

中国电动自行车动力铅酸蓄电池 生命周期评价

刘巍¹, 田金平², 陈吕军³

(1. 山东大学 环境科学与工程学院, 山东 济南 250100; 2. 清华大学 环境学院, 北京 100084;

3. 浙江省水质科学与技术重点实验室, 浙江 嘉兴 314000)

摘要: 本研究采用了大量企业调研数据和中国本土 LCA 数据库, 以期反映整个中国铅酸蓄电池产业链的技术工艺和环境管理水平现状。结果表明, 原材料生产和电池使用是资源(含能源)消耗的主要阶段, 贡献了电池全生命周期绝大部分的环境影响。

关键词: 铅酸蓄电池; 电动自行车; 生命周期评价; 铅排放; 再生铅

本研究基于铅酸蓄电池产业链的广泛调研, 建立了铅酸蓄电池从摇篮到坟墓的生命周期环境影响评价模型, 分析了原材料生产、电池生产、运输、使用和废旧铅酸蓄电池及含铅废物回收处理全生命周期的环境影响, 识别环境影响的关键节点, 提出改善铅酸蓄电池生命周期环境影响的技术政策建议, 以期为中国铅酸蓄电池相关行业铅污染控制提供方法支持和科学依据。

1. 材料与方法

本研究选用电动自行车用动力铅酸蓄电池为对象, 采用 ISO14040 规定的 LCA 分析方法, 主要包括目的和范围定义、清单分析、环境影响评价及结果分析。

(1) 目的和范围定义

本研究的目的是评价中国电动自行车用动力铅酸蓄电池全生命周期环境影响, 识别其中关键过程和因素, 提出相应的改进措施。评价功能单元定义为中国当前平均技术水平生产的 $1\text{ kW}\cdot\text{h}$ 的电动自行车用动力铅酸蓄电池, 用来参照各个过程的投入产出和环境影响。动力铅酸蓄电池是近十几年来中国增长最快, 也是当前产量最多的铅酸蓄电池,

占铅酸蓄电池总产量的份额超过 40%。使用如此大规模的铅酸蓄电池作为动力电池是中国特有的现象, 而电动自行车又是动力铅酸蓄电池的最大用户, 具有代表性。本研究的系统边界涵盖了原辅材料生产、电池生产、电池运输、电池使用和电池回收处理阶段(见图 1)。第一, 原材料生产阶段: 包括电池生产过程所需要的原辅材料的开采、加工和运输过程。第二, 电池生产阶段: 包括铅酸蓄电池零部件及电池生产组装过程。电池生产过程的含铅废物进入电池回收处理环节。第三, 电池运输阶段: 特指铅酸蓄电池作为产品出厂至达到用户手中开始使用的运输过程, 主要涉及运输过程中各种燃油的消耗。其他部分相关的运输如原辅材料以及废旧铅酸蓄电池回收阶段的运输, 已经被涵盖在相应的原材料生产和废旧铅酸蓄电池回收处理环节。第四, 铅酸蓄电池使用阶段: 指用户拿到电池后到电池报废的使用过程。电动自行车用动力电池都是免维护密封阀控电池, 所以主要涉及电耗。第五, 电池回收处理阶段: 指废电池回收再生铅和塑料的生产过程, 并假设回收的再生铅和塑料重新返回市场或电池生产企业(闭环回收)。

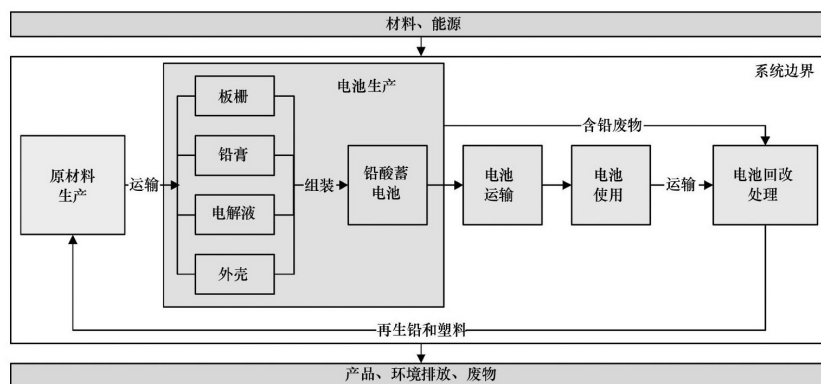


图 1 铅酸蓄电池 LCA 研究系统边界

(2) 清单分析

清单分析是 LCA 研究中最繁琐的环节,需收集各相关环节的资源能源消耗、产品、环境排放及废弃物等。本研究利用四川大学开发的 LCA 软件(eBalance)辅助进行清单分析,软件安装有中国本土 LCA 数据库(CLCD 数据库)和 Ecoinvent 数据库。清单分析中尽可能地采用调研获得的一手数据,力求反映当前中国技术水平下的铅酸蓄电池生命周期环境影响,同时也采用了一些已有资料数据进行补充。

