

制定《工业氢氧化锰》化工行业标准编制说明

(征求意见稿)

一、工作简况

(一) 任务来源

1、基本信息

根据“工信厅科函〔2023〕291号文《工业和信息化部办公厅关于印发2023年第三批行业标准修订和外文版项目计划的通知》”的要求，2023年~2025年完成《工业氢氧化锰》化工行业标准的制定工作，计划编号为：2023-1078T-HG。本标准由广东邦普循环科技有限公司、衢州华友钴新材料有限公司、嘉善绿野环保材料厂、湖南邦普循环科技有限公司、中海油天津化工研究设计院有限公司等单位共同起草。本标准由全国化学标准化技术委员会无机化工分技术委员会负责技术归口。

2、简要情况

1) 产品概况

产品名称：工业氢氧化锰

分子式： $\text{Mn}(\text{OH})_2$

产品性质：固体呈浅粉红色、棕色或棕黑色的粉末状或块状，无可见夹杂物。

产品用途：锰酸锂的生产主要以四氧化三锰前驱体和碳酸锂为原料，而四氧化三锰的制备一般由氢氧化锰焙烧而成，因此随着锰酸锂产量的增长，氢氧化锰的需求量也会扩大。除此之外，氢氧化锰在许多方面都具有重要的用途，除用作陶瓷颜料、油漆催干剂、锰锌软磁铁氧体、热敏湿敏传感器、锌电解车间含有机物废水处理剂等的原料外，还是制备其它高纯锰化合物的重要中间原料。

2) 生产方法

工业氢氧化锰的生产原料主要为锰精矿和含锰废料。近年来，随着锂离子电池报废规模的扩大，废弃锂电资源已逐渐成为生产氢氧化锰的主要原料。在废弃锂电池的回收利用过程中，不可避免地会产生含锰的粗产品，如粗碳酸锰、粗氢氧化锰，通过对粗产品进一步加工提纯，可得到硫酸锰、氢氧化锰等产品，可直接回用到电池材料的生产中。

废旧三元锂离子电池经过放电、拆解破碎、热解和多级分选后获得电池黑粉；然后进行二次酸浸，使得黑粉中的金属全部进入到浸出液中；萃取除杂，再通过硫酸反萃萃余液中的锰元素，得到粗制 MnSO_4 溶液；最后，以粗制 MnSO_4 溶液为原料，加入氢氧化钠制得 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 。

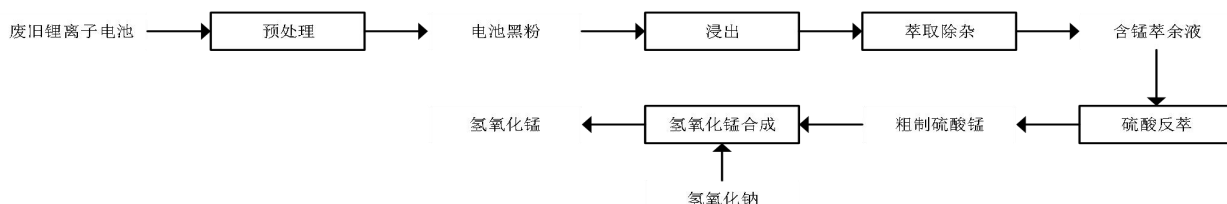


图1 废旧锂离子电池制氢氧化锰

通过本工艺，粗制的 MnSO_4 完全可以替代分析纯的 MnSO_4 作为锰源，其价格极具优势，且为废旧资源的循环利用提供了有效路径，促进国家循环经济、可持续发展。

3) 目的意义

实现碳达峰、碳中和的关键任务是实施可再生能源替代行动、大幅提升新能源在能源结构中的比重、构建以新能源为主体的新型电力系统。国家相关政策也鼓励以新型能源材料等为重点，突破材料及器件的技术关和市场关，完善原辅料配套体系。

