废旧磷酸铁锂电池酒石酸浸出研究①

吴占新，李武斌，李勇，胡志同，覃发玠
（贵州省新材料研究开发基地，贵州 贵阳 550014）

摘　要：以废旧磷酸铁锂电池正极粉末为原料，采用酒石酸+过氧化氢体系开展锂的选择性浸出研究。结果表明，搅拌速率与液固比对 Li、Fe 浸出率影响较小，酒石酸质量浓度、浸出温度、浸出时间对 Li、Fe 浸出率影响显著，过氧化氢浓度主要影响 Fe 浸出率。确定的优化工艺条件为：酒石酸质量浓度 150 g/L、搅拌速率 500 r/min、液固比 6、浸出时间 3 h、过氧化氢浓度 3 mol/L、浸出温度 70 ℃，该条件下 Li、Fe 浸出率分别为 98.7%、4.5%。锂浸出液经蒸发浓缩、净化处理后，采用碳酸盐沉锂工艺可制得结晶度较好的碳酸锂产品。

关键词：废旧电池；电池回收；浸出；酒石酸；碳酸锂；锂；磷酸铁锂；正极材料
中图分类号：TF111；TF803.2　　**文献标志码**：A　　doi：10.3969/j.issn.0253-6099.2026.03.031
文章编号：0253-6099(2026)03-0210-04

Tartaric Acid Leaching of Spent Lithium Iron Phosphate Batteries

WU Zhanxin, LI Wubin, LI Yong, HU Zhitong, QIN Fajie
(*Guizhou New Materials Research and Development Base*, *Guiyang* 550014, *Guizhou*, *China*)

Abstract: With cathode powder of spent lithium iron phosphate batteries as raw materials, selective lithium leaching was conducted in a tartaric acid - hydrogen peroxide system. The results indicate that stirring speed and liquid-solid ratio bring slight impact to the leaching rates of lithium and iron, while mass concentration of tartaric acid, leaching temperature and leaching time present remarkable influences. And hydrogen peroxide concentration mainly governs the iron leaching rate. Under the following optimal conditions, including mass concentration of tartaric acid of 150 g/L, stirring speed of 500 r/min, liquid-solid ratio of 6, leaching duration of 3 h, hydrogen peroxide concentration of 3 mol/L and leaching temperature of 70 ℃, the leaching rates of lithium and iron are 98.7% and 4.5% respectively. After the processes of evaporation, concentration and purification, the lithium leachate is subjected to carbonate lithium precipitation, yielding a lithium carbonate product with favorable crystallinity.

Key words: spent battery; battery recycling; leaching; tartaric acid; lithium carbonate; lithium; lithium iron phosphate; cathode material

2020 年“双碳”目标的提出，进一步加快了我国新能源产业的发展。新能源电池使用一定年限后会出现明显的容量衰减，导致其退役。预计到 2030 年，我国新能源退役电池回收市场将超千亿元[1-2]，其中占比较大的是磷酸铁锂电池。目前废旧磷酸铁锂电池回收工艺主要分为火法冶金和湿法冶金[2-4]。其中湿法冶金工艺因其环境污染小、设备要求低、易操作，被大多数电池回收企业应用。但湿法冶金工艺多采用无机酸体系，该体系会产生大量含盐废水和废气，导致后期处理成本较大，并且无机酸腐蚀性强，安全隐患大[5-9]。

采用有机酸浸出废旧磷酸铁锂电池粉末可有效减少有害气体的排放[10]。本文以废旧磷酸铁锂电池正极粉末为研究对象，采用酒石酸+过氧化氢体系选择性浸出、净化除杂、碳酸盐沉锂工艺制备碳酸锂，为废旧磷酸铁锂电池高效回收与资源化再生提供工艺依据。

