



手机用钴酸锂电池循环再生的生命周期评价

彭喆^{1,2}, 龚先政^{1,2,✉}, 杜世伟^{1,2}

1. 北京工业大学材料与科学学院, 北京 100124; 2. 北京工业大学工业大数据应用技术国家工程实验室, 北京 100124

摘要 为评估手机用钴酸锂 (LCO) 电池回收工艺 (火法和湿法) 和不同分配方法 (EoL 方法和 CFF 方法) 的环境影响, 考虑废电池回收阶段的环境效益, 并设定功能单位为钴酸锂电池供电量 1 kWh, 采用生命周期评价 (LCA) 方法, 对 LCO 电池开展了从摇篮到坟墓的生命周期评价研究, 对 EoL 和 CFF 分配方法应用下湿法冶金回收场景的生命周期评价结果进行比较。结果表明, 湿法冶金回收工艺的环境效益远大于火法冶金回收工艺, 约为火法冶金回收工艺环境效益的 2.89 倍; 对于 GWP 和 FFP 以及 3 种终点法环境损害指标而言, EoL 分配的环境效益明显低于 CFF 分配; 主要原因在于 EoL 分配方法将全部的回收效益计算到首次生命周期之中相比, 而 CFF 分配方法根据市场情况将回收的环境效益在生产可回收材料的生命周期和使用再生材料的生命周期进行合理划分, 能够更有效避免环境影响的凭空消失和环境效益的多重计数, 影响包括碳排放核算在内的环境影响的科学量化的准确性。同时建议参照欧盟 PEF 中的锂电池相关标准 (CFF) 建立国内本土化政策指南, 以保证相关锂电池研究的可比性。

关键词 钴酸锂电池; 湿法冶金; 火法冶金; 环境影响评价; 分配方法

手机电池作为手机最重要的部件之一, 广泛受到人们关注^[1]。回顾历年以来全球和我国智能手机出货量, 可以看出整个市场在快速扩张, 2012 年全球智能手机出货量为 7.25×10^8 台, 到了 2015 年则已经达到 14.33×10^8 台, 出货量翻了一倍。但近年来, 全球智能手机出货量呈现了一个相应饱和的状态, 出货量有所下降。我国智能手机出货量变化与全球变化类似。目前在手机产品上, 运用最广泛的是钴酸锂离子电池。2017—2021 年, 我国消费型锂电池以 22% 的复合年均增长率由 32.5 GWh 增长到 72 GWh, 2022 年达到了 86.8 GWh。电脑和手机市场在消费锂电中占一半市场。其中手机在锂离子市场占比为 22%。

随着国内锂离子电池工业发展迅速, 在制造钴酸锂电池过程中产生的一定的环境影响, 资源短缺, 能源消耗以及后续资源回收问题逐渐成为一个不可忽视的问题。因此对智能手机电池的环境影响评价十分有必要。

生命周期评价 (life cycle assessment, LCA) 方法是国际通用的一种评价产品环境负荷的方法, LCA 技术框架可归纳为 4 个组成部分: 目的与范围的定义、清单分析、结果解释以及影响评价^[2]。已有研究表明^[3], 锂电池生产环节所产生的碳排放占电池全生命周期总排放的 45%。美国阿贡国家实验室 SULLIVAN 等^[4]通过清单数据, 对铅酸、镍镉、镍氢、钠硫和锂离子电池在生产制造过程中产生的温室气体排放进行从摇篮到门的量化分析, 研究发现在生产环节铅酸电池的碳排放量最小, 镍氢电池的碳排放量最大。北京理工大学郁亚娟等^[5]采用 Simapro 软件对铅酸电池、镍镉电池及锂离子电池产品进行了生产阶段环境效益对比分析, 结果表明输出相同电能的锂离子电池的生命周期环境负担仅为铅酸电池的 1/7。北京理工大学梁雨晗等^[6]分析锂离子电池、镍氢电池以及太阳能电池在原料配制过程中的碳足迹影响, 得到了镍氢电池的碳足迹最大、太阳能电池次之, 锂离子电池最小的结果。对于回收过程环境影响的评估而言, 由于建模方法、系统边界、研究区域的差异, 导致结果存在显著差异, 特别是在分配方法的确定方面, 不同分配方法导致的结果也不同。例如, LI 等^[7]研究表明处置报废阶段占整个锂电池对气候变化贡献的 3%, 在臭氧消耗

收稿日期: 2023-10-26; 录用日期: 2024-01-15

基金项目: 国家重点研发计划资助项目 (2022YFC3901701)

第一作者: 彭喆 (1999—), 女, 硕士研究生, pengzhe@emails.bjut.edu.cn ✉通信作者: 龚先政 (1967—), 男, 博士, 教授, gongxianzheng@bjut.edu.cn

影响上占比超过 28%。相比之下, SANFELIX 等^[8]研究表明锂电池回收可以将生命周期中气候变化的影响减少约 25%。

综合上述研究现状可发现, 虽然近年对锂电池相关的研究越来越多, 但大部分是关于锂电池与其他类型电池的环境影响相比较, 且针对手机用锂电池的环境评价以及对回收阶段分配方法的定量分析相对较少^[7-8]。因此本研究选取手机用钴酸锂电池作为研究对象, 通过对 LCO 电池的原材料获取到电池制造再到电池材料的回收进行全生命周期清单编制, 对不同回收工艺的环境影响和效益进行对比分析, 以探寻国内钴酸锂电池回收的最优工艺, 同时评估和比较 EoL 和 CFF2 种分配方法对 LCO 电池生命周期评价结果的影响, 以明确 2 种分配方法对于钴酸锂电池环境影响和效益分配的适用性。

1 研究方法

1.1 系统边界和功能单位

研究选取钴酸锂 (LCO) 电池作为研究对象, 采用 LCA 方法评估其全生命周期的环境影响。研究设定火法冶金回收场景和湿法冶金回收场景, 对 2 种回收场景的环境影响进行分析对比, 并采用 2 种不同分配规则, 即传统的寿命期循环 (EoL) 分配方法和欧盟产品环境足迹 (PEF) 中的循环足迹公式 (CFF) 分配方法, 对湿法冶金回收场景所产生的环境影响进行对比研究。

研究的系统边界主要包含 3 个部分: 电池生产阶段、使用阶段和回收阶段。生产阶段分为原材料开采、电池部件生产、电池装配和产品出厂, 其中部件生产包括正负极片制造、电解液配制、隔膜和壳体生产; 电池装配涉及极片卷绕、入壳、注液、封焊、化成检测、包装等; 出厂是产品生产阶段的最终环节^[9]。使用阶段指电池在手机中的电力消耗过程。回收阶段主要为从废旧锂电池中回收重要金属等一系列过程, 防止资源浪费和环境污染。电池生命周期系统边界如图 1 所示。功能单位定义为钴酸锂电池提供电量 1 kWh。

