



中华人民共和国国家标准

GB/T 33062—2016

镍氢电池材料废弃物回收利用的 处理方法

Methods for disposal and recycling of nickel-metal hydride
battery material wastes

2016-10-13 发布

2017-05-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

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、浙江华友钴业股份有限公司、江门市长优实业有限公司、格林美股份有限公司、兰州金川科技园有限公司、深圳市豪鹏科技有限公司、中海油天津化工研究院设计院。

本标准主要起草人:余海军、杨杰、王强、张学梅、张翔、曹笃盟、廖兴群、谢英豪、陆思伟、王莹。

镍氢电池材料废弃物回收利用的 处理方法

1 范围

本标准规定了镍氢电池材料废弃物回收利用的术语和定义、方法提要、原辅料和设备、处理条件及工艺控制要求、环境保护和安全要求。

本标准适用于镍氢电池材料废弃物中镍、铜、稀土的湿法回收处理方法。

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 8978 污水综合排放标准

GB 9078 工业炉窑大气污染物排放标准

GB 12348 工业企业厂界环境噪声排放标准

GB 16297 大气污染物综合排放标准

GB 18597 危险废物贮存污染控制标准

GB 25467 铜、镍、钴工业污染物排放标准

GB/T 26493 电池废料贮运规范

HJ 2025 危险废物收集、贮存、运输技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

镍氢电池材料废弃物 **nickel-metal hydride battery material wastes**

镍氢电池生产过程中产生的不合格极片、报废极片,以及电极材料废弃的浆料、粉末等,主要含有球形氢氧化镍、储氢合金粉、泡沫镍等。

4 方法提要

镍氢电池材料废弃物中的金属铜利用机械物理法分离回收,其他金属及其化合物溶于酸,转化为易溶于水的离子形态。通过分离、富集实现稀土、镍的回收。

5 原辅料和设备

5.1 原辅料

原辅料主要包括硫酸、盐酸、硝酸、过氧化氢、氨水、氢氧化钠、无水硫酸钠、硫酸钾、硫酸铵、铁粉、氯

酸钠、磺化煤油、二(2,4,4-三甲基戊基)膦酸(Cyanex272)、2-乙基己基膦酸单 2-乙基己基酯(P507 或 PC-88A)、二(2-乙基己基)磷酸酯(P204)、5-壬基水杨酸醛肟(Acorga M5640)、三辛胺(7301 或 TOA)等。

5.2 设备

主要设备包括破碎分选装置、热解炉、搅拌机、压滤机、反应装置、储存装置、废气处理装置、废水处理装置、废渣收集设备等。

6 处理条件及工艺控制要求

6.1 热处理条件

6.1.1 热处理温度:400 °C~600 °C。

6.1.2 热处理时间:0.5 h~1 h。

6.2 浸出条件

6.2.1 浸出溶剂为无机酸(硫酸、盐酸等)和助剂(过氧化氢等)的混合溶液,其浓度如下:

a) 无机酸(以 H 计)浓度:1.5 mol/L~3 mol/L;

