分类号:_____

学校代码: ___11078

学 号: 2112005050



密 级:	
保密日期:	
小街口列.	
保密期限:	

广州大学硕士学位论文

	一二四家フュナカルズはヘルヘ円地元ナ
田田田	三元锂离子动力电池系统全生命周期研究
题目:	

学 生 类 型:□学术学位硕士 □专业学位硕士

学位申请人	
导师姓名及职称	邹汉波 副教授 黄鲲 高级工程师
学院	化学化工学院
学科专业 (领域)	化学工程
入 → 坦 亦 口 期	二〇二三年五月

分类号:

密级:

学校代码: 11078

保密日期:

学 号: 2112005050

保密期限:

广州大学硕士学位论文

三元锂离子动力电池系统全生命周期研究

陈家俊

学科专业	(领域)	:	化学工程
研 究	方 向	:	电化学储能材料与器件
论 文 答	辩日期	:	2023年5月25日
指导教师	(签名)	:	
答辩委员会	主席 (签名) :	
答辩委员会	委员(签名) :	

摘要

推广电动汽车的使用和发展是减少资源消耗和排放污染并走向可持续发展的有效途径。然而关于电动汽车动力电池系统的生产需消耗多种矿产资源与一次能源并且伴随着大量温室气体和其它污染物的生成,由此造成的资源和环境问题是锂离子电动汽车行业进一步发展的严重障碍。如今,中国是新能源电动汽车生产大国和使用大国,碳中和成为我国新能源汽车发展的重要目标,而关于动力电池相关的资源和环境评估体系却还在起步阶段,尚未完善。因此对车用锂离子动力电池进行全生命周期评价对我国建立资源环境评估体系是非常有必要的。

本论文对当下关于生命周期研究的国内外发展进行了综述, 并针对全生命周期在电动汽车及锂离子电池领域上做出研究确立了本文的研究目的及意义。取了某车型 124Ah、42.2kWh 的三元(NCM523)动力电池系统作为研究对象, 将电池系统主要细分为主元件生产阶段、物料运输阶段、电池使用阶段和回收阶段这四阶段, 并将元件最上游的加工工艺规定在生命周期评价系统的系统边界内,运用 Cut-off 准则,以制造一个完整的锂离子动力电池系统为功能单位进行工艺的资源耗材、能源使用、过程排放等数据的采集、整理及分析计算, 并在 SimaPro 软件上完成工艺操作单元的建模, 根据模型对整个生命周期进行碳足迹分析,并分别选用 Impact 2002+和 CML-IA baseline 评价方法对三元锂离子电池系统展开资源与环境影响评价,并最后对不同回收工艺进行了评价比较。

研究表明, 三元锂离子电池生命周期的碳足迹主要集中在电池的使用阶段与生产阶段, 分别占 78.9%和 19.9%,而在生产阶段中正极材料的生产能产生 6.16t 当量 CO2;在 Impact2002+方法评价中锂离子电池生命周期人体健康、生态质量、气候变化、资源消耗这四个终点损害类别中分别产生了 9.18mpt、3.63mpt、5.34mpt、3.93mpt 的潜值,其中使用阶段的人体健康是 4.44mpt,是最大的负效应来源,生产阶段的人体健康潜值和使用阶段的气候变化潜值分别为 3.37mpt 和 3.33mpt; 回收阶段中在人体健康和资源消耗的潜值中为-0.96mpt 和-0.72mpt。说明回收阶段产生了良好的正效应; 在 CML-IAbaseline评价方法中主要从非生物耗竭与环境影响两方面进行分析: 三元锂离子电池生命周期在非生物矿产资源耗竭和化石能源耗竭分别为 1.7E-01kg Sb·eq 和 4.3E+05MJ。环境方面酸化影响为 7.1E+02 kg SO2·eq,人体毒性 1.0E+04 kg 1,4-DCB·eq, 水生生态毒性为

2.3E+03kg 1,4-DCB·eq,陆地生态毒性为 5.1E+01kg 1,4-DCB·eq, 全球变暖影响为 4.6E+04kg CO_2 ·eq,水体富营养化为 7.0E+01kg PO_4 3·eq 等,回收阶段能节省 8.0E-02kg Sb·eq 和 7.1E+03MJ 的矿产资源耗竭与化石能源耗竭。 最后通过两种评价方法综合比较 了湿法化学沉淀、湿法萃取、干法回收这三种回收工艺对环境的影响, 得出影响最大的 是干法回收工艺,其次是湿法化学沉淀工艺,影响最小的是湿法萃取工艺。

关键词:生命周期,三元动力电池系统,SimaPro,碳足迹,环境影响评价

Abstract

Promoting the use and development of electric vehicles is an effective way to reduce resource consumption and emission pollution and move towards sustainable development. However, the production of electric vehicle power battery systems consumes a variety of mineral resources and primary energy and is accompanied by the generation of a large amount of greenhouse gases and other pollutants. The resulting resource and environmental problems are serious obstacles to the further development of the lithium- ion electric vehicle industry. Currently, China is a major producer and user of new energy electric vehicles. Carbon neutrality has become an important goal for the development of new energy vehicles in the country. However, the resource and environmental assessment system related to power batteries is still in its infancy and has not yet been perfected. Therefore, it is very necessary to conduct a full life cycle assessment of lithium- ion power batteries for vehicles to establish a resource and environment assessment system in the country.

This paper summarizes the current domestic and foreign developments of life cycle research and establishes the research purpose and significance of this paper by researching electric vehicles and lithium-ion batteries for the whole life cycle. Taking the 124Ah, 42.2kWh ternary power battery system of a certain model as the research object, the battery system is mainly subdivided into four stages: the main component production stage, the material transportation stage, the battery use stage, and the recycling stage. The processing technology of the most upstream components is stipulated within the system boundary of the life cycle assessment system. Using the cut- off criterion, the manufacturing of a complete lithium- ion power battery system is taken as a functional unit to collect, organize, and process data such as resource consumption, energy use, and process emissions. The data is analyzed and calculated, and the modeling of the process operation unit is completed on SimaPro. The carbon footprint of the entire life cycle is analyzed according to the model, and the Impact 2002+ and CML-IA baseline evaluation methods are used to carry out resource and environmental impact assessments of the ternary lithium- ion battery system. Finally, the recycling processes are

evaluated and compared.

Studies have shown that the carbon footprint of the ternary lithium-ion battery life cycle is mainly concentrated in the use and production phases of the battery, accounting for 78 .9% and 19.9% respectively. The production of positive electrode materials in the production phase can produce 6. 16t equivalent CO₂. In the Impact2002+ evaluation method, the potential values of 9. 18mpt, 3. 63mpt, 5. 34mpt, and 3. 93mpt were generated in the four endpoint damage categories of lithium-ion battery life cycle human health, ecological quality, climate change, and resource consumption. Human health in the use stage is the largest source of negative effects, with a potential value of 4.44mpt. The potential value of human health in the production stage and the potential value of climate change in the use stage are 3.37 mpt and 3.33 mpt respectively, and the potential value of human health and resource consumption in the recycling stage is -0.96mpt and -0.72mpt. It shows that the recovery stage has produced a good positive effect. In the CML-IA baseline evaluation method, the life cycle of ternary lithium-ion batteries is analyzed from two aspects of abiotic depletion and environmental impact. The depletion of non-biological mineral resources and fossil energy depletion is respectively 1.7E-01kg Sb ·eq and 4.3E+05MJ. The impact of acidification on the environment is 7. 1E+02kg SO₂·eq, human toxicity is 1.0E+04kg 1,4-DCB eq, aquatic ecotoxicity. Using two evaluation methods, the environmental impact of the three recovery processes of wet chemical precipitation, wet extraction, and dry recovery are comprehensively compared. It is concluded that the dry recovery process had the greatest impact, followed by the wet chemical precipitation process, while the wet extraction process had the least impact.

Keywords: LCA, Lithium-ion battery, SimaPro, Carbon footprint, EIA

目 录

the state that	
第一章 绪论	
1.1 引言	
1.2 锂离子电池概述	
1.2.1 锂离子电池发展历程	
1.2.2 锂离子电池的结构及应用	
1.2.3 锂离子电池工作原理	
1.3 锂离子电池领域 LCA 发展概述	
1.3.1 生命周期评价方法的简述	5
1.3.2 国内外研究现状	6
1.4 本论文选题意义与研究内容	12
1.4.1 选题背景	
1.4.2 研究内容及创新	13
1.4.3 研究思路	13
1.5 本章小结	14
第二章 生命周期评价方法确立	16
2.1 生命周期评价概述	16
2.1.1 生命周期评价框架	17
2.2 生命周期评价工具	19
2.2.1 SimaPro 软件	
2.3 本章小结	22
第三章 三元锂离子动力电池系统生命周期清单分析	23
3.1 前言	23
3.2 数据获取准则	23
3.2.1 功能单位的确定	23
3.2.2 权衡与分配原则	25
3.3 主元件生产清单分析	26
3.3.1 三元正极材料物质清单	27
3.3.2 负极材料物质清单	37
3.3.3 隔膜材料生产物质清单	40
3.3.4 电解液生产物质清单	41
3.3.5 铜箔的生产物质清单	44
3.3.6 铝箔的生产物质清单	45
3.3.7 电池壳的生产物质清单	
3.3.8 电池单体及电池模组生产物质清单	
= , , , , , = , , , , , , , , , , , , ,	

3.4 各组件运输期间清单分析	50
3.5 电池系统使用期间清单分析	52
3.6 回收阶段清单分析	54
3.7 本章小结	56
第四章 三元锂离子动力电池系统生命周期评价	57
4.1 前言	57
4.2 过程模型化	57
4.3 产品碳足迹分析	60
4.4 环境影响评价	
4.4.1 Impact 2002+评价方法介绍	64
4.4.2 CML-IA baseline 评价方法介绍	66
4.5 Impact 2002+评价结果	68
4.5.1 全生命周期中间点影响类别分析	68
4.5.2 全生命周期终点损害类别结果	71
4.5.3 不确定性分析	75
4.6 CML-IA baseline 评价结果	77
4.6.1 全生命周期特征化和归一化的结果	78
4.6.2 全生命周期非生物资源耗竭	79
4.6.3 全生命周期环境影响评价	81
4.7 本章小结	83
第五章 不同锂离子电池回收工艺对环境影响的探究	84
5.1 前言	84
5.2 化学沉淀法回收工艺	84
5.2.1 化学沉淀法概述	
5.2.2 化学沉淀法回收工艺物质清单	85
5.2.3 Impact2002+方法评价	
5.3 干法回收工艺	88
5.3.1 干法回收工艺概述	88
5.3.2 干法回收工艺清单收集	90
5.3.3 Impact2002+方法评价	91
5.4 三元锂离子电池不同回收工艺的比较	93
5.5 回收工艺的新方向	95
5.6 本章小结	96
结论与展望	97
总结	97
创新点	98
展望	98
参考文献	100

第一章 绪论

1.1 引言

随着全球变暖、城市污染、化石燃料短缺等问题日益严重, 世界各国都迫切希望用新能源汽车替代传统燃油汽车, 以缓解资源危机、大气污染和"温室效应"等问题^[1, 2]。为进一步推动我国新能源汽车产业发展, 政府主管部门和行业机构分别出台了系列政策文件, 规范和引导新能源汽车产业持续健康发展。 目前新能源汽车主要分为燃料电池电动汽车、混合动力汽车、氢能动力汽车、锂离子电池电动汽车等, 锂离子电池凭借着对环境友好和优异的电化学性能作为新能源汽车中能量载体的主要来源^[3]。

在政策的引导下,新能源汽车得以快速发展, 全球锂离子电池出货量在过去五年增长了近 20 倍 2019 年全球电动汽车的锂离子电池需求为 120GWh,预计 2025 年和 2030 年将分别达到 680GWh 和 1525GWh 的同时电池能量密度也许达到 400Wh/kg 和 500Wh/kg 。中国碳酸锂的锂资源累计消费量达到 309.9kt。锂离子电池领域的锂消费量分别从 2007 年的 8.08kt 增加到 2020 年的 90.7kt。随着网络技术的创新和新能源汽车(NEV)市场的蓬勃发展, 消费级锂和动力级锂市场快速增长, 以动力电池为主要驱动力的锂领域逐渐成为锂资源消耗的主要贡献者。随着锂资源消费需求的快速增加, 中国 锂资源的供给结构已由国内供应转变为国际进口。锂资源对外依存度从 2007 年的 29.74%上升到 2020 年的 70.75%。随着锂消费量的增加, 锂电池的存储量从 2007 年的 20.7kt 增加到 2020 年的 341.7kt 3

车用锂电池的庞大需求给我国资源、能源和环境各方面带来了巨大挑战;生产车用锂电池需消耗多种矿产资源与一次能源, 并且还有大量温室气体和其他污染物生成^[7];除此之外如报废车用锂电池的处理会造成不同程度的重金属污染^[8]、电解液泄露造成剧毒气体氟化氢外泄等问题对生态环境有着不可忽视的影响^[9];即使在合理规范的处理流程中, 也会产生不可避免的废弃物与污染物,因此车用锂电池全生命周期对整个环境与生态系统有着不可忽略的影响。

我国目前的政策是贯彻绿色发展理念, 走持续发展道路, 因此制定了在锂离子电池 发展方面制定了相关政策如表 1-1 所示。

表 1-1 我国关于锂电能源行业相关政策

Table 1- 1 The policies of the lithium energy industry in China

年份	 文件	单位	主要内容解读
2022.07	《关于引发工业 领域碳达峰实施 方案的通知》	工信部	强化能源、钢铁、石化化工、建材、有色金属、纺织、造纸等行业耦合发展,推动产业循环链接,实施钢化联产,炼化一体化、林浆纸一体化、林板一体化。加强产业链跨地区协同布局,减少中间产品物流量。
2022.05	《关于促进新时 代新能源高质量 发展实施方案的 通知》 《关于印发"十	国家能源局、发改委	完善新能源项目投资核准制度,加强事前事中事后全链条全领域监管。建立新能源项目集中审批绿色通道。 推动交通用能低碳多元发展,积极推广
2022.01	四五"现代综合 交通运输体系发 展规划的通知》 《国家通信业节	国务院	新能源和清洁能源运输车辆,稳步推进 铁路电气化改造,进一步降低交通工具 能耗。 技术推荐目录中包括使用锂电池的分布
2021.09	能技术产品推荐目录 2021》	工信部	式电源、绿色低碳数据中心系列节能技术 从事再生利用的企业,应积极开展针对
2019. 12	《新能源汽车废 旧动力蓄电池综 合利用行业规范 条件》	工信部	正负极材料、隔膜、电解液等再生利用 技术、设备、工艺的研发和应用,努力 提高废旧动力蓄电池再生利用水平,通 过治炼或材料修复等方式保障主要有价 金属得到有效回收

由出台的多部锂离子电池行业政策可知, 锂离子电池行业的发展将逐渐规范化、标准化、一体化及绿色化; 随着新能源汽车、储能等领域鼓励政策的实施外, 我国的锂电池产业链的需求不断扩大,锂电行业发展是具有非常广阔的前景。

1.2 锂离子电池概述

1.2.1 锂离子电池发展历程

1960年开始,世界正式进入了锂电池的时代。锂金属本身于 1817年被发现,并且 很快人们意识到锂金属的理化性质是天生就是用来做电池的材料 。 它密度低 (0.534g/cm³),容量大(理论可达 3860mAh/g) 并且它电势低(-3.04V,相对于标准氢

电极),这些几乎就是在告诉人们我就是理想中电池的负极材料。但是锂金属本身也有巨大的问题,它过于活泼,与水能发生剧烈反应,对操作环境要求很高。因此也很长一段时间人们对它束手无策。 1979 年 Goodenough 等人受到 1973 年一篇关于钴酸钠结构的研究的文章的启发发现了 LCO,其后来在 1985 年由日本旭化成的吉野彰成功商业化而成为了第一代的锂离子电池[10]。如今钴酸锂电池的市场虽然大部分已经被其他的锂离子电池渐渐取代了,但是其在 3C 电子产品领域还是有着举足轻重的地位。 锂离子电池产品在我国发展主要分为三个阶段,第一阶段(2005-2010):钴酸锂为主: 消费类 3C产品驱动钴酸锂较快增长,但消费类 3C产品市场增速逐渐放缓;第二阶段(2011-2015):磷酸铁锂快速增长: 新能源的普及带动磷酸铁锂需求快速增长;第三阶段(2016-2025):三元材料为主导,新能源乘用车的蓬勃发展驱动高能量密度的三元材料快速增长[11]。

经过了 50 年的发展, 锂离子电池的相关技术得以不断进步,人们对锂离子电池的 需求量日益剧增, 迫使加剧锂离子电池应用技术的创新, 并且衍生出了全固态锂离子电池、高能量密度的三元材料电池、高能量硅碳负极、高电压高容量富锂正极材料、高电压耐受电解液、耐高温隔膜、锂硫电池、锂空电池等各个领域的研究[12],以应对当今世界发展速度之快。

1.2.2 锂离子电池的结构及应用

动力锂离子电池系统主要分为电池包、模组、电芯。

电池包一般是由电池模组、热管理系统、电池管理系统(BMS)、电气系统及结构件组成。 按照电池的功率特性,可以分为能量型、功率型和能量功率兼顾型三种;

锂离子电池电芯按外包装主要有钢壳圆柱形电芯, 方形铝壳电芯和铝朔膜软包电芯 这三类; 按电解液形态分, 主要有液态电芯、 凝胶态电芯和全固态电芯。

锂离子电池由正极(含铝箔、正极材料、导电剂和粘结剂),负极(含铜箔、负极材料、导电剂和粘结剂)、隔膜和电解液,再经封装组成。以圆柱型电芯为例,如图 1-1 所示。

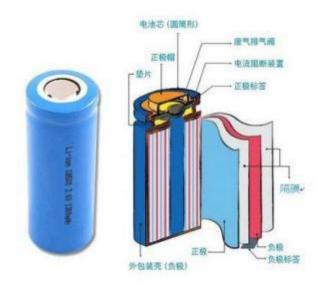


图 1-1 圆柱型锂离子电芯及内部结构示意图

Figure 1- 1 The internal structure diagram of Cylindrical lithium ion cell

1.2.3 锂离子电池工作原理

锂离子电池反应的实质为一个 Li+浓差电池: 充电时, Li+从正极化合物中脱出并嵌入负极晶格, 正极处于贫锂态; 放电时, Li+从负极脱出并插入正极, 正极为富锂态。为保持电荷的平衡,充、放电过程中应有相同数量的电子经外电路传递,与 Li+一起在正负极间迁移。这种充、放电过程似一把摇椅, 故锂离子二次电池又称摇椅电池(Rocking Chair Batteries,简称为 RCB)。工作原理示意图如图 1-2 所示;

正极一般有磷酸铁锂、镍钴锰酸锂(三元材料)、锰酸锂和钴酸锂等, 负极一般为人造石墨材料。 锂离子电池充电、放电工作原理反应方程式如下:

正极: $\text{Li}_x M O_2 - x \text{Li}^+ - x e^- \rightleftharpoons \text{Li}_{1-x} M O_2$

负极: $6C + xLi^+ + xe^- \rightleftharpoons Li_x C_6$

总式: $\text{Li}_x M O_2 + 6C \rightleftharpoons \text{Li}_{1-x} M O_2 + \text{Li}_x C_6$

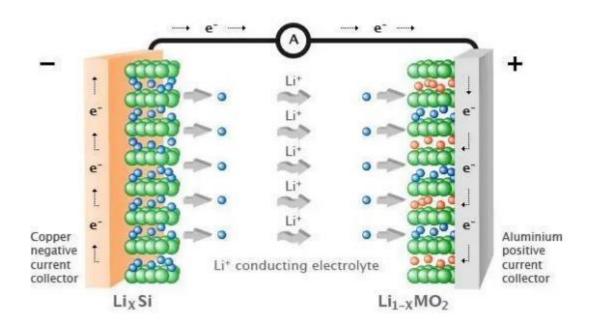


图 1-2 锂离子电池工作原理示意图

Figure 1-2 The schematic diagram of working principle of lithium-ion battery.