①原材料和电池生产

电池生产的主要原辅材料包含铅及其他金属、硫酸、隔板、外壳塑料和添加剂等。电池生产的原辅材料消耗、能耗和电池生产过程污染物排放通过企业调研的方式获取,主要包括查阅企业相关物料消耗统计清单、生产 BOM 表、环境影响报告书、清洁生产报告和企业访谈等,涵盖了天能、超威等大型动力电池企业的多个工厂。绝大部分原材料和能源生产的清单数据源自于 CLCD 的数据库,个别采用 Ecoinvent 数据库和文献补充。铅酸蓄电池生产主要原辅材料和能源消耗如表 1 所示。

②电池运输和使用

大宗电池原材料(铅和硫酸)、电池成品和废旧电池,一般采用大型柴油货车公路运输,其他材料采用中型货车运输。运输重量按照电池和相关材料的重量计算,车辆运输所需油耗信息利用 eBalance 软件内置的数据库查询,运输距离

按照 2015 年全国货物公路平均运输距离估算。

电动自行车电池属于免维护密封阀控电池,不需加酸维护,一般也不会泄漏。电池使用过程的电力消耗是使用环节的主要环境影响来源,而电池的电耗主要取决于电池的寿命和充电的效率。按照现行的国家产品质量标准,电动自行车电池的循环寿命要求在 70% 的放电深度下(depth of discharge, DOD)达到 350 次。调研表明在实验室测试条件下,电池的循环寿命(100%DOD)确实能达到生产商宣称的 400 甚至 500 次。然而,因用户使用习惯和交通路况,电池的实际使用循环寿命远低于测试循环寿命。一般而言,实际使用中,铅酸蓄电池循环寿命大约在 300 次(80%DOD),平均使用 1.5 A。充电的效率一般在 80%~85%,本研究取 82.5%,则 1 kW·h 电动自行车电池在使用阶段需用电 291 kW·h,按照电动自行车($4 \times 12 \text{ V} \times 20 \text{ Ah}$)行驶 100 km 电耗 1.8 kW·h 计算,相当于提供了电动自行车行驶 14 500 km 距离所需要的动力。

③废铅酸蓄电池回收处理

废铅酸蓄电池回收可分为火法和湿法冶炼。废电池处理过程中的资源能源消耗数据主要参考几家大中型再生铅企业和文献,污染物排放采用再生铅企业调研数据。

生命周期污染物排放清单和后续的生命周期环境影响关系密切,因此在清单分析部分,给出几种重要污染物在铅酸蓄电池全生命周期和其中各个阶段的排放量,如表 2 所示。

表 1 1 kW·h 铅酸蓄电池生产原辅材料及能源消耗清单

原料	单位	用量	主要用途	原料	单位	用量	主要用途
铅	kg	21.0	板栅、合膏、焊接	硫酸	kg	4.0	合膏、电解液
钙	g	8.9	板栅	硫酸钡	g	44.2	合膏
锡	g	69.6	板栅、焊接	腐殖酸	g	27.3	合膏
锑	g	0.1	板栅	短纤维	g	5.9	合膏
铝	g	2.0	板栅	4BS	g	35.3	合膏
铜	g	3.0	板栅	ABS	kg	2.1	电池槽
石墨	g	8.8	合膏	ACM	g	0.55	隔板
自来水	t	0.11	生产	环氧树脂	g	80.0	密封胶
电	kW·h	27.0	生产	煤	kg	8.0	生产

(3) 环境影响评价

环境影响评价是将生命周期清单(life-cycle inventory, LCI)利用环境影响评价方法和模型转化成全生命周期环境影响结果。LCA 研究中已有很多成熟的环境影响评价方法和模型,如 Eco-Indicator99, CML2002, IMPACT2002+ 等,可评价不同类型的环境影响。