《中华人民共和国国民经济和社会发展第十四个五年规划和 2035 年远景目标纲要》提出：聚焦新一代新能源、新材料、新能源汽车等战略性新兴产业，加快关键核心技术创新应用。《2021 年工业和信息化标准工作要点》提出：开展化工新材料、电子专用材料等新材料和关键材料标准制定。《国家标准化发展纲要》提到：在新能源、新材料等应用前景广阔的技术领域，同步部署技术研发、标准研制与产业推广，加快新技术产业化步伐。

工业氢氧化锰的生产原料主要为锰精矿和含锰废料。近年来，随着锂离子电池报废规模的扩大，废弃锂电资源已逐渐成为生产氢氧化锰的主要原料。在废弃锂电池的回收利用过程中，不可避免地会产生含锰的粗产品，如粗碳酸锰、粗氢氧化锰，通过对粗产品进一步加工提纯，可得到硫酸锰、氢氧化锰等产品，可直接回用到电池材料的生产中。

目前，已发布的锰盐产品标准有 HG/T 4823-2015《电池用硫酸锰》、HG/T 5920-2021《粗碳酸锰》、YB/T 4736-2019《锂电池用四氧化三锰》等，但是氢氧化锰产品标准仍处于缺失状态，各生产方、使用方、第三方检验机构无法对产品质量进行评判，导致产品质量水平不一。此外，作为贸易（交货）的重要依据，产品标准的建立和严格执行是减少贸易摩擦的重要手段。本标准的制定，将对磷酸锰铁的各项参数作出符合行业水平的规定，这对保证产品质量，减少贸易摩擦和维护行业稳定具有重要作用。

(二) 主要工作过程

1、起草阶段（2023.12~2024.6）

1) 起草工作组

由中海油天津化工研究设计院有限公司、广东邦普循环科技股份有限公司等单位组成起草标准工作组。

2) 分工情况

广东邦普循环科技股份有限公司主要负责资料收集、编写文献小结、编写标准各阶段草案、编制说明及相关附件等工作，中海油天津化工研究设计院有限公司主要负责召开标准工作方案会、数据统计等工作。其他单位主要负责试验方法验证及数据累积工作。

3) 调查研究过程

中海油天津化工研究设计院有限公司接到上级部门下达的制定标准计划，于 2023 年 10 月~2024 年 1 月进行了调研及资料准备工作。首先查阅了国内外标准及有关技术资料，并向生产、使用单位发函进行调查，广泛征求对标准修订工作的意见，在此基础上提出了文献小结。2024 年 3 月 27 日在四川成都召开了标准工作方案会，参加会议企业，会上就各产能、生产工艺、产品质量和用户使用情况进行了介绍。与会代表就此标准的指标项目和指标参数、分析方法及检验规则、包装、贮存、运输等内容进行了深入、细致的讨论，提出了工作方案，并对各项工作任务及工作进度做了详细的安排。

4) 验证过程

起草工作组成员针对天津院提出的试验验证方案，进行了试验验证。

2、标准征求意见阶段（2024.6~2024.7）

1) 广泛征求意见

在起草阶段工作基础上，由负责起草单位对工作组讨论稿进行了进一步的讨论和修改，其后提出标准草案征求意见稿及编制说明。于 2024 年 6 月开始向无机化工分技术委员会的委员、生产、使用及检验机构等单位发送了电子文件征求意见稿及编制说明，并在天津院官网上（www.trici.com.cn）公开征求意见。

2) 意见汇总反馈与处理

二、制定标准的原则和依据

1 制标原则

- 1) 有利于促进技术进步，提高产品质量的原则；
- 2) 有利于合理利用资源，提高经济效益的原则；
- 3) 符合用户要求，保护消费者利益、促进对外贸易的原则；
- 4) 遵循科学性、先进性、统一性的原则。