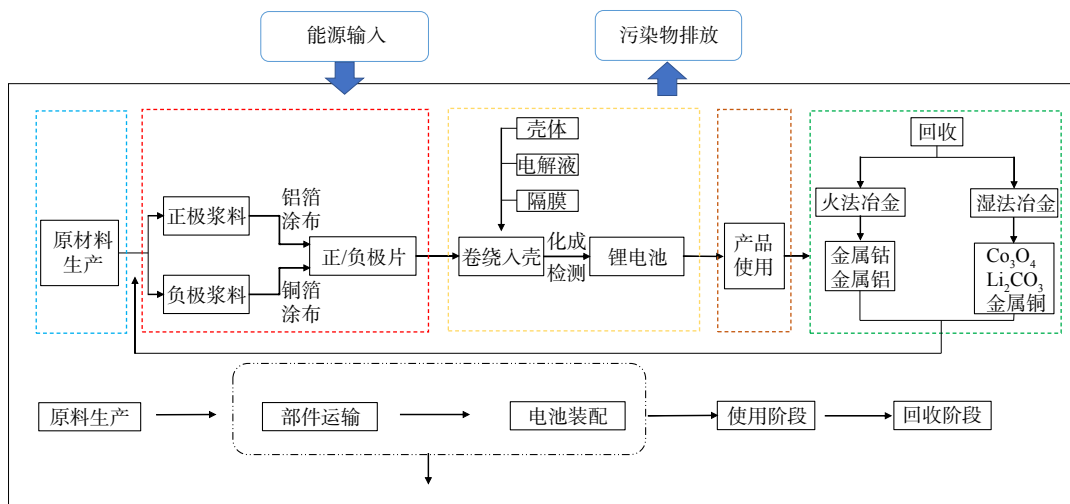


图 1 钴酸锂 (LCO) 电池系统边界图

Fig. 1 System boundary of lithium cobalt oxide(LCO) battery

1.2 电池使用阶段计算模型

手机电池在使用阶段主要作为储能电池用于手机的供电系统。使用阶段模拟为电力系统向手机电池输送电能时由于内阻和自放电而产生的电能损失, 其主要环境影响来自于使用阶段所消耗的电量所带来的间接环境负荷, 除此之外的其他环境负荷可以忽略^[10]。LCO 电池应用阶段用电量, 需要通过计算以下参数来获得^[11]。

1) 电池每个循环周期的容量损耗 Q_{loss} 。计算方法采用幂律方程如式 (1) 示。

$$Q_{\text{loss}} = \frac{A}{1000} \left(\frac{n}{100} \right)^b \quad (1)$$

式中： Q_{loss} 表示容量衰退率； A 和 b 为待拟合参数， A 取 21.34； b 取 0.65； n 为等效循环次数，如区间循环过程中释放相同的容量，25% 区间 3 次循环释放容量等于 75% 区间 1 次循环容量。

2) 电网供电量 $E_{\text{供}}$ (Wh)。假设每个循环的供电量相等，电网供电量计算公式如式 (2)。

$$E_{\text{供}} = Q_{\text{额}} \times U \times \text{DoD} \times N \quad (2)$$

式中： $Q_{\text{额}}$ 为 LCO 电池额定容量，Ah； U 为电池电压，V；DoD 为放电深度； N 为电池使用期间的循环总次数，以 80%DoD (次) 为基准。

3) 电能损耗 E_{loss} (Wh)。LCO 电池从开始使用 ($n=1$) 到循环寿命结束 ($n=N$) 期间，由于能量转换效率、传输效率等因素造成的电能损耗 (式 (3))。

$$E_{\text{loss}} = \sum_{n=1}^N Q_{\text{额}} \times U \times (1 - Q_{\text{loss}, n}) \times \text{DoD} \times \frac{1 - \eta_{\text{charging}} \eta_{\text{discharging}}}{\eta_{\text{charging}} \eta_{\text{discharging}}} \quad (3)$$

式中： η_{charging} 为电池的充电效率； $\eta_{\text{discharging}}$ 为电池的放电效率。

4) LCO 电池在应用期间实际用电量 E_{use} (Wh)。根据上述计算得出的 $E_{\text{供}}$ 和 E_{loss} 可确定 E_{use} (式 (4))。

$$E_{\text{use}} = E_{\text{供}} - E_{\text{loss}} \quad (4)$$

1.3 环境影响评价方法

研究选用 ReCiPe 2016 (H) 中间点和终点方法对上述应用场景进行环境影响评价。中间点方法可用于分析环境影响，研究共选定 10 类中间点的环境影响类型，分别是全球变暖 (GWP)、光化学臭氧形成对人体健康的影响 (HOFp)、光化学臭氧形成对生态系统的影响 (EOFp)、颗粒物形成 (PMFP)、陆地酸化 (AP)、陆地生态毒性 (TETp)、人体致癌毒性 (HTPc)、人体非致癌毒性 (HTPnc)、矿产资源耗竭 (SOP)、化石能源耗竭 (FFP)。选定终点方法用于分析环境损害，共 3 类，分别是人体健康损害 (HH)、生态系统多样性损害 (ED) 和资源可用性损害 (RA)。

1.4 回收再生过程环境影响分配方法

回收再生情景下 2 种不同分配方法的环境负荷计算方法如下。

1) 寿命期循环 (EoL) 方法^[12]。即随着系统的扩展和在生命周期中增加回收的过程清单的同时，减去通过回收避免的主要原材料的环境影响；该方法框架与国际标准 ISO14044^[13] 一致，认为材料循环可以抵消原材料生产过程以及涉及到的环境影响和能源消费。考虑的方面较综合，是现在再循环分配方法中运用较为广泛的方法之一。EoL 分配方法对材料环境负担的分配可解构为原材料、输入的二次材料和材料回收 3 部分组成。

计算公式如式 (5) 所示。

$$R_1 \times E_v + (1 - R_1) E_v + R_2 \times (E_{\text{recycling, EoL}} - E_v^*) \quad (5)$$

式中： R_1 表示材料的回收含量，是指生产输入中的材料在以前的系统中被回收的比例； E_v 表示原材料生产的环境影响； R_2 表示材料的回收率，是指产品中的材料在后续系统中被回收的比例； $E_{\text{recycling, EoL}}$ 表示循环利用过程 (针对上游产品) 的环境影响，包括收集、分类和运输过程； E_v^* 表示可回收材料替代的原材料生产的环境影响，锂电池回收体系循环过程中 E_v^* 与 E_v 值相等。

由于在锂电池回收体系中， R_1 取值为 0，故分配公式可简化为式 (6) 所示。

$$E_v + R_2 \times (E_{\text{recycling, EoL}} - E_v^*) \quad (6)$$

2) 欧盟产品环境足迹 (PEF) 中的循环足迹公式 (CFF) 分配方法^[14]。考虑到了电池在生命周期中生产制造阶段和回收阶段与电池使用阶段存在关联，因此对废弃物回收和二次材料使用所产生的负荷和收益进行规范化及模型化，最终转化为数据流。公式中需要根据不同可回收材料的市场的供求平衡确定处于 0.2~0.8 的分配参数 A ，应用于生产制造阶段和回收再生阶段的环境负担和效益的分配。