① **收稿日期**：2025-12-01
基金项目：贵州科学院青年科学基金项目(黔科院 J 字〔2024〕5 号)
作者简介：吴占新(1997—)，男，内蒙古赤峰人，硕士，工程师，主要研究方向为锰冶金及电极材料研发。E-mail：15391357869@163.com
通信作者：李武斌(1984—)，男，内蒙古卓资人，硕士，正高级工程师，主要研究方向为湿法冶金。E-mail：li-wubin@163.com

1　实验

1.1　试剂与仪器

实验原料为某电源公司提供的废旧磷酸铁锂电池正极粉末(LFP)。实验试剂主要包括酒石酸、过氧化氢、氢氧化钠、硫酸钙、碳酸钠,均为分析纯。实验用水为去离子水。

主要实验仪器包括 CN-LPC10002 型电子天平、HH-1 型恒温水浴锅、101-1BS 型鼓风干燥箱、LabV 型蠕动泵、LC-RE-5299 型旋转蒸发器。

1.2　实验原料及浸出过程

采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测定 LFP 的成分,其主要元素含量见表 1。

表 1　LFP 的主要元素含量(质量分数)

Table 1　Content of main elements in raw material　%

Fe	P	Li	Al	Mn	Ni	Co
28.52	18.79	3.82	0.37	0.16	0.015	0.014

取 10 g LFP 置于烧杯中,按一定液固比加入去离子水,搅拌均匀后,再依次加入定量的酒石酸与过氧化氢,其中过氧化氢通过蠕动泵缓慢滴加,按一定温度、搅拌速率条件下浸出一定时间后,过滤浸出液,量取浸出液体积,分析其中 Li、Fe 含量,浸出率计算公式为:

$$x_B = \frac{\rho_B V}{m\omega_B} \times 100\% \qquad (1)$$

式中:x_B 为 Li、Fe 元素浸出率,%;ρ_B 为 Li、Fe 元素质量浓度,g/L;V 为浸出液体积,L;m 为 LFP 质量,g;ω_B 为 LFP 中 Li、Fe 质量分数,%。

2　实验结果与讨论

2.1　LFP 的形貌及物相组成

图 1 为 LFP 的 SEM 图像。由图 1 可知,LFP 表面光滑,无杂物,表明电池黏结剂、乙炔黑等材料已被处理干净,且无明显团聚现象,平均粒径约为 0.9 μm。

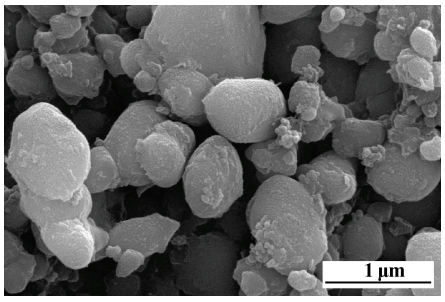


图 1　LFP 的 SEM 图像

Fig. 1　SEM image of LFP sample

图 2 为 LFP 的 XRD 图谱。由图 2 可知,LFP 的主要成分为 $LiFePO_4$,未见杂质峰。

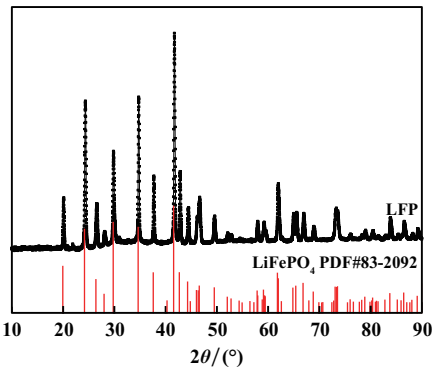


图 2　LFP 的 XRD 图谱

Fig. 2　XRD pattern of LFP sample

2.2　浸出因素的影响

2.2.1　酒石酸质量浓度

过氧化氢浓度 3 mol/L、搅拌速率 500 r/min、液固比 6、浸出时间 3 h、浸出温度 70 ℃条件下,考察了酒石酸质量浓度对 Li、Fe 浸出率的影响,结果见图 3。由图 3 可知,酒石酸质量浓度从 50 g/L 增加到 150 g/L 时,Li 浸出率从 77.6% 上升到 98.7%,Fe 浸出率从 0.2% 上升到 4.5%;酒石酸质量浓度继续增加时,Li 浸出率无明显增加,而 Fe 浸出率明显增加。酒石酸质量浓度 150 g/L 时,LFP 中的 Li 基本反应完全,因实验目的为优先浸出 Li,且后期净化浓缩液时要去除 Fe,适宜的酒石酸质量浓度为 150 g/L。