本研究选取了 12 个环境影响指标,分为 3 类:第一类是资源能耗类指标,综合反映清单中资源能源消耗,包括一次能源消耗(primary energy demand, PED),水资源消耗(water use, WU),中国非生物资源耗竭潜值(Chinese abiotic resource depletion potential, CADP)。第二类是最常见的几种环境影响,分别是酸化潜值(acidification

potential, AP), 富营养化潜值 (eutrophication potential, EP), 全球变暖潜值 (global warming potential, GWP), 臭氧破坏潜值 (ozone depletion potential, ODP) 和光化学氧化潜值 (photo chemical oxidation potential, PCOP)。第三类是毒性效应指标, 含人体毒性潜值 (human toxicity potential, HTP) 和生态毒性潜值 (ecological toxicity potential, ETP), 其中人体致癌毒性潜值又分为致癌性人体毒性潜值 (carcinogenic HTP) 和非致癌人体毒性潜值 (non-carcinogenic HTP)。环境影响评价部分计算铅酸蓄电池每个环节以及整个生命周期过程的各种环境影响指标。

2. 结果与分析

(1) 全生命周期环境影响

电动自行车用铅酸蓄电池全生命周期环境影响评价结果如表 3 所示。

以下按 3 类环境影响, 分析铅酸蓄电池生命周期每个阶段对环境影响的贡献, 识别电池生命周期环境影响的关键节点和污染因子。

(2) 生命周期各阶段环境影响贡献

图 2 显示, 一次能源消耗主要是电池使用过程电耗的间接消耗, 占全生命周期一次能源消耗的 83%。此外原材料生产和电池生产阶段分别消耗了 17% 和 11% 的一次能源, 回收处理阶段由于回收了再生铅和再生塑料而节约了 12% 的一次能源。淡水资源消耗集中在原材料生产 (78%) 和电池使用阶段 (54%), 其中最重要的原材料是精铅 (37%)、精锡 (19%) 和外壳用 ABS 塑料 (13%), 电池生产阶段水耗仅占 5%。非生物资源消耗主要在原材料生产阶段 (699%)。因铅酸蓄电池回收性良好, 回收处理阶段的资源回收相当于节约了很大部分非生物资源消耗 (-599%)。

表 2 1 kW · h 动力铅酸蓄电池全生命周期主要污染物排放清单

污染物	全生命周期 排放量	单位	各阶段污染排放贡献比例 (%)				
			原材料生产	电池生产	电池运输	电池使用	电池回收处理
COD	64.6	g	192	11	1	38	-142
NH ₃ -N	3.73	g	18	38	1	13	30
NO _x	0.93	kg	27	8	1	82	-18
SO ₂	1.39	kg	58	7	0	68	-32
CO ₂	315	kg	16	8	0	86	-11
铅	4.91	g	140	12	0	0	-53
锌	1.94	g	717	1	0	9	-627
汞	0.69	mg	217	3	0	25	-145
砷	0.11	g	617	1	0	13	-532
镉	5.04	mg	703	1	0	9	-612
铬	4.9	mg	112	7	0	65	-84
铜	0.46	mg	675	1	0	11	-587
锡	0.36	g	196	0	0	1	-97
二噁英 (以 TCDD 计)	3.22E-05	μg	18	0	0	2	79

表 3 1 kW · h 动力铅酸蓄电池全生命周期环境影响

指标名称	评价模型	指标单位	指标数值
PED	—	MJ	4 650
WU	—	kg	1 808
CADP (Sb-eq)	CML 2002	kg	0.032
AP (SO ₂ -eq)	CML 2002	kg	2.15
EP (PO ₄ ³⁻ -eq)	CML 2002	kg	0.140
GWP (CO ₂ -eq)	IPCC 2007	kg	338
ODP (CFC-11-eq)	CML 2002	kg	9.29E-07
PCOP (formed ozone)	CML 2002	kg	1.72E-03
总人体毒性潜值	USEtox	CTU	4.74E-05
致癌性人体毒性潜值	USEtox	CTU	4.16E-07
非致癌性人体毒性潜值	USEtox	CTU	4.70E-05
生态毒性潜值	USEtox	CTU	4.99