循环足迹公式 (CFF) 主要由 3 部分组成，分别为材料、能源回收和废弃物处置 3 部分组成，本研究不涉及能源回收和废弃物处置，暂不考虑。其中材料由原材料、输入的二次材料和材料回收 3 部分组成，原材料是指产品系统中原材料所消耗的能源和负荷、输入的二次材料是指产品系统中实际输入的二次材料带来的负

荷和收益、材料回收是指产品系统中回收废弃物变成原材料产生的负荷和收益，计算公式如式(7)所示。

$$(1 - R_1)E_v + R_1 \times \left\{ AE_{\text{recycled}} + (1 - A)E_v \times \frac{Q_{\text{sin}}}{Q_p} \right\} + (1 - A)R_2 \times \left(E_{\text{recycling, EoL}} - E_v^* \times \frac{Q_{\text{sout}}}{Q_p} \right) \quad (7)$$

式中： A 表示回收材料供应商和用户之间的负担和信用分配系数，电池体系中取值为0.2； Q_{sout} 表示循环过程中输出得到的再生材料质量； Q_p 表示循环过程中原生材料的质量。

在锂电池回收体系中， R_1 取值为0，且 Q_{sout}/Q_p 比值为1，故分配公式可简化为式(8)所示。

$$E_v + (1 - A)R_2 \times (E_{\text{recyclingEoL}} - E_v^*) \quad (8)$$

1.5 数据来源及参数设定

钴酸锂电池生命周期的数据收集包括前景数据和背景数据的收集。前景数据是现场生产数据，即产品在每个工序的生产数据。本研究前景数据包括电池生产制造阶段和回收阶段。生产制造阶段数据来源于湖南株洲某钴酸锂电池生产制造企业的现场调研数据和《环境影响评价报告》^[15]；湿法冶金回收废旧钴酸锂电池的清单数据来源于对湖南某典型企业^[16]和四川某企业的调研^[17]。火法冶金回收废旧钴酸锂电池清单数据来源于国外某研究中火法冶金工艺回收^[18]。背景数据即系统边界内的原材料、能源的消耗以及环境排放数据。本研究中电池使用阶段模拟为供电系统向电池提供电量，电池相关具体参数及计算结果如表1所示。除电池使用阶段外，电池生产阶段需要多种原材料，如钴酸锂、人造石墨、电解液、铜箔等。研究追溯了原材料上游过程的环境影响，对于用量较大的辅助化学试剂也进行了上游追溯。上游原材料如钴酸锂、电解液、铝箔、铜箔等的清单数据来源于企业调研；辅助化学试剂的生产清单数据参考北京工业大学数据库中的基础数据^[19]；天然气，煤以及电力的生产清单数据参考孙博学^[20]的研究结果，具体来源已在表2中列出。

表1 电池相关参数假设及计算结果

Table 1 Assumptions and calculations of battery-related parameters

参数	单位	数值
标称容量	mAh	4 000
工作电压	V	3.7
放电深度	%	80
循环寿命	次	500
充电效率	%	90
放电效率	%	80
循环500次电网供电量	kWh	5.92
循环500次电能损耗	kWh	2.22
循环500次电池实际使用电量	kWh	3.70

表2 LCO 电池 2 个回收场景生命周期各阶段输入清单

Table 2 The life cycle input inventory of LCO battery in the two recycling scenarios

类别	项目	单位	生产制造	使用	回收阶段		数据源
					火法冶金	湿法冶金	
资源输入	钴酸锂	kg·kWh ⁻¹	3.53×10 ⁻⁰²	—	—	—	企业调研
	石墨	kg·kWh ⁻¹	1.59×10 ⁻⁰²	—	—	—	[22]
	电解液	kg·kWh ⁻¹	1.77×10 ⁻⁰²	—	—	—	[23]
	铝箔	kg·kWh ⁻¹	7.06×10 ⁻⁰³	—	—	—	[23]
	铜箔	kg·kWh ⁻¹	1.06×10 ⁻⁰²	—	—	—	[23]
	聚乙烯隔膜	kg·kWh ⁻¹	8.48×10 ⁻⁰³	—	—	—	[23]
	铝塑膜	m ² ·kWh ⁻¹	4.42×10 ⁻⁰²	—	—	—	企业调研
	导电炭黑	kg·kWh ⁻¹	4.42×10 ⁻⁰⁴	—	—	—	[24]
	聚偏氟乙烯	kg·kWh ⁻¹	7.06×10 ⁻⁰⁴	—	—	—	[23]
	N-甲基吡咯烷酮	kg·kWh ⁻¹	1.77×10 ⁻⁰²	—	—	—	[23]
	羧甲基纤维素钠	kg·kWh ⁻¹	3.53×10 ⁻⁰⁴	—	—	—	[25]
	水性丁苯乳胶	kg·kWh ⁻¹	1.06×10 ⁻⁰³	—	—	—	[24]

续表 2

类别	项目	单位	生产制造	使用	回收阶段		数据源
					火法冶金	湿法冶金	
资源输入	水性油墨	kg·kWh ⁻¹	1.76×10 ⁻⁰⁶	—	—	—	[24]
	锡线	kg·kWh ⁻¹	1.33×10 ⁻⁰⁵	—	—	—	[24]
	水	m ³ ·kWh ⁻¹	3.53×10 ⁻⁰⁴	—	1.33×10 ⁻⁰⁴	3.48×10 ⁻⁰⁴	
	氢氧化钠	kg·kWh ⁻¹	—	—	4.04×10 ⁻⁰²	1.24×10 ⁻⁰¹	[19]
	氧化钙	kg·kWh ⁻¹	—	—	—	3.35×10 ⁻⁰³	[19]
	碳酸钠	kg·kWh ⁻¹	—	—	—	4.53×10 ⁻⁰²	[19]
	硫酸	kg·kWh ⁻¹	—	—	—	6.86×10 ⁻⁰²	[19]
	硫酸钠	kg·kWh ⁻¹	—	—	3.08×10 ⁻⁰⁵	—	[19]
能源输入	天然气	m ³ ·kWh ⁻¹	—	—	—	1.73×10 ⁻⁰²	[24]
	煤	kg·kWh ⁻¹	—	—	—	2.06×10 ⁻⁰²	[20]
	电力	kWh·kWh ⁻¹	5.30×10 ⁻⁰²	5.92×10 ⁻⁰⁰	1.02×10 ⁻⁰¹	4.62×10 ⁻⁰²	[20]

生命周期清单计算时，基于以下假设：1) 设定新出厂的电池剩余容量是 100%，并依照式 (1)~(4)，计算电池使用阶段损耗和真实供电量；2) 根据文献可知^[11]，手机电池循环次数为 500~800 次。电池循环 500 次后内阻明显增大，因此建立电池使用的基准情景，设定放电深度 DoD 为 80%，循环次数 N 为 500 次，工作电压 3.7 V，电池容量为 4 000 mAh。

湿法回收中金属盐的回收率较高，钴盐的综合回收率不低于 98%，锂的回收率不低于 85%^[21]，故为了便于计算 CFF 分配方法中材料整体的回收率，湿法冶金回收场景中材料回收率 R₂ 取 0.85。EoL 分配方法中回收率 R₂ 按照各材料在生产中回收率各自取值。将各项数值分别代入公式 (6) 和 (8) 中可得到 EoL 和 CFF2 种分配方法下，生产制造阶段和回收阶段环境影响的分配。