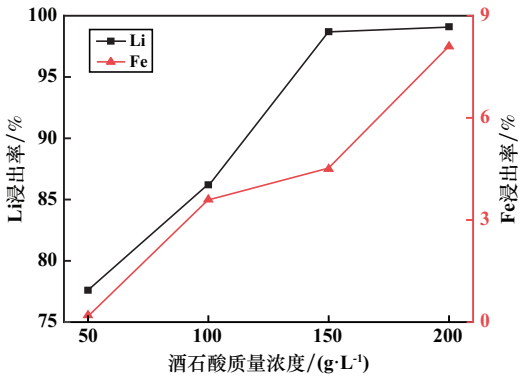


图 3　酒石酸质量浓度对 Li、Fe 浸出率的影响

Fig. 3　Effect of mass concentration of tartaric acid on leaching rates of Li and Fe

2.2.2　浸出温度

酒石酸质量浓度 150 g/L,其他条件不变,考察了浸出温度对 Li、Fe 浸出率的影响,结果见图 4。由图 4 可知,当浸出温度从 50 ℃升高至 80 ℃时,Li、Fe 浸出率分别从 89.7%、3.2% 增大至 99.4%、6.3%;80 ℃时,

Li 浸出率最高,但温度过高,浸出体系会挥发大量水蒸气,不符合节能降耗的理念。适宜的浸出温度为 70 ℃,此时 Li、Fe 浸出率分别为 98.7%、4.5%。

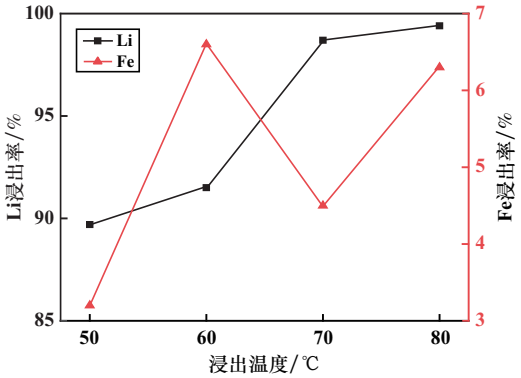


图 4 浸出温度对 Li、Fe 浸出率的影响

Fig. 4 Effect of leaching temperature on leaching rates of Li and Fe

2.2.3 液固比

浸出温度 70 ℃,其他条件不变,考察了液固比对 Li、Fe 浸出率的影响,结果见图 5。由图 5 可知,Li、Fe 浸出率均与液固比呈正相关。当液固比由 4 增加到 6 时,Li、Fe 浸出率明显升高;继续增加液固比,Li、Fe 浸出率增加幅度较小。较大的液固比会增加生产成本,且不利于后续浸出液的浓缩蒸发,适宜的液固比为 6。

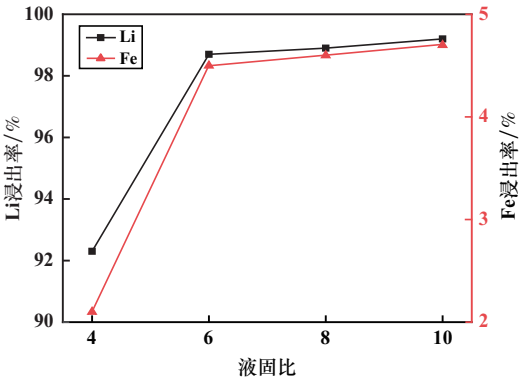


图 5 液固比对 Li、Fe 浸出率的影响

Fig. 5 Effect of liquid-solid ratio on leaching rates of Li and Fe

2.2.4 浸出时间

液固比 6,其他条件不变,考察了浸出时间对 Li、Fe 浸出率的影响,结果见图 6。由图 6 可知,Li、Fe 浸出率均与浸出时间呈正相关。浸出时间 4 h 时,Li 浸出率为 99.2%,与浸出时间 3 h 相比,Li 浸出率仅增大 0.5 百分点。浸出时间越长,能耗越高,因此浸出时间选用 3 h。

