

DB4403

深 圳 市 地 方 标 准

DB4403/T XXX—XXXX

磷酸铁锂废旧电池湿法回收利用技术规范

Technical specifications for hydrometallurgical recycling and
utilization of used lithium iron phosphate batteries

(送审稿)

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

深圳市市场监督管理局 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这些专利的责任。

本文件由深圳市市场监督管理局提出并归口。

本文件起草单位：深圳佳彬科技有限公司、深圳市环保科技集团股份有限公司、中汽研科技有限公司、深圳市清新电源研究院、深圳市环境科学工程技术中心有限公司、欣旺达电子股份有限公司、深圳市德方纳米科技股份有限公司、广东光华科技股份有限公司、清华大学深圳国际研究生院、深圳市电源技术学会、福建永安市永清石墨烯研究院有限公司、弗迪电池有限公司、格林美股份有限公司、生态环境部华南环境科学研究所（生态环境部生态环境应急研究所）、广东省循环经济和资源综合利用协会、深圳市标准技术研究院、安徽兴元精细化工科技有限公司。

本文件主要起草人：李旭辉、吉飞、郭瑞霞、王旭、尹可非、陈敏、夏悦、孙言、高万里、李宝华、徐中领、周晓键、林晓倩、孟晶晶、罗旌旺、曹文玉、魏琼、王树宾、项赞、赵云、亢玉琼、许东伟、李可文、曾思慧、王益群、樊阳波、耿焕然、杜振巍。

磷酸铁锂废旧电池湿法回收利用技术规范

1 范围

本文件规定了磷酸铁锂废旧电池的湿法回收和回收后材料再生利用的技术要求，描述了相应的工艺和控制条件以及环保要求。

本文件适用于各种类型和用途的磷酸铁锂废旧电池。本文件不适用于磷酸锰铁锂电池。

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 11075 碳酸锂
- GB 15603 危险化学品仓库储存通则
- GB/T 20861-2007 废弃产品回收利用术语
- GB/T 33598.3 车用动力电池回收利用 再生利用 第3部分：放电规范
- GB/T 34695-2017 废弃电池化学品处理处置术语
- GB/T 39224-2020 废旧电池回收技术规范
- HG/T 4701 电池用磷酸铁
- HJ 1186-2021 废锂离子动力蓄电池处理污染控制技术规范（试行）
- SJ/T 11798-2022 锂离子电池和电池组生产安全要求
- YS/T 582 电池级碳酸锂
- YS/T 744 电池级无水氯化锂
- YS/T 1174-2017 废旧电池破碎分选回收技术规范
- DB44/T 1369 废旧电池回收处理场地要求

3 术语和定义

GB/T 34695界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

废旧电池 **used batteries**

失去原有使用价值的电池及其废元(器)件、零(部)件和废原材料，以及失去使用价值仍可用于其他目标领域的蓄电池。

注：废旧电池包括工业生产过程中的报废电池、报废的半成品，以及工业用途、日常生活或者流通领域中产生的失去原有使用价值仍可用于其他目标领域的电池。

[来源：GB/T 39224-2020，3.1]

3.2

湿法回收 **hydrometallurgy**

利用浸取剂将废电池中有价组分溶解在溶液中或以新的固相析出，进行有价组分分离、富集和提取的过程。

[来源：GB/T 34695—2017，2.3.9]

3.3

再生利用 recycling

对废电池进行拆解、破碎、分选、材料修复或冶炼等处理，进行资源化利用的过程。

[来源：GB/T 20861—2007，2.10，有修改]

