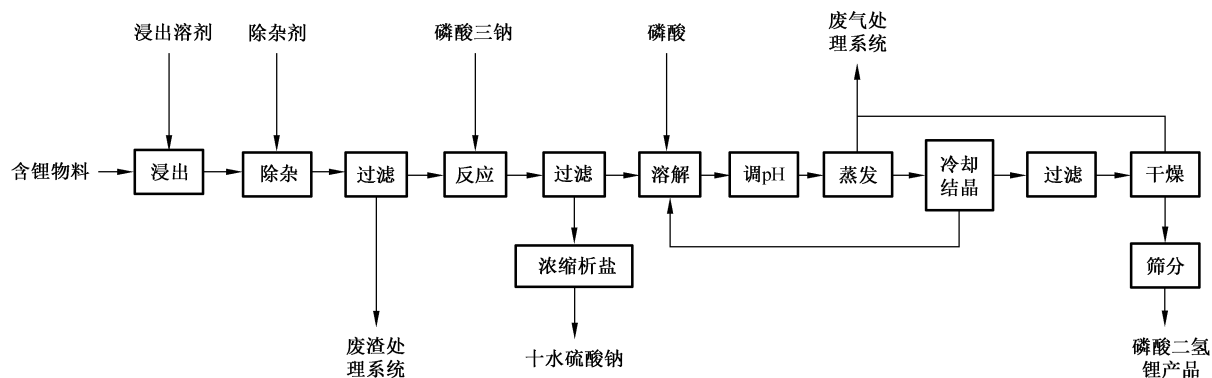


图 3 生产磷酸二氢锂工艺流程

4.2.2.3 主要设备

反应釜、加热设备、蒸发设备、冷却槽、过滤设备、纯水设备、通风设备、干燥设备、粉碎设备及包装设备等。

4.2.2.4 原辅料

硫酸、过氧化氢、磷酸、氢氧化锂、磷酸三钠、纯水、吸附剂等。

4.2.2.5 控制条件

4.2.2.5.1 浸出

工艺控制参数同 4.2.1.5.1。

4.2.2.5.2 除杂

工艺控制参数如下：

- pH: 1.5~2.0;
- 反应温度: 80℃~90℃;
- 吸附剂添加量: 约 4 g/L。

4.2.2.5.3 调 pH、蒸发、冷却结晶

工艺控制参数如下：

- pH: 约 2.3;
- 蒸发温度: 120℃±10℃;
- 浓缩磷酸二氢锂浓度: 60%~90%;
- 冷却结晶温度: 0℃~20℃。

4.2.2.5.4 干燥

工艺控制参数如下：

——干燥温度：50℃～60℃；

——干燥时间：约2 h。

4.3 处理结果

4.3.1 锂的浸出率应不小于99%，锂浸出率的计算方法参见附录A的A.1。

4.3.2 锂的回收率应不低于70%，锂回收率的计算方法参见A.2。

4.3.3 锂含量的测定方法参见GB/T 11064.1～GB/T 11064.3。

4.3.4 制得的碳酸锂产品应符合GB/T 11075要求。

4.3.5 制得的磷酸二氢锂产品应符合YS/T 967要求。

5 环境保护要求

5.1 废水

在处理处置过程中产生的废水，应经综合处理后，达到循环使用要求的送至生产工艺中，不能达到循环使用要求的，进行无害化处理处置，排放应符合GB 8978的要求。

5.2 废气

在处理处置过程中产生的废气，进行无害化处理，排放应符合GB 16297的要求。

5.3 废渣

在处理处置过程中产生的废渣，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，应根据自身条件进行深度无害化处理，或交由有资质的专业危险废物处理机构进行处理；
- b) 经鉴别属于一般固体废物，应按GB 18599的要求进行处理。

附 录 A
(资料性附录)
锂的浸出率、回收率计算方法

A.1 锂的浸出率的计算

锂的浸出率以 e 计,按式(A.1)计算:

$$e = \frac{\rho V}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (A.1)$$

式中:

ρ ——1 t 含锂废料经浸出处理后浸出液中锂的质量浓度的数值,单位为克每升(g/L);

V ——1 t 含锂废料经浸出处理后浸出液的体积的数值,单位为升(L);

m ——1 t 含锂废料中锂(Li)的质量的数值,单位为克(g)。

A.2 锂的回收率的计算

锂的回收率以 R 计,按式(A.2)计算:

$$R = \frac{m_i}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (A.2)$$

式中:

m_i ——1 t 含锂废料经处理处置后回收制备的产品中含锂(Li)的质量的数值,单位为克(g);

m ——1 t 含锂废料中锂(Li)的质量的数值,单位为克(g)。

注: i 代表产品碳酸锂、磷酸二氢锂等。

参 考 文 献

- [1] GB/T 11064.1 碳酸锂、单水氢氧化锂、氯化锂化学分析方法 第1部分:碳酸锂量的测定 酸碱滴定法
- [2] GB/T 11064.2 碳酸锂、单水氢氧化锂、氯化锂化学分析方法 第2部分:氢氧化锂量的测定 酸碱滴定法
- [3] GB/T 11064.3 碳酸锂、单水氢氧化锂、氯化锂化学分析方法 第3部分:氯化锂量的测定 电位滴定法
- [4] GB/T 33059 锂离子电池材料废弃物回收利用的处理方法
- [5] HG/T 5019 废电池中镍钴回收方法
-