1.3 锂离子电池领域 LCA 发展概述

1.3.1 生命周期评价方法的简述

全生命周期评价(Life Cycle Assessment, LCA) 是通过识别和量化产品或工艺在每个生命阶段的能量和物质输入以及环境排放评估其潜在的环境影响,即一种针对产品、过程或活动在整个生命周期内环境影响的客观和定量分析过程。生命周期评价的目的是评估产品或工艺在整个生命周期内的对能量和物质的利用以及废物排放对环境的影响,借此来找到改善环境影响的方向来进行过程的改进。这种评估涵盖产品过程的全部生命周期,包括原材料的获得和加工,产品的制造、运输和销售,产品的使用、再利用和维护,废物的处理和最终弃置。

国际标准 ISO14040 中对产品生命周期评价的框架做了如 1-3 图所示。可以看到,生命周期评价框架主要包括目标和范围设定、清单分析、影响评价和解释 4 个步骤[13]。首先要需要结合研究对象的当前情况, 根据研究资料来明确目的并对研究产品研究的功能单元和系统边界进行准确的限定[14];第二步便是进行物质清单分析, 根据前面确立了的功能单位进行对整个研究对象在所限定内的系统边界内进行能量、资源和排放清单的

数据收集。第三步则是运用合适的环境评价方法, 根据研究对象所建的模型进行全生命 周期的环境影响评估。第四步则是对评估结果的分析来对产品开发、产品改进等提供理 论上的依据^[13]。

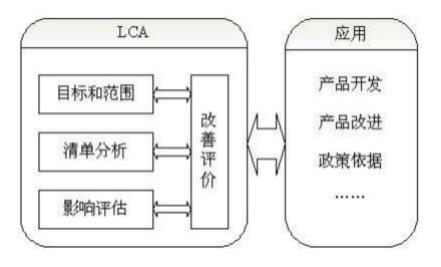


图 1-3 生命周期评价基本框架

Figure 1-3 The framework for life cycle assessment

1.3.2 国内外研究现状

近年来, 动力电池产量随着电动车的需求剧增, 不久后将会迎来大规模的锂离子电池退役潮, 带来的资源浪费、金属污染和废气排放等环境问题也不容忽视[15]。在此关键环节上, 目前我国积极应对碳边界调整机制, 提出产业绿色化发展的重大战略目标, 制定双碳目标, LCA 法更适合微观层面尤其是产品尺度的碳足迹核算, 为各企业在工艺环节上做到绿色化改进提供理论依据, 因此, 开展动力电池全生命周期评价具有重要的理论和实践意义[16]。

近年来,纯电动汽车(BEV)的全球销量一直在稳步增长,目前已达到数百万辆,这导致锂离子电池(LIB)的大量使用。然后,需要评估这些 LIB 的实际环境影响,并避免环境影响的转移^[17],对于有关新能源能量载体的全生命周期研究最早开始于欧盟,其认为生命周期评价(LCA)方法是一种多阶段、多环境标准的ISO 方法,是目前最合适的框架。

在不同系统边界的问题上, 许多学者已经做出了不少的相关研究^[18], Degen等人^[19] 在研究中采用门到门方案, 从活性材料混合到汽车锂离子电池的下线测试; Jinasena 等人^[20]在最近的一项研究中应用了类似的系统边界, 虽然作者能够提供有关锂离子电池制

造中使用的机械能耗的足够详细的信息但它省略了从摇篮到大门的锂离子电池生产系统中包含的一系列能源需求过程。具体来说, Dai 等人[21]的研究显示生产正极活性材料消耗的能量比电池制造过程本身消耗的能量略多,他们的研究报告称, 生产 23.5 kWh,165kg 的锂离子电池组消耗约 48 kWh 的能量用于电极材料制备;在 Kallitsis 等人[22]的研究中, 负极材料制备阶段也被发现是锂离子电池生产从摇篮到大门能源使用的重要贡献者。 单体电池生产的能源需求只是一小部分的,因此不能将电池组系统水平结果误解为电池水平,反之亦然;Kelly 等人[23]对从智利盐水和澳大利亚锂辉石矿石中生产的电池级碳酸锂和合氢氧化锂进行了生命周期分析,从卤水资源中生产碳酸锂的生命周期温室气体排放和每吨碳酸锂的淡水消耗比从矿石资源中生产碳酸锂要少,同时卤水生产的氢氧化锂的生命周期温室气体排放和每吨碳酸锂的淡水消耗比从矿石资源中生产碳酸锂要少,同时卤水生产的氢氧化锂少。

不同的材料对应的生产、能耗、排放均不相同,Ellingesn 等[24,25]为锂离子镍钴锰 (NCM) 电池提供了清晰的清单, 并定量评估了其从摇篮到大门的环境影响,采用 Recipe 的评价方法对全球变暖影响类别分析,并设置充放电循环次数为参数做不确定性分析,得出当循环次数为定值时, GWP随电池传动效率增大而增大; 传动效率为定值时, GWP 随循环次数增大而减小的结论; 同样采用 Recipe 评价方法的 Majeau-Bettz 等人[26]以镍氢、镍钴锰酸锂和磷酸铁锂动力电池为研究对象,在使用阶段进行充、放电 50MJ 的寿命周期评价,得出磷酸铁锂的环境影响潜值最小,整体的全球变暖潜能值随着电池循环次数的增加而增加; Marques 等人[27]介绍并比较了锰酸锂电池 (LMO) 和磷酸铁锂 (LFP)电池的生命周期初级化石能源、全球变暖潜能、酸化潜能和富营养化潜能,解决了现实生活中的运行条件和电池容量衰减问题。

在锂离子电池在动力电池领域的应用上, Amarakoon 等[28]在美国环保署的支持下,以镍钴锰三元、磷酸铁锂和锰酸锂作为车用动力电池为研究对象, 功能单位统一为驱动车辆行驶 1km,从电池制造的原材料的上游材料到使用的终端进行各工艺能源消耗, 污染排放等数据进行搜集, 评价结果显示正极材料的生产制造过程在总环境影响占最主要的负贡献。 Chris 等人[29]通过企业调研收集生产阶段各个环节的能耗数据,以容量为 24kWh的 LMO 电池系统为研究对象, 计算出此电池系统在生产阶段的总能耗, 并统计分析出生产过程钟上游加工、电池单体制备、材料运输三部分在能耗的占比分别是 33.6%、

66.0%和 0.3%。Qiao 等人[30,31]分析了 BEV 和 ICEV 在不同时期从摇篮到大门阶段、从 井到车轮阶段和从坟墓到摇篮阶段的温室气体排放量。 结果发现,生产 BEV 的温室气体排放量约为 15.2t CO2-eq,比 ICEV 的 10.0t CO2-eq 高出 50%,然而 BEV 的生命周期温室气体排放量约为 41.0t CO2-eq,比 ICEV 低 18%。Oliveira 等人[32]选择磷酸铁锂和锰酸锂两种锂离子电池分别存储 1kWh 的功能单位作为研究对象, 对电池生产、使用和回收三个阶段进行数据的收集, 运用 Simapro 软件对资源消耗和环境影响评价。 并得到电池在使用过程的使用效率对整体环境效应有着重要的影响。

在针对锂离子电池产业生产结构研究上, Wu 等人[33]计算对比了 2010 年、 2014年 和 2020 年纯电动汽车和传统内燃机汽车全生命周期温室气体排放量发现,随着用电结 构优化、发电技术进步和热电联产规模,与传统内燃机相比,纯电动汽车的生命周期温 室气体排放量到 2020 年将减少 13.4%; Burchart 等人[34]考虑到电力结构的生产, 兰和捷克共和国提出了纯电动汽车的 LCA。结果发现,纯电动汽车的温室气体排放和 化石能源消耗在当前和未来情景下均低于传统内燃机汽车,而纯电动汽车引起的酸化、 富营养化、人体毒性和颗粒物形成高于传统内燃机汽车; Shafique 等人[35]使用当前和未 来的 electricitymix 情景, 在 10 个选定国家和地区对 BEV 从摇篮到坟墓的生命周期环境 足迹进行了比较分析; Dunn 等人[36]对此的研究表明, ICEV 相对比 PHEV 和 BEV 在环 境效应、能源消耗方面处于劣势,若电力系统在给 PHEV 或 BEV 充电时全来自火力发 申, 则三者的之间的比较会大有不同, 作者并在研究最后对电池材料回收进行了必要性 的阐述; Yudhisitira 等人[37]研究旨在通过生命周期评估评估锂离子电池和传统铅酸电池 对固定电网存储应用的环境影响,结果可作为决定如何用锂离子电池替代铅酸电池用于 电网储能应用的参考。

在新技术下锂离子电池发展方面, Troy 等人[38]对由锆酸镧锂固态电解液构成全固态锂离子电池作为研究对象, 尽管还停留在实验室阶段的研究, 但通过模拟大规模生产应用后进行数据搜集, 得出其对环境的影响的负效应大大小于其他已经规模化产业化的锂离子电池, 对全固态锂离子电池的发展提供了有力的支持; Lastoskie 等人[39]针对目前不同的固态电池与传统的锂离子电池进行生命周期环境影响评估, 并探究不同技术下的薄膜电池的环境效应,结果得出使用真空镀膜技术的固态电池对环境具有较低的影响; Hammond 等人[40,41]通过将传统的镍铬电池与现代主流的斑马电池、锂聚合物电池和镍

钴锰锂离子电池之间展开了生命周期分析,结果发现现代化三类电池均在环境、能耗、经济性等方面比镍镉电池更优秀, 其中镍钴锰电池在经济性评估中占有绝对的优势;相同的 Gerssen-Gondelach 等人^[42]和 Faaij 等人^[43,44]通过文献对锂离子电池、 钠离子电池、硫锂电池、锌空气燃料电池和锂空气燃料电池等 5 种二次电池进行了调研。并对各类电池的性能方面、经济可行性方面、环境方面的表现展开分析与评估。

当锂离子电池的容量衰减到其初始容量的70%至 80%时,必须将其从使用载体中退役以确保其安全。退役锂离子电池的二次利用是锂离子电池整个生命周期中必不可少的环节。通过对电动汽车退役电池的再利用, 延长锂离子电池的使用寿命, 实现锂离子电池价值最大化的目标。但是退役的锂离子电池不能直接重复使用。通常, 它们必须经过复杂的分选和重组过程, 以确保重组后的电池具有良好的一致性[45]。近年来, 对退役锂离子电池进行二次利用的 LCA 得到了广泛开展[46-48]。二次利用的经济效益和环境效益与二次利用的使用寿命密切相关。二次电池的使用寿命越长, 其生态价值和经济价值就越大。但电池寿命与电池分选重组的合理性、二次生命应用场景等密切相关, 因此从经济、环境、技术等角度对二次生命应用进行 LCA 是一个重要趋势。此外,二次生命应用全过程的能量结构对 LCA 结果有相当大的影响。绿色能源是提高二次利用应用环境效益的最有效方式,Ahmadi 等人[49]用于储能系统的退役锂离子电池进行了 LCA 研究,他们指出能效衰减是二次利用潜在性能的重要决定因素。

电池材料回收是锂离子电池整个生命周期中至关重要的资源再利用环节。它可以回收废弃锂离子电池中的有价金属, 这对锂离子电池的可持续发展具有重要意义[50,51]。许多以前的研究都集中在电池回收的经济和环境效益上[52,53]。然而, 盈利路径和策略仍不明确[54]。一般来说, 目前主流的回收方法仍然存在能耗高、 对环境不友好等缺陷[55]。近年来,"生产-使用-回收-再生产"的技术方式, 也被称为从摇篮到摇篮, 因其资源和环境优势而受到越来越多的关注[56,57]。它可以减少对原生资源的开采, 具有极好的经济和生态价值[58,59]。因此,电池回收阶段的 LCA 可以清楚地解释不同电池类型和回收方法对环境的影响和潜力, 有利于开发更绿色的回收方法和工艺。 针对锂离子电池在各领域上需求量剧增而制定相对应的回收政策的背景下,Unterreiner 等人[60]以磷酸铁锂、三元、锂硫电池为研究对象, 以摇篮到摇篮的生命周期方式进行评估, 分析不同电池技术下的回收工艺对电池生命周期环境效应的影响, 研究结果发现工艺的循环利用可减少接近一

半的环境影响; Raugei 等人^[55]研究了电池回收工艺在锂离子电池全生命周期钟环境效应的影响, 研究发现湿法冶金回收工艺下二氧化碳气体产生的环节, 并提出减少排放的工艺改进建议。

相比于国外, 国内对于生命周期的研究从事相对较晚, 受美国阿贡国家实验室在电 动车数据统计领域上的影响, 我国学者在纯电动汽车等新能源汽车方面已经产生了不少 同济大学梁炉等[61,62]通过将插电式混合动力汽车与传统内燃机汽车之前进 的研究成果, 行生命周期的评估, 研究得出在其生命周期中环境影响与能耗上, 传统的内燃机汽车都 有超 25%的负效应影响;同样将混动车型与传统内燃机车型作为研究目标的长安大学刘 书如等人[63]得出了混合动力汽车在资源耗竭、环境污染方面表现得更优异,对比下都能 降低或减少 25%的环境负效应。同样长安大学马金秋等人[6466]将电动汽车分为细分为八 个部分并着重对动力电池部分进行研究,运用 Gabi 设计其计算模型。 鉴于我国目前数 据库不完善的前提下, 吉林大学李书华677采用模拟仿真的形式, 用美国阿贡国家实验室 研发的 GREET 软件分别对国内主流的内燃机汽车、插电混合动力汽车以及纯电动汽车 讲行了关于环境与能耗的生命周期评价: 基于中国目前实际汽车情况, 厦门大学的余昂 等人[68] 分析比较以镍钴锰三元为正极材料的动力电池电车和内燃机汽油车进行环境影 与此同时将电池的使用效率作敏感性分析, 得出大气污染物排放随着电池能量 响比较, 密度得增加而减小的趋势。

锂离子动力电池的发展决定着新能源汽车发展的走向, 正极材料作为锂离子动力电池的核心材料, 目前三元材料、富锂锰基材料和磷酸铁锂材料的研发技术也逐渐成熟,根据有关企业报告, 我国三元正极格局分散, 磷酸铁锂正极集中度较高。 2022年上半年国内正极出货同比增长 61.05%,维持较高增速,其中磷酸铁锂正极材料出货同比增长 136%,三元正极材料出货增长 48%。我国在动力电池正极材料的生命周期评价研究中也属于刚起步阶段,国内并没有非常完整的数据库。早在 2012 年华南理工大学的汪琪等人[69,70]就开始从三元材料、磷酸铁锂和锰酸锂着手研究其生命周期评价, 针对其大气酸化、 全球变暖、生态毒性和水体富营养化这四个影响类型的八种污染物来评估其环境效应, 并对各类材料进行了成本分析;后来吉林大学的卢强[71]从不同系统边界的两个生命周期对磷酸铁锂电池和镍氢电池进行了分析, 并设定了特定回收效率得出了其大大减少了资源的消耗和温室气体的排放;广东工业大学的程冬冬[72]选取如今占有市场最大份

额的磷酸铁锂和镍钴锰正极材料锂离子电池进行生命周期研究, 运用了贡献分析法及对关键因素进行敏感性分析, 对未来电池报废情况作出预测, 并得到两者比较下三元镍钴锰电池系统对环境产生的负效应更大; 郁亚娟等人[73-75]对二次电池进行了生命周期影响评价的比较, 运用了 Simapro 软件进行了分析,并在此基础下使用java 对电池材料与环境影响之间的内在关系进行了设计与编写, 来实现分析电池循环性能、材料质量等综合化、科学化、规范化的研究, 并得到了实例应用; 北京工业大学李怡霞[70]通过分析当今锂离子时代迎来的报废流后, 通过对废电池的拆解工艺及材料回收再生情况进行了生命周期研究,通过理论为相关回收企业提出了一套关于报废电池回收的体系; 郑梦婷等人[77]提出锂离子电池智能"重用-翻新-回收"的有目的的预设计,可以以经济和环境可持续的方式实现。智能辅助的预设计策略将促进多学科的系统协同合作并授权政府建立和实施一系列法规和标准, 以解决废旧电池造成的环境污染问题, 从而避免不断增加的自然资源消耗。

基于国内外的研究证实, 锂离子动力电池发展不可避免地会引起相关的环境及社会 问题, 即使锂离子动力电池的研究已经越发成熟, 研究范围也越来越广, 许多学者尝试 运用绿色设计理论解决动力电池的环境问题, 但是目前大多数关于生命周期评价研究都 存在很大的不确定,如锂离子电池的生产的系统边界问题, 锂离子电池的生产包括多个 LCA 的目标和范围存在显着差异。例如, (1) 一些研究没有追踪电池原材料的开 阶段, 采、提炼和运输; (2) 不同研究的 LCI 来源差异较大,导致 LCA 存在明显差异; (3) 温室气体排放与产地密切相关, 这是由矿产分布(与运输密切相关)和能源结构差异造 成的。显然, 将电池生产转移到可再生能源资源丰富的地区有助于减少能源消耗和温室 气体排放[78,79]。此外, 温室气体排放与电池材料体系密切相关。例如, NCM 电池生产 产生的温室气体比磷酸铁锂(LFP) 电池更显着[80]。可以得出结论, 可以通过开发新材 料体系、上游原材料的绿色开采和加工、充分利用回收材料等措施来改善电池生产材的 环境影响。 绿色发展的理念随着政策的落实深入人心, 需要科研工作者秉着绿色化生产 的理念积极探寻综合性能更好的材料, 来替代造成环境影响较大的部分。 目前, 在锂离 子领域上生命周期的研究上, 我国方面的研究处于起步阶段, 各方面都处于落后平均水 平的阶段, 由于研究起步较晚, 在数据库方面能搜集的数据甚少, 因此还需要广大学者 对这项工作进行不断的补充与发展;

1.4 本论文选题意义与研究内容

1.4.1 选题背景

目前, 以纯电驱动为主要特征的新能源汽车正成为未来汽车发展的重要方向^[81],主要是因为它在使用期间零排放的特点以及电能转换的高效性^[82,83],在可持续性表现上,新能源汽车有望在不久的将来远超传统燃油汽车^[84,85],并将逐渐取代传统的内燃机汽油车,各个汽车大国已发布过多项战略规划并大力推行各种新能源产品的发展。

与此同时, 车用锂离子电池的庞大需求给我国资源、能源和环境各方面带来了巨大挑战^[86],Peter等人^[87]根据锂离子电池具有的特性, 制造它们所需的材料(尤其是金属)的需求增加以及电池的需求不断增长,并且 Faria 等人^[88]预计伴随而来的总体排放和能源消耗也将大量参与与车辆的生产和处置阶段。 生产车用锂离子电池需消耗多种矿产资源与一次能源, 并且还有大量温室气体和其他污染物生成;除此之外如报废车用锂电池的处理会造成不同程度的重金属污染、电解液泄露造成剧毒气体氟化氢外泄等问题对生态环境有着不可忽视的影响。因此车用锂离子电池全生命周期对整个环境与生态系统有着不容忽视的影响^[89],如何评估这些 LIB 的实际环境影响, 避免环境影响的转移,则需要对这些影响进行各种方法的指标特征化、归一化及综合客观的评价。

据公安部最新统计, 我国新能源汽车保有量达 1310 万辆呈高速增长态势中,纯电动汽车保有量 1045 万辆, 占新能源汽车总量的 79.78%。中国是电动汽车的生产和使用大国, 但目前还没有专门的、广泛的动力电池资源环境评价体系。 目前, 国内锂离子动力电池生命周期环境影响研究与国外相比, 仍然处于明显的落后地位,主要体现在发文数量和研究深度上,实则是国外的研究比较早, 日积月累的数据库逐步完善, 欧美不同国家都能建立起符合它们自己国家的数据库, 并根据他们的国情开发出不同的符合国情的评价软件和评价方法。同时由于我国在生命周期评价方面的研究起步较晚, 在数据库方面能搜集的数据甚少,因此需要广大学者对这项工作进行不断的补充与发展。