3.4

电极材料粉 electrode material powder

又称黑粉，废旧电池经放电、破碎、热解、分选处理等工序，得到的以锂、磷、铁、碳等元素构成的黑色或灰黑色粉末。

4 总体要求

4.1 一般要求

4.1.1 磷酸铁锂废旧电池收集、分拣、运输和贮存应符合 GB/T 39224 的要求。

4.1.2 磷酸铁锂废旧电池回收利用不应混入其他电池，鉴别方法应符合附录 A 的要求。

4.2 场地

磷酸铁锂废旧电池回收利用场地符合 DB44/T 1369 的规定。

4.3 人员要求

回收利用企业应配备熟悉废旧电池性能检测、环保作业、安全操作等技能的专业技术人员。

4.4 安全要求

4.4.1 应符合 YS/T 1174—2017 第 6 章中的要求。

4.4.2 工作场所的通风设施、监测预警和联锁设施应符合 SJ/T 11798 中 4.4.4 和 4.4.5 的要求。

4.4.3 危险化学品的储存使用应符合 GB 15603 的要求。

4.4.4 有限空间作业应符合《工贸企业有限空间作业安全规定》的有关规定。

4.4.5 涉及高温工艺的设施设备应设置安全警示标志。

5 试剂和仪器设备

5.1 试剂

主要包括无机酸（硫酸、盐酸等）、过氧化氢、氢氧化钠和碳酸钠等。所使用的试剂应符合相应的工业用产品标准。

5.2 仪器设备

主要包括破碎机、热解炉、分选机、搅拌机、电池放电设备、压滤机、反应装置、贮存装置、废气处理装置、废水处理装置和废渣收集装置等。所使用的仪器设备应符合相关标准要求及国家有关规定，由具有资质的专业生产单位生产，且安全可靠、节能环保。

6 湿法回收工艺

6.1 工艺原理

磷酸铁锂废旧电池应先采取放电、破碎和热处理工艺，去除隔膜、电解液和粘结剂等，再将物料分选得到铜、铝和包装材料，并将筛选后的电极材料粉经浸出、沉淀除杂工艺得到碳酸锂等锂盐。过程中产生的铁磷渣、碳渣等可作为副产品回收。