2 不同回收工艺的环境影响评价

2.1 火法回收工艺的环境影响评价

表 3 为 1 功能单位产品采用火法冶金工艺回收废旧钴酸锂电池的环境影响和环境效益以及火法回收产品

表 3 火法冶金回收的环境影响及环境效益对比

Table 3 Comparison of environmental impacts and environmental benefits of pyrometallurgical recycling

影响类型	单位	火法回收环境影响	回收产物的环境效益			火法回收产品全生命周期的环境变化	回收环境效益与回收环境影响之比
			金属钴	金属铝	总和		
GWP	kg CO ₂ eq	2.47×10 ⁻⁰¹	-8.65×10 ⁻⁰²	-1.45×10 ⁻⁰¹	-2.32×10 ⁻⁰¹	1.48×10 ⁻⁰²	93.98%
HOFp	kg NO _x eq	7.56×10 ⁻⁰⁴	-7.83×10 ⁻⁰⁴	-3.67×10 ⁻⁰⁴	-1.15×10 ⁻⁰³	-3.94×10 ⁻⁰⁴	152.16%
PMFP	kg PM2.5 eq	4.35×10 ⁻⁰⁴	-2.63×10 ⁻⁰⁴	-2.90×10 ⁻⁰⁴	-5.52×10 ⁻⁰⁴	-1.17×10 ⁻⁰⁴	126.93%
EOFp	kg NO _x eq	7.60×10 ⁻⁰⁴	-7.97×10 ⁻⁰⁴	-3.70×10 ⁻⁰⁴	-1.17×10 ⁻⁰³	-4.07×10 ⁻⁰⁴	153.50%
AP	kg SO ₂ eq	1.29×10 ⁻⁰³	-6.65×10 ⁻⁰⁴	-6.40×10 ⁻⁰⁴	-1.31×10 ⁻⁰³	-1.95×10 ⁻⁰⁵	101.52%
TETP	kg 1,4-DCB	1.72×10 ⁻⁰¹	-3.65×10 ⁻⁰¹	-5.91×10 ⁻⁰¹	-9.56×10 ⁻⁰¹	-7.84×10 ⁻⁰¹	556.63%
HTPc	kg 1,4-DCB	7.16×10 ⁻⁰⁴	-3.39×10 ⁻⁰³	-2.11×10 ⁻⁰²	-2.45×10 ⁻⁰²	-2.38×10 ⁻⁰²	3 419.76%
HTPnc	kg 1,4-DCB	3.82×10 ⁻⁰²	-1.73×10 ⁻⁰¹	-1.33×10 ⁻⁰¹	-3.06×10 ⁻⁰¹	-2.67×10 ⁻⁰¹	799.16%
SOP	kg Cu eq	3.04×10 ⁻⁰⁵	-7.50×10 ⁻⁰²	-1.73×10 ⁻⁰³	-7.68×10 ⁻⁰²	-7.67×10 ⁻⁰²	252 117.13%
FFP	kg oil eq	6.97×10 ⁻⁰²	-2.08×10 ⁻⁰²	-3.02×10 ⁻⁰²	-5.09×10 ⁻⁰²	1.88×10 ⁻⁰²	73.03%

注：相对于环境影响而言，钴、铝资源以金属形式被回收，减少了原生生产的环境影响，因此回收产物的环境效益在计算清单时将其设定为负值。

全生命周期的环境变化和产物环境效益与回收过程环境影响之比。

由表可知, GWP、FFP 在全生命周期的环境变化为正值, 说明使用目前的火法冶金回收工艺, 可以大幅减少 GEP 和 FFP 的环境影响, 分别减少了 93.98% 和 73.03%。但火法回收过程使用了较多的酸、碱等化学品和电力、煤矿等能源, 产生了额外的环境负荷, 因此抵消了钴、铝资源回收在 GWP 和 FFP 的环境效益。

另外, 火法冶金回收工艺在除 GWP 和 FFP 之外的 8 种环境影响类型上都体现出了环境效益。其中 SOP 环境影响的环境效益最为明显。即减少了 252 117.13% 的环境影响, 原因是单纯考虑火法回收过程环境影响的计算采取的是截断 (cut off) 原则, 将废钴酸锂电池作为纯粹的资源输入项, 不考虑其上游过程造成的任何环境影响, 只有少量资源、能源消耗, 如电力等带有一部分矿产资源消耗, 故产生 SOP 环境影响较小; 而回收得到产物所避免的原生材料的 SOP 环境影响较大, 故 SOP 中回收产物环境效益与回收环境影响的比值呈现出一个较大的倍数差异。但对于锂电池整个生命周期而言, 使用这种截断原则来比较环境效益与环境影响忽略了回收阶段所承担的原生生命周期过程中原产品生产的环境影响。故当考虑到锂电池全生命周期时, 需要各种分配方法对其进行比较, 进一步讨论在第 3 节展开。

2.2 湿法回收工艺的环境影响评价

表 4 为 1 功能单位产品采用湿法冶金工艺回收废旧钴酸锂电池的环境影响和环境效益以及火法回收产品全生命周期的环境变化和产物环境效益与回收过程环境影响之比。

表 4 湿法冶金回收的环境影响及环境效益对比

Table 4 Comparison of environmental impacts and environmental benefits of hydrometallurgical recycling

影响类型	单位	湿法回收环境影响	回收产物的环境效益				湿法回收产品全生命周期的环境变化	回收的环境效益与回收环境影响之比
			Co ₃ O ₄	Li ₂ CO ₃	金属铜	总和		
GWP	kg CO ₂ eq	4.26×10 ⁻⁰¹	-8.74×10 ⁻⁰¹	-1.59×10 ⁻⁰¹	-3.56×10 ⁻⁰²	-1.07×10 ⁻⁰⁰	-6.43×10 ⁻⁰¹	250.89%
HOFP	kg NO _x eq	1.32×10 ⁻⁰³	-1.79×10 ⁻⁰³	-3.40×10 ⁻⁰⁴	-2.43×10 ⁻⁰⁴	-2.37×10 ⁻⁰³	-1.05×10 ⁻⁰³	180.06%
PMFP	kg PM _{2.5} eq	8.11×10 ⁻⁰⁴	-1.43×10 ⁻⁰³	-3.43×10 ⁻⁰⁴	-7.74×10 ⁻⁰³	-9.52×10 ⁻⁰³	-8.71×10 ⁻⁰³	1 174.85%
EOFP	kg NO _x eq	1.32×10 ⁻⁰³	-1.81×10 ⁻⁰³	-3.42×10 ⁻⁰⁴	-2.46×10 ⁻⁰⁴	-2.40×10 ⁻⁰³	-1.08×10 ⁻⁰³	182.03%
AP	kg SO ₂ eq	2.38×10 ⁻⁰³	-4.68×10 ⁻⁰³	-6.63×10 ⁻⁰⁴	-3.03×10 ⁻⁰⁴	-5.64×10 ⁻⁰³	-3.26×10 ⁻⁰³	237.13%
TETP	kg 1,4-DCB	1.09×10 ⁺⁰⁰	-1.76×10 ⁺⁰⁰	-5.17×10 ⁻⁰¹	-4.89×10 ⁻⁰¹	-2.76×10 ⁺⁰⁰	-1.67×10 ⁺⁰⁰	253.45%
HTPc	kg 1,4-DCB	1.45×10 ⁻⁰³	-1.04×10 ⁻⁰²	-7.27×10 ⁻⁰⁴	-1.25×10 ⁻⁰³	-1.23×10 ⁻⁰²	-1.09×10 ⁻⁰²	850.97%
HTPnc	kg 1,4-DCB	1.10×10 ⁻⁰¹	-2.57×10 ⁻⁰¹	-4.55×10 ⁻⁰²	-1.31×10 ⁻⁰¹	-4.33×10 ⁻⁰¹	-3.24×10 ⁻⁰¹	395.09%
SOP	kg Cu eq	1.60×10 ⁻⁰³	-1.77×10 ⁻⁰¹	-1.62×10 ⁻⁰²	-6.68×10 ⁻⁰³	-2.00×10 ⁻⁰¹	-1.98×10 ⁻⁰¹	12 494.06%
FFP	kg oil eq	1.01×10 ⁻⁰¹	-2.26×10 ⁻⁰¹	-4.00×10 ⁻⁰²	-9.81×10 ⁻⁰³	-2.76×10 ⁻⁰¹	-1.75×10 ⁻⁰¹	272.84%