中国提出了国家战略发展目标在 2030 年之前达到"碳峰值"和在 2060 年之前达到 "碳中和",加快推进现有资源环境结构向可持续结构的转变, 建设生态文明友好社会。 鉴于我国可持续发展战略的国情下, 不断完善符合我国的锂离子电池行业基础数据库的 任务刻不容缓, 由我国亿科环境科技有限公司开发的ebalance 软件已经建立起初步的数 据库^[90],但对比其他几个主流的生命周期评价软件的差距依旧甚远, 因此需要我们不断 地对相关行业进行数据调研与资料搜集, 争取早日能完善符合我国国情的数据库, 对各 个行业进行较为精准的环境影响评价分析。

1.4.2 研究内容及创新

- 2022 年中国动力电池装车市场份额上依旧是三元电池和磷酸铁锂为主,磷酸铁锂电池具有原材料简单、耐热性好、循环性能好及安全性高的优点; 但三元电池位能量密度高, 在同样的体积下, 可以储存更多的电量,在低温条件下电量衰减小, 是未来发展长续航版本电车的优先选择,故本文以三元锂离子(NCM523)电池系统为研究对象,通过对三元锂离子电池系统的生产过程、回收过程等进行详细的数据收集, 主要做了以下工作:
- (1) 对国内锂离子动力电池行业进行资料分析,了解各种企业对产品的合成工艺路线, 尤其是针对动力锂离子电池的生产阶段。先定义好研究对象且确定好研究的功能单位, 在假设的系统边界内追溯锂离子电池生产所需要的材料的上游, 主要的方法是通过查阅文献, 企业咨询及参考企业已规模化生产的项目环境评价影响报告书。通过对锂离子电池合成的所有数据进行搜集后, 首先对数据进行分析、计算及校正,将最后得到的可靠性实景数据将用来在专业的影响评价软件中进行模拟。
- (2) 将得到的实景数据在生命周期评价软件 SimaPro 中进行模拟计算,由于此软件内部并非包含锂离子电池生产过程所有流程, 因此在这过程中需要根据实际情况重新建立相应的工业流程,再结合内置的工业流程进行整个生产过程的模拟。
- (3)在软件建立好完整的产品生产模型后, 进行完整的生命周期的碳足迹分析, 并根据不同的评价方法如 CML-IA baseline 和 Impact2002+方法等对三元锂离子电池系统进行环境影响评价,也可在节能减排的国情下对工艺进行碳足迹的分析; 根据影响评价结果进行生命周期解释,并根据目前最主流的不同回收方法,对其各个工艺过程进行环境效益的分析。

1.4.3 研究思路

本文对三元锂离子电池系统的生命周期评价分析研究的研究思路主要分为四个阶

段,第一阶段为环境效应评估目标的前期阶段, 第二阶段是收集物质清单的准备阶段, 第三阶段是清单建模的运用阶段, 第四阶段是环境影响报告的结果阶段, 详细研究思路 如图 1-4 所示。

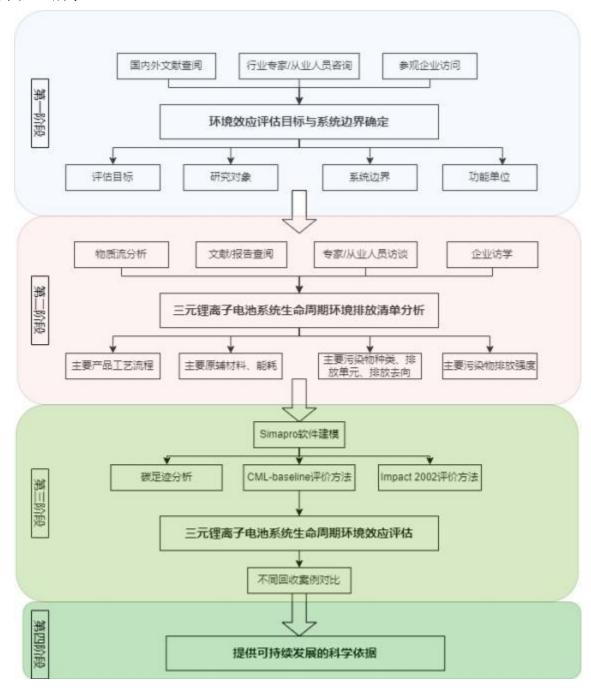


图 1-4 论文研究路线图

Figure 1-4 The research roadmap

1.5 本章小结

本章主要介绍了关于锂离子电池领域上全生命周期国内外研究的现状、研究背景及

技术路线三部分内容。首先在讲述了目前新能源汽车的发展情况, 并根据以锂离子动力 电池为能量载体的电动汽车发展情况作概述; 其次对生命周期评价方法做出了简单概述, 并在锂离子电池领域上介绍了国内外目前最新的进展, 对其环境效益、资源消耗等情况 进行综述,最后从论文的研究背景、研究内容的创新点及研究思路作出了介绍。

第二章 生命周期评价方法确立

2.1 生命周期评价概述

生命周期评价方法(Life Cycle Assessment ,简称 LCA),最早出现于二十世纪七十 年代, 当时这种方法的实践方式几乎没有一致性,并且被认为是不可行的。然而, 九十年代国际科学界制定了一系列规则使 LCA 标准化,这一举措迫使国际标准化组织 (ISO)于 1994年承诺创建当今的 LCA 标准, 包括指南、原则和框架。在 2002年, 国环境规划署 (UNEP)和环境毒理学和化学学会 (SETAC)开始通过创建生命周期倡议 来推进 LCA, 此时对生命周期的定义则是对产品或服务在其整个生命周期中的潜在环 境影响进行的系统分析。到 2005 年, 欧盟、美国环境保护署和许多其他政府机构已经 实施了促进使用 LCA 作为可持续性计划一部分的政策 , 国际标准化组织(ISO)在 ISO14040 和 14044 中也提供了LCA 标准[91],将生命周期评价重新定义为: 在系统边界 的全生命周期过程,将研究对象的所有输入、输出及造成的环境排放进行汇总和评价。 期间评估产品或服务整个生命周期(生产、运输、使用和报废阶段)的潜在环境影响。 这还包括与生产(例如, 主材料、辅助材料和运营材料的生产)、使用阶段和处置(例如, 废物焚烧) 和相关的上游(例如, 前端资源) 和下游(例如, 废物管理) 过程, 另外可 以针对各种范围进行生命周期研究:从摇篮到大门(原材料到工厂大门)、大门到大门 (仅在制造过程) 或从摇篮到坟墓(原材料到处置) [92]。所以生命周期评价就是对产品 不同范围内所产生的消耗及环境影响的量化方法[93] 如图 2-1 所示。 通过采用专业的生 命周期分析理论、方法和软件工具等,可以量化评估产品或活动每个生命阶段的环境影 响,如碳排放、水资源消耗及其对环境的影响。生命周期评价的结果可以帮助企业在产品 开发、营销、战略规划甚至决策方面进行改进。例如产品设计师可以探索他们的设计选 择如何影响产品的可持续性, 为设计产生更小环境影响的产品提供依据: 政策制定者可 以通过比较产品或活动整个生命周期的所有主要环境影响来做出决定,为可持续发展政 策和法规提供支持; 可持续发展部门可以评估不同产品、工艺或活动的环境表现,了解实 现碳中和或其他环境目标所需采取的行动。营销团队可以获得用于产品的可持续性营销 的定量数据: 采购部门可以评比不同供应商的环境表现,选择最可持续的供应商和采购策 略。生命周期评价为企业的可持续发展提供了定量化和系统化的环境信息和决策支持, 它可以帮助企业各职能部门充分理解自身产品和活动的环境影响,取针对性地行动实现 环境目标、建立更可持续的业务模式。生命周期评价不仅考虑了从原材料获取到产品最终弃置的全部过程, 还可以评价不同设计、工艺、活动方案的环境差异, 为绿色设计和生产决策提供参考。



图 2-1 产品生命周期阶段 Figure 2-1 The process for life cycle assessment

2.1.1 生命周期评价框架

生命周期思维可以帮助人们找到改善环境绩效、形象和经济效益的新方法[44,73]。其目标是为了提高人们对环境对人类持续影响的认识,并旨在避免负担转移,即在生命周期的一个阶段环境影响减少,而在生命周期另一阶段的影响增加的结果。生命周期思维的引导下整个生命周期评价过程分为四个部分:目标和范围的设定、清单分析、影响评价和结果解释。

(1) 目标和范围的设定(Goal and scope definition)

基于任何分析的广度和数据质量都是有限的,因此考虑产品或活动整个生命周期内的所有环境影响需要投入大量时间、数据、知识和资源。为使生命周期评价更加系统和准确,首先需要明确定义其目标和范围,设置好功能单元、系统边界、分析限制和生命周期中的起点和终点,确定将评估哪些具体过程,从而使研究更加顺利进行。功能单元是研究的基础,它是对生产或产出的衡量,功能单元的界定有助于避免重复计算相同的

过程或排放,也有利于消除环境影响的离散点,保证评价的连贯性。正确设置系统边界 可以确保考虑所有重要的环境影响,同时也需要在工作量和数据需求之间取得平衡,影 响指标据此进行标准化。 LCA 的范围取决于将要评估的生命周期阶段的数量和影响类 别,故需要非常有针对性及准确。

(2) 清单分析(Inventory analysis of extractions and emissions, LCI)

清单分析是识别和量化产品或活动生命周期各阶段的原材料和能量输入、正副产品 输出及废弃物输出(二氧化碳、一氧化碳、二氧化硫、氮氧化物、固体废弃物和废水排放 等)。在目标和范围确定后, 可以开展清单分析, 即列出产品从原材料获取到最终弃置的 整个生命周期中投入的原材料和能量等输入,以及所有对环境产生影响的副产物等输出, 建立产品生命周期的输入输出清单。清单分析需要对每个生命周期阶段进行细化, 用定 量数据识别系统范围内的所有过程对资源的消耗以及环境排放的贡献。 主要数据来源包 括物料清单或配方、 PLM 软件、排放许可报告、设备规格以及生产线测量数据等, 数据的来源包括 LCA 数据库、技术文献、期刊论文、会议报告、专利等,最后需要对 所有收集的数据进行完整性及一致性的验证。

(3) 影响评价(Life cycle impact assessment, LCIA)

影响评价的目的是根据清单分析结果评估产品或活动生命周期内潜在的环境影响 程度。这一过程通常是将清单分析的排放物数据与具体的环境影响相联,对各种排放物 对环境的影响进行定性和定量评价。影响评估是生命周期评价最重要也最困难的环节, 目前对环境影响的评估方法还没有一个统一的公认方式。评估哪些影响及其详尽程度取 决于研究的目标和范围在影响评估中, 清单分析的所有输入和输出都需要与其潜在环境 影响相关联, 评估其环境影响的程度。其结果为生命周期影响评价报告,可以选择性地归 一化、分类或赋权,以便进行环境影响的比较。环境影响的评估通常依靠专业软件如 GaBi、 SimaPro 和eBalance 等进行。 具体而言, 影响评估需要将清单分析的排放物或资源消耗 数据与合适的环境影响评价模型或因子联系起来进行量化。如将二氧化碳排放与全球变 氮氧化物排放与酸性化、富营养化和臭氧生成联系, 将水耗与水资源枯竭 暖潜力联系, 联系等。在模型选择上,需要考虑其对研究范围和最新科学知识的适用性。对于不确定 性较大的影响,需要对不同参数或模型的敏感性进行检验。在归一化和分类中,需要采 用公认的环境影响分类方法如 CML-IA baseline、Eco-indicator99、Impact 2002+等, 进行 中点化、损害化或可持续性计算操作等, 以保证结果的可比性。环境影响评估结果的准 确性取决于清单分析的准确性及其与环境影响模型的匹配性。尽管当前对许多影响的评

估方法还不够成熟, 环境影响评估为生命周期评估提供了环境绩效的定量比较, 为后续的环境改进和决策提供支持。相关技术和方法的进一步发展也为环境影响评估的准确性和广度提供保证。

(4) 结果解释(Interpretation)

生命周期结果解释是一组研究结论和建议,是一种系统的技术,用于识别、量化、 检查和评估来自生命周期清单和生命周期影响评估结果的信息。 清单分析和影响评估 的结果在解释阶段进行总结,解释阶段的结果根据 ISO14040(ISO2006b),解释阶段包括: ①根据清单和影响评估结果确定重大问题;②评估完整性、 不确定性和一致性检查;③ 陈述结论、界定局限性并提出建议。

2.2 生命周期评价工具

LCA 作为一种数据密集型方法, 需要大量背景数据的支持。这些数据的主要来源如 (1) 公共数据库。完成多国公共数据库项目, 提供通用材料、能源生产等公开可用 下: (2) 出版物, 包括学术论文、报告、书籍等; (3) 不同国家的商 的生命周期清单数据; 如 Ecoinvent (瑞士)、IVAM (荷兰)、Spine (瑞典)、GaBi (德国)、TEAM 业数据库, (法国)、Umberto (德国)、Simapro (荷兰) [94,95], 生命周期评价领域的不断发展, 数 据库和评价软件也愈来愈完善, 而在生命周期影响评价阶段, 主要依靠于各种 LCA 软 这些软件在应用范围、精度、数据库、环境影响评价方法等方面存在差 件来建模实现, 异,可根据自身需要选择合适的工具。例如商业软件如 GaBi 、SimaPro 和 eBalance 都 拥有庞大的数据库和广泛的评价功能,能够支持复杂产品的生命周期评价。学术软件如 OpenLCA 和 Brightway2 开源免费但功能相对简单。某些软件如 EIME 侧重于产品的 碳足迹和水足迹评估。个别软件还针对特定领域如建筑、农业、交通等。有的软件提供 网络平台方便团队协作,也有的能与数据库或其他软件对接以扩展功能。 表 2-1 为国外 主流的 LCA 评价软件间的比较。

表 2-1 主流 LCA 评价软件间的比较[96]

Table 2- 1 Comparison of mainstream software about LCA

比车	交对象	SimaPro	TEMA	GaBi
概述	开发国家	荷兰	法国	德国

(续表 2-1)

比	较对象	SimaPro	TEMA	GaBi
	影响评价方法	Impact2002+,CML 等 10 种	APME(欧洲)、 ETH&BUWA250 (瑞士)等	APME、 ETH&BUWA250
	投入原料	矿石能源等 600 项	矿石能源等 47 项	矿石能源多数
	燃料制造	煤炭、褐煤、灯油、汽油、重油、天然气等	石炭、褐煤、汽 油、航空燃料、 天然气等	石炭、褐煤、汽 油、航空燃料、 天然气等
输入数据	电力供给	火力、原子力, 欧洲平均水平	欧洲、亚洲、大 洋洲平均电力	德国、法国、美 国平均电力
相りく女気が白	原材料制造	钢铁、非金属、 化学产品、树脂 等	钢铁 5 项、非金 属 21 项、化学 产品	钢铁、非铁金属 10 项、化学产品
	运输	远洋运输、铁 路、卡车	远洋运输、铁 路、卡车、飞机	远洋运输、铁 路、卡车、飞机
	加工工程	钢铁、铝、树脂 等加工	树脂加工	钢铁、机械加 工、树脂加工
	大气排出物	611 项	130 项	多数
输出数据	水体排出物	600 项	120 项	多数
	土壤排出物	520 项	20 项	多数
	固体废料	85 项	20 项	多数
	破碎	\	\	汽车
回收、循	焚烧	PVC、树脂等	木材、废油	\
环处理	填埋	钢铁、铝、陶瓷 等	钢铁、铝、陶瓷等	\
	再循环	钢铁、铝、 PE等	\	钢铁

尽管现有软件在功能和界面等方面日益完善,但其科学性与准确性还需要进一步提高,许多影响类别的评价方法和模型仍需进一步发展,宜与新工具和前沿科研结合。

20世纪 90 年代以来, 随着人们资源环境意识的不断增强, LCA 理论和应用得到迅速发展, 我国学术界自 1995 年开始发表与 LCA 相关的论文, 经历了接近 30 年的发展, 在 LCA 数据库方面的建设突飞猛进,但与国际上权威的、专业的规范化数据库相比还 有着较大差距, 即使如此, 国内企业及相关学者在如此大差距面前依然砥砺前行, 如四 川大学王洪涛[93,97,98]在一米一绿色智造平台讲授生命周期、碳中和等紧贴时事的相关课

程。 目前国内也开发了几款生命周期评价软件工具,如由清华大学生态设计与评价国家 重点实验室研发的生命周期评价软件 Fast LCA 等。

2.2. 1 SimaPro 软件

SimaPro 由荷兰莱顿大学于 1990 年开发也是国内最早开发的商业生命周期评估软件之一,是目前最全面、使用最广泛的生命周期评估工具之一。 它可以对工业系统、价值链和产品进行全面的生命周期评估。 SimaPro 的功能包括: ①生命周期库存分析: 可以建立产品生命周期模型。 SimaPro 可提供碳足迹、水足迹、物质流等十多种环境影响评估方法。 ②生命周期影响评估: 量化和评估产品和服务对人类健康、环境和社会的影响。 ③为改进而优化: 探索降低产品对环境影响的替代方案, 在环境、经济和社会效益之间找到最佳平衡点。 ④报告和交流: 它提供结果解释和可视化工具, 以有效地报告和交流 LCA 结果。

SimaPro 可进行生命周期盘点、影响评估和优化,它可以帮助企业分析其产品在整个生命周期中对环境的影响, 并找到提高可持续性的方法。 并分析整个生命周期的从原材料提取到废物处理的角度对环境的影响,可对生命周期各阶段的能耗、排放、减排等环境影响进行量化和量化,用不同的方法来评估生命周期环境影响的重要性和大小, 包括影响的类别、范围和数量,并提供多种通俗易懂的可视化工具, 有效传达 LCA 结果,使优化策略更易理解。 关于材料、工艺和排放的 LCI (生命周期清单)数据的大型数据库中, SimaPro 包含超过 300000 种材料 60000 个过程和 1000 多种排放物的数据, 该数据库可用于进行生命周期清单分析。 图 2-2 为 SimaPro 软件数据库。

Selected	Name	Protection
P	Agri-footprint - economic allocation	
P	Agri-footprint - gross energy allocation	
V	Agri-footprint - mass allocation	
P	Ecoinvent 3 - allocation at point of substitution - system	
P	Ecoinvent 3 - allocation at point of substitution - unit	
P	Ecoinvent 3 - allocation, cut-off by classification - system	
P	Ecoinvent 3 - allocation, cut-off by classification - unit	
R	Ecoinvent 3 - consequential - system	
R	Ecoinvent 3 - consequential - unit	
V	ELCD	
F	EU & DK Input Output Database	
F	Industry data 2.0	
P	Methods	
R	Swiss Input Output Database	
P	USLCI	

图 2-2 Simapro 软件数据库

Figure 2-2 The database of Simapro

不仅如此,使用 Simapro 建模是一种向导化的建模方式,通过建立对应的工艺流程,输入工艺流程中每一环节的物质清单,可以建立起产品的生命周期模型



图 2-3 Simapro 软件向导化建模方式

Figure 2-3 The Modeling method of Simapro

2.3 本章小结

本章介绍了生命周期评估的技术框架和概念, 详细描述了生命周期评估的框架, 并对每个步骤的注意事项进行了阐述。其次, 对国内外主流生命周期评估软件进行了比较。 因此通过本章内容对研究目标与范围的认识可确定 SimaPro 为本文的研究工具并可初步建立三元锂离子电池系统生命周期评价各阶段的系统边界,根据系统边界可为后文的物质清单的搜集提供依据及范围。

第三章 三元锂离子动力电池系统生命周期清单分析

3.1 前言

本章旨在全面分析三元动力锂离子电池系统的生产、使用和回收过程, 并收集不同物料的生产情况, 为后续的生命周期环境影响评价提供完整的基础。在生命周期清单分析阶段, 需要详细分析研究系统在系统边界内主要的输入与输出。单体电池是从生产获得的单个动力锂离子电池, 其组成部件包括正极、负极、电解液、隔膜、壳体等, 适用于小型电动工具。而电池组或电池包则通常由多个单体电池串并联组合而成, 能量和功率都比单体电池大。为了便于制造、使用、管理和维修, 通常先将多个单体电池串并联组成电池模块, 再将模块串并联构成电池组系统。因此, 深入了解单体电池的生产过程对于实现精确和完整的生命周期分析评价至关重要。常见的电池单体有圆柱形、方形等形状。在进行生命周期分析时,需要考虑电池生产过程中各个阶段所涉及的环境影响,并评估不同阶段对整个生命周期的贡献。此外, 对于电池的使用和回收过程也需要进行详细的分析,以便确定其对环境的影响和可持续性。一般电池系统的结构如图 3-1所示,本文将用圆柱形单体电池展开研究与调研。

