

修订《工业氢氧化钴》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

根据国家工业和信息化部文件“工信厅科[2021]25号《工业和信息化部办公厅关于印发2021年第一批行业标准制修订和外文版项目计划的通知》”的要求，全国化学标准化技术委员会无机化工分技术委员会将于2022年8月完成《工业氢氧化钴》化工行业标准的修订工作，计划编号为：2021-0316T-HG，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归口。

主要起草单位有：。

2、简要情况

氢氧化钴是钴盐系列产品中产量和用量较大的品种，广泛用于石化行业的催化剂、电镀及其他工业的原料。也用作瓷器色料，在较低温度时常用钴着色。也用于电池行业、电子材料、磁性材料的添加剂。用途领域不断扩大，需求量逐年增长。《工业氢氧化钴》化工行业标准标准已经实施十余年，近年来，随着中国经济的快速发展，各行各业对钴资源的需求程度越来越高。修订该标准并按照产品的生产和使用的实际情况，对产品中关键性指标、检测方法进行修订和补充，使标准的技术指标更趋合理，真正起到引领和促进行业进步的作用，达到统一和规范市场的目的。标准的修订，并发布实施，对国内生产企业的生产管理和销售市场有着十分重要的指导性意义。

3、产品概况

3.1 产品名称：工业氢氧化钴 英文名：Cobalt hydroxide for industrial use

3.2 分子式： $\text{Co}(\text{OH})_2$ 相对分子质量：92.95（按2018年国际相对原子质量）

3.3 产品性质

玫瑰红色结晶或粉末，无熔点，加热分解，不溶于水，溶于酸、铵盐溶液、碳酸钾浓溶液、热的氢氧化钠溶液。与一些有机酸反应生成相应的钴皂。在真空中加热失去水分

3.4 产品用途

工业氢氧化钴主要用作生产其它钴盐的原料，电子工业用原料，陶瓷工业中用作着色剂，油墨、涂料、油漆催干剂、子午轮胎快速粘接剂等，也用作电池工业用原料。

3.5 生产工艺

工业生产中多采用金属加工及电子工业的含钴废料、无机酸、氢氧化钠为原料制备氢氧化钴：含钴废料加入混酸（硝酸、硫酸、盐酸）溶解，加入硫化钠沉淀得硫化钴。通入空气氧化，加入氢氧化钠并通入氯气，过滤分离得氢氧化钴粗品。加入盐酸生成氯化钴，再加过氧化氢净化除铁，并制得氯化钴溶液。氯化钴溶液再与氢氧化钠溶液反应生成氢氧化钴，经过滤、离心分离、洗涤，在低于100℃的温度下干燥粉碎，制得氢氧化钴产品

(二) 主要工作过程

1、起草阶段（2022.1~2022.3）

①起草工作组

衢州华友钴新材料有限公司、格林美股份有限公司、广东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组成标准起草小组。

②分工情况

天津院主要负责标准制修订工作总体协调，及资料收集、编写文献小结、组织召开标准工作会议、试验数据统计与比对、编写标准各阶段草案、编制说明及相关附件等工作。

其他单位主要负责提供试验方案、征集试验样品、开展试验方法验证和数据统计、参加工作会议讨论、对标准过程稿件提出修改意见等。

③调查研究过程

天津院接到上级部门下达修订《工业氢氧化钴》的计划后，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，进行调查并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。2022年3月17日由中海油天津化工研究设计院有限公司组织了工作方案会的腾讯视频会议，会上生产单位就各自的产能、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名称、用途、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

修订内容经生产企业验证，符合实际生产情况。标准修订过程中收集的累计数据（见附表）与本次修订标准的指标要求相符合。验证试验结果（见附表）对修订过程中对试验方法进行了试验验证和比对，保证了方法的可操作性、准确性。

⑤工作组讨论稿

根据工作方案会的安排，在调研、试验验证和数据积累的基础上工作组提出工作组讨论稿。

2、标准征求意见阶段（2022.5~2022.6）

① 广泛征求意见

在起草阶段工作组讨论稿基础上，由负责起草单位提出标准草案征求意见稿及编制说明。于2022年6月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，并在网上（www.trici.com.cn）公开征求意见。

② 意见的反馈与处理

发送征求意见稿的单位数 xx 个，收到征求意见稿后回函单位数 xx 个，收到征求意见稿后回函并有建议或意见的单位数 xx 个，没有回函的单位数 xx 个。对收到的意见全部进行处理，处理意见详见意见汇总处理表。