注: 相对于环境影响而言, 锂、钴和铜资源以 Co₃O₄、Li₂CO₃ 和金属铜形式被回收, 减少了原生生产的环境影响, 因此回收产物的环境效益在计算清单时将其设定为负值。

由表可知, 湿法冶金回收工艺在 10 种环境影响类型上都体现出了环境效益。其中 SOP 环境影响的环境效益最为明显, 即减少了 12 494.06% 的对应环境影响, 和火法回收工艺中 SOP 环境效益与环境影响比值较大原因类似。对于 GWP、HOFP、PMFP、EOFP、AP、TETP、HTPc、HTPnc、FFP 这几类环境影响也有显著的效益, 分别减少了 260.89%、180.06%、1 174.85%、182.03%、237.13%、253.45%、850.97%、395.09%、272.84%。

2.3 2 种不同工艺的环境损害及温室气体排放对比

选取 3 种终点法环境损害类型 HH、ED、RA 以及当前环境热点 GWP 对 2 种回收工艺方法进行对比分析。由图 2(a) 表明: 火法冶金回收废旧 LCO 电池的 HH 为 5.14×10⁻⁷DALY, 而回收带来的效益中, 金属钴、金属铝分别能降低 2.99×10⁻⁷、4.17×10⁻⁷ DALY, 分别占火法回收环境损害的 57.75% 和 81.22%; 湿法冶金回收废旧 LCO 电池的 HH 为 9.35×10⁻⁷DALY, 而回收带来的效益中, Co₃O₄、Li₂CO₃、金属铜分别能

降低 1.81×10^{-6} 、 3.76×10^{-7} 、 4.94×10^{-6} DALY，分别占湿法回收环境损害的 193.34%、40.20%、528.06%。

由图 2(b) 表明：火法冶金回收废旧 LCO 电池的 ED 为 1.06×10^{-9} species.year，而回收带来的效益中，金属钴、金属铝分别能降低 4.90×10^{-10} 、 5.97×10^{-10} species.year，分别占火法回收环境损害的 46.13% 和 56.14%；湿法冶金回收废旧 LCO 电池的 ED 为 1.88×10^{-9} species.year，而回收带来的效益中， Co_3O_4 、 Li_2CO_3 、金属铜分别能降低 3.69×10^{-9} 、 6.36×10^{-10} 、 2.01×10^{-10} species.year，占湿法回收环境损害的 196.52%、33.82%、10.71%。

由图 2(c) 表明：火法冶金回收废旧 LCO 电池的 RA 为 1.11×10^{-2} USD2013，而回收带来的效益中，金属钴、金属铝分别能降低 2.34×10^{-2} 、 5.95×10^{-3} USD2013，占火法回收环境损害的 210.19%、53.41%；湿法冶金回收废旧 LCO 电池的 RA 为 1.63×10^{-2} USD2013，而回收带来的效益中， Co_3O_4 、 Li_2CO_3 、金属铜分别能降低 9.67×10^{-2} 、 1.26×10^{-2} 、 3.81×10^{-3} USD2013，分别占湿法回收环境损害的 594.44%、77.34%、23.40%。

由图 2(d) 表明：火法冶金回收废旧 LCO 电池的 GWP 为 2.47×10^{-1} kg CO_2 eq，而回收带来的效益中，金属钴、金属铝分别能降低 8.65×10^{-2} 、 1.45×10^{-1} kg CO_2 eq，占火法回收温室气体排放的 35.02%、58.70%；湿法冶金回收废旧 LCO 电池的 GWP 为 4.26×10^{-1} kg CO_2 eq，而回收带来的效益中， Co_3O_4 、 Li_2CO_3 、金属铜分别能降低 8.74×10^{-1} 、 1.59×10^{-1} 、 3.56×10^{-2} kg CO_2 eq，占湿法回收温室气体排放的 205.16%、37.32%、8.36%。

