

# 锂离子电池用再生黑粉中水浸出性总有机碳含量的测定

## TOC-039

**摘要：**黑粉以废旧锂离子电池为原料，经过拆解、热解、破碎和分选等一道或多道工艺处理后，得到以锂、镍、钴、锰一种或多种有价成分构成的粉料，主要作为湿法冶炼生产镍盐、钴盐、锂盐、锰盐的原料。湿法冶金回收再生黑粉的浸出环节中，电极材料表面残留的有机物质给回收过程带来了挑战甚至影响回收产品的纯度。本文参考《锂离子电池用再生黑粉》（GB/T 45203-2024），将样品浸提液使用盐酸酸化至  $\text{pH}<2$ ，采用 NPOC 法测试黑粉中水浸出性 TOC 含量，该方法操作简便，分析速度快，重现性好，为再生黑粉的质量控制、湿法回收工艺的优化提供关键的数据支撑和技术依据，对促进锂电回收产业的绿色、高质量发展具有重要的现实意义。

**关键词：**总有机碳分析仪 再生黑粉 总有机碳 水浸出性总有机碳

### 技术特点：

- ❖ 浸提液呈强碱性，加盐酸酸化至  $\text{pH}<2$ ，去除无机碳，提高结果准确性。
- ❖ 降低稀释倍数，使用 NPOC 法测试，减少了测试误差，同时提高了数据的稳定性和准确度。

随着全球能源结构转型和“双碳”战略的深入推进，锂离子电池作为高效的能量存储载体，在新能源汽车、消费电子和储能电站等领域得到了广泛应用。随之而来的是大量退役电池的处理与资源化回收问题，将退役电池经过拆解、破碎、分选等工艺处理后得到的电极材料粉末通常被称为“再生黑粉”。再生黑粉富含锂、钴、镍、锰等有价金属，是二次资源循环利用的关键中间产物，其高效清洁回收对于保障战略资源供应、减少环境污染和推动循环经济发展具有重大意义。

然而，在电池的制造与使用过程中，电极材料表面会残留或分解产生多种有机物质，如电解液有机溶剂（碳酸酯类等）及其分解产物、粘结剂（PVDF 等）。这些有机组分在湿法冶金回收再生黑粉的浸出环节中，可能随浸出剂进入液相，带来一系列挑战，部分有机物可能形成泡沫，影响反应设备的正常运行；有机物可能包裹在黑粉颗粒表面，抑制目标金属的浸出效率；更为重要的是这些溶出的有机物会增加后续溶

液纯化过程的负荷，干扰萃取、沉淀等工序，并可能影响最终回收产品的纯度。因此，建立一种准确、快速的方法来评估再生黑粉中有机物的潜在溶出性至关重要。

总有机碳（TOC）是衡量水体中有机物污染程度的综合性指标。“水浸出性总有机碳”指在一定条件下，黑粉中能被水浸出的有机碳总量，测定该指标相较于测定黑粉本身的总碳含量，更能直接、有效地模拟和预测其在湿法回收工艺水相环境中有机物的释放水平。《锂离子电池用再生黑粉》（GB/T 45203-2024）标准中推荐了水浸出性总有机碳的测试方法，并规定限值为 0.1%。

参考《锂离子电池用再生黑粉》前处理浸提方法，使用总有机碳分析仪 TOC-L CPH 测试黑粉中水浸出性总有机碳含量。该方法操作简便，分析速度快，为再生黑粉的质量控制、湿法回收工艺的优化提供关键的数据支撑和技术依据。