3、标准预审阶段（2022.7）

4、标准审查阶段（2022.8）

5、报批阶段（2022.8）

二、行业标准编制原则、标准体系和确定行业标准主要内容

（一）行业标准编制原则

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

（二）标准体系

工业氢氧化钴产品在无机化工标准体系中的位置：

体系类目名称：无机碱制造-金属氢氧化物

体系类目编号：01-063-01-02-01-02-02

体系编号：01-063-01-02-01-02-02-008

（三）确定行业标准制定主要内容的依据

到目前为止，未收集到工业氢氧化钴相关的国外标准。

1、指标项目的设立

(1)本次修订按照原用途分类，I类：电池工业用；II类：为电子工业用原料，陶瓷工业中用作着色剂，油墨、涂料、油漆催干剂，子午轮胎快速粘接剂和生产其它钴盐的原料。(2)由于工业氢氧化钴下游企业对产品中细度、比表面积、色差三项指标无特殊要求，所以此次修订删除以上指标和分析方法。(3)充分考虑产品实际情况和用户的使用要求，以及行业的整体发展需求进行，对I类电池工业用产品中杂质金属离子镍、铜、锰、铁、铅、镉、镁含量进行调整；对两种用途的产品的粒径和松装密度指标进行了调整。(4)由于用户对电池工业用氢氧化钴中的磁性异物指标提出相应要求，所以此次修订增加了I类电池工业用氢氧化钴产品中磁性异物指标和试验方法。对具体指标要求见表1，新旧标准指标参数对比表详见附表1，各生产单位近两年的质量月报详见附表2、3。

表1

项 目	本次修订		本次修订
	I 类	II 类	
钴(Co) w/%≥	62	61	络合滴定法、电位滴定法（仲裁法）
镍(Ni) w/%≤	0.002	0.005	电感耦合等离子体发射光谱法
铜(Cu) w/%≤	0.001	0.002	
锰(Mn) w/%≤	0.001	0.002	
锌(Zn) w/%≤	0.002	0.002	
铅(Pb) w/%≤	0.001	0.002	
镉(Cd) w/%≤	0.001	0.002	
铁(Fe) w/%≤	0.002	0.005	
钙(Ca) w/%≤	0.005	0.005	
镁(Mg) w/%≤	0.003	0.005	
钠(Na) w/%≤	0.02	0.03	原子吸收光谱法
氯化物(以 Cl 计) w/%≤	0.005	0.08	分光光度法
乙酸不溶物 w/%≤	0.03	0.03	重量法
粒径分布 D ₅₀ /μm≤	1.5	0.5	粒度分布仪
松装密度(g/cm ³)	0.1~0.5	0.2~1.0	斯柯特容量计法
磁性异物 w/%≤	0.000002	——	电感耦合等离子体发射光谱法

2 试验方法的确定

2.1 钴含量的测定

本次修订维持原方法维持不变：

方法一：在氨性溶液中，用铁氰化钾将Co(II)氧化为Co(III)，过量的铁氰化钾以Co(II)标准滴定溶液用自动电位滴定仪滴定至突跃终点，此法为仲裁法。

方法二：加入过量的乙二胺四乙酸二钠与钴发生络合反应，再以二甲酚橙为指示剂，用氯化锌标准滴定溶液滴定溶液至紫红色即为终点。

2.2 镍、铜、锰、锌、铅、镉、铁、钙、镁、钠含量的测定

修改杂质金属元素的检测方法，由原方法改为“电感耦合等离子体发射光谱法”。

原标准中镍、铜、锰、锌、铅、镉、钙和镁含量的测定采用原子吸收光谱法和电感耦合等离子体发射光谱法，铁含量采用邻菲罗啉分光光度法和电感耦合等离子体发射光谱法。电感耦合等离子体发射光谱法具有快速、准确、简便的特点，多被行业内生产企业、检测机构采用，本次修订删除了原子吸收和分光光度法，只保留了电感耦合等离子体发射光谱法。

验证数据见表2~表4。

表2 电感耦合等离子体发射光谱法（ICP）标准曲线法的线性

元素	编号	1	2	3	4	5	线性相关系数
镍(Ni)	浓度	0	0.5	2	10	50	0.9997
铜(Cu)	浓度	0	0.5	2	10	50	0.9999
铁(Fe)	浓度	0	0.5	2	10	50	0.9997
铅(Pb)	浓度	0	0.5	2	10	50	0.9999
锌(Zn)	浓度	0	0.5	2	10	50	0.9999
钙(Ca)	浓度	0	0.5	2	10	50	0.9998
镁(Mg)	浓度	0	0.5	2	10	50	0.9999
锰(Mn)	浓度	0	0.5	2	10	50	0.9999
镉(Cd)	浓度	0	0.5	2	10	50	0.9998