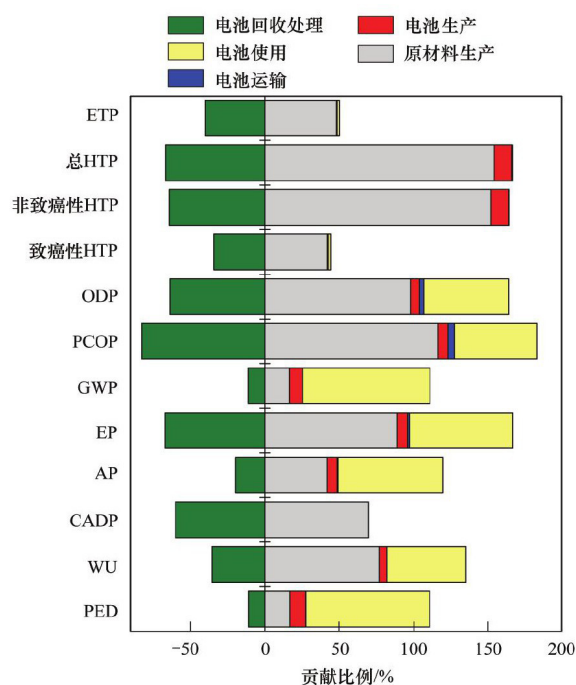


图2 铅酸蓄电池生命周期各阶段环境影响贡献

几种常见环境影响几乎均源自于原材料生产和电池使用阶段的贡献，电池生产和运输阶段贡献相对较少，电池回收处理阶段对不同环境影响均有一定的削减作用。具体而言，原材料生产阶段分别产生了42%，89%，17%，98%和117%的酸化、富营养化、全球变暖、光化学烟雾和臭氧层破坏潜值，原材料中的精铅生产对上述环境影响潜值的贡献分别为36%，86%，13%，68%和105%。AGM隔板和ABS外壳材料分别贡献13%和14%的臭氧层破坏潜值。具体到各种环境影响的污染因子，酸化潜值的主要污染因子是 SO_2 和 NO_x ，电池使用阶段电耗的间接排放是其主要来源。富营养化潜值的主要污染因子是 NO_x 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 及磷酸盐，三者排放最多的环节分别是电池使用阶段电耗、电池回收阶段预处理过程中纯碱使用的间接排放及原材料生产阶段中精铅生产过程的直接排放。全球变暖潜值绝大部分由 CO_2 贡献，主要来自于电池使用阶段电耗的间接排放。光化学烟雾主要污染因子是 CO ，主要产生于电池使用阶段电耗的间接排放和原材料生产阶段精铅生产过程。臭氧层破坏主要成因为卤化烃排放（Halon-1301和CFC-114等），主要产生于电池使用阶段电耗的间接排放和精铅生产过程。

在人体毒性和生态毒性指标中，非致癌人体毒性潜值和总人体毒性潜值在铅酸蓄电池生命周期各阶段的贡献具有类似的分布，而致癌性人体毒性潜值和生态毒性潜值具有类似的分布。从表1也可看出，非致癌人体毒性潜值远大于致癌人体毒性潜值，近似等于总人体毒性潜值。为此，进一

步分析电池全生命周期各个过程产生的各种污染物对毒性潜值的贡献。图3显示，铅酸蓄电池全生命周期过程近96%的非致癌人体毒性潜值由大气铅排放贡献，这也解释了作为铅酸蓄电池行业铅污染排放最大的阶段，即原材料生产和电池回收处理，是最主要的非致癌人体毒性潜值和总人体毒性潜值的产生阶段。具体而言，原材料中精铅生产过程铅排放贡献了126%的非致癌人体毒性潜值，电池回收处理阶段的铅排放贡献了70%的非致癌人体毒性潜值，回收的再生铅相当于抵消了112%的非致癌人体毒性潜值。此外，电池生产阶段贡献了全生命周期6%铅排放的同时贡献了12%的非致癌人体毒性潜值。

图4显示铅酸蓄电池的致癌人体毒性潜值主要由铬和铅两种重金属污染物贡献，其中水体六价铬排放贡献了65.4%，大气铅排放占30.8%。铬尽管排放量远小于铅，但其致癌效应却远超过铅。精铅生产过程的废水铬排放贡献了365%的人体致癌毒性潜值，但是电池和含铅废物回收的再生铅相当于减少337%的人体致癌毒性潜值。对于铅排放也是类似的，原生铅生产过程的铅排放产生了40%的人体致癌毒性潜值，再生铅冶炼过程也产生了23%的人体致癌毒性潜值，但是回收的再生铅的铅减排效果相当于减少了36%人体致癌毒性潜值。此外，原料中的精铜生产和电池使用过程电耗也由于铬排放贡献了16%和5%的人体致癌毒性潜值，电池生产过程铅排放贡献了4%人体致癌毒性潜值。