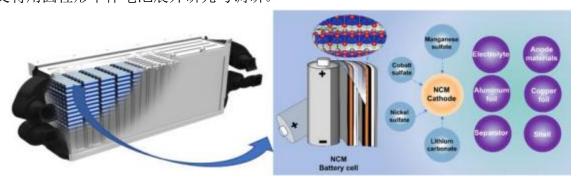


图 3-1 电池系统及电池单体结构示意图[99]

Figure 3- 1 The structure diagram of LIB system and its cell

3.2 数据获取准则

3.2.1 功能单位的确定

要进行详细得清单分析, 确定好研究对象、功能单位、系统边界等前提条件可以减小整个工作内容的工作难度和提高实验结果的准确精度, 当确定研究对象后, 选取功能单位 (functional unit) 则是为了把单元过程的输入与输出有效地将收集的结果统一起来,

是产品生命周期评价系统的一种被量化的功能特征。当整个功能单位的确定统一后,整个产品还可以进行不同单元 LCA 之间的比较。

目前, 国内外在锂离子电池生命周期这个领域上主要存在四种功能单位, 分别是以质量、容量、能量、里程为参考的, 四种功能单位的优势与局限性和对比如表 3-1 所示。

表 3-1 功能单位关系表 Table 3-1 Comparison of functional units

种类	解释	常用单位	优势	劣势
质量	以电池某特定质量 为功能单位	kg¹;单位数量	方便基于质 量的数据收 集	对电池的能量密度、循 环寿命带来的影响难以 进行评价
容量	以电池某特定容量 为功能单位	kWh ⁻¹ MJ ⁻¹	适合不同类 型电池间的 横向比较	对电池循环寿命带来的 影响难以进行评价
能量	以在整个生命周期 内存储或释放某特 定能量为功能单位	kWh ⁻¹ MJ ⁻¹	适合不同类型电池间的横向比较,并考虑电池 的循环寿命	对因自身质量引起的使 用耗能间的影响难以进 行评价
里程	以配备所选电池的 车辆行驶某一特定 距离为功能单位	km ^{- 1}	适合与传统 的燃油车进 行对比	仅限于对车用电池的研 究且难以考量电池梯次 利用的情况

鉴于所要收集的数据集中在各企业的实景数据,即各企业的项目报告书中。大多数报告书的生产结果也是以质量为单位,为了更加顺利且准确的完成研究,故本实验研究对象功能单位也是以质量为基础,通过对产品组成的每个单元进行数据搜集,再进行质量间的换算。所以本论文研究对象是基于某品牌 EX5-300 型号汽车的动力电池系统进行研究展开,该电池系统参数如表 3-2 所示

表 3-2 EX5-300 车型电池单体参数

Table 3-2 The parameter of battery cell

指标	参数
电池单体型号	GSNCM4160m-31
标称容量	31Ah
标称电压	3.7V

(续表 3-2)

指标		参数	
能量密度		171Wh/kg	
重量		670±10g	
电芯尺寸	高度:	178±1直径:	46±0.5mm

目前当前行业主流的镍钴锰三元正极材料可以分为中镍(以 NCM523 等5 系为主)、中高镍(以 NCM613、NCM622 等 6 系为主)和高镍(以 NCM811 等 8 系为主),能量密度随着镍含量的提高而提升。 该电芯是用三元材料作为正极材料,即 NCM523 系列。

3.2.2 权衡与分配原则

权衡原则, 即规定与单元过程或产品系统有关的物质和能量流量或环境影响的重要程度是否排除在调查范围之外。现代工业的高度关联性导致的产品系统可能涉及复杂的物质流和能量流, 因此必要的权衡可以简化研究工作,减少不必要的时间和精力消耗; 国际标准化组织 ISO 提出的权衡规则是根据环境影响的大小决定是否可以忽略。一般规定小于 1%可忽略不计, 但总计忽略部分不应超过 5%。如何进行权衡就需要清楚元件与功能之间的关系,功能关系图如图 3-2 所示。

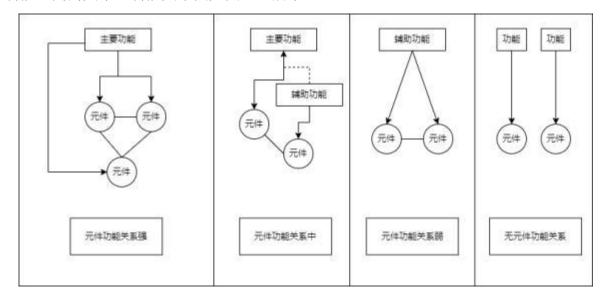


图 3-2 元件功能关系图

Figure 3-2 Relationship of the component function

分配原则是指在生命周期评估中, 将共享输入和输出的多种功能单元之间的环境影响进行合理分配的原则。在生命周期评估中, 存在多种功能单元(例如, 同一种原材料

可以用于制造不同种类的产品),这些功能单元共享某些输入和输出。因此, 在对不同功能单元进行环境影响评估时, 需要合理地分配共享的输入和输出, 以避免对环境影响的重复计算或不公平分配。物理量分配原则: 根据输入和输出物质量进行分配, 适用于物质流相对简单的产品或过程。价值分配原则: 根据输入和输出的经济价值进行分配, 适用于有明显经济关系的产品或过程。系统边界分配原则: 根据功能单元在系统边界内所占比例进行分配, 适用于复杂系统或包含多种功能单元的产品或过程。因果关系分配原则: 根据各功能单元对环境影响的因果关系进行分配, 适用于存在因果关系的产品或过程。能量等价分配原则: 根据输入和输出的能量等价进行分配, 适用于能源密集型产品或过程。选择合适的分配原则可以提高生命周期评估的准确性和可信度, 进而指导企业和政策制定者进行环境保护和可持续发展的决策。

3.3 主元件生产清单分析

三元锂离子电池是现代动力电池中应用广泛的一种, 其产业链主要包括上游、中游和下游三个环节。在上游环节中, 主要生产三元正极材料前驱体和相应的矿产资源, 如锂矿、钴矿、锰矿和镍矿等。中游环节则包括生产三元锂电正极材料、隔膜、电解液、负极材料等环节。而在下游环节,则包括三元电芯、电池管理系统(BMS)和电池组(PACK)等。相较于其他动力锂电池产业链, 三元锂离子电池的最大区别在于正极材料及其上游的原材料。因此, 对于三元锂离子电池产业链中的企业而言, 特别是那些拥有上游稀缺资源如锂、钴等的企业, 其三元正极材料的生产和供应具有极为重要的战略地位。这些企业需要在生产过程中加强节能减排、资源合理利用、环境保护等方面的措施, 以实现可持续发展。同时, 随着电动汽车、储能设备等领域的快速发展, 三元锂离子电池产业也面临着越来越多的机遇和挑战。企业需要通过技术创新、降低生产成本、提高产品性能等措施, 保持市场竞争力并实现可持续发展。在这个过程中, 产业链上游企业在资源开发和管理方面的角色将越来越重要, 将为整个产业链的可持续发展注入新的活力和动力。

首先,本文将对三元锂离子电池系统的生产阶段进行全面的分析,包括每个过程中的能源消耗和原材料消耗、环境污染物排放等。相关数据来源包括生产企业的环境影响评价报告、专利信息、国家标准和文献资料等,这些数据将依据功能单位进行换算,同时考虑了企业实际采取的末端污染控制措施,以确保结果真实可靠[100]。为了更全面地评估三元锂离子电池系统的生命周期环境影响,选用了关于我国的LCA-CLCD数据库、

欧盟的 LCA-ECLD 数据库及 Ecoinvent 数据库,通过以上方法, 我可以更准确地评估三元锂离子电池系统的环境影响,为后续的决策提供科学依据。

3.3.1 三元正极材料物质清单

本节的研究重点是对三元锂电池正极材料的生产过程进行调研与分析。 目前常用的 三元锂电池正极材料分为 NCM 和 NCA 两种, 而本文将以 NCM 为例进行分析。在生产 过程中,三元正极材料的主要原料为前驱体与锂源, 因此,本文将从三个部分进行阐述,即三元锂离子电池正极材料的前驱体合成、碳酸锂的合成以及正极材料成品的生产过程。 通过对这些过程的调研与分析, 将有助于更好地理解三元锂电池正极材料的生产工艺和 对环境的影响。

(一) 三元正极前驱体合成

三元前驱体制备方法采用共沉淀湿法工艺, 将硫酸镍、硫酸钴、硫酸锰配置成一定 摩尔浓度的混合盐溶液, 加入氢氧化钠配置成一定摩尔浓度的碱溶液, 使用氨水作为络合剂, 再加入惰性气体氮气, 避免金属离子镍和锰被氧化。再经过过滤除杂、搅拌、洗涤、干燥, 完成三元前驱体制备。 此环节数据参考四川省某企业年产 3 万吨高镍锂电三元正极材料前驱体建设项目[101]。

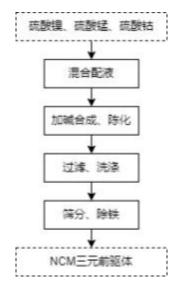


图 3-3 NCM 前驱体工艺过程图

Figure 3-3 The manufacturing process of ternary precursor

工业上往往使用的是镍钴精矿作为硫酸钴、硫酸镍的原料,通过浆化、浸出、除杂、萃取等工序。

第一步:将镍钴合金粉、镍钴精矿通过氧压浸出反应,生成的硫酸镍,硫酸钴和钼

溶液全部进入溶液中发生主要化学反应如下:

Ni + 0 + H₂ SO₄
$$\rightarrow$$
 Ni²⁺ + SO₄²⁻
Co + 0 + H₂ SO₄ \rightarrow Co²⁺ + SO₄²⁻
Mo + 0 + H₂ SO₄ \rightarrow Mo²⁺ + SO₄²⁻
CoS + 40 \rightarrow Co²⁺ + SO₄²⁻
NiS + 40 \rightarrow Ni²⁺ + SO₄²⁻

除上述反应外, 原料中的含有少量的铁、钙、镁等元素也会部分被溶出, 形成浸出 液中的杂质,主要化学反应如下:

$$F_{\mathcal{C}_2}P + 0_2 + H_2S0_4 \to F_{\mathcal{C}_3}^{3+} + S0_4^{2-} + P0_4^{3-} + H_20$$

$$Ca0 + H_2S0_4 \to CaS0_4 + H_20$$

$$Mg0 + H_2S0_4 \to MgS0_4 + H_20$$

氧压浸出反应后,原料中的铁和磷主要以 Fe³+和 PO₄³-的形式存在, Fe³+和 PO₄³-会 反应生成磷酸铁沉淀,此过程溶液中的磷元素含量在 0.3g/L 以下, 换算为 FePO₄在 1g/L (约为 0.1%),根据《环境统计手册》 可知, 当酸度在 10%以下时, 基本不涉及酸雾的产生及挥发。因此,在生产过程中,不涉及磷酸雾的产生。

第二步:除杂,在浸出液中除去铁、钙、镁离子。浸出液在反应槽内加双氧水,将浸出液中的正二价铁离子完全氧化成正三价铁离子,再同浸出液中的磷酸根发生反应生成磷酸铁沉淀。经过除铁后的溶液,通入蒸汽升温到 60℃,然后加入氟化钠粉末,搅拌反应,反应方程式如下,形成沉淀。经板框压滤机液固分离后,滤渣经过两次逆向洗涤后,形成的废渣可外售,滤液去萃取工序。

$$NaF + Mg^{2+} \rightarrow MgF \downarrow + 2Na^{+}$$

 $NaF + Ca^{2+} \rightarrow CaF \downarrow + 2Na^{+}$

第三步: 萃取

首先是 P204 萃取, 主要是除去溶液中未除尽的钙镁等杂质。溶液中的钙镁等杂质进入有机相(P204 混合少量煤油),再使用硫酸将钙镁等杂质从有机相中反洗进硫酸溶液中,返回除杂工段。 其次 P507 萃取钴, 经过 P204 除杂后的溶液通过 P507 钴有机相萃取装置,钴进入有机相中, 再使用硫酸反萃, 得到纯净的硫酸钴液体, 萃取剂返回萃取装置循环使用。 最后 P507 萃取镍, 经过萃取钴后的萃余液, 通过 P507 镍线有机相萃取箱, 镍进入有机相中, 再使用硫酸反萃, 得到纯净的硫酸镍液体, 萃取剂返回萃取箱中循环使用,萃余液去水处理工序。

第四步: 合成三元正极前驱体

经过提纯后的硫酸镍、硫酸钴液体泵入混合罐内, 再加入电池级硫酸锰, 搅拌均匀, 再泵送到反应釜中合成三元。反应式如下:

 $NiSO_4 + CoSO_4 + MnSO_4 + OH^- \rightarrow Ni_x Co_y Mn_z (OH)_2 + SO_4^{2-}$

表 3-3 为三元前驱体制备过程输入输出物质清单分析。

表 3-3 NCM 前驱体生产过程物质清单

Table 3-3 The material list of NCM precursor manufacturing process

		物质名称	单位	数量
	能源动力	电	kwh	1.79E+02
	HE1/37.2/J/J	蒸气	Kg	3.91E+02
		硫酸镍	kg	4.45E+02
		硫酸钴	kg	1.59E+02
输入		硫酸锰	kg	9.51E+01
	材料试剂	氨水	kg	1.68E+02
		液碱	kg	8.28E+02
		氮气	kg	6. 10E+00
		水	kg	9.51E+02
		化学需氧量	g	2.28E+02
	水体污染物	氨氮	g	3.30E+01
		悬浮物	g	1.82E+01
输出		粉尘	g	4.23E+01
	大气污染	二氧化硫	g	2.06E+01
	八 四十	氮氧化物	g	2.01E+01
		氨气	kg	3.54E-02
产品		三元前驱体	kg	2.54E+02
, , , , , ,				

为了准确地定义三元锂离子电池系统的生命周期系统边界, 本研究需要对工艺中所使用的原料的上游材料进行详尽的分析和信息收集。通经过查阅相关文献以及对三元前驱体的上游过程进行追溯,可知硫酸钴由镍钴矿石、钴精矿加工制得[102],硫酸镍通过镍

钴精矿、红土镍矿等特殊加工制得[103], 而硫酸锰则通过锰矿石和硫酸制得, 通常情况下,这些原料会被加入到氨水和液碱中,并陈化 24 小时,然后经过一系列的洗涤、过滤除杂、干燥、筛分除铁等工艺步骤后, 最终得到三元锂离子电池的正极前驱体材料。过程如图所示, 因此收集数据得到物料清单如表 3-4、3-5、3-6 所示。

表 3-4 电池级硫酸锰生产过程物质清单

Table 3-4 The material list of MnSO4 manufacturing process

		物质名称	单位	数量
	能源动力	电	kwh	1.59E+01
		锰矿石	kg	9.04E+01
		硫铁矿	kg	9.63E+00
		浓硫酸	kg	5.44E+01
输入		双氧水	kg	3. 18E-02
1037	材料试剂	碳酸钠	kg	1.27E+00
		硫化钠	kg	6.34E-01
		生物质燃料	kg	1.91E+01
		水	kg	9.51E+01
		碳酸锰	kg	3. 18E+00
		化学需氧量	g	1.94E+00
	水体污染物	氨氮	g	3.49E-01
		悬浮物	g	9.51E-01
输出		粉尘	g	8.28E-02
1111 [11]		二氧化硫	g	1. 19E+02
	大气污染	氮氧化物	g	1.94E+01
		硫酸雾	g	6.75E-01
		二氧化碳	g	1. 19E+02
产品		硫酸锰	kg	9.51E+01

表 3-5 硫酸镍生产过程物质清单

Table 3-5 The material list of NiSO4 manufacturing process

		物质名称	单位	数量
	能 源 动 力	电	kWh	7.22E+01
	HE W. M. J.	燃煤	kg	2.01E+02
		稀硫酸	kg	2.88E+02
		氢氧化钙	kg	7.63E+01
		浓硫酸	kg	9.86E+01
输入		双氧水	kg	5.21E+01
1111/	材料试剂	萃取剂	kg	2.97E+00
	474 代刊	氢氧化钠	kg	1. 17E+02
		碳酸钙	kg	2.08E+01
		水	kg	8.81E-01
		片碱	kg	1.06E+02
		红土镍矿	kg	1.46E+04
	水体污染物	化学需氧量	g	3.35E+02
	7(1717)	氨氮	g	4.40E+01
输 出		粉尘	g	5.08E+03
100 111	大气污染	二氧化硫	g	4.59E+02
	人飞行来	氮氧化物	g	4.33E+02
		硫酸雾	g	5.51E+02
产品		硫酸镍	kg	4.45E+02

表 3-6 硫酸钴生产过程物质清单

Table 3-6 The material list of CoSO4 manufacturing process

		物质名称	单位	数量
输入	能源动力	电	kWh	1.44E+03

(续表 3-6)

				(
		物质名称	单位	数量
		燃煤	kg	6.52E+02
		钴精矿	kg	2. 10E+03
		亚硫酸钠	kg	1.28E+02
		浓硫酸	kg	3.97E+02
		纯碱	kg	1.83E+01
		萃取剂	kg	3.25E+00
		重钙粉	kg	5.00E+01
		氯酸钠	kg	6. 10E+00
	材料试剂	水	kg	1.07E+04
		盐酸	kg	1.41E+03
		液氨	kg	8.81E+00
		草酸	kg	2. 19E+01
		氢氧化钠	kg	1.39E+03
		硫化钠	kg	1.44E+01
		石灰	kg	2. 16E+02
		碳酸氢铵	kg	2.81E+02
		化学需氧量	g	4.61E+02
	小人大汽油加	悬浮物	g	1.50E+02
	水体污染物	生物需氧量	g	6.52E+00
		氨氮	g	3.25E+00
输出		粉尘	g	1.33E+03
		二氧化硫	g	4. 16E+03
	大气污染	氮氧化物	g	1.76E+03
		氨	g	2.21E+01
		硫酸雾	g	1.98E+01
产品		硫酸钴	kg	1.59E+02

(二) 碳酸锂合成

工业上一般采用低温硫酸综合提取碱金属工艺将锂云母、锂辉石制备电池级碳酸锂通过硫酸法焙烧, 将矿石中的碱金属(锂、钾、钠、铷、铯)以易溶盐的形式从锂云母矿物中释放出来, 再通过控制温度和 pH条件, 对浸出液内碱金属成分进行提纯, 经固液离心分离、蒸发浓缩等技术的有序组合, 实现锂、钾、钠、铷、铯的有效分离和综合利用, 最终得到产品碳酸锂以及硅砂、硫酸钾、明矾和铷铯矾等副产品; 生产过程中副产品洗涤液均返回生产工序中重复利用, 焙烧废气吸收液用于制备钙盐, 该工艺具有资源回收率高、副产品多、能耗低、制备成本低、低碳绿色环保等优势。 工艺大致流程图如 3-4 所示。

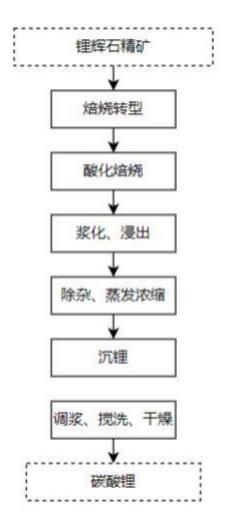


图 3-4碳酸锂生产工艺过程

Figure 3-4 The production of Li₂CO₃

第一步:混合反应、焙烧。将硫酸和锂云母按照质量比 1:1进行混合反应混合均匀后,在 200℃条件下焙烧 4h (采用天然气作为热源,通过直接加热方式进行焙烧),

焙烧过程中约 70%氟以类似于冰晶石结构形式残存在于焙烧残渣中,少部分约 30%氟HF、SiF4经废气形式排放。 焙烧过程天然气燃烧产生的粉尘、 SO2、NOx 以及物料焙烧产生的 HF、SiF4、硫酸雾经五级喷淋吸收处理后排放。主要反应方程式:

$$M@F \cdot M@0H \cdot Al_2 O_3 \cdot 3SiO_2 + XH_2 O + 4H_2 SO_4$$

$$\rightarrow$$
 M@2 SO₄ + Al₂ (SO₄)₃ + SiO₂ + (X + 4)H₂ O + HF \uparrow

其中 Me为 Li、Na、K、Rb、Cs。

第二步:研磨、调浆、浸出。焙烧固化后物料经密闭传送带输送至研磨机研磨至 3mm 粒度以下, 破碎时由于物料呈疏松泥状, 且在密闭环境下研磨, 研磨时不产生粉尘调浆 时用水为硅砂一次洗硅液, 调浆完成后进行加热浸出, 加热温度约 80℃,采用连续浸出 方式。