表3 电感耦合等离子体发射光谱法（ICP）测定杂质离子含量实测数据和方法精密度试验数据

项目		八平行测定结果(mg/kg)								平均值 (mg/kg)	标准差 S
		1	2	3	4	5	6	7	8		
镍(Ni)	ICP 标准曲线法	0.0002	0.0001	0	0.0001	0	0	0	0	0.00005	7.87×10^{-5}
铜(Cu)	ICP 标准曲线法	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
铁(Fe)	ICP 标准曲线法	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
铅(Pb)	ICP 标准曲线法	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0
锌(Zn)	ICP 标准曲线法	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
钙(Ca)	ICP 标准曲线法	0.0001	0	0.0001	0.0001	0	0	0.0001	0.0001	0.0000625	5.35×10^{-5}
镁(Mg)	ICP 标准曲线法	0.0005	0.0005	0.0005	0.0004	0.0004	0.0004	0.0005	0.0005	0.0004625	5.35×10^{-5}
锰(Mn)	ICP 标准曲线法	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
镉(Cd)	ICP 标准曲线法	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

表4 ICP 测定杂质离子含量的加入回收试验

项目		加入量（微克）			回收率%	
		0	30	60	30 的回收率	60 的回收率
镍(Ni)	ICP 标准曲线法	0.14	27.25	49.85	90.37	82.85
铜(Cu)	ICP 标准曲线法	0.00	25.42	50.85	84.73	84.75
铁(Fe)	ICP 标准曲线法	0.02	25.03	50.28	83.37	83.77

铅(Pb)	ICP 标准曲线法	8.09	33.28	54.25	83.97	76.93
锌(Zn)	ICP 标准曲线法	0.00	25.48	51.14	84.93	85.23
钙(Ca)	ICP 标准曲线法	0.01	26.69	50.51	88.93	84.17
镁(Mg)	ICP 标准曲线法	0.04	30.60	56.86	101.87	94.70
锰(Mn)	ICP 标准曲线法	0.00	25.86	51.33	86.20	85.55
镉(Cd)	ICP 标准曲线法	0.00	24.71	50.00	82.37	83.33

2.3 钠含量的测定

钠元素在氢氧化钴样品混标样品中测定有干扰，所以钠金属元素在标准正文中单独测定，钠含量仍维持原标准方法。

2.3 氯化物的测定

原标准采用比浊法测定，本次修订采用分光光度法进行测定。即称取适量试样，置于烧杯中，在硝酸介质中，于暗处放置 10 min，于分光光度计波长 380 nm 处，以空白为参比，用 2 cm 比色皿测量待测试样的吸光度，从标准曲线上查出相应的氯的质量。试验累计验证数据见表 5

2.4 乙酸不溶物含量的测定

称取一定量的试样加入定量乙酸，在 40℃~50℃水浴上加热溶解，用滤膜抽滤后，残渣在一定温度条件下干燥至质量恒定，称量后，确定乙酸不溶物含量。此次修订继续维持原标准方法。

2.5 粒径的测定

此次修订继续维持原标准方法，即利用粒度分布仪进行测定。

2.6 松装密度

原标准是采用的 GB/T 1479.2—2001 《金属粉末松装密度的测定 第 2 部分：斯柯特容量计法》中规定的装置和步骤进行测定。此次修订继续维持原标准方法。

2.7 磁性异物含量的测定

氢氧化钴作为电池用原料，要求控制磁性异物含量。本次修订增加此指标要求及分析方法。即试样打浆后，用磁子进行吸附铁、镍、锌和铬后，加入盐酸、硝酸溶解，采用标准曲线法，用电感耦合等离子体发射光谱仪测定镍、铁、锌和铬含量，通过计算得到磁性异物含量。此法多被行业内生产企业、检测机构采用。试验验证累计数据和验证数据见表 5、表 6。

表 5

		1	2	3	4	5	6	7	8
企业 1	≤PPb	124.07	120.61	127.63	117.41	123.31	118.80	128.74	122.73
企业 2	≤PPb	120.3707	115.6103	16.3105	121.7138	117.5500	116.4599	116.3001	110.1755