图5显示(水生)生态毒性潜值的污染因子主要是铬、锌、铅和钴等金属污染物(仅列出贡献超过3%的污染物),绝大部分均来自于精铅生产,此外精锡生产也贡献了一部分的锌排放。精铅生产过程的六价铬、锌、铅和钴的排放分别贡献了151%,171%,22%和45%的生态毒性潜值,而回收再

生铅相当于抵消了精铅生产过程中的诸多金属污染物,铬、锌、铅和钴污染物的减排分别抵消了135%,153%,20%和40%的生态毒性潜值。此外,电池使用过程耗电的间接铬排放贡献15.7%和5.0%的生态毒性潜值,电池生产过程铅排放贡献了6%生态毒性潜值。

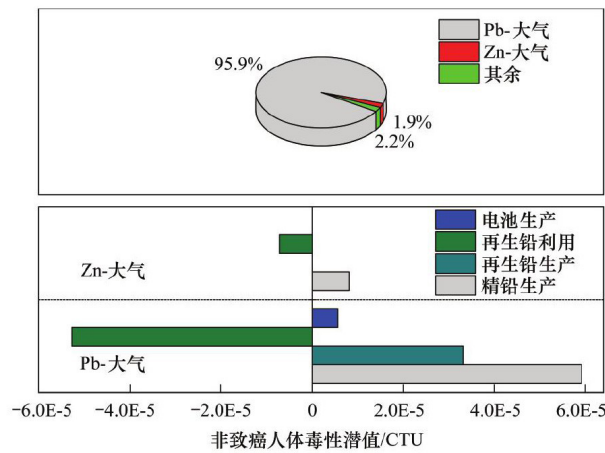


图3 各过程不同污染物对人体非致癌毒性潜值贡献

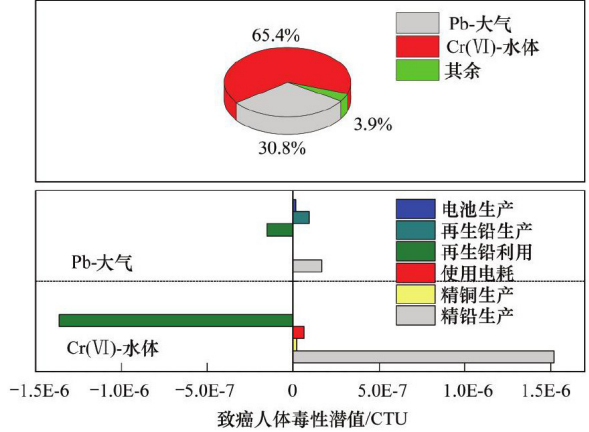


图4 各过程不同污染物对人体致癌毒性潜值贡献

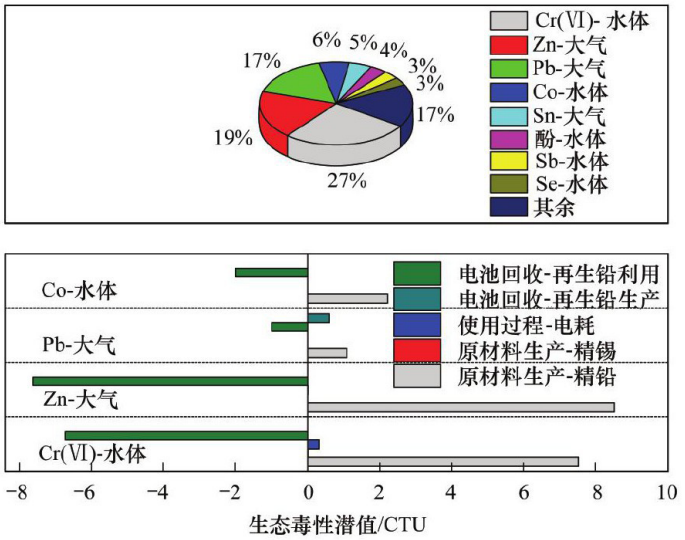


图5 各过程不同污染物对生态毒性潜值贡献

(3) 灵敏度分析

灵敏度分析是 LCA 结果分析的重要环节。灵敏度系数表示某一清单数据变化 1% 时, 引起的 LCA 结果的变化率, 可用于确认生命周期评价中的关键过程和参数, 进而改善关键数据质量和进行 LCA 结果不确定性分析。表 4 列出了所有大于 10% 的灵敏度系数相关的清单数据 (黑体显示)。对 LCA 结果影响较大的清单数据包括: 原材料中的精铅、精锡和 AGM 隔板的消耗; 电池生产阶段中能耗及铅排放量; 电池使用阶段的电耗; 电池回收处理阶段中铅排放和再生铅的回收率。本研究原材料消耗、电池生产能耗和污染排放、回收阶段铅回收率和铅排放等数据主要来自于多家代表性企业的现场调研的一手数据, 有较高可信度。电池使用阶段电耗可能存在一定的不确定性, 其

是基于电动自行车电池循环寿命为 300 次 (80%DOD) 的假设, 因此进一步分析了电池寿命减半情景下对 LCA 结果的影响。

电池寿命减半, 相当于在实际使用中需要 $2 \text{ kW} \cdot \text{h}$ 电池才能满足原来 $1 \text{ kW} \cdot \text{h}$ 电池正常循环寿命电池 (评价功能单元) 提供的相同电能。可直接用表 4 中的灵敏度系数计算出 LCA 结果变化。为方便表达, LCA 结果对比中评价的功能单元统一提供 $1 \text{ kW} \cdot \text{h}$ 电能, 如表 5 所示。电池寿命减半, 很多环境影响指标都变化显著, 尤其是资源消耗及毒性类的环境影响, 而和能耗相关的环境影响则变化相对较小。因为电池寿命缩减, 意味着需要更多精铅等资源消耗, 也将产生更多重金属排放。

表 4 清单数据的灵敏度系数