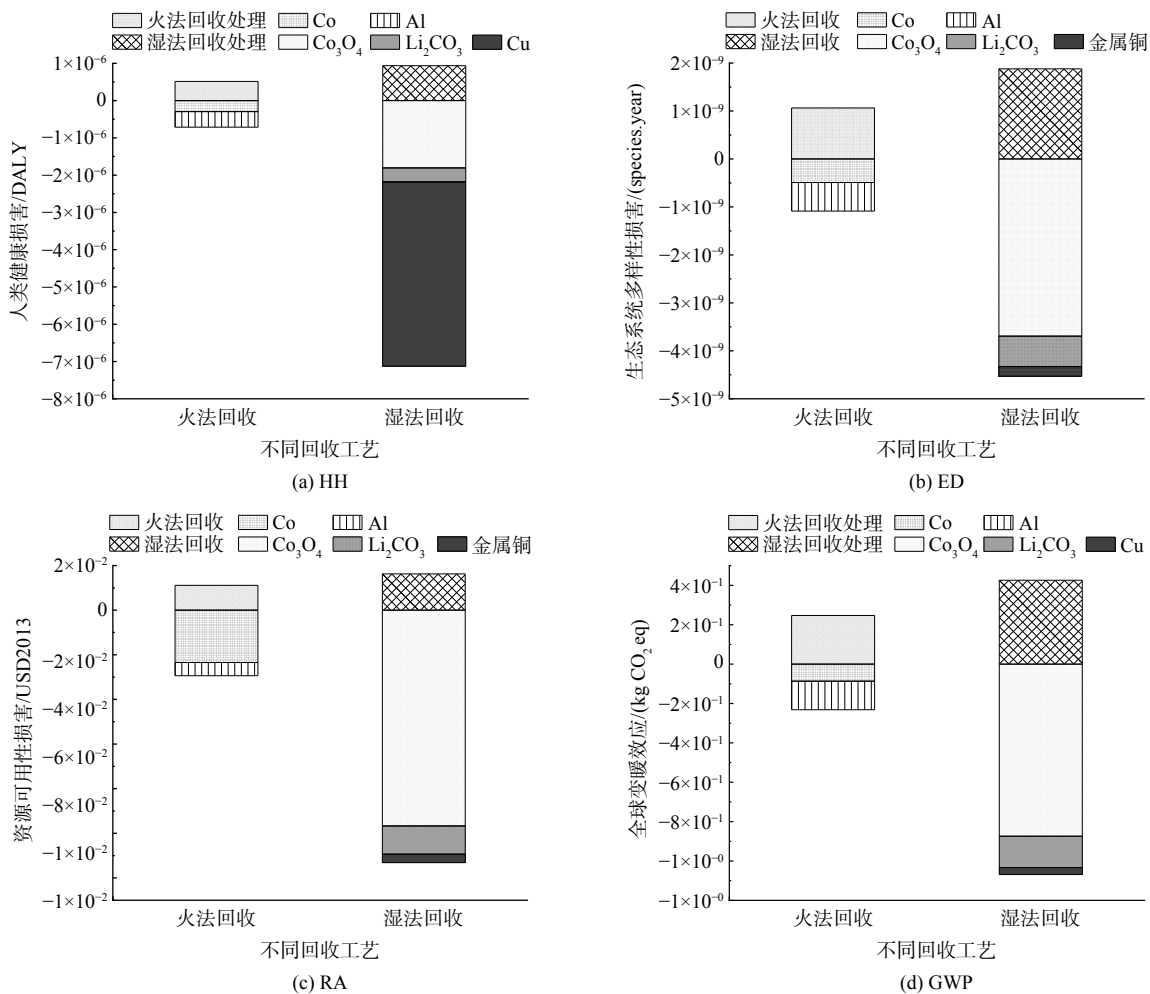


图 2 2 种回收工艺的环境损害和 GWP 评价结果

Fig. 2 Environmental damage and GWP evaluation results of two recycling processes

由于火法冶金回收工艺数据来源于国外某企业,其中金属的冶炼所用的高温炉所用能源为瑞士电力,瑞士电力主要来源于水力发电(62%)、核电站(29%)和可再生能源及常规热力发电站(9%)^[26],较为清洁。而火法工艺在国内由于火力发电的电力结构,通常会产生大量的CO、CO₂、VOC和粉尘,并且其难以对有价金属元素锂进行有效回收。因此,在实际的工业生产中应配备烟气处理装置和锂回收装置。在国内因为这些污染气体需要净化装置,增加成本,在国内也只是在实验室研究阶段,要想工业化回收还必须要考虑经济成本。

国内湿法回收过程中用到了煤和天然气等能源。所以对于HH、ED、RA和GWP而言,湿法冶金回收工艺的环境损害和温室气体排放都大于火法冶金回收工艺。但相比于回收工艺带来的环境损害而言,火法回收工艺和湿法回收工艺都能带来一定的环境效益;且湿法冶金回收工艺的环境效益远大于火法冶金回收工艺,原因是湿法回收过程中金属的平均回收率大于85%,湿法回收工艺得到的回收产物比火法回收工艺多。故湿法回收工艺过程的回收产物的环境效益大,对HH而言,Co₃O₄和金属铜贡献了较大的环境效益;ED、RA和GWP而言,Co₃O₄贡献了较大的环境效益。

3 分配方法的应用结果比较

由于废旧LCO电池回收使产品系统具有多功能性,产品系统不仅提供功能单位,还提供了废物处理或回收产品供应的功能^[27]。即回收过程是一个上游产品生命周期的报废处置的后处理过程,也是下游产品生命周期的部分原材料生产过程。所以必须考虑运用建模方法对环境效益和负担分配的影响。而当上下游采用不同分配方法时,可能会导致环境影响的消失或效益的多重计算。对于当前对LCO电池产品环境影响和效益的计算的分歧会导致相关研究无法直观地比较和分析分配结果的差异。在以往研究中没有进一步比较回收分配方法对废LCO电池产品的适用性。

本小节在相同的数据基础上进行了2种分配方法的比较应用研究,以量化不同分配方法结果的直观差异。选取EoL和CFE分配方法,计算并比较原生生产LCO的首个生命周期的环境影响,探讨不同分配方法在废LCO电池材料回收中的适用性和合理性。由于现阶段国内对于废LCO电池回收大多数采用湿法回收,且根据上文湿法回收环境效益明显大于火法回收,故回收方案选定湿法冶金工艺,选取在2种分配方法下变化突出的SOP和典型的GWP和FFP3类环境影响和HH、RA、ED3类环境损害指标进行分项对比分析。

图3为EoL和CFE分配方法的湿法回收工艺环境损害指标和环境影响对比。由图3(a)可知,生产制造、使用和回收在GWP中的贡献率分别为29.12%、65.22%和5.66%。在EoL和CFE分配方法中,回收的环境效益分别占总环境影响的14.22%和21.62%。由图3(c)可知,生产制造和回收在SOP中的贡献率分别为99.21%和0.79%。在EoL和CFE分配方法中,回收的环境效益分别占总环境影响的98.89%和67.72%。使用阶段所产生的环境影响为电力,不涉及到SOP的环境影响。由图3(e)可知,生产制造、使用和回收再生在FFP中的贡献率分别为30.96%、63.80%和5.25%。在EoL和CFE分配方法中,回收的环境效益分别占总环境影响的14.34%和22.73%。

由图3(b)可知,生产制造、使用和回收在HH中的贡献率分别为49.63%、47.15%和3.22%。在EoL和CFE分配方法中,回收的环境效益分别占总环境影响的24.54%和34.78%。由图3(d)可知,生产制造、使用和回收在ED中的贡献率分别为26.11%、68.81%和5.08%。在EoL和CFE分配方法中,回收阶段的环境效益分别占总环境影响的12.25%和19.38%。由图3(f)可知,生产制造、使用和回收在ED中的贡献率分别为57.86%、37.15%和4.99%。在EoL和CFE分配方法中,回收阶段的环境效益分别占总环境影响的34.66%和40.94%。

EoL和CFE2种分配方法的应用下,得到的分配结果不同。对于GWP和FFP以及3种终点法环境损害指标而言,EoL分配的环境效益明显低于CFE分配,原因是CFE分配方法将回收产物的环境影响分配给了下一次循环利用,而环境效益即使在均摊之后仍然较大。对于SOP而言,EoL分配的环境效益显著高于CFE分配,原因是EoL分配在增加LCO电池回收过程清单的同时,直接减去了回收产物(Li₂CO₃、Co₃O₄、金属铜)相关初级材料的环境负担,即它只负担了损耗材料的生产和闭环回收过程的环境影响。且Li₂CO₃、Co₃O₄、金属铜等材料涉及到许多矿物开采,湿法回收过程中综合回收率不低于85%,损耗材料比例较低,回收一定程度上避免了矿物的开采。而CFE分配中回收产物的环境影响和环境效益根据LCO电池回收材料