2 制标依据

- 1) 立项调查阶段国内生产企业及用户要求；
- 2) 生产厂家试验验证数据（见表 1 至以后各表）。

三、国内外标准概况

目前未查询到工业氢氧化锰相关的国外标准，国内有部分企业标准可以查询到，行业标准是首次制定。

四、标准制定主要内容

1 范围

本文件规定了工业氢氧化锰的要求、试验方法、检验规则、标志和随行文件、包装、运输、贮存。
本文件适用于工业氢氧化锰。

注：该产品主要用于生产锰酸锂、四氧化三锰或其他锰盐。

2 要求

2.1 外观：固体呈浅粉红色、白色、棕色或棕黑色的粉末状或块状，无可见夹杂物。

当氢氧化锰水分含量较高时呈现浅粉红色，氢氧化锰须密封保存呈白色，氢氧化锰易被氧化，在氧化过程中从白色逐渐变为棕色至棕黑色。

2.2 指标要求的确定

本标准在指标要求方面主要参考企业实际生产情况，各指标设置如下表。

表 1 技术要求

表 1 技术要求

项目	指标		
	I型	II 型	III型
锰 (Mn) w/%	≥61	≥60	≥30
镁 (Mg) w/%	≤0.01	—	—
铝 (Al) w/%	≤0.0005	—	≤2.00
钙 (Ca) w/%	≤0.01	—	—
铁 (Fe) w/%	≤0.0005	≤0.002	—
铜 (Cu) w/%	≤0.0005	≤0.001	≤2.00
锌 (Zn) w/%	≤0.0005	≤0.002	—
铬 (Cr) w/%	≤0.0001	—	≤0.01
镉 (Cd) w/%	≤0.0001	≤0.005	—
铅 (Pb) w/%	≤0.0001	≤0.005	≤0.01
磷 (P) w/%	≤0.002	—	≤0.1
氟 (F) w/%	≤0.005	≤0.03	≤0.5
砷 (As) w/%	≤0.00001	≤0.001	≤0.005
硫酸根 (SO ₄ ²⁻) w/% 以硫 (S) 计	≤0.08	—	—
水分 w/%	≤0.6	—	—

3 试验方法的确定

3.1 外观的测定

在自然光下，将固体类产品置于白色衬底的表面皿或白瓷板上用目视法判定外观；将溶液类产品置于比色管中，于白瓷板上用目视法判定外观。

3.2 锰含量的测定

利用电位滴定法将试料用盐酸分解，过滤分离不溶性残渣，滤液做溶液保留。分取溶液到焦磷酸钠溶液中，调解溶液pH值为7，用高锰酸钾标准滴定溶液滴定，电位突变点为滴定终点，根据标准滴定溶液消耗量计算锰含量。

3.3 镁、铝、钙、铁、铜、锌、铬、镉、铅、砷、磷、硫酸根含量的测定

测定产品中的杂质元素通常采用电感耦合等离子体发射光谱法和原子吸收分光光度法，其中原子吸收分光光度法受共存离子的干扰较大，操作相对复杂，不利于同步测定，目前氢氧化锰生产企业及下游用户企业均采用ICP-OES法测定，因此本标准同样采用该方法。

3.4 水不溶物的测定

产品中水不溶物含量的测定按照HG/T 5919—2021中7.6的规定进行。

3.5 氟含量的测定

试样中氟含量的测定按照 HG/T 5740—2020 中 5.7 的规定进行。

3.6 水分的测定

I型产品中水分含量的测定按照GB/T 6284的规定进行。

4 其他标准内容

4.1 检验规则

本文件规定的所有指标项目为出厂检验项目，应逐批检验。

生产企业用相同材料，基本相同的生产条件，连续生产或同一班组生产的同一类别同一型号的工业氢氧化锰为一批。I型和II型产品每批不超过40 t，III型产品每批量由供需双方协商。