6.2 工艺流程

磷酸铁锂废旧电池的湿法回收应按照图1的流程进行：

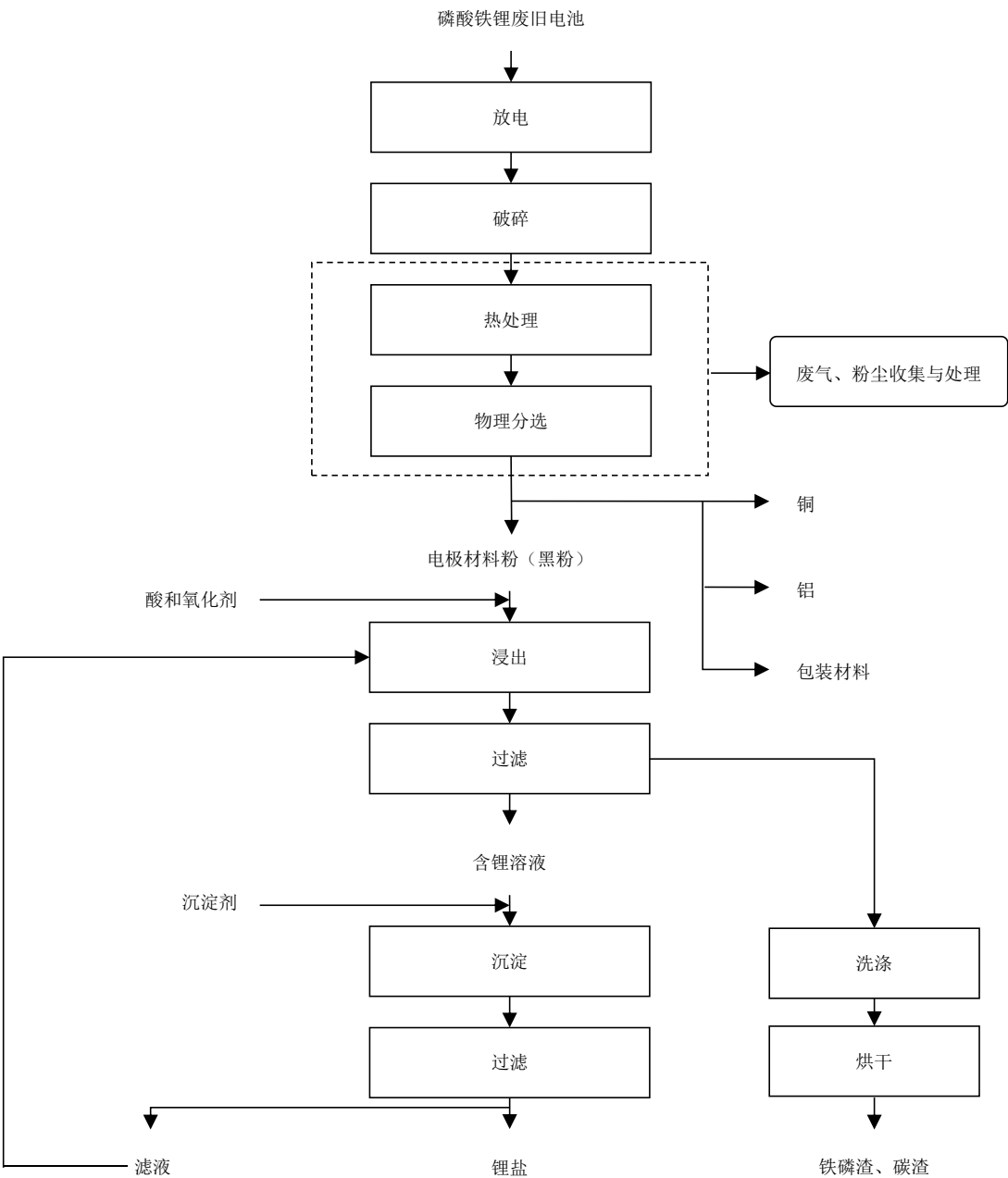


图 1 磷酸铁锂废旧电池湿法回收工艺流程图

6.3 主要控制条件及要求

6.3.1 放电

磷酸铁锂废旧电池应按照GB/T 33598.3的要求进行放电。

6.3.2 破碎

按YS/T 1174—2017中5.2的要求进行破碎。破碎时宜在氮气氛围中进行，并对氧浓度进行监测，氧浓度宜小于5%。过程中产生的废气和粉尘通过抽负压集中收集并处理。

6.3.3 热处理

6.3.3.1 热处理温度宜在 400 °C~500 °C 之间，不宜高于 600 °C。

6.3.3.2 热处理时间不宜长于 2 h。

6.3.3.3 通过热处理除去废旧电池中的隔膜、电解液、粘结剂等，去除率应不低于 99%，按附录 B 中 B.1 的公式计算。

6.3.3.4 过程中产生的废气和粉尘通过抽负压集中收集并处理。

6.3.4 物理分选

6.3.4.1 宜采用筛分、风选、磁选、重选、浮选等技术进行分选。过程中产生的废气和粉尘通过抽负压集中收集并处理。

6.3.4.2 铜、铝的回收率应均不低于 95%，按附录 B 中 B.2 的公式计算。

6.3.4.3 黑粉粒度应小于 0.25 mm 黑粉回收率应不低于 90%，按附录 B 中 B.3 的公式计算。

6.3.5 浸出

6.3.5.1 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，其浓度应满足以下条件：

- a) 无机酸（以 H^+ 计）浓度：0.5 mol/L~3 mol/L；
- b) 助剂（以 H_2O_2 计）浓度：1 mol/L~10 mol/L；
- c) 浸出时间：2 h~8 h；
- d) 浸出温度：60 °C~100 °C；
- e) 固液比：1:2~1:10；
- f) 搅拌速率：50 r/min~200 r/min。

6.3.5.2 锂元素的浸出率应不低于 98%，按附录 B 中 B.4 的公式计算。

6.3.6 沉淀

6.3.6.1 控制 pH 为 3.0~12.0 之间。

6.3.6.2 温度在 60 °C~95 °C 范围内。

6.3.6.3 沉淀时间为 0.5 h~5 h。

7 再生利用产品要求与处置

7.1 根据湿法回收工艺加入的沉淀剂种类，可得到碳酸锂、氯化锂、磷酸锂和氢氧化锂等锂盐产品。锂盐中，锂的回收率应不低于 90%，按附录 B 中 B.5 的公式计算，锂元素纯度应达到相对应的产品标准要求：

- a) 电池级碳酸锂纯度达到 YS/T 582 的要求，即质量分数 $\geq 99.5\%$;
 - b) 工业级碳酸锂纯度达到 GB/T 11075 的要求，即质量分数 $\geq 99.2\%$;
 - c) 电池级氯化锂纯度达到 YS/T 744 的要求，即质量分数 $\geq 99.5\%$ 。
- 7.2 铁磷渣可再生制备成磷酸铁等产品，并符合 HG/T 4701 的要求，具体工艺流程见附录 C。
- 7.3 湿法回收工艺过程中得到的副产品，宜按以下方式处理：
- a) 分选工序后得到的铜、铝应存放在防水防潮、干燥通风的环境。可交由再生资源回收单位，或企业间交易；
 - b) 分选工序后得到的铝塑膜、钢壳等包装材料冲洗干净后，可交由金属废品回收企业，或企业间交易；
 - c) 铁磷渣回收工艺得到的碳渣可用矿热炉技术生产成新电极，或交由炼钢厂生产成还原剂，或交由对应的石墨回收企业处理。
- 7.4 回收得到的产品，包装上应标有“电池再生利用材料”字样。