第三步: 中和、降温析矾、固液分离。加碱中和, 降温析出铝铷矾、铝铯矾的混合液, 沉淀出氢氧化铝、氢氧化铁、氢氧化锰、氢氧化镁等沉淀物; 经离心分离, 滤液进入下一步反应,固相返回中和调浆工序。固相重新利用可减少固相表面带出的锂溶液,提高锂的生产效率。 主要化学式如下:

$$\text{Li}_2 \text{SO}_4 + 2\text{K0H} \rightarrow \text{K}_2 \text{SO}_4 + 2\text{Li}_{0}\text{H}$$

第四步: 蒸发浓缩,沉碳酸锂: 蒸发浓缩采用 MVR 蒸发器,蒸发浓缩热源为天然 气蒸汽锅炉。蒸发浓缩时控制 Li⁺浓度在 20-45g/L,冷凝水用作二次硅洗涤用水。 继续 固液分离,加入沉锂剂碳酸钾,在加热煮沸至 100℃下,反应 3h 进行沉锂,最终经过 滤分离得到粗品碳酸锂,过滤液返回蒸发浓缩。

$$2\text{Li}_0\text{H} + \text{K}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 \downarrow + 2\text{K}_0\text{H}$$

第五步: 经分离的碳酸锂粗品经二级逆流洗涤后进行离心分离,得到湿品碳酸锂, 经双锥烘干机 130℃下烘干后,得到电池级碳酸锂产品。

本研究在此过程参考《年产 20000 吨采用锂云母制备电池级碳酸锂及高附加值副产品综合利用项目》 [104], 故碳酸锂生产工艺过程物质清单如表 3-7 所示。

表 3-7碳酸锂生产工艺过程物质清单

Table 3-7 The material list of Li₂CO₃ manufacturing process

		物质名称	单位	数量
输入	能源动力	天然气	kg	1.53E+03

续表 3-7

		物质名称	单位	数量
		电力	kWh	3.3E+02
		硬煤	kg	0.75E+02
		硫酸	kg	2.05E+02
		石灰石	kg	7.69E+01
		液碱	kg	2.09E+02
	材料试剂	硫酸	kg	2.05E+02
	737千吨//19	液碱	kg	2.09E+01
		纯碱	kg	1.57E+02
		超纯水	kg	1.84E+02
		锂辉石精矿	kg	9.02E+02
		化学需氧量	kg	4.22E-02
	水体污染物	悬浮物	kg	2.40E-02
		氨氮	kg	4.25E-03
输出		粉尘	g	1.29E+02
1111 1111		二氧化硫	g	8.28E+02
	大气污染	二氧化碳	g	3.26E+04
		氮氧化物	g	4.61E+02
		硫酸雾	g	1.31E+00
产品		碳酸锂	kg	1.04E+02

(三) 三元正极材料合成

将镍钴锰三元前驱体材料、碳酸锂(或氢氧化锂)和其他(氢氧化镁、氧化钛、氧化铝等,主要用于电池材料性能调节)按照一定的配比进行高温固相合成,最终得到合格的镍钴锰酸锂电池正极材料。 工艺流程图如图 3-5 所示

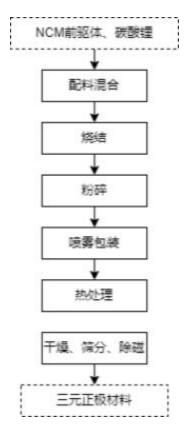


图 3-5 三元正极材料生产工艺流程图

Figure 3-5 Production process of ternary cathode material

将镍钴锰三元前驱体材料、碳酸锂(或氢氧化锂)和其他(氢氧化镁、氧化钛、氧化铝、氧化锆等, 主要用于电池材料性能调节)按一定比例投入混料机内, 密闭混合后物料由输送管道进入烧结工序中。 过程中会有少量的粉尘

混合均匀的原料被投入辊道窑中,然后通过电加热反应生成三元正极材料 Ni_{1-x-y}Co_xMn_yO₂。此过程产生含 CO₂、H₂O 废气。反应方程式如下:

$$2Ni_{1-x-y}Co_x Mn_y (0H)_2 + Li_2 CO_3 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow 2Ni_{1--xy}Co_x Mn_y O_2 + 2H_2 O + 2CO_2$$
 一般 $x=0.2$, $y=0.3$,具体比例按实际生产工艺而定。

在烧结炉中, 物料会按顺序通过升温段、恒温段和降温段,当物料经过升温段和恒温段时,碳酸锂会被烧结成块状,并且在高温下其粘度很高。实际上,在 400℃时,碳酸锂处于熔融状态,而四周颗粒物料吸附在其周围, 因此排放的废气中基本无颗粒污染物, 降温段出料时会产生部分半成品细颗粒物。

原料烧结后, 物料陆续进入粉粹、水洗、压滤、干燥、包覆、二次烧结、过筛、磁性物质分离、包装等阶段。 镍钴锰三元前驱体材料在生产过程中, 因碱性较强, 为保证产品品质,需对烧结后的镍钴锰酸锂正极材料用纯水进行水洗,水洗用水量为 1.5 吨纯

水/吨产品。 经过上述工序最终得到合规的三元正极材料。三元正极材料的生产物质清单如表 3-8 所示。

镍钴锰三元正极材料生产过程参考湖北省某企业循环再造动力电池用三元正极材料项目,物质清单则如表 3-8 所示。

表 3-8 三元正极材料生产过程物质清单

Table 3-8 The material list of ternary cathode material manufacturing process

		物质名称	单位	数量
	能源动力	电	kWh	1.62E+03
		三元前驱体	kg	2.54E+02
输入		碳酸锂	kg	1.04E+02
+ 削八	材料试剂	氧气	kg	2. 16E+01
		纳米氧化铝	kg	9.04E-01
		水	kg	3.65E+02
	水体污染物	化学需氧量	g	4.35E+01
		生物需氧量	g	1. 13E+01
	小件行朱彻	悬浮物	g	3.43E+01
		氨氮	g	6.81E+00
输出		粉尘	g	1.87E+01
	大气污染	镍	g	1.49E+01
		二氧化碳	g	6. 16E+01
		钻	g	5.93E+00
		锰	g	8.92E+00
产品		正极材料	kg	2.70E+02

3.3.2 负极材料物质清单

在碳材料中, 石墨化碳材料是最主要的锂离子电池负极材料之一。天然石墨、人造石墨以及中间相碳微球等材料已经被大规模地应用于工业生产中。我国拥有丰富的天然

石墨矿产资源, 并且可以利用丰富的人造石墨资源。因此, 工业化制备锂离子电池负极 材料通常采用针状焦、沥青、石油焦等原材料和辅料, 通过七个工序的加工后, 可以得 到达到电池级别的材料,工艺流程图大概如图 3-6 所示

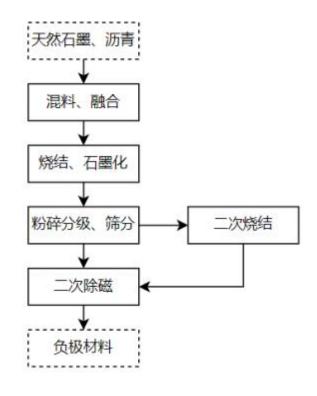


图 3-6 负极材料生产工艺流程图

Figure 3-6 Production process of anode material

第一步: 原材料预处理。将块状针状焦原料投入粗破机装置破碎至 5mm 以下后干燥进行烘干, 再进入粉碎机进行制粉处理, 包覆沥青采用高温低硫沥青, 首先将沥青送入超细磨粉碎成粒径为 5~7μm 的粉末状小颗粒。

第二步: 包覆造粒。 针状焦与沥青按配方要求分别进行称重混料, 在氮气保护气氛中进行加热搅拌进行造粒,反应釜采用电加热,从室温加热至 650℃左右,在持续的搅拌过程进行炭化反应在这过程中高温沥青在 200~300℃阶段进行熔化,沥青浸润在针状焦粉末的表面进行包覆。包覆沥青中的轻质挥发分在 360~400℃时将逐步受热分解, 产生的废气。

第三步: 预碳化。 采用天然气进行加热, 原料颗粒在隧道窑内经过低温热处理, 可有效排出挥发成分,提高石墨化程度,然后进入石墨化工序。

第四步: 负极材料的石墨化是将低温碳化中间品置于石墨化炉内在 2800~3000℃的 高温下进行热处理制备成人造石墨二次颗粒。该过程使大量碳原子形成的无序微晶结构 有序化, 晶格间距缩小, 晶格常数接近天然石墨, 从而获得人造石墨负极材料所需的物理化学性。

第五步: 包覆。 完成石墨化后的粉料进行包覆, 包覆时将石墨化后的物料与高温低硫沥青按比例混配后放入包覆釜内进行包覆,沥青在高温状态下融化, 通过搅拌能均匀的附着在物料表面, 同时通过对物料加温可使物料内的部分挥发成分挥发出来, 提高物料碳含量百分比。包覆结束后, 冷却至室温,从而达到包覆效果。

第六步: 二次碳化。 完成二次包覆工序的物料进入辊道窑进行二次炭化, 对物料表面改性。辊道窑装置使用电加热, 通过一定的升温曲线逐步升温至 1100℃左右, 保温 2小时,使物料内挥发成分加热挥发出来, 进一步增加物料含碳百分比, 最后冷却降温。

第七步: 碳化后的物料打散混匀后, 经过筛分、除磁, 对物料按颗粒大小进行分级, 并通过除磁机将物料中的磁性物质含量降至 ppm 级别。

负极材料生产过程参考贵州省某企业 5 万吨锂电池负极材料全产业链^[105],物质清单则如表 3-9 所示。

表 3-9 负极材料生产过程物质清单
Table 3-9 The material list of anode material manufacturing process

		物质名称	单位	数量
	能源动力	电	kWh	5.52E+02
	FL7/SAJ/J	天然气	m^3	2.64E+00
输入		天然石墨	kg	1.32E+02
	材料试剂	水	kg	1.02E+02
		沥青	kg	1.47E+01
	大气污染	粉尘	g	5.83E+01
<i>t</i>		非甲烷烃	g	9.92E+01
输出		苯并芘	g	1.97E-04
		烟尘	g	2.34E+01
产品		负极材料	kg	1.39E+02

3.3.3 隔膜材料生产物质清单

三元锂离子电池用的隔膜生产参照安徽省某企业锂电池湿法隔膜产业建设项目^[106],原料为固体 PE 颗粒(主要成分:聚乙烯),主要分成八个工段。

第一步: 熔融挤出。 混合料(PE 颗粒、石蜡油) 在双螺杆挤出机内混炼熔融(熔融温度约200°C, 拉伸时石蜡油和聚乙烯均以液体形态存在), 热能由挤出机自带电加热系统提供。经过熔体齿轮泵计量和过滤器过滤后, 将来自挤出机的高温熔体增压、稳压后保持熔体流量精准稳定送入 T型挤出机头, 从模头挤出成型, 项目模头挤出成型在密闭车间内进行。

第二步: 铸片流延。 膜片经过挤出后, 会进入铸片流延机组, 在机组中通过快速冷却固化的方式, 形成一种具有特殊结晶结构的基膜。为了使基膜迅速冷却固化, 铸片流延机组采用了间接冷却水的方式。

第三步: 纵向拉伸。膜片在纵拉机辊筒表面经加热后以一定的倍率延压进行纵向拉伸,得到规定厚度的薄膜。热源采用蒸汽加热,

第四步: 横向拉伸。膜片在横拉机辊筒表面经加热后以一定的倍率延压进行横向拉伸, 得到规定厚度的薄膜。热源采用蒸汽加热, 并利用涂覆隔膜干燥工段的废气余热进行直接加热。

第五步: 萃取。萃取是利用有机溶剂二氯甲烷将膜片中的石蜡油萃取出来来, 使膜片形成微孔的过程。

第六步: 干燥。经萃取后的膜片进入干燥箱内干燥, 目的是加快残留在基膜表面的二氯甲烷的挥发。

第七步: 热处理。对干燥得到的基膜在热定型机中进行定型, 以完善晶体结构, 提高结晶度。

第八步: 牵引切边。热处理后的膜片再进行牵引拉伸, 形成稳定的微孔。 再裁成制 定的大小。

故锂离子电池隔膜材料生产过程物质清单如表 3-10 所示。

表 3-10 隔膜材料生产物质清单

Table 3- 10 The material list of diaphragm material manufacturing process

		物质名称	单位	数量
输入	能源动力	电	kWh	6.86E+03
		聚丙烯基膜	kg	1.27E+01
		聚乙烯基膜	kg	1.27E+01
	材料试剂	三氧化二铝	kg	2.54E+01
	1/1/17 (4/1)	羧甲基纤维素钠	kg	2.54E-04
		水性丙烯酸乳液	g	3. 18E+00
		水	g	3.27E+01
	大气污染物	挥发性有机物	g	6.34E+00
输出		粉尘	g	1.21E+00
	水体污染物	化学需氧量	g	3.90E-01
产品		隔膜	kg	1.91E+03

3.3.4 电解液生产物质清单

锂离子电池的电解液是在电池内传输离子的介质,它通常是有机溶剂和锂盐的混合物, 为电池正常工作提供必要的离子导电性。锂离子电池电解质中常用的溶剂包括碳酸乙烯、碳酸二甲酯和碳酸二乙酯; 电解液中使用的锂盐通常是锂离子导电盐, 如六氟磷酸锂或高氯酸锂。工艺流程参考蚌埠市某企业电解液生产项目[107],流程图如图 3-7 所示。电解液的生产主要分为四个工步。

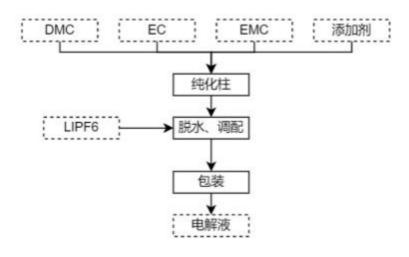


图 3-7 电解液生产流程图

Figure 3-7 Production process of electrolyte

第一步: 充分进料混料。将碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯按照配方比例分别通过计量装置进入混料罐内并充分搅拌混合。

第二步: 一次吸附。原料溶剂水分通常情况下满足不了电解液配置要求, 需进一步 吸附处理。物料加压进入分子筛罐, 经过分子筛进行脱水, 使含水率降到合格线以下。

第三步: 二次吸附, 过滤。 溶液进入分子筛柱进行二级吸附, 在此操作中, 为达到吸附要求, 需严格控制混合溶剂的流速。吸附后的混合液经过配套的精密过滤器, 用以过滤溶液中的固体杂质。

第四步: 投料前采用氮气进行置换,然后完成 LiPF6 的密闭化投料。液态添加剂则通过密闭管道完成投料。(由于该混合为放热反应, 在混合过程中, 需不断通过搅拌桨搅拌并不断通入配制罐夹套冷却水以移去反应放出的热量。采用冷冻机组进行制冷, 冷却水温度为 15°C)。

最后进行样品检测及装样,故电解液生产过程物质清单如表 3-11 所示。

表 3-11 电解液生产物质清单

Table 3- 11 The material list of electrolyte manufacturing process

		物质名称	单位	数量
		电	kWh	1.77E+02
输入	能源动力	天然气	m^3	1.00E+01
		蒸汽	kg	7.34E+02

(续表 3-11)

		物质名称	单位	数量
		纯水	kg	4.29E+01
	材料试剂	氮气	kg	3. 12E+01
		碱液	kg	4.53E+00
		水	kg	7.92E+01
		六氟磷酸锂	kg	1.57E+01
		氢氟酸	kg	1.57E+00
		生石灰	kg	1.44E+00
		30%含氟盐酸	kg	1.44E+00
		碳酸乙烯脂	kg	3.36E+01
		碳酸二乙酯	kg	1.44E+01
		碳酸甲乙脂	kg	3.60E+01
		碳酸亚乙烯脂	kg	6.00E+00
		碳酸二甲脂	kg	1.44E+01
		化学需氧量	g	8.34E+00
	水体污染物	氨氮	g	8. 10E-01
	小門刀木肉	悬浮物	g	7.98E+00
		氟化物	g	2.76E-01
输出		二氧化碳	g	5.40E+04
4時11		氟化物	g	5 .64E-01
	大气污染	挥发性有机物	g	2. 17E+01
)	粉尘	g	3. 17E+00
		氟化氢	g	4.74E+00
		氯化氢	g	1.24E+01
产品		电解液	kg	1.20E+02

3.3.5 铜箔的生产物质清单

铜箔按制备方法可分为电解铜箔, 压延铜箔和复合铜箔电解铜箔是将铜原料制成硫酸铜溶液, 再利用电解设备将溶液在直流电的作用下, 电沉积而成。以辊式电解法制备锂电池铜箔流程图如 3-8 表示, 参考江西省某公司年产 2 万吨电解铜箔项目^[108],生产物质清单如表 3-12 所示。

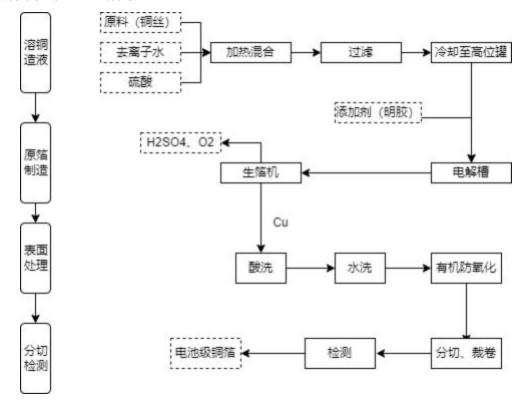


图 3-8 铜箔生产流程图

Figure 3-8 Production process of copper foil

表 3-12 铜箔生产过程物质清单

Table 3- 12 The material list of copper foil manufacturing process

		物质名称	单位	数量
	能源动力	电	kWh	8.22E+02
		天然气	kg	1.83E-02
输入	材料试剂	铜	kg	6.63E+01
- 制八		浓硫酸	kg	1.07E+00
		活性炭	kg	2.22E-02
		盐酸	kg	8.86E-03

(续表 3-12)

		物质名称	单位	数量
		酒石酸	kg	8.86E-02
		六水硫酸钴	kg	4.44E-02
		七水硫酸锌	kg	4.44E-02
		羧甲基纤维素	kg	8.86E-03
		3-羧基- 1-丙磺酸钠	kg	4.44E-03
		水	kg	7.40E+02
	水体污染物	铜	g	2.48E-02
输出		钴	g	3.28E-03
	大气污染	硫酸雾	g	5.01E+01
产品		铜箔	kg	6.63E+01

3.3.6 铝箔的生产物质清单

铝在当前汽车零部件轻量化方面扮演着重要角色, 是电动汽车与混合动力汽车锂电池正极材料铝箔片的首选材料,电池级铝箔的原料为铝箔胚料,即原生铝锭经辊热轧机后形成的铸坯。参考芜湖市某企业年产 5 万吨电池铝箔项目[109],该工艺流程图大概如图 3-9 所示,大概主要分为 9 个工序。



图 3-9 铝箔生产工艺流程图

Figure 3-9 Production process of aluminum foil

第一步:粗轧。将 0.2mm~0.3mm 坯料(废料)经粗轧机在常温下被轧制成厚度约 0.038mm 的卷坯。 在轧制铝材的过程中, 需要将轧制油直接喷洒到铝材表面, 以起到冷却润滑的作用,防止铝板在高温下被氧化。