表 6

项目	八平行测定结果(μg/kg)								平均值 (μg/kg)	算术平均差 d	标准差 S
	1	2	3	4	5	6	7	8			
磁性异物含量	116.1	116.1	114.1	114.9	115.7	117.2	115.3	117.4	115.85	0.85	1.11

三、主要试验验证数据的分析、综述报告、技术经济论证、预期的经济效果

修订内容经生产企业验证，符合实际生产情况。标准修订过程中收集的累计数据（见附表 5～表 7）与本次修订标准的指标要求相符合。验证试验结果（见附表 8、9）显示修订过程中对试验方法进行了试验验证和比对，保证了方法的可操作性、准确性。

目前国内工业氢氧化钴生产单位分布在甘肃省、浙江省、广东省、安徽省、吉林省，本次修订的内容主要是为了满足目前生产企业和市场的需求，可以更加科学地规范工业氢氧化钴行业的生产行为，引导和促进行业健康发展。本标准的实施对保障市场正常秩序，促进社会经济发展，消除贸易技术壁垒，促进国际贸易开展起到积极地推动作用。

四、采用国际标准和国外先进标准的程度，以及与国际、国外同类标准水平的对比情况，或与测试的国外样品、样机的有关数据对比情况

到目前为止，没有搜集到的国外相关标准。所以本标准的修订，根据国内工业氢氧化钴的生产和使用的实际情况，从规范行业行为、促进行业发展角度出发，按照工业氢氧化钴生产企业实际情况及用户要求，修订《工业氢氧化钴》化工行业标准，指标设置符合产品实际情况，满足用户使用要求，试验方法均采用经典、科学、先进、常用的分析方法，可操作性强，结果稳定、精确、可靠。综合分析，本标准达到国内先进水平。

五、与现行相关法律、法规、规章及相关标准，特别是强制性标准的协调性

与有关的现行法律、法规和强制性化工行业标准没有冲突。

六、重大分歧意见的处理经过和依据

无重大分歧意见。

七、标准作为强制性标准或推荐性标准的建议

本标准为推荐性行业标准。

八、贯彻化工行业标准的要求和措施建议

本标准反映了目前国内实际生产技术水平，可积极向国内生产单位、用户、质检机构等相关单位推荐使用本标准。建议尽快发布实施本标准。

九、废止现行有关标准的建议

无。

十、其他应予说明的事项

无

附表 1 国内外指标方法对比表

项 目		原标准		本次修订		原分析方法	本次修订
		I 类	II 类	I 类	II 类		
钴(Co) w/%≥		61.0	62.0	62	61	络合滴定法、电位滴定法（仲裁法）	络合滴定法、电位滴定法（仲裁法）
镍(Ni) w/%≤		0.005	0.005	0.002	0.005	原子吸收光谱法、电感耦合等离子体发射光谱法（仲裁法）	电感耦合等离子体发射光谱法
铜(Cu) w/%≤		0.002	0.002	0.001	0.002		
锰(Mn) w/%≤		0.005	0.002	0.001	0.002		
锌(Zn) w/%≤		0.002	0.002	0.002	0.002		
铅(Pb) w/%≤		0.005	0.002	0.001	0.002		
镉(Cd) w/%≤		0.002	0.002	0.001	0.002		
铁(Fe) w/%≤		0.005	0.015	0.002	0.005	邻菲罗啉分光光度法、电感耦合等离子体发射光谱法	原子吸收光谱法、电感耦合等离子体发射光谱法（仲裁法）
钙(Ca) w/%≤		0.005	0.005	0.005	0.005		
镁(Mg) w/%≤		0.005	0.008	0.003	0.005		
钠(Na) w/%≤		0.03	0.02	0.02	0.03	原子吸收光谱法	原子吸收光谱法
氯化物(以 Cl 计) w/%≤		0.08	0.005	0.005	0.08	比浊法	分光光度法
乙酸不溶物 w/%≤		0.03	0.03	0.03	0.03	重量法	重量法
粒径 D ₅₀ /μm		0.1~0.5	1.5~2.0	≤1.5	≤0.5	粒度分布仪	粒度分布仪
松装密度(g/cm ³)		0.2~1.0	0.1~0.5	0.1~0.5	0.2~1.0	斯柯特容量计法	斯柯特容量计法
磁性异物		——	——	200	——	——	电感耦合等离子体发射光谱法
细度（通过 0.15mm 试验筛）%		——	100	——	——	金属编织试验筛，进行人工振筛	——
比表面积/(m ² /g)		——	18~25	——	——	氮吸附比表面积测定仪	——
色差	L	——	78~82	——	——	色差计	——
	a	——	+10~+13	——	——		
	b	——	0~+3	——	——		