阶段	清单	PED	WU	CADP	AP	EP	GWP	ODP	POCP	致癌毒性 潜值	非致癌毒性 潜值	总人体毒性 潜值	生态毒性 潜值
原材料生产	精铅	1	4	72	4	9	1	11	7	44	16	16	50
	精锡	0	19	26	1	1	0	1	1	1	1	1	10
	AGM 隔板	0	1	0	0	0	0	9	13	1	0	0	3
电池生产	铅排放量	0	0	0	0	0	0	0	0	4	12	12	2
	能耗	11	5	0	7	7	9	7	6	2	0	0	2
电池使用	电耗	83	53	0	70	70	86	55	57	16	0	0	15
电池回收处理	铅排放量	0	0	0	0	0	0	0	0	23	70	70	12
	再生铅回收率	-1	-2	-32	-1	-4	-1	-5	-4	-18	-3	-4	-21

表 5 不同寿命下铅酸蓄电池 LCA 结果比较 (提供 $1 \text{ kW} \cdot \text{h}$ 电能)

指标	指标单位	电池 (循环寿命 300 次)	电池 (循环寿命 150 次)	变化幅度 / %
PED	MJ	16.07	18.77	17
WU	kg	6.32	9.29	47
CADP (Sb-eq)	g	0.16	0.33	100
AP (SO_2 -eq)	g	7.53	9.76	30
EP (PO_4^{3-} -eq)	g	0.50	0.66	30
GWP (CO_2 -eq)	kg	1.168	1.335	14
ODP (CFC-11-eq)	kg	$5.91\text{E}-06$	$8.54\text{E}-06$	45
PCOP (formed ozone)	kg	$3.36\text{E}-09$	$4.81\text{E}-09$	43
总人体毒性潜值	CTU	$1.43\text{E}-09$	$3.25\text{E}-07$	100
致癌性人体毒性潜值	CTU	$1.62\text{E}-07$	$2.63\text{E}-09$	84
非致癌性人体毒性潜值	CTU	$1.63\text{E}-07$	$3.23\text{E}-07$	100
生态毒性潜值	CTU	0.017	0.032	85

3. 讨论

基于上述分析, 本研究提出改善动力铅酸蓄电池生命周期环境影响的建议, 也可供其他电池参考。

一是, 尽可能延长铅酸蓄电池的寿命。灵敏度分析表明电池的使用寿命是决定其全生命周期环境影响的一个非常关键的参数, 电池寿命的提高基本能减少非使用电耗所引起的

所有环境影响。优化设计电池极板材料、提高电池制造工艺水平以及一些特殊添加剂的使用都可提高电池寿命。此外, 用户的使用习惯也影响电池的实际使用寿命。智能化充电器的使用可避免电池因过充过放而缩短寿命, 同时也可节约使用电耗。