第二步: 中精轧。经粗轧的卷坯在中精轧轧机上轧制成厚度约 0.014mm 的卷坯。

第三步: 合卷。 铝箔在铝箔轧机上轧到成品厚度, 需要双张轧制的、经铝箔合卷机 合成双层大卷。

第四步: 精轧。经中精轧后的半成品在铝箔精轧机上进行叠轧至成品厚度。

第五步: 脱脂: 采用碳氢脱脂剂对部分需要脱脂的铝箔进行表面脱脂处理以保证表面的洁净度。

第六步: 分切烘干。 经过脱脂的铝箔进入烘箱(电加热, 温度: 100-120℃) 内烘干, 烘干后收卷。

第七步: 分卷退火。 将分卷后的铝箔进行退火处理, 可以消除其中的硬度和内部应力, 从而提高其塑性能力。

第八步:精切。故锂离子电池电极铝箔生产过程物质清单如表 3-13 所示。

表 3-13 铝箔生产过程物质清单

Table 3- 13 The material list of aluminum foil manufacturing process

		物质名称	单位	数量
	能源动力	电	kWh	8.22E+02
		电解铝	kg	3.63E+01
输入	4.4.4.7.4.3.4.4.4.4.4.4.4.4.4.4.4.4.4.4.	水	kg	7.81E+01
	材料试剂	硅藻土	kg	1. 13E+02
		轧制油	kg	3.57E+02
	大气污染	非甲烷烃	g	8.98E+01
输出		悬浮物	g	2.70E-01
机山	水体污染物	化学需氧量	g	1.36E+00
		氨氮	g	2.70E-02
产品		铝箔	kg	2.74E+01

3.3.7 电池壳的生产物质清单

锂离子电池组一般都会采用铝制外壳,增加电池的稳定性都是采用冲压拉伸成形方法,以铝块为原材料先用冷挤压技术加工到半成品,再用拉伸技术进行多步高精度拉伸,最后旋切方法去除产品口部多余部分。 铝壳体的物质清单如表 3-14 所示。

表 3-14 壳体材料生产物质清单

Table 3- 14 The material list of case material manufacturing process

		物质名称	单位	数量
	能源动力	电	kWh	1.38E+02
输入		拉伸油	m^3	1. 10E+01
和八	材料试剂	水	kg	6.05E-01
		铝壳	kg	2.76E+01
输出	产品	壳体	个	3.68E+02

3.3.8 电池单体及电池模组生产物质清单

锂离子电池的用途不同从而使其形态也不固定, 大致可分为硬壳型、软包型、方型和圆柱型电池,其生产工艺有一定差异, 但整体上可将锂电制造流程划分为前段工序(极片制造)、中段工序(电芯合成)、后段工序(化成封装)。将正极材料(镍钴锰酸锂、PVDF、NMP)和负极材料(石墨、 CMC、SBR、去离子水)经过比例计量后, 原材料被投入各自的搅拌机中进行高速搅拌, 以制成一定粘度的混合浆料。。通过涂布机机头,将正极材料和负极材料分别以一定的密度均匀的涂附在铝箔和铜箔的正反面, 经过涂布机烘烤箱进行烘干(电加热,多级温度烘烤, 90-110℃),最终制成正、负极片。涂布后的湿极片进入烘箱进行烘干, 以去除极片中的溶剂 (NMP和水)。将涂覆后的正/负极片放入对辊机,经过对转的滚轴将极片进行压实处理;将辊压后的正/负极片进行裁片、分条、电焊、贴胶后进行卷绕、压实, 装配处理, 将其烘烤除去水分后注射电解液。最后进行电芯分选,按要求进行 PACK 加工工艺,经测试后便可组装成完整的电池模组。

BMS 即电池管理系统, 用于管理和监测可充电电池的性能,通常用于锂离子电池组。通过监测电压、电流、温度和充电状态等参数, 确保电池安全可靠地运行。 BMS 还控制电池的充放电, 有助于防止过充和过放电, 并可能提供各种保护, 防止短路、过热和其他安全风险。BMS 电池管理系统单元包括 BMS 电池管理系统、控制模组、显示模组、无线通信模组、电气设备、用于为电气设备供电的电池组以及用于采集电池组的电池信息的采集模组,但这大多属于企业的商业机密,具体数据通常难以获得, 且相关数零部件的组成能耗并入电池包的组成能耗中,因此在本研究中假定 BMS 系统为技术领域的输入, 不并入本研究的清单领域。单元组成具体参考某企业新能源锂离子锂电池生产项目[110],流程图如 3-10 所示,生产过程物质清单如表 3-15 所示。

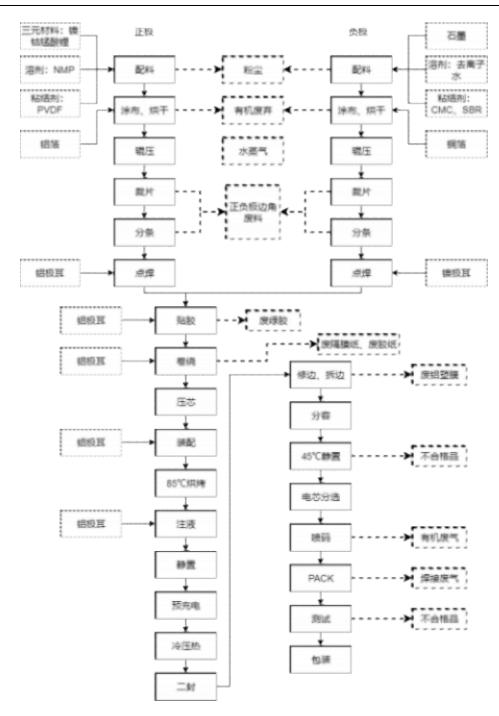


图 3-10 锂离子电池生产工艺流程图

Figure 3- 10 Production process of LIB system

表 3-15 锂离子电池系统生产物质清单

Table 3- 15 The material list of LIB system manufacturing process

		物质名称	单位	数量
输入 能源	能源动力	电	kWh	6.87E-01
+制/	FE VIX AND J	天然气	kg	1.72E+01

(续表 3-15)

		物质名称	单位	数量
		水	Kg	1.25E+04
		NMP	kg	1.95E+02
		电解液	kg	1.20E+02
		正极材料	kg	2.70E+02
		炭黑	kg	1.07E+01
	材料试剂	石墨	kg	3.23E+00
		铝箔	kg	2.74E+01
		负极材料	kg	1.39E+02
		铜箔	kg	6.63E+01
		隔膜	m^2	1.91E+03
		壳体	个	3.68E+02
		化学需氧量	g	2.64E+02
		悬浮物	g	2.94E+01
	水体污染物	生物需氧量	g	7.98E+01
输出		氨氮	g	1.30E+00
		氟化物	g	1.95E+00
	大气污染	粉尘	g	4.47E+02
		非甲烷烃	g	8.80E+01
产品		电池单体	个	3.68E+02

3.4 各组件运输期间清单分析

运输是指通过运输工具实现物质位置的转移。在本文中, 运输服务的系统边界仅包括输入的能源和运输过程中产生的排放。为了实现各种物料、零部件和回收辅料的运输,我们使用了 30 吨载重级别的柴油卡车,并采用公路运输方式。 由于 Simapro 软件数据库中关于物料运输的相关的数据目前并没有建立中国的数据库, 但是将物料运输板块分成了欧美发达国家标准与发展中国家标准两个板块,鉴于我国仍处于高速发展的阶段,

关于物料运输的排污情况更符合发展中国家的板块, 故将搜集好的数据以此处理, 运输 距离以《中国统计年鉴 2022》中货物运输平均运距栏目下公路运输方式的 2021 年值 (177km) 进行估算[111]。故各组件运输数据如表 3-16 所示。

表 3-16 物料运输清单

Table 3- 16 The list of material transport

组分	数量	单位
正极材料	4.78E+04	kg•km
电解液	2. 13E+04	kg•km
NMP	3.46E+04	kg•km
炭黑	1.90E+03	kg•km
石墨	5.71E+02	kg•km
铝箔	4.85E+03	kg•km
负极材料	2.46E+04	kg•km
铜箔	1. 17E+04	kg•km
隔膜	1.77E+04	kg•km
合计	1.65E+05	kg•km

根据生态环境部公布数据显示,2020 年,柴油货车一氧化碳(CO)、碳氢化合物 (HC)、氮氧化物(NO_x)、颗粒物(PM)排放量分别为 115.1 万吨、17.8 万吨、 481.7 万吨、 5.8 万吨,占汽车总排放的 16.6%、10.3%、78.5%和 90.6%[112,113]; 从 2019 年开始全国很多地区或城市开始实行国六排放标准政策。国六排放标准是指中国针对汽油车最新的排放标准, 其目的是减少机动车污染物排放, 改善空气质量, 保护环境和人民健康,要求汽柴油车每公里碳排放量为 0.5g。因此根据物料运输清单可以大致算出各项排放指标如表 3-17 所示。

表 3-17 运输过程排放清单

Table 3- 17 The discharge inventory of transport

排放物类型	数量 (kg)	比例
一氧化碳(CO)	8.25E+01	6. 19%
碳氢化合物(HC)	1.28E+01	0.96%
氮氧化合物(NOx)	3.46E+02	25.94%
颗粒物(PM)	4. 16E+00	0.31%
二氧化碳(CO2)	1.24E+03	66.60%
合计		1

3.5 电池系统使用期间清单分析

根据相关文献中的研究, 三元锂电池在使用阶段的能量消耗主要包括两部分: 一部分是电池本身的特性(电极材料的结构及存在内阻需散热等),导致在充放电过程无法完全进行化学能与电能之间的转化,符合热力学第二定律,能耗计算如公式 3-1 所示;另一部分则是电池包被循环使用时由于承担电池重量所需的额外能量,能耗计算如公式 3-2 所示。根据所界定的生命周期功能单位, 某汽车 EX5-300 车型为例,根据相关调查,某汽车所用电池系统信息如表 3-18 所示。

表 3-18 电池系统 GSBSYME70AA42.2-340.4 基础数据资料

Table 3- 18 The parameter of GSBSYME70AA42.2-340.4 battery system

信息	项目
GSNCM4160m-31	电池单体型号
GSBSYME70AA42.2-340.4	电池系统型号
124Ah	标称容量
340.4V	标称电压
42.2KWh	标称储存能量
349kg	电池包重量

根据全生命周期评价规则, 当新能源汽车里程值达到六十万公里时会被要求强制报 废, 但按照一般情况汽车极少情况会行驶六十万公里, 根据相关调查问卷^[14]所示, 设定 此电动车正常行驶 20万公里后进行报废处理,因此电池包也应至此报废。

$$E_{x} = a \times \frac{M_{b}}{M_{v}} \times \frac{\emptyset}{\varphi_{\alpha} \times \varphi_{b} \times \varphi_{c}} \times D$$
 (3-1)

$$E_{c} = \frac{D \times \emptyset}{\varphi_{\alpha} \times \varphi_{b} \times \varphi_{c}}$$
 (3-2)

Ex-电池系统使用过程内部消耗额外能量;

E_c-循环使用时由于承担电池重量所需的额外能量;

a -能耗与载体重量之间关系的比例系数;

M_h- 电池系统的重量;

M_v- 电池系统使用载体的重量;

p_a- 电网输效率;

p_b-充电器效率;

 p_c -充放电效率;

Ø- 电池系统行驶单位距离的电力能耗;

D-电池系统在生命周期内可以使用的总里程:

某 EX5-300 汽车重量为 1776Kg, 百公里电耗为 15kwh/100km, 续航里程 380km, 假设汽车能耗与汽车重量的比例系数为 0.3 [115]。电池的使用期间充放电能量的损耗与电网传输效率、充电器效率和电池充放电效率密切相关[115] 在本文中, 我们采用我国电网的实际水平, 设定电网输效率为 94.3%。充电器效率则主要取决于充电器的使用工况以及设计和制造水平。据已有研究显示,充电器效率通常在 95%至 96%之间,本文中取 96%。电池充放电效率指的是一个充放电周期内,电池释放出的能量与充入能量之比,根据对已有研究的整理发现, 各类锂电池的充放电效率通常在 85%至 95%之间,考虑到本研究中系统边界覆盖了电池的两个使用阶段, 因此本文假定本实验研究对象的充放电效率均为 90%,且不随循环次数的增加变化[100,111]。

$$E_x = 0.3 \times \frac{349kg}{1776kg} \times \frac{0.15kWh/km}{0.94 \times 0.96 \times 0.90} \times 200000 \text{km} = 2178 \text{kw}h$$

$$\begin{array}{c} E_c \ = \ &$$

根据公式算出电池系统在整个生命周期使用期间总耗电量 O 为 39117kWh。

3.6 回收阶段清单分析

中国的回收动力锂离子电池企业现状可以分为两个方面,一方面, 即政策方面, 中国政府出台了一系列支持回收利用动力锂离子电池的政策, 例如《锂离子动力电池回收利用行业规范》和《关于印发锂离子动力蓄电池回收利用政策的通知》等, 以推动锂离子电池回收利用的发展;另一方面即企业方面, 中国的回收动力锂离子电池企业正在迅速发展。一些大型企业, 例如德赛电池、比亚迪等已经建立了完整的回收利用体系, 并且实现了在回收、拆解、再制造、再利用等方面的全产业链布局。同时, 一些小型企业也在不断崛起, 例如纳希电子、北京锐科锂能等, 以其高效、低耗的回收技术, 实现了较为稳定的回收利用业务[116, 117]。

废旧锂离子动力电池的一个主要去向就是再生利用,目前对废旧锂离子动力电池的回收的研究,通过这些研究可以归纳出废旧锂离子动力电池再生利用主要分为三个过程 [118]: 预处理过程、分离提取过程和产品制备过程,以湖南某公司废旧锂电池和含锂废料回收循环利用及电池级碳酸锂产业化项目为例,其工艺流程路大致如图 3-11 所示[119]。

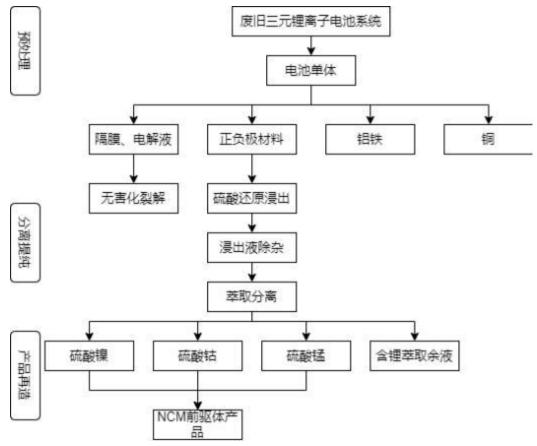


图 3-11 锂离子电池回收工艺流程图

Figure 3- 11 Recovery process of Li-on battery system

首先是预处理阶段, 将三元锂离子电池经过放电处理、 拆解、热解、破碎和分选阶段得金属铜、铁、铝以及三元正极粉。边角料经过破碎、分选得金属铝以及三元正极粉。

以废旧三元锂电池正负极粉料为主要原料, 经投料、碱浸出后压滤、浆化洗涤后压滤、沉铝后压滤等工序得到碱浸出母液和除铝三元渣, 其中碱浸出母液经沉铝压滤得沉铝母液(转入硫酸钠蒸发浓缩工序) 和湿氢氧化铝,除铝三元湿料经干燥细磨、煅烧、球磨浆化、碳酸水浸出压滤、精密过滤除杂净化、沉锂压滤、洗涤过滤、干燥包装等工序生产碳酸锂, 湿三元料经过酸溶浸出、过滤、化学除铁铝、过滤、 P204除杂萃取、 P204萃取锰、除油、浓缩闪蒸、离心干燥包装等工序生产一水硫酸锰, 除杂萃余液经 P507 萃钴、除油、浓缩闪蒸、离心干燥包装等工序生产七水硫酸钴,萃钴余液经 C272 萃镁、除油、沉淀压滤、离心干燥等工序得到碳酸镁,萃镁余液经 P507 萃镍、除油、浓缩闪蒸、离心干燥等工序得到碳酸镁,萃镁余液经 P507 萃镍、除油、浓缩闪蒸、离心干燥包装等工序生产无水硫酸镍, 萃锰、萃镍余液经处理后与沉锂母液、沉铝母液、硫酸钠溶液一起通过蒸发结晶得到无水硫酸钠。 其回收过程物质清单如表 3-19 所示。

表 3-19 锂离子电池回收过程物质清单
Table 3-19 The material list of Li-on battery system recovery process

		物质	单位	数量
	能 源 动 力	电	kWh	1.09E+00
	形 初 夕几 刀	蒸汽	kg	7.04E+02
		废三元锂电池	个	9.22E-01
		氯化钠	kg	3.96E+00
		水	kg	4.88E+03
输入		硫酸	kg	7.45E+01
刊八	材料	P2 04 萃取剂	kg	2.31E-01
	17) 17	P507 萃取剂	kg	8.51E-02
		磺化煤油	kg	8.04E-01
		硫化钠	kg	7.81E-01
		液碱	kg	5. 19E+01
		氨水	kg	2.45E+00

(续表 3-19)

物质 单位 硫酸锰 kg 硫酸钴 kg 硫酸镍 kg	数量 2.75E+01 4.59E+01 1.28E+02 1.40E+01
硫酸钴 kg	4.59E+01 1.28E+02
	1.28E+02
硫酸镍 ko	
PILITY IN	1.40E+01
粉尘 g	
氟化氢 g	2.57E+00
大气污染物 g	2.20E+00
硫化氢 g	1.34E+00
氨	5.04E+00
化学需氧量 g	6.05E+02
制出 悬浮物 g	7.28E+03
生物需氧量 g	2. 14E+02
操	2.79E+00
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	2.57E+00
锰 g	2.79E+00
锂 g	2.34E+02
氨氮 g	3.50E+01
产品 三元正极前驱体 kg	7.34E+01

3.7 本章小结

本章介绍了三元锂离子电池制造阶段、各组件平均运输阶段、使用阶段、回收这四个阶段的工艺流程及使用情况, 从完整的生命周期过程即"摇篮到坟墓"的模式,根据所定义的系统边界进行了物质清单收集, 包括物质的输入流与输出流、各种能量、各种排放物,并根据 SimaPro 数据库中没有的工艺流程建立所需要的新的工艺流程。为接下来的章节关于三元锂离子电池生命周期评价提供数据、工艺等方面的依据。

第四章 三元锂离子动力电池系统生命周期评价

4.1 前言

随着动力电池的发展, 出现了一系列的资源、能源和环境问题, 这对于我国社会和 经济的可持续发展提出了严峻挑战。为了促进现有资源环境结构向可持续结构的转变, 构建一个生态文明友好型社会,我们需要进行 LCA 影响评价,根据生命周期清单分析 的结果, 对可能的环境影响进行评估。通常情况下, LCA 的过程涉及将清单数据和实际 的环境影响相联系,对 LCA 得出的各种排放物对现实环境的影响进行定性和定量的评 价[20]。通过这个过程,我们可以更好地理解生产和消费过程对环境造成的影响, 定环境保护政策提供依据。这也可以帮助我们优化产品和服务, 减少它们对环境的负面 影响,推动生态文明的建设和可持续发展。 生命周期评价软件 SimaPro 包含了超过 10 种环境影响评价方法,环境影响评价结果可以通过表格或图形方式呈现出各个指标的特 征化、标准化、权重值。 评价方法按物质明细按区域划分有来自不同的国家和地区、包 括了 CML-IA baseline、Impact2002+等;根据环境影响评价的不同指标和用途,我们可 以将评价方法分为碳足迹评价方法、水足迹评价方法以及综合评价方法。这些评价方法 所使用的指标包括 IPCC 2013 GWP 100、生态足迹以及累计能耗等,通过运用专业的生 命周期分析理论、方法和专用软件工具等手段, 我们可以量化认识产品生命周期中各个 阶段的碳足迹、水足迹、绿色制造等对环境所产生的影响。这有助于找出产品生产材料 和生产能耗对环境影响的主要因素,以便改进制造过程、降低成本,为改善产品的环境 友好性提供理论依据,相关企业则可以研究出绿色产品设计的优化方案, 促进可持续产 品开发和低碳循环经济, 将产品对环境的影响降至最低程度。本章节将对三元锂离子动 力电池系统展开全生命周期的碳足迹分析评价, 以及用 CML-IAbaseline 及 Impact2002+ 方法对其展开综合性的环境影响分析。