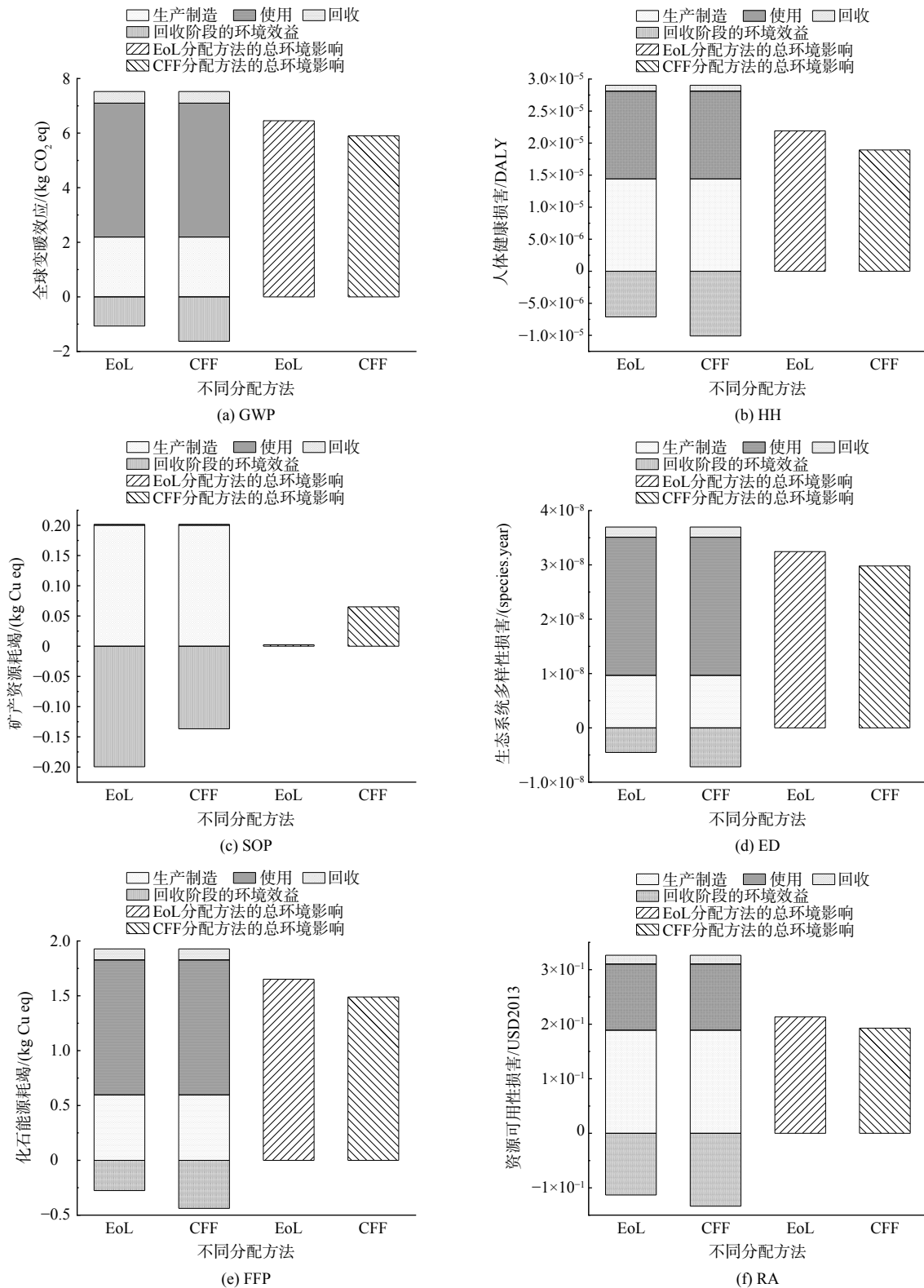


图 3 2 种分配方法应用下湿法冶金工艺的环境损害和环境影响对比

Fig. 3 Comparison of environmental damage and environmental impacts of hydrometallurgical processes applied for 2 allocation methods

的市场供需平衡分摊到了首个生命周期和下一次循环利用,并不像 EoL 分配完全由首个生命周期承担回收产物的环境效益。故 SOP 中, EoL 分配得到的环境效益显著高于 CFF。

由此可以看出 2 种分配方法对最终结果影响较大,现阶段很多锂电池生命周期评价研究不具备一定的可比性,更需要关注的是回收阶段的分配方法的协同。且国内锂电池产业的标准并没有相关指引,企业或学者对于锂电池的生命周期研究不能直观地、具体地比较,而欧盟提出的产品环境足迹中的 CFF 分配与传统 EoL 分配相比, CFF 分配是一种改进,该方法不仅考虑到回收材料的份额(R_1)和将在后续锂电池系统中回收的产品中材料的比例(R_2),还考虑到了进入生命周期的回收材料的质量和离开生命周期的质量以及锂电池体系中回收材料的市场供需平衡由反映市场现实的材料分配参数 A 来表示。其目的是反应市场现实状况,根据不同的再生材料供求关系进行带有倾向的鼓励生产可回收材料或使用可再生材料,考虑到了锂电池材料回收的市场情况同时对产品的环境影响进行了定量的分析。

现阶段,生产可回收材料的生命周期和使用再生材料的生命周期均倾向于将回收的环境效益落实于其中。选择欧盟产品环境足迹指南(PEF)中的 CFF 分配方法能够更有针对性地对锂电池产品的环境影响进行计算,其中给出了回收材料的具体分配系数,有效避免环境影响的凭空消失和环境效益的多重计数,影响包括碳排放核算在内的环境影响量化的科学准确性。与此同时建议国内相关标准参照欧盟产品环境足迹指南中的 CFF 分配方法及时给出建议指导,建立国内本土化政策指南,以保证相关锂电池生命周期评价的研究的可比性。

4 结论

1) 对于 3 种终点法环境损害指标和温室气体排放而言,湿法冶金回收工艺的环境损害和温室气体排放都大于火法冶金回收工艺的环境损害;但湿法冶金回收工艺的环境效益远大于火法冶金,约为火法冶金环境效益的 2.89 倍。

2) 在 EoL 和 CFF2 种分配方法的应用下,湿法冶金回收场景中 GWP 和 FFP 以及 3 种终点法环境损害指标而言, EoL 分配的环境效益明显低于 CFF 分配;

3) 与 EoL 分配方法将 LCO 电池回收产物的全部回收效益计算到首次生命周期之中相比, CFF 分配方法根据锂电池市场情况将回收的环境效益在生产可回收材料(锂盐、钴盐)等的生命周期和使用再生材料的生命周期进行合理划分。故在手机用 LCO 电池生命周期评价中使用 PEF 中的 CFF 分配方法能更有效避免废电池回收的环境影响的凭空消失和回收得到电池原料地环境效益的多重计数,影响包括碳排放核算在内的环境影响的科学量化的准确性。同时建议参照欧盟 PEF 中的锂电池相关标准(CFF)建立国内本土化回收分配方法政策指南,以保证锂电池相关研究的可比性。