按GB/T 6678的规定确定采样单元数。固体产品采样时，将采样器自袋的中心垂直插入至料层深度的3/4处采样。将采出的样品混匀，用四分法缩分（I型和II型不少于1500 g，III型不少于3000 g）。将样品分装于两个清洁、干燥的容器中，密封，并粘贴标签，注明生产厂名、产品名称、类别、型号、批号、采样日期和采样者姓名。一份供检验用，另一份保存备查，保存时间根据生产企业需求确定。

检验结果如有指标不符合本文件要求，应重新自两倍量的包装中采样进行复验，复验结果即使只有一项指标不符合本文件的要求时，则整批产品为不合格。

采用GB/T 8170规定修约值比较法判断检验结果是否符合本文件。

4.2 标志、标签

产品包装袋上应有牢固清晰的标志，内容包括：生产厂名、厂址、产品名称、类别、型号、净含量、批号或生产日期、本文件编号及GB/T 191表1中规定的“怕雨”、“怕晒”标志。

每批出厂的产品都应附有质量证明书，内容包括：生产厂名、厂址、产品名称、类别、型号、净含量、批号或生产日期、本文件编号。

4.3 包装、运输、贮存

产品采用双层包装，内包装采用聚乙烯塑料薄膜袋，外包装采用塑料编织袋。包装内袋用维尼龙绳或其他质量相当的绳扎口，或用与其相当的其他方式封口。外袋采用缝包机缝合或其他方式封口。I型产品每袋净含量为25 kg，II型和III型产品每袋净重0.8 t~1.2 t。也可根据用户要求的规格进行包装。

产品在运输过程中应防止雨淋、受热、受潮，液体产品在运输过程中应防止泄漏。

产品应贮存在通风、阴凉、干燥的库房内，防止雨淋、受潮。

5 标准属性

本标准为推荐性化工行业标准。

6 标准水平的分析

目前没有搜集到工业氢氧化锰的国家标准和行业标准，本次制定标准主要依据国内实际生产和市场需求来进行制定，产品的指标设置合理，分析方法采用经典、常用的分析方法，可操作性强。

附表1

工业氢氧化锰指标要求对比表

项 目		单位	广东邦普循环科技			广西锰华新能源		华友钴业	本次制标		
			I型	II型	III型	I型	III型	III型	I型	II型	III型
锰 (Mn) w	\geq	%	61	60	30	25 (湿测)	20 (湿测)	30	61	60	30
镁 (Mg) w	\leq	%	0.01	—	—	0.003 (湿测)	—	—	0.01	—	—
铝 (Al) w	\leq	%	0.0005	—	2.00	0.00001 (湿测)	—	—	0.0005	—	2.00
钙 (Ca) w	\leq	%	0.01	—	—	0.003 (湿测)	—	—	0.01	—	—
铁 (Fe) w	\leq	%	0.0005	0.002	—	0.00005 (湿测)	—	—	0.0005	0.002	—
铜 (Cu) w	\leq	%	0.0005	0.001	—	0.00001 (湿测)	—	—	0.0005	0.001	—
锌 (Zn) w	\leq	%	0.0005	0.002	—	0.00001 (湿测)	—	—	0.0005	0.002	—
铬 (Cr) w	\leq	%	0.0001	—	0.01	0.00001 (湿测)	—	0.05	0.0001	—	0.05
镉 (Cd) w	\leq	%	0.0001	0.005	—	0.00001 (湿测)	—	0.05	0.0001	0.005	0.05
铅 (Pb) w	\leq	%	0.0001	0.005	0.01	0.00001 (湿测)	—	0.02	0.0001	0.005	0.02
磷 (P) w	\leq	%	0.002	—	0.1	—	—	0.1	0.002	—	0.1
氟 (F) w	\leq	%	0.005	0.03	0.5	—	—	0.05	0.005	0.03	0.05
砷 (As) w	\leq	%	0.00001	0.001	0.005	—	—	0.03	0.00001	0.001	0.03
硫酸根 (SO_4^{2-}) $w/\%$ 以硫 (S) 计	\leq	%	0.08	-	-	-	-	-	0.08	-	-
水分 w	\leq	%	0.6	—	—	30	50	60	0.6	—	60