2.2.5 搅拌速率

浸出时间 3 h,其他条件不变,考察了搅拌速率对 Li、Fe 浸出率的影响,结果见图 7。由图 7 可知,搅拌速率从 300 r/min 升高至 600 r/min 时,Li 浸出率从 96.6%增大至 99.2%,Fe 浸出率从 2.6%增大至4.8%;搅拌速率 600 r/min 时,Li、Fe 浸出率最高,但与 500 r/min 相比,Li、Fe 浸出率变化较小。在实际生产中,搅拌速率过高会消耗大量能源,综合考虑,搅拌速率选用 500 r/min。

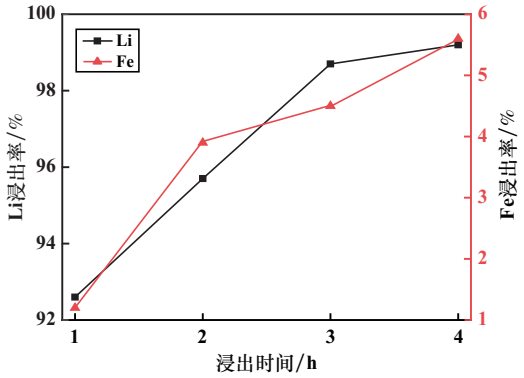


图 6 浸出时间对 Li、Fe 浸出率的影响

Fig. 6 Effect of leaching time on leaching rates of Li and Fe

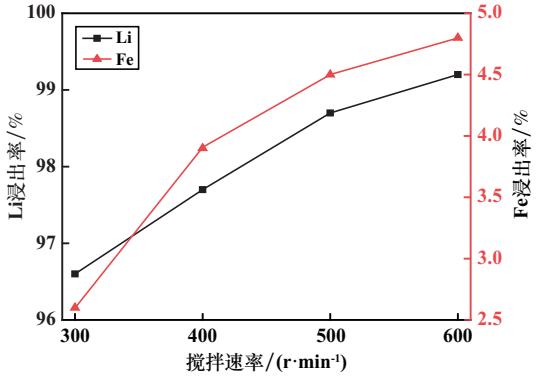


图 7 搅拌速率对 Li、Fe 浸出率的影响

Fig. 7 Effect of stirring speed on leaching rates of Li and Fe

2.2.6 过氧化氢浓度

搅拌速率 500 r/min,其他条件不变,考察了过氧化氢浓度对 Li、Fe 浸出率的影响,结果见图 8。由图 8 可知,随着过氧化氢浓度升高,Li 浸出率无规律波动,Fe 浸出率持续下降。在浸出体系中,过氧化氢作为氧化剂,足量的过氧化氢可以使浸出的 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+},Fe^{3+} 与磷酸根结合生成磷酸铁,过氧化氢浓度 3 mol/L 时,Li、Fe 浸出率分别为 98.7%、4.5%。适宜的过氧化氢浓度为 3 mol/L。

2.2.7 综合实验

综上单因素实验,优化工艺条件为:酒石酸质量浓度 150 g/L、搅拌速率 500 r/min、液固比 6、浸出时间 3 h、过氧化氢浓度 3 mol/L、浸出温度 70 ℃,在此