二是, 提高资源利用效率, 减少有毒材料使用, 鼓励发

展新电池技术。电池技术的进步使得行业平均铅消耗和外壳材料均在不断下降,铅酸蓄电池铅用量继续下降的空间将逐渐变小,如何减少电池生产过程的废次品率和含铅废物是提高铅资源效率的关键。此外,铅酸蓄电池领域的一些新技术,如炭铅电池(储能)、胶体电池、双极性电池等,均能提高电池性能,减少铅消耗量。电池材料的无镉化是中国铅酸蓄电池发展的重要趋势,是近几年铅酸蓄电池行业推进的一项重要清洁生产举措。未来应重点推进电池产品的生态设计,大力发展新的低成本高性能的清洁能源和电池技术,压减铅酸蓄电池的市场份额。

三是,完善废旧铅酸蓄电池和含铅废物的回收和管理,优化回收利用模式和技术,提升铅再生回收率。废旧铅酸蓄电池回收再生铅和塑料能大大减少自然资源的开采和相关过程能耗,环境效益明显。中国再生铅回收率还有很大提升空间,再生铅冶炼过程的污染控制水平也可进一步改善。铅酸蓄电池企业应加强产品生产者责任延伸制度管理,鼓励企业回收自己生产的废旧铅酸蓄电池,同时必须对电池生产的含铅废物的最终处置负责到底。此外,一些电池回收利用模式也可优化,例如有些废旧铅酸蓄电池回收企业和电池生产商密切合作,直接从电池回收铅合金返回给电池制造商,是一种很高效的回收利用模式。近几年,从废旧铅酸蓄电池直接回收高纯度铅粉的湿法回收技术也取得很大进展,是一种新的铅酸蓄电池高效回收再利用模式,可大幅减少再生铅冶炼过程的资源能源消耗和污染排放。一些性状良好的废旧和废次铅酸蓄电池的修复再利用,相当于延长了电池寿命,也具有很好的环境经济效益。同时需强调的,是,必须规范回收处理过程,防范二次污染。

4. 结论

第一,在铅酸蓄电池全生命周期中,原材料生产阶段(特别是精铅生产)是金属资源消耗的主要阶段,从而也贡献了主要的资源消耗类环境影响;使用阶段消耗大量电能,从而也是能源及其相关排放影响(如GWP, AP, EP等)的主要贡献者;尽管废旧铅酸蓄电

池和含铅废物回收处理过程产生了一部分铅排放,但是回收的再生铅等资源相当于抵消很大一部分原材料生产的环境影响;电池生产过程贡献12%的铅排放,对其他环境指标也有一定贡献;电池运输阶段在大部分环境影响中的贡献都可忽略。

第二,灵敏度分析表明,对LCA结果影响较大的清单数据有:原材料阶段的精铅、精锡和AGM隔板的消耗;电池生产阶段中能耗以及铅排放量;电池使用阶段电耗;电池回收处理阶段的铅排放量和再生铅及塑料的回收率。电池使用寿命下降对绝大部分铅酸蓄电池的环境影响均较大,但不影响电耗相关的环境影响。

第三,减少铅酸蓄电池生命周期环境影响的主要措施有:提高铅酸蓄电池的寿命;提高资源利用效率,重视电池产品生态设计,减少电池生产铅消耗以及其他重金属的使用,鼓励发展新电池技术;完善废旧铅酸蓄电池和含铅废物的回收和管理,优化回收再利用模式和技术,提高铅再生回收率,减少回收处理过程产生的二次污染。

参考文献

- [1] 吕玉桦,孔婷,让蔚清.2004—2012年我国血铅超标事件的流行特征分析[J].中国预防医学杂志,2013(11):868-870.
- [2] 郁亚娟,王冬,王翔,等.二次电池生命周期评价软件模块的设计与应用[J].工业安全与环保,2012(6):13-16.
- [3] 陈扬,张正洁,刘俐媛.废铅蓄电池资源化与污染控制技术[M].北京:化学工业出版社,2013.
- [4] 高林霞.柠檬酸湿法回收废铅膏过程中的杂质转化及其对电池性能影响[D].武汉:华中科技大学,2014.
- [5] 潘军青,边亚茹.铅酸蓄电池回收铅技术的发展现状[J].北京化工大学学报(自然科学版),2014(3):1-14.

(稿件来源:环境科学)

(编辑:季晨宸)