8 环境污染和监测

- 8.1 废气污染控制应符合 HJ 1186—2021 中 6.1 的要求。
- 8.2 废水污染控制应符合 HJ 1186—2021 中 6.2 的要求。
- 8.3 固体废物污染控制应符合 HJ 1186—2021 中 6.3 的要求。
- 8.4 噪声污染控制应符合 HJ 1186—2021 中 6.4 的要求。
- 8.5 监测及评估制度应符合 HJ 1186—2021 中 7.3 的要求。

附录 A

(规范性)

磷酸铁锂废旧电池鉴别方法

A.1 电池回收和再生利用企业宜根据电池的电子信息、标签、壳体材料、形状和重量等因素综合判断、鉴别电池的种类。

A.2 标签残缺或从外形无法确认其种类、成分的废旧电池，宜采用以下方法鉴别：

- a) 元素滴定检测法：取放电后的废旧电池的正极片并人工剥离出黑色粉料，加入 1 mol/L 的盐酸溶液后，若粉料溶解 1/2 以上，再加入过氧化氢溶液后，溶液从浅黄色或绿色变成呈红色，则说明含有铁元素，且判断是磷酸锰铁锂电池；若粉料发生少量溶解，再加入过氧化氢溶液后，粉料几乎全部溶解，且溶液从浅黄色或绿色变成呈红色，则说明含有铁元素，判断为磷酸铁锂废旧电池；
- b) 仪器检测法：取废旧电池的正极片，溶于王水（硫酸、盐酸、硝酸）中，稀释至一定浓度，用电感耦合等离子体（ICP）测磷、锰、铁、锂元素，或用便携式元素分析仪（手持式 XRF）或者用扫描电子显微镜 X 射线能谱仪（SEM-EDS）对废旧电池进行铁元素测定。若只有铁元素，不含有锰元素，则是磷酸铁锂电池；若含有大量的铁和锰元素，则判断是磷酸锰铁锂电池。

附录 B
(规范性)
计算方法

B.1 热处理隔膜、电解液、粘结剂等去除率计算

热处理隔膜、电解液、粘结剂等去除率以 r_1 计，按式（B.1）计算：

$$r_1 = (1 - m_1/m_2) \times 100\% \quad \text{..... (B.1)}$$

式中：

- r_1 ——热处理隔膜、电解液、粘结剂等去除率，单位为%；
- m_1 ——热处理后废旧电池经高温灼烧后的质量的数值，单位为千克（kg）；
- m_2 ——热处理后废旧电池未经灼烧的质量，单位为千克（kg）。

B.2 铜、铁、铝元素回收率的计算

铜、铁、铝元素回收率以 R_i 计算，按式（B.2）计算：

$$R_i = (m_i/m_{i1}) \times 100\% \quad \text{..... (B.2)}$$

式中：

- R_i ——铜、铁、铝元素回收率，单位为%；
- m_i ——单位质量目标废旧电池经破碎、分选，再生的金属元素 i 的质量的数值，单位为千克（kg）；
- m_{i1} ——单位质量目标废旧电池中金属元素 i 额定质量的数值，单位为千克（kg）。

B.3 黑粉回收率的计算

黑粉回收率以 R 计算，按式（B.3）计算：

$$R = (m_3/m_4) \times 100\% \quad \text{..... (B.3)}$$

式中：

- R ——黑粉回收率，单位为%；
- m_3 ——单位质量目标废旧电池中经放电、破碎、热解、分选处理等工序得到黑粉的质量的数值，单位为千克（kg）；
- m_4 ——单位质量目标废旧电池中除铜、铝、包装材料外的额定质量的数值，单位为千克（kg）。

B.4 铁、磷、锂元素浸出率的计算

铁、磷、锂元素浸出率以 e_j 计，按式（B.4）计算：

$$e_j = (\rho_{j1} \cdot V / m_j) \times 100\% \quad \text{..... (B.4)}$$

式中：

- e_j ——铁、磷、锂元素浸出率，单位为%；
 - ρ_{j1} ——单位质量目标分选后废电极材料经酸溶浸出液中金属元素 j 的浓度的数值，单位为千克每立方米（kg/m³）；
 - V ——单位质量目标分选后废电极材料经酸溶浸出液的体积的数值，单位为立方米（m³）；
 - m_j ——单位质量目标分选后废电极材料中金属元素 j 的质量的数值，单位为千克（kg）。
- 注： j 代表铁、磷、锂元素。