条件下,可以选择性浸出锂,并且能耗较低,Li、Fe 浸出率分别为 98.7%、4.5%。

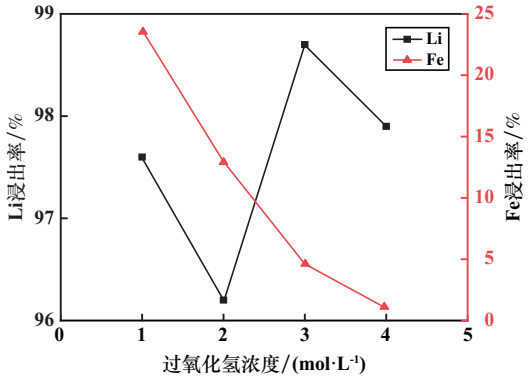


图 8　过氧化氢浓度对 Li、Fe 浸出率的影响

Fig. 8　Effect of hydrogen peroxide concentration on leaching rates of Li and Fe

2.3　浸出液中锂的再利用

2.3.1　浸出液净化

因浸出液中 Li 含量较低,集中单因素实验所有 Li 浸出率大于 95%的浸出液,再进行旋转蒸发处理,浸出液旋转蒸发后的成分见表 2。

表 2　浸出液旋转蒸发后的成分

Table 2　Components in leach solution after rotary evaporation

g/L

Fe	P	Li	Al	Mn	Ni	Co
1.836	15.261	23.358	0.415	0.087	0.021	0.001

往蒸发后液中添加氢氧化钠形成氢氧化铁去除铁、添加硫酸钙形成磷酸钙去除磷、添加饱和碳酸钠沉锂,其中氢氧化钠、硫酸钙、碳酸钠的加入均为理论用量的 1.1 倍。反应结束后抽滤分离,得到白色沉淀(碳酸锂)和澄清滤液。相关反应式如下:

$$2Fe^{3+} + 6NaOH = 2Fe(OH)_3\downarrow + 6Na^+ \quad (2)$$

$$3Ca^{2+} + 2PO_4^{3-} = Ca_3(PO_4)_2\downarrow \quad (3)$$

$$2Li^+ + Na_2CO_3 = Li_2CO_3\downarrow + 2Na^+ \quad (4)$$

2.3.2　锂的回收

对实验所得碳酸锂进行多次水洗再干燥,碳酸锂干燥后再进行 XRD 分析。图 9 为碳酸锂产物 XRD 图谱。由图 9 可知,碳酸锂产物衍射峰位置和强度与碳酸锂标准卡片高度一致,且未观察到明显杂质峰;峰形尖锐且基线平稳,说明产物结晶度高、纯度高。综上所述,回收的碳酸锂具有较好的结晶性,具备作为电池级原料的应用潜力。

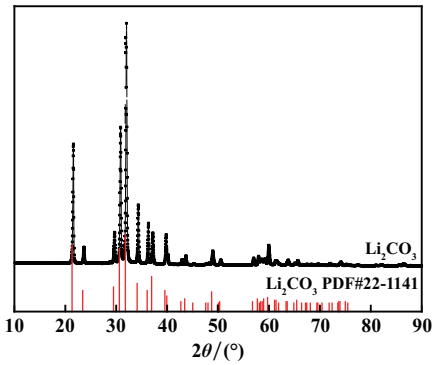


图 9　碳酸锂产物 XRD 图谱

Fig. 9　XRD pattern of lithium carbonate products

3　结论

1) 采用酒石酸+过氧化氢体系选择性浸出锂,优化工艺条件为:酒石酸质量浓度 150 g/L、搅拌速率 500 r/min、液固比为 6、浸出时间 3 h、过氧化氢浓度 3 mol/L、浸出温度 70 ℃,在此条件下,Li、Fe 浸出率分别为 98.7%、4.5%。

2) 浸出液经过旋转蒸发、浓缩后,添加氢氧化钠除铁、硫酸钙除磷、饱和碳酸钠沉淀锂,可获得结晶度较好的碳酸锂。

参考文献(References):

[1] 刘宜,尚闽,谭刚,等. 动力锂离子电池规范回收利用的效益及对策[J]. 电池, 2023,53(6):664-667.
LIU Yi, SHANG Min, TAN Gang, et al. Benefits and countermeasures of standardized recycle of power Li-ion battery[J]. Battery Bimonthly, 2023,53(6):664-667.