4.2 过程模型化

产品的开发、零件的加工、模块的组装、产品的使用、拆解等操作被称为"过程"。 过程的模型化(建模)就是对过程中发生的事件(产生的能耗和废弃物、产生的成本等)进 行描述。过程的建模将为全生命周期仿真评价时的评价标准建模提供基础, 因此过程建 模的质量将直接影响评价模型的精度, 从而影响对产品方案评价的准确性, 最终影响决 策的质量。所以过程建模是生命周期建模的核心和评价工作开展的基础。

通过 Simapro生命周期评价软件, 根据第三章中各个组件的清单分析, 结合组件的生产工序, 在软件中找到对应的单元工序后输入对应的资源与能耗, 对软件中没有原始的工序进行类似过程的建模, 对于软件中没有收集到的物料, 进行与其物理化学性质相似的物质替换。以三元正极材料合成为例子,在 Simapro 中建模如图 4-1 所示。

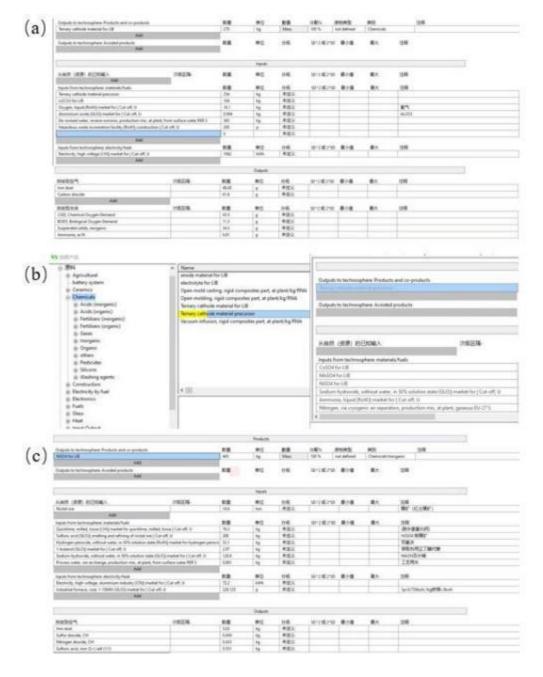


图 4-1 三元正极材料建模过程(a)主元件生产清单(b)副元件生产清单(c)原材料录入清单

Figure 4- 1 Modeling process of ternary cathode material(a)Main component production list (b)

Secondary component production list (c) Raw material entry list

在锂离子电池系统生命周期中, 主要分为锂离子系统的生产、运输、使用、回收这 四个重要组成, 在所界定的系统边界内, 根据 cut-off原则与取舍分配原则, 则得到相应 的物质流, 如图可得,物质流集中在系统的生产与回收部分,主要有两部分原因,一是 如第三章所提到的运输过程, 本论文将运输过程的输入及输出是以全国平均排放标准及 平均全国平均运输距离进行估算, 在此过程中仅是由运输工具引起的物质的不同, 本研究所界定的系统边界内, 其次由于目前并没有相关企业的数据是集所有物料一起进 行生产的, 各企业均采用加工-生产的模式, 并没有与上游材料完美对接, 故没有固定的 物料运输距离,故采用全国货物运输距离平均值是合理的;二是电池系统的使用过程, 电池是一种储能工具, 通过介质将电能以化学能的形式储存在电池里, 众所周知, 放电时, 再通过电池控制系统将化学能转化为电能, 此过程中电池内部会有相应的化学 变化, 但是在电池外并没有相应物质的改变。故电池系统的运输和使用过程物质流占比 会相对较少。

在 Simapro 中建立起所有物质的工艺,如焙烧工艺、通气工艺等,得到的物质流模型如 4-2 图所示, 生产环节中占主要地位的是三元正极材料的生产; 其中硫酸镍、硫酸钴的生产在物质与能耗方面的占比明显高于其他占比, 由于整个生命周期网络较为复杂,故将保留了贡献值 7%以上的物质流, 省略了其以下的物质造成的影响, 并同样符合 cutoff 原则。

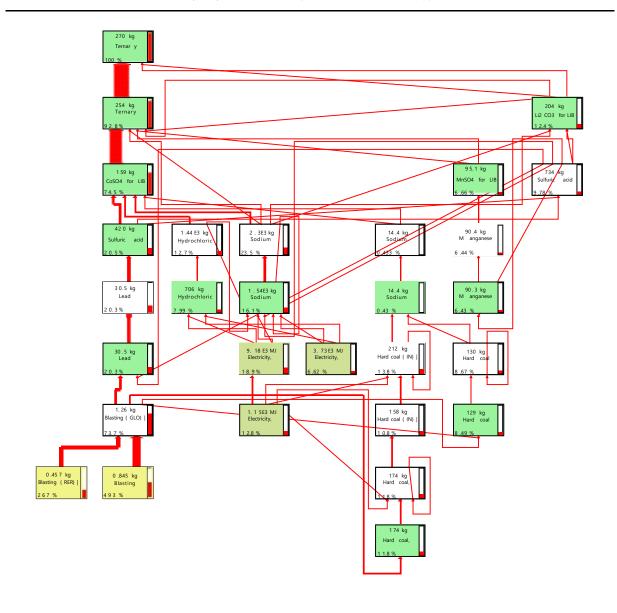


图 4-2 三元正极材料物质流模型

Figure 4-2 Material flow model of ternary cathode material

4.3 产品碳足迹分析

碳足迹(Carbon Footprint)通常指企业机构、活动、产品或个人通过交通运输、食品生产和消费以及各类生产过程等引起的温室气体排放的总和。《全球变暖特别报告》指出气候变化是当今世界面临的主要问题之一,本世纪中叶实现净零排放是非常有必要的,促使世界各国加大减排力度。在此背景下, 欧盟积极推动碳边界调整机制,而我国积极应对这一机制, 提出产业绿色化发展的重大战略目标, 在 2020年便提出在 2030年达到二氧化碳排放峰值,并在 2060年实现碳中和的发展计划,双碳的目标是行业深化发展的起点,也是其发展的终点。

目前在国际领域,计算碳排放主要采用排放因子法、质量平衡法等复杂建模方法。然而,由于边界和数据的差异,不同层面的碳核算具有不同的特征。相比其他方法,LCA 法更适用于微观层面,特别是产品尺度的碳足迹核算。生命周期评价是一种"自下而上"且基于过程的分析方法,它考虑了从原材料开采、生产加工、储运、使用、废弃物处理等全生命周期过程中直接和间接产生的温室气体排放,因此,近年来它已成为国际上公认的主流碳足迹核算方法[121]。IPCC GWP 100a 计算方法是研究物质温室效应潜值最有效的方法,不同的温室气体以相应的转化因子归一为 CO₂,以 CO₂ 为标准,单位是kgCO₂·Equiv。

根据产品过程的物质清单,使用SimaPro软件对产品进行碳足迹分析如图4-3所示。

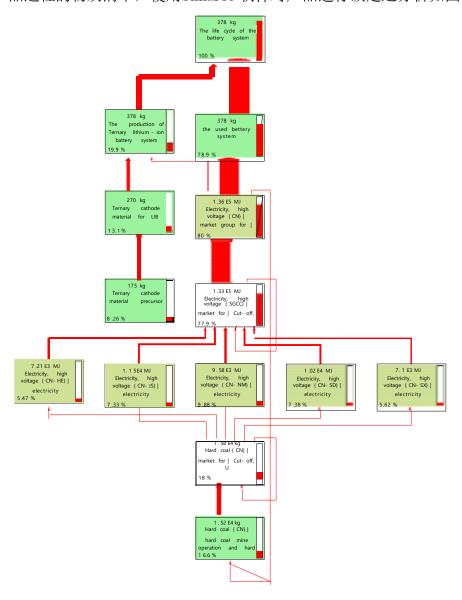


图 4-3 三元锂离子电池系统产品碳足迹

Figure 4-3 Carbon footprint of Ternary lithium ion battery system

由图可知,在裁剪值为 5.5 的情况下,不难看出三元锂离子电池系统的碳足迹主要集中在电池的使用阶段与生产阶段,分别占 78.9%和 19.9%。立足于中国国情, 目前中国的电力系统在发电端的最主要的形式为火力发电, 因此很好理解是因火力发电引起的电量使用造成的碳排放的比重是最大的。在"双碳"政策下, 中国的电力系统面临的困难是严峻的同时也将迎来多种挑战, 需要对煤电机组进行大规模的改进, 要求提高其效率的同时也需要不断开发新的技术灵活性改进; 同时也需要在水电、风电、光伏发电等其他绿色发电领域进行技术上的改进以求能更稳定的对市场进行供电。

在注重低碳和环保型工业发展的背景下, 不论是新产品的设计、新工艺过程的优化, 还是工艺改进, 都应该遵循产业生态学的理念。 因此下面将对三元锂离子电池系统的生产阶段进行碳足迹分析, 对生产过程中每个元件制造工艺进行碳足迹量化计算及对比, 以便企业对各个工艺环节进行针对性的低碳措施改进。

基于 Simapro 软件对三元锂离子电池系统的生产阶段进行 IPCC GWP 100a 计算分析,得到各个过程的碳排放数据如表 4-1 所示。

表 4-1	部分过程碳排放数据
Toble 4 1 C	Jorhan amissian of process

生产阶段	当量 CO2	单位
Ternary cathode	6. 16E+03	kg
N-methyl-2-pyrrolidone	1.51E+03	kg
aluminum foil for LIB	7.99E+02	kg
anode material for LIB	2.78E+02	kg
Copper foil for LIB	1.27E+02	kg
De-ionised water	1.07E+02	kg
diaphragm material for LIB	1.07E+02	kg
Electricity	6.87E+01	kg
Heat	6. 19E+01	kg
electrolyte for LIB	2.49E+01	kg
Carbon black	1.82E+01	kg
Graphite	5.61E+00	kg
battery case	4.94E+00	kg

注:只列出部分数据。

为了更直观的展现出生产过程的各个工艺对总体碳足迹的贡献,以及各个试剂用料 对碳排放的影响。图 4-4 将展现出各个环节的碳排放贡献程度。

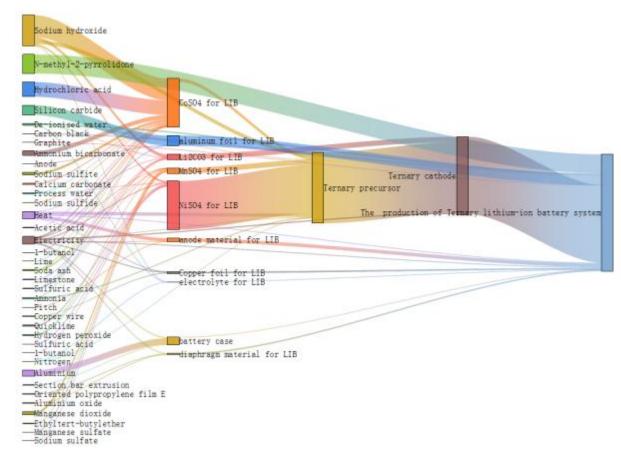


图 4-4 各环节碳排放贡献图

Figure 4-4 Carbon contribution of Ternary lithium ion battery system

如图 44 所示, 碳足迹主要随正极材料产品流动。其中, NCM 电池正极材料可以追溯到镍、钴、锰等稀有金属化合物的生产和加工, 此外, 用于电池生产的金属材料和化学品的治炼和加工是碳排放的另一个主要原因,即使看起来与碳排放无关, 但是这些化学品的使用过程中的碳会以别的方式排出。另外研究结果证实了之前的说法, 即电动汽车的减排效果与地方电力能源密切相关, 而中国的电力能源结构仍以火力发电为主。因此,生产阶段电能的消耗导致了大量的碳排放。

上述分析和图表的碳足迹方向, 对未来电池生产过程中的节能减排提供了参考价值。 总的来说, 电池生产过程中的碳排放来自化石燃料的直接和间接消耗以及原材料的提取 和加工。化石燃料为产品的加工提供了能源和产品, 这就是为什么减少化石燃料排放的 重点是能源的转换和产品的替代。我们选择清洁能源生产能源, 使用绿色材料加工产品。 比如大力发展风能、太阳能、水能等清洁能源取代燃煤发电, 以及使用可再生材料进行 生产。生产工艺改进和资源优化是减少原料提取和加工过程中碳排放的主要途径。在这 两种电池的生产过程中, 蒸汽是一种高度消耗的产品, 这种产品的获得在很大程度上依 赖于化石燃料的燃烧来加热。然而, 金属冶炼过程会浪费大量不能利用的余热。在未来,

可以完全重新规划工业布局,利用金属冶炼的废热制造蒸汽,减少化石燃料的使用。

4.4 环境影响评价

由于评价方法的不同,所得的评价清单也会有所不同。这主要是因为不同的方法会偏重不同的环境因素,权重和影响因子也有所不同。尽管如此,不同方法得出的评价结果仍可以相互比较,从而提高评价结果的可信度。为了增强评价结果的可信度,本文使用了两种广泛应用且被广泛认可的综合评价方法: Impact2002+和 CML-IA baseline。

4.4. 1 Impact 2002+评价方法介绍

Impact 2002 是一种广泛使用的生命周期影响评估方法, 用于评估产品和过程的环境影响。它基于化学物质的环境、暴露的影响, 并考虑到对人类健康、生态系统和资源的潜在影响。方法包括一系列环境影响类别, 如全球变暖、酸化、富营养化和臭氧消耗等 15 个中间点 (Midpoints),对于每个影响类别, 该方法提供了表征因素, 将产品或过程的排放和资源使用转换为代表对该类别影响的单个分数根据不同的权重和影响因子进行终点 (Endpoints) 损害类别计算得到人体健康、生态系统质量、气候变化和资源消耗这 4 个终点损害类别结果, 最后根据数值进行结果分析解释[122]。图 4-5 与表 4-2 为 Impact 2002+评价指标及框架。

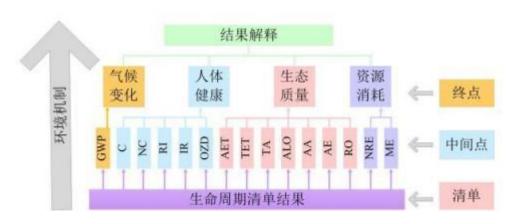


图 4-5 Impact 2002+评价框架[122]

Figure 4-5 The frame of Impact 2002+

表 4-2 impact 2002+评价指标

Table 4-2 The index of Impact 2002+

评价指标		单位
C (Carcinogens)	致癌物	Kg C ₂ H ₃ CL eq
NC (Non-carcinogens)	非致癌物	Kg C ₂ H ₃ CL eq
RI (Respiratory Inorganics)	呼吸无机物	Kg PM2.5 eq
IR (Ionizing Radiation)	电离辐射	Kg C- 14 eq Kg PM2.5 eq
OZD (Ozone Layer Depletion)	臭氧层破坏	Kg CFC- 11eq
RO (Respiratory Organics)	呼吸有机物	Kg C ₂ H ₄ eq
AET (Aquatic eco-toxicity)	水生生态毒性	Kg TEG water
TET (Terrestrial eco-toxicity)	陆地生态毒性	Kg TEG soil
TA (Terrestrial acid/nutrition)	陆地酸化/富营养化	Kg SO ₂ eq
ALO (Land occupation)	土地占用	m ² org arable
AA (Aquatic Acidification)	水体酸化	Kg SO ₂ eq
AE (Aquatic Eutrophication)	水体富营养化	Kg PO ₄ ³⁻ eq
GWP (Global Warming)	全球变暖	Kg CO ₂ eq
NRE (Non-renewable energy)	不可再生能源	MJ primary
ME (Mineral Extraction.)	矿物质提取	MJ surplus

经过将数据清单输入软件系统并运行后,可以获得清单结果。接下来,需要从中间点影响类别和终点损害类别的角度对评价结果进行分析和解释。最后,还需要进行不确定性分析。

(一)终点损害类别计算方法:

在进行终点损害类别的影响计算时,可以先得到中间点影响类别的计算结果,然后利用不同的影响因子和权重对具有相同评价等级的中间点影响类别结果进行加权合并,从而得到终点损害类别[122]。其计算如公式 4-1、4-2、4-3 所示:

$$M = I \times S$$
 (公式 4-1)
 $F = \Sigma M \times E \times W$ (公式 4-2)
 $C = F \times C_I \times W$ (公式 4-3)

其中各个字母的意思如下:

- M: 中间点损害值,中间点影响类别的结果值
- I: 物质消耗值(输入值)
- S: 特征化因子,由污染物输出值对应中间点影响类别的参数
- F: 终点损害值,终点损害类别的结果值
- E: 影响化因子,中间点影响类别与终点损害类别之间的参数
- W: 权重因子, 计算终点损害类别时, 中间点影响类别所占的比重
- C: 标准化值,终点损害类别单位统一后的结果
- C_I: 标准化因子,终点损害类别进行单位统一计算时的参数

4.4.2 CML-IA baseline 评价方法介绍

CML-IA baseline 评价方法中主要分为两类:资源消耗型和环境污染型,资源消耗型评价指标包括非生物损耗潜值(单位为 kg Sb-Equiv)和化石能源损耗潜值(单位为 MJ)。非生物损耗潜值是指在制造过程中使用的非可再生资源的消耗量,如矿物和金属。化石能源损耗潜值是指在制造过程中使用的化石燃料的消耗量,如煤、 石油和天然气。环境污染型评价指标包括全球变暖潜值(单位为 kg CO2-Equiv)、臭氧层消耗潜值(单位为 kg CFC-Equiv)、光化学氧化(单位为 kg Ethene-Equiv)、酸化(单位为 kg SO2-Equiv)和水体富营养化(单位为 kg P04³-Equiv)。全球变暖潜值是指在制造和使用产品过程中产生的温室气体排放对全球气候变化的影响。臭氧层消耗潜值是指在制造过程中使用的化学物质对臭氧层的影响。光化学氧化是指在制造和使用产品过程中产生的光化学污染对人类健康和环境的影响。酸化是指在制造和使用产品过程中产生的酸性废气排放对环境的影响。水体富营养化是指在制造和使用产品过程中产生的商机物和氮、磷等营养物质对水体生态系统的影响[123,124]。

通过对 CML-IA baseline 评估方法中这 6 种评价指标的测量和分析,可以对产品的环境性能进行评估和比较, 并为制造商提供改进产品设计和生产过程的建议, 以降低对环境的影响。 CML-IAbaseline 评价指标如表 4-3 所示。

表 4-3 CML-IA baseline 评价指标

Table 4-3 The index of CML-IA baseline

环境影响类型 评价指标		清单数据归类		
资源消耗型	Abiotic depletion	水、铜矿、铁矿、锰、铝土矿等		
	Abiotic depletion (fossil fuels)	原煤、原油、天然气等		
环境污染型	Global warming (GWP)	CO_2 , CH_4 , N_2O , CFC , CCL_4 $\stackrel{def}{=}$		
	Ozone layer depletion (ODP)	CFC-11、CCL4等		
	Photochemical oxidation	VOC. SO2. CCL4. NMVOC. HC.		
	Acidification	SO2、SOx、NOx、HLC、NH3等		

CML-IA baseline 方法是最新的基于最终存储量的评价方法所以本文六种评价指标都需要进行特征化与标准化。

(1) 特征化

特征化是生命周期评价中非常重要的一个步骤, 它可以帮助企业了解其产品或服务在各个阶段的环境和社会影响, 为企业提供改进产品设计、生产和管理的建议, 从而减少其对环境和社会的负面影响。将生命周期评价中的各个阶段进行详细描述和分析, 以确定其对环境和社会的影响。在进行特征化时, 需要确定关键的环境和社会指标, 例如温室气体排放、能源消耗、水使用、土地占用、人类健康、社会公正等, 以评估产品或服务对这些指标的影响。选择一种衡量影响的方式将每个影响类别中的不同物质转化和汇总成统一的单元,通过应用特定的评估工具, 将各种负荷或排放因子在各种环境问题中的潜在影响进行分析, 并量化成相同的形式或单位大小。当前存在多种可供参考的特征化模型, 这些模型主要包括负荷模型、当量模型、固有化学特性模型、总体暴露-效应模型和点源暴露-效应模型等。在本文中, 我们采用了当量模型作为特征化模型, 它的转换比例被称为当量系数或特征化因子[125,126]。