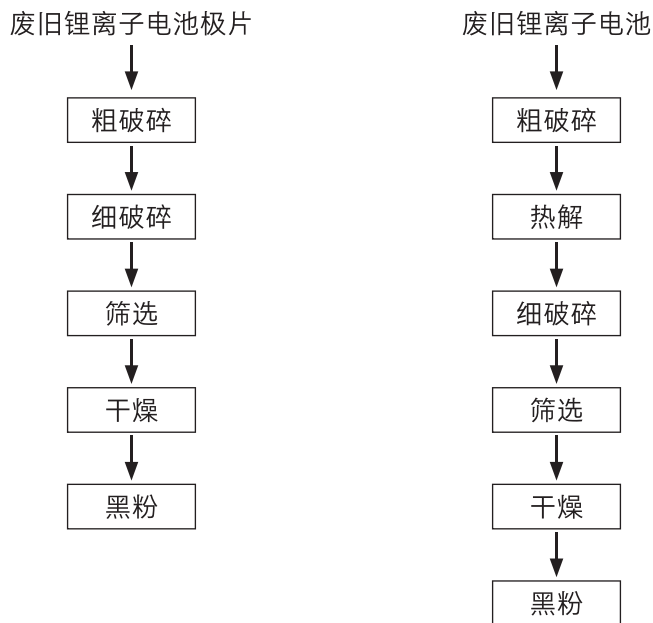


图 1 废旧锂离子电池及极片来源的黑粉生产工艺图

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

TOC-L CPH 型总有机碳分析仪  
邻苯二甲酸氢钾（基准试剂级）

盐酸（优级纯）

### 1.2 分析条件

TOC 主机载气流速：150 mL/min  
TOC 主机载气压力：200 kPa  
载气：高纯氧气

检测器：非色散红外检测器（NDIR）  
测试方法：NPOC 法  
进样体积：50  $\mu$ L

## ■ 样品前处理

称取 100 g 样品平行 2 份置于 2 L 的聚乙烯塑料提取瓶中，按固液比 1: 10 准确量取相应的水加入到提取瓶中，拧紧瓶盖后垂直固定在全自动翻转式振荡器上，在 30 r/min 的条件下，震荡 18 h。震荡完成后，取下摇匀后过滤。

移取滤液 50 mL 至 100 mL 塑料瓶中，加入盐酸酸化至 pH<2，使用水空白定容至 100 mL，摇匀待测。同时制备空白溶液。



图 2 再生黑粉样品图片

## ■ 结果与讨论

### 3.1 标准曲线

使用邻苯二甲酸氢钾配制 0、4.0、10.0、20.0、40.0、80.0、200.0 mg/L 总碳标准溶液，绘制 NPOC 标准曲线，线性相关系数  $r=0.9999$ 。

表 1 NPOC 标准曲线

序列号	NPOC 浓度 (mg/L)	响应面积
1	0	0.03
2	4.0	14.6
3	10.0	36.9
4	20.0	73.7
5	40.0	144.2
6	80.0	295.5
7	200.0	748.2

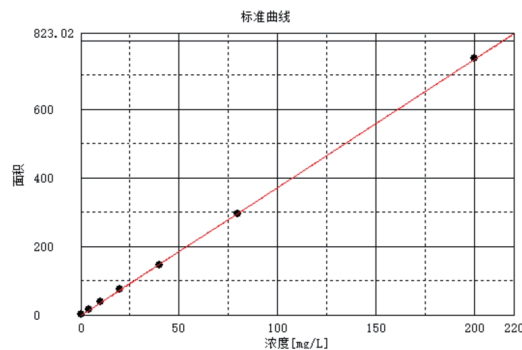


图 3 NPOC 标准曲线

### 3.2 测试方法探究

首先参考《锂离子电池用再生黑粉》标准将浸提液稀释 20 倍，加盐酸酸化至  $pH < 2$  后使用差减法 (TC-IC) 测试水浸出性有机碳含量，测试结果见表 2。

表 2 差减法测试结果

样品名称	TC 测试值 (mg/L)	IC 测试值 (mg/L)	TC-IC 值 (mg/L)	稀释倍数	差减法 TOC 浓度 (mg/L)	RSD (%)
黑粉 1#	2.471	1.485	0.986	20	19.72	13.96
	2.321	1.521	0.800		16.00	
	2.501	1.445	1.056		21.12	