[2] 刘孟杰,范广新,尹金佩,等. 从废旧磷酸铁锂中选择性提锂制备碳酸锂的工艺研究[J]. 矿冶工程, 2023,43(3):106-109.
LIU Mengjie, FAN Guangxin, YIN Jinpei, et al. Selective recovery of lithium from waste lithium iron phosphate for preparation of lithium carbonate[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2023,43(3):106-109.

[3] 董战,姚鲁帅,黎倩文,等. 退役磷酸铁锂电池选择性浸出提锂及制备磷酸锂试验研究[J]. 矿冶工程, 2025,45(6):140-145.
DONG Zhan, YAO Lushuai, LI Qianwen, et al. Experimental study on extraction of lithium from spent lithium iron phosphate batteries by selective leaching and preparation of lithium phosphate[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2025,45(6):140-145.

[4] 梅华贤,伍泽广,陈核章,等. 废旧磷酸铁锂电池正极材料浸出回收锂工艺[J]. 环境工程学报, 2022,16(12):4121-4129.
MEI Huaxian, WU Zeguang, CHEN Hezhang, et al. Leaching and recovering technology of lithium from the cathode material of waste lithium iron phosphate batteries[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022,16(12):4121-4129.

(下转第 218 页)

[3] 谢琼华. 羟肟萃取剂失效分析与再生研究[D]. 长沙:长沙理工大学, 2023.
XIE Qionghua. Failure analysis and regeneration of hydroxy oxime extractants[D]. Changsha: Changsha University of Science & Technology, 2023.

[4] 伏晓丹,张海宝,陈燕杰,等. 某低品位氧化铜矿堆浸液萃取铜的试验研究[J]. 江西冶金, 2024,44(1):43-47.
FU Xiaodan, ZHANG Haibao, CHEN Yanjie, et al. Experimental research on extraction of copper from heap leaching solution of a low-grade oxide copper oxide ore[J]. Jiangxi Metallurgy, 2024,44(1):43-47.

[5] 刘晓荣,申君辉,刘妍君,等. 羟肟萃取剂 LIX984N 酸解和铜萃取分相性能[J]. 中国有色金属学报, 2017,27(4):818-824.
LIU Xiaorong, SHEN Junhui, LIU Yanjun, et al. Degradation of oxime extractants LIX984N under impact of acid solution and phase disengagement of copper solvent extraction[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017,27(4):818-824.

[6] 徐志刚. 新型萃取体系分离提取钴镍铜的性能研究[D]. 长沙:中南大学, 2023.
XU Zhigang. Study on the separation and extraction performance of cobalt, nickel and copper with the new extraction systems[D]. Changsha: Central South University, 2023.

[7] 杨玮,王倩,王刚. 刚果(金)某氧化铜钴矿浸出试验研究[J]. 矿冶工程, 2019,39(6):75-77.
YANG Wei, WANG Qian, WANG Gang. Leaching test of a copper-cobalt oxide ore in Congo(DRC)[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2019,39(6):75-77.

[8] 巨金荣. 大洋富钴结壳硫酸铵焙烧-水浸综合回收有价金属的研究[D]. 北京:北京科技大学, 2025.
JU Jinrong. Comprehensive recovery of valuable metals from oceanic cobalt-rich crusts by ammonium sulfate roasting-water leaching[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2025.

[9] 张志兵,石玉臣,张骄,等. 刚果(金)某铜钴矿粗制氢氧化钴浆化洗涤工艺试验研究[J]. 矿冶工程, 2022,42(6):119-121.
ZHANG Zhibing, SHI Yuchen, ZHANG Jiao, et al. Experimental research on pulping and washing process for crude cobalt hydroxide from copper-cobalt ore in DRC[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2022,42(6):119-121.