附表 2 质量月报

月 份 项 目	1	2	3	4	5	6	7	8	9
钴(Co) w/%	62.36	62.35	62.21	62.41	62.30	62.18	62.26	62.22	62.20
镍(Ni) w/%	0.0030	0.0041	0.0029	0.0036	0.0039	0.0032	0.0038	0.0030	0.0028
铜(Cu) w/%	0.0005	0.0008	0.0009	0.0008	0.0006	0.0007	0.0006	0.0007	0.0006
锰(Mn) w/%	0.0015	0.0013	0.0012	0.0009	0.0011	0.0014	0.0012	0.0012	0.0010
锌(Zn) w/%	0.0011	0.0009	0.0008	0.0012	0.0013	0.0009	0.0008	0.0011	0.0009
铅(Pb) w/%	0.0001	0.0002	0.0003	0.0002	0.0001	0.0002	0.0003	0.0002	0.0002
镉(Cd) w/%	0.0002	0.0003	0.0001	0.0001	0.0001	0.0002	0.0002	0.0003	0.0001
铁(Fe) w/%	0.0028	0.0030	0.0035	0.0030	0.0036	0.0030	0.0031	0.0035	0.0030
钙(Ca) w/%	0.0041	0.0035	0.0032	0.0037	0.0036	0.0035	0.0031	0.0032	0.0036
镁(Mg) w/%	0.0018	0.0025	0.0021	0.0019	0.0026	0.0022	0.0021	0.0019	0.0020
钠(Na) w/%	0.012	0.014	0.013	0.016	0.015	0.015	0.012	0.013	0.013
氯化物(以 Cl 计) w/%	0.0032	0.0031	0.0035	0.0036	0.0035	0.0035	0.0032	0.0030	0.0031
乙酸不溶物	——	——	——	——	——	——	——	——	——
粒径 D ₅₀ /μm	1.53	1.63	1.72	1.60	1.75	1.86	1.62	1.59	1.63
松装密度	0.22	0.21	0.23	0.20	0.21	0.20	0.22	0.21	0.20
磁性异物 w/%									

附表 3

月 份 项 目	1	2	3	4	5	6	7	8	9
钴(Co) w/%	62.36	62.35	62.21	62.41	62.30	62.18	62.26	62.22	62.20
镍(Ni) w/%	0.0030	0.0041	0.0029	0.0036	0.0039	0.0032	0.0038	0.0030	0.0028
铜(Cu) w/%	0.0005	0.0008	0.0009	0.0008	0.0006	0.0007	0.0006	0.0007	0.0006
锰(Mn) w/%	0.0015	0.0013	0.0012	0.0009	0.0011	0.0014	0.0012	0.0012	0.0010
锌(Zn) w/%	0.0011	0.0009	0.0008	0.0012	0.0013	0.0009	0.0008	0.0011	0.0009
铅(Pb) w/%	0.0001	0.0002	0.0003	0.0002	0.0001	0.0002	0.0003	0.0002	0.0002
镉(Cd) w/%	0.0002	0.0003	0.0001	0.0001	0.0001	0.0002	0.0002	0.0003	0.0001
铁(Fe) w/%	0.0028	0.0030	0.0035	0.0030	0.0036	0.0030	0.0031	0.0035	0.0030
钙(Ca) w/%	0.0041	0.0035	0.0032	0.0037	0.0036	0.0035	0.0031	0.0032	0.0036
镁(Mg) w/%	0.0018	0.0025	0.0021	0.0019	0.0026	0.0022	0.0021	0.0019	0.0020
钠(Na) w/%	0.012	0.014	0.013	0.016	0.015	0.015	0.012	0.013	0.013
氯化物(以 Cl 计) w/%	0.0032	0.0031	0.0035	0.0036	0.0035	0.0035	0.0032	0.0030	0.0031
乙酸不溶物 w/%	——	——	——	——	——	——	——	——	——
粒径布 D ₅₀ /μm	1.53	1.63	1.72	1.60	1.75	1.86	1.62	1.59	1.63
松装密度	0.22	0.21	0.23	0.20	0.21	0.20	0.22	0.21	0.20
磁性异物 w/%									

附表 6 试验累积数据

附表 7 试验累积数据

附表 8 试验验证数据

附表 9 试验验证数据