参考文献

- [1] 况新亮,刘垂祥,熊朋. 锂离子电池产业分析及市场展望[J]. 无机盐工业, 2022, 54(8): 9.
- [2] 陈亮,刘政,黄进. GB/T 24040-2008《环境管理 生命周期评价原则与框架》国家标准解读[J]. 标准科学, 2009(2): 76-80.
- [3] YUNG H, CHU L, KIM T, et al. Cradle-to-Gate emissions from a commercial electric vehicle Li-Ion battery: a comparative analysis.[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(14): 7715-7722.
- [4] SULLIVAN J L, GAINES L. Status of life cycle inventories for batteries[J]. Energy Conversion and Management, 2012, 58: 134-148.
- [5] 郁亚娟,陈妍. 典型二次电池生命周期评价[J]. 环境污染与防治, 2010, 10: 5.
- [6] 梁雨晗,郁亚娟,王冬,等. 锂离子电池常用有机液体电解质中有机溶剂的生命周期评价[J]. 环境化学, 2013, 32(7): 5.
- [7] LI B, GAO X, LI J, et al. Life cycle environmental impact of high-capacity lithium ion battery with silicon nanowires anode for electric vehicles[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(5): 3047-3055.
- [8] SANFELIX J, MESSAGIE M, OMAR N, et al. Environmental performance of advanced hybrid energy storage systems for electric vehicle applications[J]. Applied Energy, 2015, 137: 925-930.
- [9] 毛松科. 锂离子电池生产工艺及其发展前景[J]. 化工时刊, 2019, 33(9): 4.
- [10] YANG J, GU F, GUO J F, et al. Comparative life cycle assessment of mobile power banks with lithium-ion battery and lithium-ion polymer battery[J]. Sustainability, 2019, 11(19): 787-794.
- [11] 庞轶,尚丽平,屈薇薇. 不同 SOC 区间及倍率下锂电池老化分析[J]. 电子元件与材料, 2022, 41(2): 143-148.
- [12] NORDEL F A, POULIKIDOU S, CHORDIA M, et al. Methodological approaches to end-of-life modelling in life cycle assessments of lithium-ion batteries[J]. 2019, 5(3): 51-66.
- [13] Canela. ISO 14044: Environmental management — Life cycle assessment — Requirements and guidelines[J]. 2006.

- [14] SCHRIJVERS D L, LOUBET P, WEIDEMA B P. To what extent is the circular footprint formula of the product environmental footprint guide consequential? [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 320(128): 800.
- [15] 湖南山醴新能源科技有限公司. 年生产3000万只锂电池、组装1500万只18650电池组项目[EB/OL]. [2024-1-5]. <http://img.zhuzhou.gov.cn/zcms/DFS/file/2020/05/29/20200529105647766s8dqww.pdf>.
- [16] 湖南金源新材料股份有限公司. 金源新材料环保工程改建项目[EB/OL]. 2024-1-5]. <https://www.yiyang.gov.cn/yyshjbh/uploadfiles/201810/20181022165516703.pdf?phlnglflkfkngln>.
- [17] 四川长虹润天能源科技有限公司. 废旧锂电池回收综合利用项目环境影响报告书[EB/OL]. [2024-1-5]. <https://www.doc88.com/p-9793832744852.html>.
- [18] FISHER K, COLLINS M, LAENEN P, et al. Battery waste management life cycle assessment [J]. 2006, 10: 1-230.
- [19] Beijing University of Technology. Material Environmental Load Database-Sinocenter[EB/OL]. <http://cnmlca.bjut.edu.cn>.
- [20] 孙博学, 聂祚仁, 高峰, 等. 中国能源生产的累计需求分析[J]. *北京工业大学学报*, 2013(11): 1734-1739.
- [21] 工信部印发新能源汽车废旧动力电池综合利用两个行业规范文件[J]. *中国有色金属*, 2020(3): 24.
- [22] 张琪琪. 石墨电极材料的生命周期评价[D]. 北京: 北京工业大学, 2018.
- [23] YIN R S, HU S H, YANG Y. Life cycle inventories of the commonly used materials for lithium-ion batteries in China [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 227: 961-969.
- [24] Ecoinvent Database Ecoinvent[EB/OL]. [2023-10-11]. <https://ecoinvent.org/the-ecoinvent-database/>.
- [25] 贾志杰, 高峰, 杜世伟, 等. 磷酸铁锂电池不同应用场景的生命周期评价[J]. *中国环境科学*, 2022, 42(4): 1975-1984.
- [26] BP 2022 年报告: 世界各国电力结构分析_电网[EB/OL]. 2023-10-21]. <http://www.chinapower.com.cn/zx/zxbg/20220712/157917.html>.
- [27] DU S W, GAO F, NIE Z R, et al. Comparison of electric vehicle lithium-ion battery recycling allocation methods [J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(24): 17977-17987.

(责任编辑: 金曙光)

Life cycle assessment of LiCoO₂ battery recycling for mobile phones

PENG Zhe^{1,2}, GONG Xianzheng^{1,2,*}, DU Shiwei^{1,2}

1. Faculty of Material and Manufacturing, Beijing university of Technology, Beijing 100124, China; 2. National Engineering Laboratory of Industrial Big-Data Application Technology, Beijing university of Technology, Beijing 100124, China

*Corresponding author, E-mail: gongxianzheng@bjut.edu.cn

Abstract In order to assess the differences in environmental impact of the two recycling processes (pyrometallurgical and hydrometallurgical) and different allocation methods (EoL and CFF) for lithium cobalt oxide (LCO) batteries used in mobile phones, when considering the environmental benefits of the waste battery recycling and setting the functional unit to be the energy supply of 1 kWh from lithium cobalt oxide batteries, a cradle-to-grave life cycle assessment (LCA) was carried out for the LCO batteries, while the results were compared for the application of End-of-Life (EoL) and Circular Footprint Formula (CFF) allocation methods in the scenario of hydrometallurgical recycling process. The results indicated that the environmental benefits of hydrometallurgical recycling process were significantly greater than those of pyrometallurgical recycling process, which were about 2.89 times. Regarding Global Warming Potential and Fossil Resource Scarcity as well as three end points environmental damage indicators, the environmental benefits of EoL allocation were much lower than those of CFF allocation. The main reason was that the EoL allocation method counted all recycling benefits into the initial life cycle, compared to the CFF allocation method, which reasonably divided the environmental benefits of recycling into the life cycles of manufacturing recyclable materials and utilizing recycled materials according to the market situation. The CFF method proved to be more efficacious in mitigating the arbitrary disappearance of environmental impacts and avoiding the multi-counting of environmental benefits, which notably affected the accuracy of scientific quantification of environmental impacts, including the carbon emission assessment. It was also recommended to establish domestic localisation policy guidelines with reference to the lithium battery related standards (CFF) in the EU PEF to ensure the comparability of related lithium battery research.

Keywords lithium cobalt oxide battery; hydrometallurgy; pyrometallurgy; environmental impact assessment; allocation method