[10] 顾晓薇,胥孝川,王青,等. 世界铜资源格局[J]. 金属矿山, 2015(3):8-13.
GU Xiaowei, XU Xiaochuan, WANG Qing, et al. The world pattern of copper resource[J]. Metal Mine, 2015(3):8-13.

[11] 李凤,汤启明,阳启华,等. 影响铜萃取剂稳定性的因素研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2016(9):10-12.
LI Feng, TANG Qiming, YANG Qihua, et al. Influence factors on stability of copper extractant[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2016(9):10-12.

[12] 张启修,张贵清,唐瑞仁,等. 萃取冶金原理与实践[M]. 长沙:中南大学出版社, 2014.
ZHANG Qixiu, ZHANG Guiqing, TANG Ruiren. Fundamentals and practice of solvent extraction in hydrometallurgy[M]. Changsha: Central South University Press, 2014.

引用本文:张志兵,刘威,王振银,等. LIX984N-C 萃取分离硫酸体系中铜的研究[J]. 矿冶工程, 2026,46(3):214-218.
ZHANG Zhibing, LIU Wei, WANG Zhenyin, et al. Copper extraction with LIX984N-C from sulfuric acid system[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2026,46(3):214-218.

(上接第213页)

[5] 赵雨婷,周自圆,刘志启,等. 废旧磷酸铁锂电池正极材料酸浸液除杂及同步回收 $FePO_4$ 研究[J]. 矿冶工程, 2024,44(5):96-99.
ZHAO Yuting, ZHOU Ziyuan, LIU Zhiqi, et al. Simultaneous removal of impurities and recovery of $FePO_4$ from acid leaching solution of cathode materials from spent lithium iron phosphate batteries[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2024,44(5):96-99.

[6] 江洋,彭长宏,陈伟,等. 废旧磷酸铁锂粉料综合回收中试研究[J]. 化工学报, 2024,75(6):2353-2361.
JIANG Yang, PENG Changhong, CHEN Wei, et al. Pilot study on comprehensive recycling of waste lithium iron phosphate powder[J]. CIESC Journal, 2024,75(6):2353-2361.

[7] 张津榕,彭长宏,林金秀,等. 废旧磷酸铁锂浸出工艺的优化及宏观动力学[J]. 化工进展, 2024,43(11):6504-6513.
ZHANG Jinrong, PENG Changhong, LIN Jinxiu, et al. Optimization of leaching conditions and macroscopic kinetics of spent $LiFePO_4/C$ powder[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2024,43(11):6504-6513.

[8] 刘慧勇,杨茜,傅云晗,等. 空气—双氧水联合氧化工艺选择性浸出废磷酸铁锂材料中的锂[J]. 化工环保, 2024,44(2):235-241.
LIU Huiyong, YANG Xi, FU Yunhan, et al. Selective extraction of lithium from spent lithium iron phosphate material by combined oxidation with air and hydrogen peroxide[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2024,44(2):235-241.

[9] 王朵朵,荆乾坤,张家靓,等. 磷酸铁锂正极废料选择性提锂制备电池级碳酸锂[J]. 有色金属(冶炼部分), 2022(9):63-70.
WANG Duoduo, JING Qiankun, ZHANG Jialiang, et al. Preparation of battery grade lithium carbonate by selective extraction of lithium from waste lithium iron phosphate cathode[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2022(9):63-70.

[10] 杨希峰,何京恩,法芸,等. 废旧锂电池有价金属的有机酸浸出动力学研究[J]. 电源技术, 2023,47(8):997-1001.
YANG Xifeng, HE Jing'en, FA Yun, et al. Study on organic acid leaching and kinetics of valuable metals from spent lithium batteries[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2023,47(8):997-1001.

引用本文:吴占新,李武斌,李勇,等. 废旧磷酸铁锂电池酒石酸浸出研究[J]. 矿冶工程, 2026,46(3):210-213.
WU Zhanxin, LI Wubin, LI Yong, et al. Tartaric acid leaching of spent lithium iron phosphate batteries[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2026,46(3):210-213.