附表2、

工业氢氧化锰分析方法对比表

项 目	广东邦普循环科技	广西锰华新能源	华友钴业	本次制标
外观	目视法	目视法	目视法	目视法
锰	滴定法	滴定法	滴定法	滴定法
钠	离子发射光谱法	离子发射光谱法	-	离子发射光谱法
镁	离子发射光谱法	离子发射光谱法	-	离子发射光谱法
铝	离子发射光谱法	离子发射光谱法	-	离子发射光谱法
钙	离子发射光谱法	离子发射光谱法	-	离子发射光谱法
铁	离子发射光谱法	离子发射光谱法	-	离子发射光谱法
铜	离子发射光谱法	离子发射光谱法	-	离子发射光谱法
锌	离子发射光谱法	离子发射光谱法	-	离子发射光谱法
铬	离子发射光谱法	离子发射光谱法	离子发射光谱法	离子发射光谱法
镉	离子发射光谱法	离子发射光谱法	离子发射光谱法	离子发射光谱法
铅	离子发射光谱法	离子发射光谱法	离子发射光谱法	离子发射光谱法
磷	离子发射光谱法	-	离子发射光谱法	离子发射光谱法
氟	离子选择电极法	-	离子选择电极法	离子选择电极法
砷	离子发射光谱法	-	离子发射光谱法	离子发射光谱法
酸不溶物	HG/T 5740—2020	-	-	HG/T 5740—2020
水分 w	GB/T 6284	GB/T 6284	GB/T 6284	GB/T 6284

附表3：国内生产企业产品质量月报

广东邦普循环科技有限公司产品质量月报（工业氢氧化锰 I型）
质 量 测 定 值 %

	锰(Mn)	镁(Mg)	铝 (Al)	钙 (Ca)	铁 (Fe)	铜 (Cu)	锌 (Zn)	铬 (Cr)	镉 (Cd)	铅 (Pb)	磷 (P)	氟 (F)	砷 (As)	硫酸根 (SO ₄ ²⁻)	水分
2023.05	61.39	0.007	0.0005	0.0068	0.0003	0.0005	0.0003	0.0001	0.0001	0.0001	0.0012	0.0048	0.0001	0.22	0.59
2023.06	61.39	0.009	0.0003	0.0083	0.0004	0.0003	0.0003	0.0001	0.0001	0.0001	0.0016	0.0044	0.0001	0.24	0.47
2023.07	61.07	0.008	0.0004	0.0064	0.0005	0.0003	0.0005	0.0001	0.0001	0.0001	0.0010	0.0031	0.0001	0.19	0.41
2023.08	61.66	0.007	0.0004	0.0079	0.0003	0.0005	0.0004	0.0001	0.0001	0.0001	0.0008	0.0040	0.0001	0.24	0.46
2023.09	60.78	0.006	0.0003	0.0074	0.0002	0.0004	0.0003	0.0001	0.0001	0.0001	0.0018	0.0037	0.0001	0.25	0.44
2023.10	61.74	0.005	0.0003	0.0098	0.0003	0.0003	0.0003	0.0001	0.0001	0.0001	0.0014	0.0033	0.0001	0.18	0.42
2023.11	61.31	0.009	0.0005	0.0087	0.0003	0.0004	0.0004	0.0001	0.0001	0.0001	0.0016	0.0029	0.0001	0.23	0.38
2023.12	61.73	0.007	0.0004	0.0075	0.0004	0.0003	0.0005	0.0001	0.0001	0.0001	0.0014	0.0038	0.0001	0.28	0.46
2024.01	61.57	0.005	0.0005	0.0084	0.0003	0.0003	0.0003	0.0001	0.0001	0.0001	0.0011	0.0042	0.0001	0.22	0.52
2024.02	61.65	0.007	0.0003	0.0091	0.0004	0.0004	0.0002	0.0001	0.0001	0.0001	0.0013	0.0038	0.0001	0.19	0.37
2024.03	61.04	0.006	0.0004	0.0087	0.0004	0.0003	0.0003	0.0001	0.0001	0.0001	0.0017	0.0027	0.0001	0.21	0.51
2024.04	60.88	0.007	0.0005	0.0076	0.0004	0.0004	0.0003	0.0001	0.0001	0.0001	0.0014	0.0041	0.0001	0.25	0.49