b) 助剂(以 H₂O₂ 计)浓度:2 mol/L~5 mol/L。

6.2.2 浸出时间:6 h~12 h。

6.2.3 浸出温度:70 °C~90 °C。

6.2.4 固液比:1:5~1:10。

6.2.5 搅拌强度:80 r/min~150 r/min。

6.3 稀土回收条件

6.3.1 温度:40 °C~80 °C。

6.3.2 酸度:控制 pH 为 1.5~2.5。

6.3.3 沉淀剂:碱性硫酸盐。

6.4 pH 调节条件

6.4.1 温度:80 °C~90 °C。

6.4.2 pH:4.0~4.5。

6.5 工艺流程

6.5.1 镍氢电池材料废弃物先进行粗破。

6.5.2 粗破后的物料经热处理去除隔膜、粘结剂等。

6.5.3 热处理后应直接采用机械法分离回收铜、泡沫镍。

6.5.4 分离后的剩余物料应先进行酸溶,得到的溶液进行镍、稀土元素的回收。

6.5.5 回收稀土复盐后的溶液经萃取、反萃回收得到镍盐纯化液。

6.5.6 得到镍盐纯化液用于生产化工镍盐、合成电池生产原料等。

6.5.7 镍氢电池材料废弃物经碱性硫酸盐沉淀后得到稀土复盐,通过电冶金方法加工获得各稀土元素。

6.5.8 镍氢电池材料废弃物的湿法回收处理工艺流程见图 1。

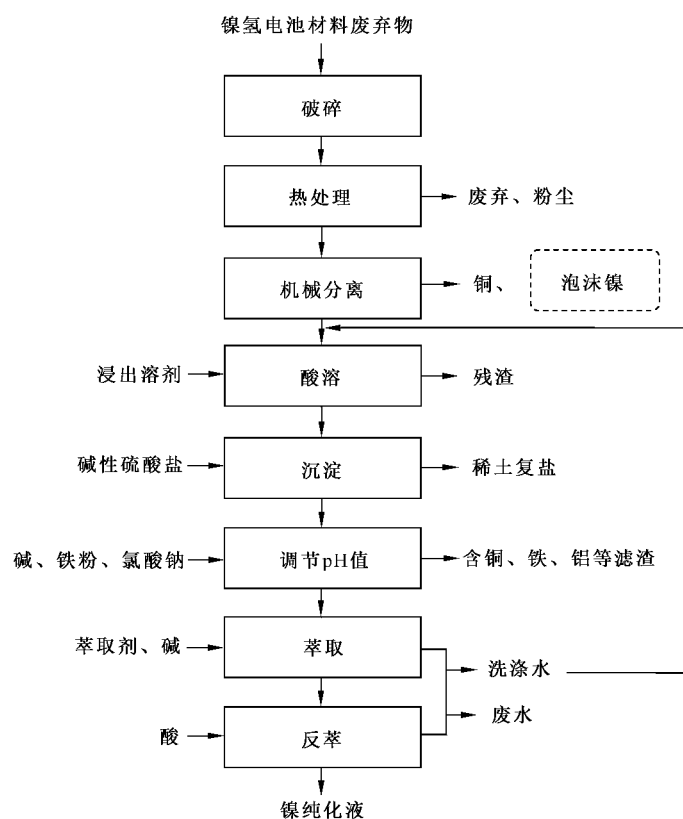


图 1 湿法回收处理工艺流程图

6.6 工艺控制要求

6.6.1 通过热处理去除镍氢电池材料废弃物中的隔膜、粘结剂等,去除率应不低于 99%。计算方法见附录 A 的 A.1。

6.6.2 通过机械分离获得铜,回收率应不低于 90%。计算方法见 A.2。

6.6.3 控制浸出工艺条件,镍氢电池材料废弃物中镍元素的浸出率应不低于 99%,稀土元素的浸出率应不低于 95%。计算方法见 A.3。

6.6.4 采用碱性硫酸盐法沉淀浸出液中的稀土元素,各稀土元素的回收率应不低于 95%。

6.6.5 采用调节 pH 和萃取除杂工艺,铜、铁、铝、钙、镁等的去除率应不低于 99%。计算方法见 A.4。

6.6.6 采用萃取法分离提纯镍元素,镍元素的损失率应不高于 1%,回收率应不低于 98%。计算方法见 A.5 和 A.6。

6.6.7 镍氢电池材料废弃物中金属元素含量的检测方法参见附录 B。

7 环境保护和安全要求

7.1 镍氢电池材料废弃物应根据形态不同,按 GB/T 26493 的有关规定进行分类包装、运输、贮存。

7.2 企业在回收利用过程中产生的废水,经处理钴离子排放浓度应符合 GB 25467 的要求,其他离子排放浓度应符合 GB 8978 的要求。

7.3 回收利用过程中产生的固体废物应按 GB 18597 和 HJ 2025 的要求进行收集、贮存、运输,并交由有资质单位进行处理。

- 7.4 热处理中产生的废气经处理后应符合 GB 9078 的要求。
- 7.5 回收利用过程中产生的粉尘,经处理后应符合 GB 16297 的要求。
- 7.6 回收处理企业厂界噪声应符合 GB 12348 的要求。
- 7.7 处理固体废物时应在配备通风管道、排气、吸尘和贮存装置的厂房进行。
- 7.8 处理设备和容器应具有安全防护措施。

附 录 A

(规范性附录)

计算方法

A.1 热处理隔膜、粘结剂等去除率的计算

热处理隔膜、粘结剂去除率以 r_1 计,按式(A.1)计算:

$$r_1 = \frac{m_1}{m_2} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (A.1)$$

式中:

m_1 ——热处理后镍氢电池材料废弃物经 400 °C ~ 600 °C 灼烧后的质量的数值,单位为克(g);

m_2 ——热处理后镍氢电池材料废弃物未经灼烧的质量的数值,单位为克(g)。

A.2 铜元素回收率的计算

铜元素回收率以 R_1 计,按式(A.2)计算:

$$R_1 = \frac{m_2}{m_1} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (A.2)$$

式中:

m_2 ——1 t 镍氢电池材料废弃物经破碎、分选,回收的铜元素的质量的数值,单位为克(g);

m_1 ——1 t 镍氢电池材料废弃物中铜元素的质量的数值,单位为克(g)。

A.3 镍元素、稀土浸出率的计算

镍元素、稀土浸出率以 e_i 计,按式(A.3)计算:

$$e_i = \frac{\rho_{i1} \times V}{m_i} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (A.3)$$

式中:

ρ_{i1} ——1 t 镍氢电池材料废弃物经酸溶,浸出液中金属元素 i 的浓度的数值,单位为克每升(g/L);