结果显示在稀释 20 倍条件下采用差减法 (TC-IC) 测试水浸出性有机碳含量，由于样品中无机碳占比高，采用差减法测试误差大；另外样品中水浸出性有机碳含量低，且 20 倍稀释倍数太大，导致测试结果稳定性差，RSD 值为 13.96%。

TOC-L 系列总有机碳分析仪标配八通阀，具有在线稀释、在线加酸去除无机碳功能。将滤液直接上机采用 NPOC 法测试，探索是否可以避免手动加酸过程和手动稀释过程，先对在线加酸量进行探究，具体结果见表 3。

表 3 在线加酸量探究结果

样品名称	在线加酸量	NPOC 法结果 (mg/L)
黑粉 1#	1.5%	1219
	3.0%	1203
	4.5%	1175
	6.0%	1129
	10%	1099
	20%	20.89

从结果看出加酸量从 1.5% 增加至 10%，水浸出性有机碳测试结果没有明显变化，这是由于再生黑粉在回收过程中会使用强碱性化合物分散液，这些强碱性物质会残留在黑粉中，因此黑粉浸提液呈强碱性，加酸量不足时难以将无机碳去除。继续将在线加酸量增加至上限 20%，水浸出性有机碳测试结果显著降低，结果为 20.89 mg/L。

为了避免在线加酸量不足，导致测试结果偏高，采用标准中推荐方法将浸提液加盐酸酸化至 pH<2，尽量降低或去除无机碳，提高测试结果准确性。

同时采用差减法和 NPOC 对酸化后的样品进行测试，结果见表 4。

表 4 差减法和 NPOC 法对比结果

样品名称	差减法 TOC 结果 (mg/L)	RSD (%)	NPOC 法结果 (mg/L)	RSD (%)
黑粉 1#	19.66	2.86	17.47	0.91
	18.91		17.48	
	18.60		17.20	
黑粉 2#	38.61	2.03	37.03	0.74
	40.21		37.30	
	39.40		37.58	

结果表明 NPOC 法测试稳定性优于差减法，RSD 值均低于 1.00%。由于浸提液中水浸出性有机碳含量低，为了提高测试稳定性降低稀释倍数带来的误差，本研究最终采用手动酸化样品至 pH<2，稀释 2 倍后 NPOC 法测试。

### 3.3 结果与稳定性考察

采用 NPOC 法对黑粉 1# 和黑粉 2# 样品进行连续 5 次测定，结果见表 5。

表 5 NPOC 法稳定性考察结果

测试次数 (n=5)	NPOC 法结果			
	黑粉 1#		黑粉 2#	
	平行样 1 (mg/L)	平行样 2 (mg/L)	平行样 1 (mg/L)	平行样 2 (mg/L)
1	17.47	17.09	37.07	37.18
2	17.48	17.39	37.30	37.03
3	17.20	16.85	37.58	36.82
4	16.99	17.31	37.38	37.32
5	17.19	17.08	37.55	37.41
平均值	17.27	17.14	37.38	37.15
RSD (%)	1.21	1.24	0.55	0.63
样品结果 (%)	0.0172		0.0373	

说明：1) 测试值以在测试方法中设置手动稀释 2 倍进行换算。2) 样品结果参考标准中保留小数点后 4 位。

黑粉 1# 和黑粉 2# 中水溶性 TOC 含量分别为 0.0172% 和 0.0373%，远低于限值要求 0.10%。每个样品连续测试 5 次，RSD 值均小于 1.5%，稳定性好。

## ■ 结论

本研究建立并优化了用于测定锂离子电池再生黑粉中水浸出性总有机碳（TOC）含量的分析方法。模拟湿法冶金过程中有机物在水相环境下的溶出行为，使用总有机碳分析仪对浸提液中的水浸出性有机碳采用 NPOC 法进行测定，数据稳定性好，准确度高，适用性强。通过水浸出性有机碳指标可以预判有机物在浸出阶段对工艺的潜在影响（如起泡、抑制浸出、干扰后续纯化等），从而为有针对性地调整浸出条件提供了科学依据，有助于提高金属回收率和产品纯度。

岛津应用云