广东邦普循环科技有限公司产品质量月报（工业氢氧化锰 II型）

质 量 测 定 值 %

	锰（Mn）	铁（Fe）	镉（Cd）	锌（Zn）	镁（Mg）	钙（Ca）	铜（Cu）	铅（Pb）	砷（As）	氟（F）
2023.05	60.21	0.0016	0.0039	0.0017	0.009	0.0081	0.0008	0.0035	0.0006	0.022
2023.06	60.14	0.0017	0.0042	0.0011	0.008	0.0086	0.0009	0.0046	0.0008	0.019
2023.07	60.34	0.0011	0.0046	0.0009	0.009	0.0087	0.0008	0.0048	0.0006	0.021
2023.08	60.38	0.0015	0.0047	0.0019	0.008	0.0082	0.0008	0.0046	0.0007	0.025
2023.09	60.42	0.0014	0.0041	0.0017	0.009	0.0078	0.0009	0.0051	0.0007	0.026
2023.10	60.47	0.0011	0.0043	0.0015	0.010	0.0081	0.0010	0.0042	0.0009	0.018
2023.11	60.37	0.0018	0.0038	0.0014	0.009	0.0087	0.0009	0.0048	0.0008	0.024
2023.12	60.27	0.0016	0.0039	0.0018	0.008	0.0082	0.0009	0.0046	0.0007	0.026
2024.01	60.46	0.0013	0.0036	0.0011	0.009	0.0088	0.0008	0.0050	0.0008	0.022
2024.02	60.37	0.0015	0.0042	0.0016	0.010	0.0096	0.0009	0.0046	0.0009	0.024
2024.03	60.48	0.0014	0.0032	0.0017	0.009	0.0091	0.0008	0.0047	0.0008	0.019
2024.04	60.42	0.0018	0.0047	0.0013	0.009	0.0089	0.0009	0.0042	0.0008	0.024

广东邦普循环科技有限公司产品质量月报（工业氢氧化锰 III型）

质 量 测 定 值 %

	锰（Mn）	铝（Al）	铜（Cu）	铬（Cr）	铅（Pb）	磷（P）	氟（F）	砷（As）
2023.05	33.51	1.78	1.75	0.009	0.008	0.73	0.43	0.0028
2023.06	35.67	1.86	1.84	0.008	0.009	0.81	0.41	0.0039
2023.07	33.31	1.87	1.76	0.007	0.008	0.87	0.42	0.0034
2023.08	34.57	1.69	1.82	0.009	0.008	0.82	0.47	0.0030
2023.09	33.67	1.65	1.87	0.008	0.009	0.84	0.41	0.0025
2023.10	33.88	1.77	1.56	0.009	0.009	0.94	0.48	0.0034
2023.11	32.57	1.82	1.81	0.008	0.008	0.97	0.41	0.0043
2023.12	35.61	1.88	1.65	0.008	0.009	0.92	0.38	0.0042
2024.01	33.28	1.65	1.62	0.008	0.008	0.84	0.43	0.0035
2024.02	33.63	1.83	1.81	0.009	0.008	0.91	0.47	0.0028
2024.03	33.47	1.87	1.89	0.007	0.008	0.87	0.45	0.0034
2024.04	34.21	1.66	1.64	0.008	0.009	0.95	0.44	0.0027