B.5 铁、磷、锂元素回收率的计算

铁、磷、锂元素回收率以 R_j 计，按式（B.5）计算：

$$R_j = (\rho_{j2} \cdot V_2 / m_j) \times 100\% \cdots \cdots \cdots (B.5)$$

式中：

R_j ——铁、磷、锂元素回收率，单位为%；

ρ_{j2} ——单位质量目标分选后废电极材料经除杂、提纯处理后溶液中金属元素 j 的浓度的数值，单位为克每升（g/L）；

V_2 ——单位质量目标分选后废电极材料经除杂、提纯处理后得到的纯化液的体积的数值，单位为立方米（ m^3 ）；

m_j ——单位质量目标分选后废电极材料中金属元素 j 的质量的数值，单位为千克（kg）。

注： j 代表铁、磷、锂元素。

附 录 C
(资料性)
铁磷渣回收工艺流程

铁磷渣回收工艺流程见图C. 1。

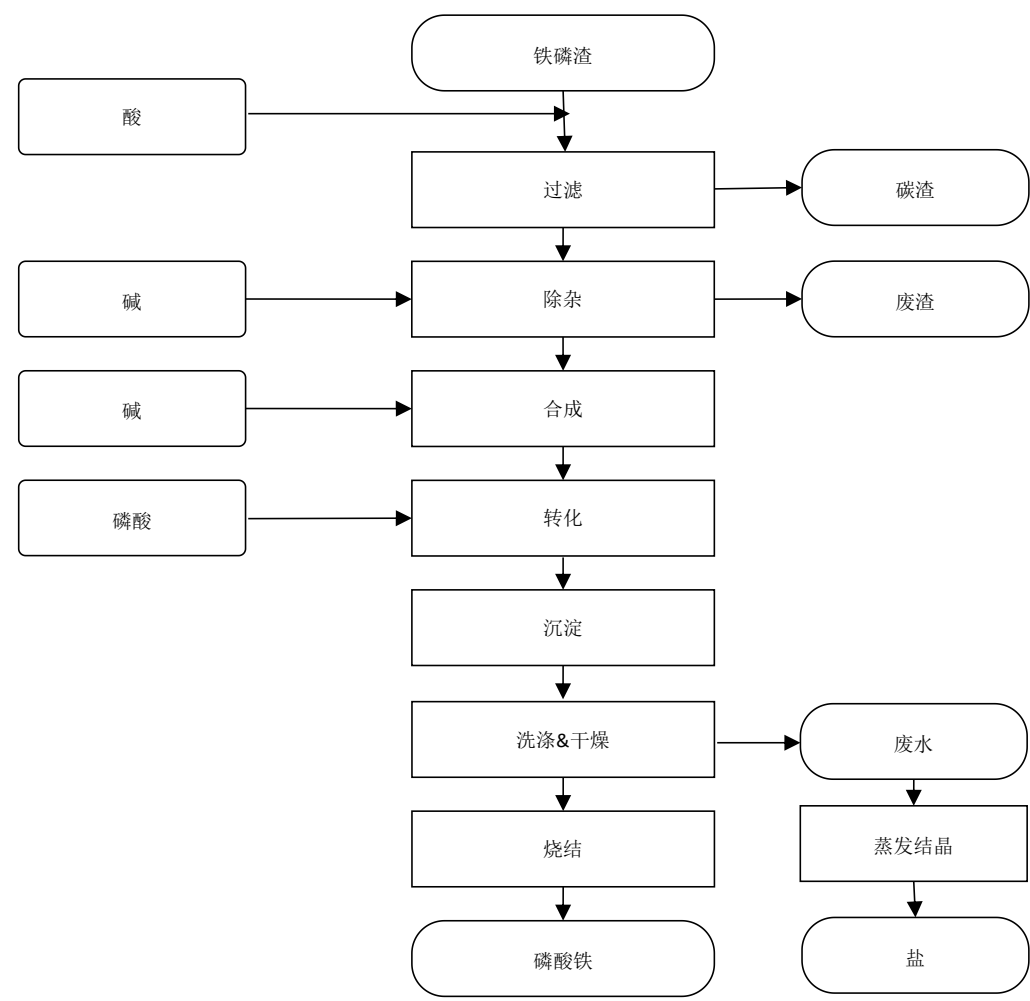


图 C. 1 铁磷渣回收工艺流程

参 考 文 献

- [1] 《工贸企业有限空间作业安全规定》（应急管理部令 第13号）。
-