V ——1 t 镍氢电池材料废弃物经酸溶后浸出液的体积的数值,单位为升(L);

m_i ——1 t 镍氢电池材料废弃物中金属元素 i 的质量的数值,单位为克(g)。

注: i 代表镍元素、稀土元素。

A.4 浸出液中铜、铁、铝、钙、镁元素去除率的计算

浸出液中铜、铁、铝、钙、镁元素去除率以 r_k 计,按式(A.4)计算:

$$r_k = \left(1 - \frac{\rho_{k1} \times V_1}{\rho_{k2} \times V} \right) \times 100\% \quad \dots\dots\dots (A.4)$$

式中:

ρ_{k1} ——1 t 镍氢电池材料废弃物经酸溶的浸出液除杂后溶液中金属元素 k 的浓度的数值,单位为克每升(g/L);

V_1 ——1 t 镍氢电池材料废弃物经酸溶的浸出液除杂后溶液体积的数值,单位为升(L);

ρ_{k2} ——1 t 镍氢电池材料废弃物经酸溶后浸出液中金属元素 k 的浓度的数值,单位为克每升(g/L);

V ——1 t 镍氢电池材料废弃物经酸溶后浸出液的体积的数值,单位为升(L)。

注: k 浸出液中铜、铁、铝、钙、镁金属元素。

A.5 镍元素损失率的计算

镍元素损失率以 l 计,按式(A.5)计算:

$$l = \left(1 - \frac{\rho_2 \times V_1}{\rho_1 \times V} \right) \times 100\% \quad \dots\dots\dots (A.5)$$

式中:

ρ_2 ——1 t 镍氢电池材料废弃物经处理,得到镍纯化液中镍元素的浓度的数值,单位为克每升(g/L);

V_1 ——1 t 镍氢电池材料废弃物经处理,得到镍纯化液的体积的数值,单位为升(L);

ρ_1 ——1 t 镍氢电池材料废弃物经酸溶,浸出液中镍元素的浓度的数值,单位为克每升(g/L);

V ——1 t 镍氢电池材料废弃物经酸溶,浸出液的体积的数值,单位为升(L)。

A.6 镍元素、稀土回收率的计算

镍元素、稀土元素回收率以 R_i 计,按式(A.6)计算:

$$R_i = \frac{\rho_{i2} \times V_1}{m_i} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (A.6)$$

式中:

ρ_{i2} ——1 t 镍氢电池材料废弃物经处理,得到纯化液中金属元素 i 的浓度的数值,单位为克每升(g/L);

V_1 ——1 t 镍氢电池材料废弃物经净化、萃取处理,得到纯化液的体积的数值,单位为升(L);

m_i ——1 t 镍氢电池材料废弃物中元素 i 的质量的数值,单位为克(g)。

注: i 代表镍元素、稀土元素。

附 录 B
(资料性附录)
检测方法

镍氢电池材料废弃物中镍、铜、稀土含量宜按表 B.1 中标准规定的方法进行测定。

表 B.1 镍氢电池材料废弃物中镍、铜、稀土含量测定方法

序号	目标金属	测定方法标准名称	方法标准编号
1	镍	固体废物 镍的测定 丁二酮肟分光光度法	GB/T 15555.10
		废弃化学品中镍的测定 第 1 部分:丁二酮肟分光光度法	HG/T 4551.1
		废弃化学品中镍的测定 第 2 部分:原子吸收分光光度法	HG/T 4551.2
		废弃化学品中镍的测定 第 3 部分:石墨炉原子吸收分光光度法	HG/T 4551.3
		废弃化学品中镍的测定 第 4 部分:电感耦合等离子体发射光谱法	HG/T 4551.4
		镍、钴、锰三元素氢氧化物化学分析方法 第 2 部分:镍量的测定 丁二酮肟重量法	YS/T 928.2
2	铜	铜及铜制品中铜含量的测定 快速电解 ICP-AES 补差法	SN/T 1863
3	稀土	稀土金属及其化合物化学分析方法 稀土总量的测定	GB/T 14635

参 考 文 献

[1] GB/T 14635 稀土金属及其化合物化学分析方法 稀土总量的测定

[2] GB/T 15555.10 固体废物 镍的测定 丁二酮肟分光光度法

[3] YS/T 928.2 镍、钴、锰三元素氢氧化物化学分析方法 第2部分：镍量的测定 丁二酮肟重量法

[4] SN/T 1863 铜及铜制品中铜含量的测定 快速电解 ICP-AES 补差法

[5] HG/T 4551.1 废弃化学品中镍的测定 第1部分：丁二酮肟分光光度法

[6] HG/T 4551.2 废弃化学品中镍的测定 第2部分：原子吸收分光光度法

[7] HG/T 4551.3 废弃化学品中镍的测定 第3部分：石墨炉原子吸收分光光度法

[8] HG/T 4551.4 废弃化学品中镍的测定 第4部分：电感耦合等离子体发射光谱法