(2) 归一化

量化是为了确定不同环境影响类型的相对贡献大小或权重, 从而获得总体环境影响水平的过程。经过特征化处理后, 可以获得单项环境问题类别的影响加总值[127]。量化的目的是为不同的环境影响问题分配相对权重, 以获得综合性的影响指标, 使决策者能够在决策过程中完整地捕捉和衡量所有方面的影响。量化通常包括两个部分: 数据标准化

和加权评估。数据标准化用于为各种影响类型提供可比较的相对大小标准, 而加权评估则用于对影响类型的严重性进行排序, 即为不同的影响类型赋予不同的权重, 以反映不同环境影响类型的潜在严重性[124]。简而言之, 为了明确和对比各种影响类型的环境影响潜值,归一化值即用特征化的值除以标准值得出的。各指标标准值均采用 CML-IA baseline 中数据库,如表 4-4 所示。

表 4-4 CML-baseline 方法中影响指标标准值

Table 4-4 The influence indicator standard value of CML-IA baseline

impact category	标准值
ADP	3.60E+08
ADP (fossil fuels)	3.76E+14
GWP	4. 18E+13
ODP	2.27E+08
HT	1.27E+12
FWAT	2. 18E+12
EP	1.58E+11
TE	1.82E+12
PO	3.68E+10
AD	2.40E+11

4.5 Impact 2002+评价结果

4.5.1 全生命周期中间点影响类别分析

通过对三元锂离子电池系统所有清单数据的收集整理, 结合特征化因子对每一项环境影响类型汇总计算得到其生命周期过程对环境影响的特征化的值如表 4-5 所示。

表格中列出了每个阶段对 15 个中间点影响类别所产生的影响。正值表示对环境有负面影响,而负值则表示对环境有正面影响。由表可以看出, 在生产阶段、运输阶段、使用阶段的值均为正值, 说明在这几个阶段无疑都是对环境造成一定的影响; 而在回收阶段, 也并非所有的值都为负数, 说明回收阶段并非都能对环境产生正向的效应, 在 RI (呼吸性无机物)、RO (呼吸性有机物)、AET (水生生态毒性)、TET (陆地生态毒性)、

AE(水体富营养化)等七个指标为负数, 说明湿法回收在这电池的回收工艺是可取的, 是符合当今社会快速发展和生态共生的基本需要, 本文后边还将介绍不同回收模式对环境的影响。

表 4-5 三元锂离子电池生命周期各阶段环境影响特征值

Table 4-5 Characteristic values of environmental effects at each stage of life cycle of ternary lithium ion battery

指标	unit	合计	生产	运输	使用	回收
С	kg C2H3Cl eq	4.31E+02	1.81E+02	1.95E-02	2.66E+02	- 1.63E+01
NC	kg C2H3Cl eq	1.09E+03	2.25E+02	2.90E-01	9.01E+02	-3.31E+01
RI	kg PM2.5 eq	1. 17E+02	2.24E+01	4.41E+01	4.02E+01	1.00E+01
IR	Bq C- 14 eq	9.56E+04	8.55E+04	7.33E+01	2. 14E+04	- 1. 13E+04
OZD	kg CFC-11 eq	1.90E-03	2.24E-03	2. 15E-06	2.30E-04	-5.75E-04
RO	kg C2H4 eq	3.23E+00	1.99E+00	2. 17E-03	1.11E+00	1.28E-01
AET	kg TEG water	1.28E+07	1.82E+06	1. 16E+03	1.01E+07	8.28E+05
TET	kg TEG soil	2.57E+06	3.35E+05	1.38E+03	2. 13E+06	1.07E+05
TA	kg SO ₂ eq	3.01E+03	3.12E+02	1.90E+03	6.67E+02	1.32E+02
ALO	m ² org.arable	2.97E+02	6.58E+01	2. 18E-03	2.39E+02	-7.83E+00
AA	kg SO ₂ eq	7.34E+02	1.85E+02	2.42E+02	1.74E+02	1.32E+02
AE	kg PO ₄ P-lim	7.53E+00	3.38E+00	8.46E-04	2.49E+00	1.66E+00
GWP	kg CO2 eq	4.03E+04	7.77E+03	1. 16E+01	3.30E+04	-5.40E+02
NRE	MJ primary	4.89E+05	1.47E+05	1.77E+02	3.54E+05	- 1.22E+04
ME	MJ surplus	8.02E+03	6.84E+03	8. 12E-04	7. 18E+00	1. 18E+03

表注: 每种影响的单位都以标志性污染物的当量值来表示

为了避免对所有指标进行污染物贡献量分析的复杂性, 我们现在规定每种指标的四个阶段值之和对环境的影响为+100%(-100%)。对于其他指标, 我们采用百分比去单位的方式,以了解所有指标评价值的数值分布情况,并找出受影响最大的指标,如图 4-5 所示。

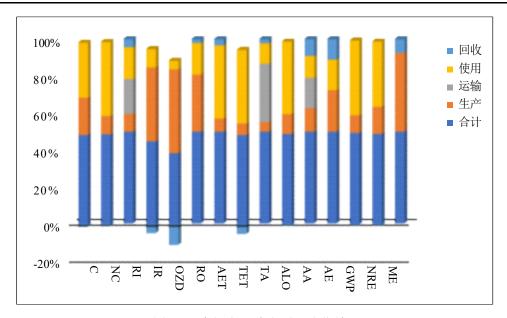


图 4-6 中间点影响类别百分化结果

Figure 4-6 The midpoints effect in percentage

由图 4-6 可以看出, 在进行百分之转化后, 非常直观地呈现出了四个阶段在各项指 标影响地排名: 运输阶段在 RI (呼吸性无机物)、TA (陆地酸化)、AA (水体酸化) 指 标中占比较其他指标高, 运输过程中会排放的尾气中含有颗粒物、碳氢化合物、一氧化 碳、氮氧化物等是造成土地酸化、酸雨等主要物质,这些物质是导致其在 RI、TA、AA 占比高的指标是 ME(矿物质提取)、NRE(不可再生资源)、 占比高的原因。在生产阶段, RO(呼吸性有机物)及 OZD(土地占用),同样很说明了在三元锂离子生产过程中工艺 繁多, 需要占用地方面积大, 由于三元锂离子正极材料的特殊性, 其材料上游原料均是 不可再生的矿产资源, 如镍钴锰锂的金属, 工艺的繁多产生的有机挥发气体、粉尘颗粒 物: 使用过程则是一种能量间的转化, 由于在电力使用方面选择的是 SimaPro 软件中的 南方电网的高压交流电,故电池系统使用过程造成的影响主要是由我国的电力结构所决 定的, 据 2022 年我国电力报道, 各类发电装机占比中火电占 52.8%,水电占 16.1%,太 阳能发电占 15.3%, 风能占 14.3%等, 而火电依旧是占主体, 火力发电里燃煤发电占 81.1%, 燃气占 8.6%; 燃煤过程中会产生大量的粉尘、有机化合物、无机化合物等, 这便是使用 过程在各个指标中均占有大比重的原因。

对生产过程的每个生产组件进行分析, 得到的各个组件的生产在各项指标中的贡献量如图 4-7,正极材料的生产在每个指标中都占据着较大份额, 如在 TET (陆地酸性)指标中占据较高比重, 造成此现象的原因是此类电池系统所使用的正极材料需要消耗较多的镍钴锰资源, 由上游到电池级材料过程中的加工会存在大量的硫氧化物的生成, 尤

其是冶炼的过程;因此也很好的解释了在回收阶段过程中(TET)特征值为负数,正是由于回收阶段对镍钴资源的回收,减少了上游硫氧化物的排放。

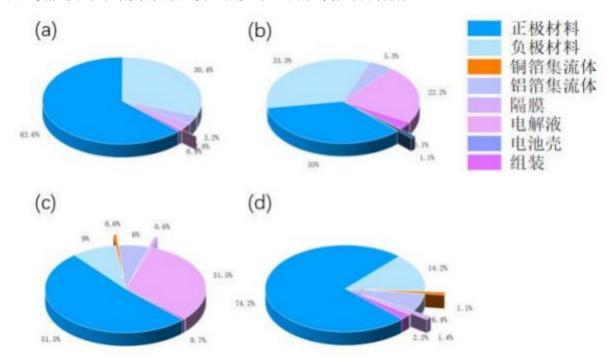


图 4-7 电池系统生产阶段部分指标贡献图: (a)致癌物; (b)水体富营养化; (c)呼吸无机物; (d)陆地生态毒性

Figure 4-7 The contribution in different index about the production of LIB system in percentage. (a) for Carcinogens, (b) for Aquatic eutrophication, (c) for Respiratory inorganics, (d) Terrestrial ecotoxicity

同理在致癌物指标中, 由于正负极材料的生产过程中会产生大量的粉尘颗粒, 在此过程由于难以实现粉尘的捕捉, 导致大量粉尘从空中弥漫, 对工作人员的身体健康有着潜移默化的影响。电解质生产过程的环境影响集中在 RO(呼吸性有机物)与 RI(呼吸性无机物)中, 生产过程会存在有机易挥发性的液体溶剂所导致; 其他组件的生产在对环境的影响相对比上者均可忽略不计。

4.5.2 全生命周期终点损害类别结果

在描述了四个最受影响的中间的影响类别之后,我们转向四个终点损害类别:人类健康、生态系统质量、气候变化和资源消耗。为了从中间影响过渡到端点,我们使用 Impact 2002+软件提供的计算方法和影响因子。表 4-6 列出了 Impact 2002+方法用于将中间影响类别与端点损害类别联系起来的 13 个指标的影响因素,其中有两个中间影响类别不能直接合并为终点损害类别。权重因子等于 1 的影响物质因此不包括在表中[122]。

表 4-6 Impact 2002+方法中间点转换类别

Table 4-6 The transform between midpoints to Endpoints in impact2002+

影响指标	影响因子	影响因子单位	损害类别	损害类别单位	
С	2.80E-06	kg C2H3Cl eq			
NC	2.80E-06	kg C2H3Cl eq			
RI	7 00E 04	kg PM2 5 eq			
IR	2. 10E- 10	Bq C- 14 eq	人体健康	DAILY	
OZD	1.05E-03	kg CFC-11 eq			
RO	2. 13E-06	kg C2H4 eq			
AET	5.02E-05	kg TEG water			
TET	7.91E-03	kg TEG soil	生态质量	DDE# 2#	
TA	1.04E+00	kg SO ₂ eq	工心灰里	PDF*m ² *yr	
ALO	1.09E+00	m ² org.arable			
GWP	1.00E+00	kg CO2 eq	气候变化	KgCO2eq	
NRE	1.00E+00	MJ primary	次派鸿轩	MI primary	
ME	1.00E+00	MJ surplus	资源消耗	MJ primary	

表注:终点损害类别在附录中呈现

现将每种指标中的四个阶段的值之和规定对环境的影响为+100%(-100%),对其他指标进行百分制去单位,了解所有指标评价值的数值分布情况如图 4-7 所示,由图可知,得出的结论与中点影响评价的结论截然不同,不再是生产阶段占据主导的位置,使用过程由于耗费了大量的电力,而电力的架构恰恰与资源、气候、生态、健康相关。为了更加明确地知道哪个阶段,哪个生产组件造成对应地环境影响的潜力有多大,需要对此进行重点损害类别的计算。

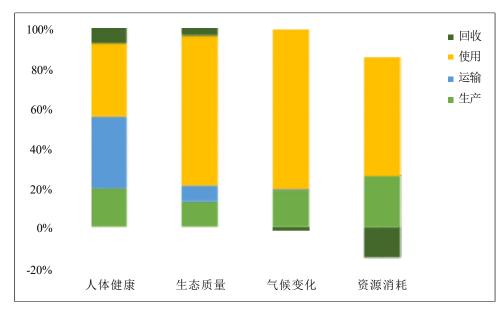


图 4-8 终点损害影响占比图

Figure 4-8 The Eidpoints effect in percentage

对电池系统生命周期的四个阶段进行终点损害类别的计算。每个影响类别的值乘以相应的影响因子然后线性相加就可以得到对应的终点损害类别的值,以电池系统的生产阶段为例子,根据公式 4-1、4-2、4-3可得

人体健康:

HH =
$$(1.81E + 02) \times (2.80E - 06) + (2.25E + 02) \times (2.80E - 06)$$

+ $(2.24E + 01) \times (7.00E - 4) + (8.55E + 04) \times (2.10E - 10)$
+ $(2.24E - 03) \times (1.05E - 03) + (1.99E + 00) \times (2.13E - 06)$
= $2.37E + 00$ DAILY

生态质量:

$$EQ = (1.28E + 06) \times (5.02E - 05) + (3.35E + 05) \times (7.91E - 03)$$
$$+ (3.12E + 02) \times (1.04E + 00) + (6.58E + 01) \times (1.09E + 00)$$
$$= 3.14E + 03 DAILY$$

气候变化: $CC = (7.785E + 03) \times 1 = 7.785E + 03 \text{ kg } C02 \text{ } eq$ 资源消耗:

R = (1.47E + 05) + (6.84E + 03) = 1.54E + 05 MJ primary 以此计算出各项的结果如表 4-7 所示

表 4-7 四个阶段的终点损害类

damage category	The production	The transportation	the used	hudrometallury I
人体健康	1.68E-02	3.08E-02	3. 14E-02	-6.87E-03
生态质量	3.14E+03	1.99E+03	1.83E+04	-2.26E+03
气候变化	7.77E+03	1. 16E+01	3.30E+04	-5.40E+02
资源消耗	1.54E+05	1.77E+02	3.54E+05	- 1. 10E+04

通过对表 4-7 进行线性计算, 可以得出回收阶段的值均为负数。这表明在这四个类 别中, 回收阶段对环境产生了积极的影响。 回收阶段回收锂离子电池中的有价金属, 由于锂离子电池所含的可挥发性电解液具有严重的环境和生态系统 节资源匮乏的现状, 污染风险, 同时其中的钴、锰、铜等重金属也有可能危害人类的健康, 因此回收过程具 三元锂离子电池系统的生产、运输、使用阶段的值均为正数, 有极其重要的积极作用。 说明对三个阶段均产生了消极的影响, 在如今动力电池需求量居高不下的背景下, 子电池的生产必然将会对环境产生了更大的负荷,对矿产资源的需求更会日益加大,同 时对人体健康造成更大危害。

对四个阶段进行了终点损害类别横向比较之后, 现在将每个损害类别进行标准化处理, 这样四个指标之间可以进行对比, 处理后如图 4-8 所示。

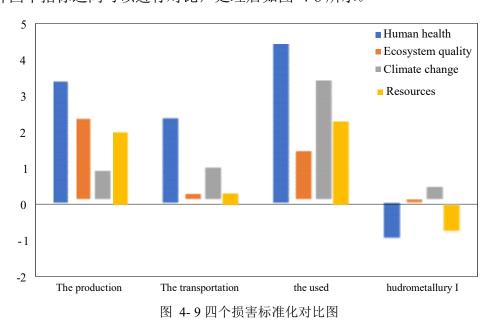


Figure 4-9 standardized comparison for the four indexes

由图 4-9 可以看出, 标准化后的损害类别各个数值之间差异较大, 正负值相差比较

生产阶段的四个指标均为正值, 表示四个指标均产生了负效应。 明显。 运输阶段的四个 指标均为正值, 表示四个指标均产生了负效应。使用阶段的四个指标均为正值, 表示四 个指标均产生了负效应。回收阶段的资源消耗、生态质量和人体健康为负值, 生态质量 为正值,表示前三个指标产生了正效应, 气候变化产生了负效应。从具体的贡献值来看, 锂离子电池生命周期人体健康、生态质量、气候变化、资源消耗这四个终点损害类别中 分别产生了 9.18mpt、3.63mpt、5.34mpt、3.93mpt 的潜值,其中使用阶段的人体健康是 4.44mpt, 是最大的负效应来源, 生产阶段的人体健康潜值和使用阶段的气候变化潜值分 别为 3.37mpt 和 3.33mpt; 回收阶段中在人体健康和资源消耗的潜值中为-0.96mpt 和 -0.72mpt。说明回收阶段产生了良好的正效应。整体来看,三元锂离子电池系统使用阶 段的环境潜值均为正数,产生的环境负效应最大; 回收阶段的环境产生的环境正效应最 大; 生产的环境潜值以正数为主,产生的环境负效应仅次于使用阶段;运输阶段的环境 潜值虽然全是正数,但是相对比生产阶段和使用阶段,产生的环境负效应更加可观。

4.5.3 不确定性分析

图 4-10 展现出来的是各个阶段的终点损害指标的不确定性结果,(c) 中物料运输阶段不确定性范围的最小, 该数据统计是根据全国平均运输质量及距离来决定的, 所以按实际来看, 不确定性的范围应该比模拟结果大; 另外在所有指标中, 使用阶段的人体健康指标的不确定性是最大的 (-17.98%,+38.41%),而其他指标的不确定性范围都在±5之内, 说明评价结果的准确性是在可接受范围内。因此对使用过程的不确定性单独分析(e),结果发现在可吸入无机物、臭氧层破坏、陆地生态毒性的指标出现较大的正偏差。(e)中显示的是使用过程各个指标的不确定性分析,在致癌物(Carcinogens)、非致癌物(Non-carcinogens)、电离辐射(Ionizing radiation)、(水体富营养化)Aquatic eutrophication

(Non-carcinogens)、电离辐射 (Ionizing radiation)、(水体量营养化) Aquatic eutrophication 这四个指标(灰色部分)中存在明显的变异, 说明在此评价方法中这几个环境影响指标 受输入数据的影响比较大, 误差比较大, 造成此现象的原因可能是数据的收集单一且数 据量不够,不具备代表性,每一种影响指标都应该搜集相对应影响因子高的物质清单,本研究暂未能完全搜集对应物质的数据。

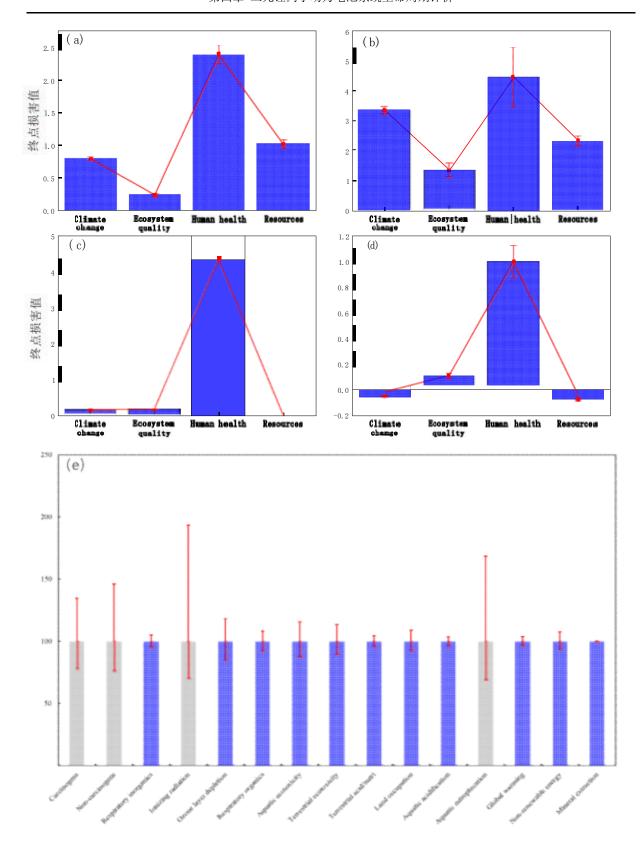


图 4- 10 终点损害类型不确定性分析: (a)生产阶段(b)使用阶段(c)运输阶段(d) 回收阶段(e) 使用阶段特征分析

Figure 4- 10 Uncertainty analysis: (a)the production of LIB (b)the used of LIB (c)the transport of LIB (d)the recovery of the LIB (e)characteristic value analysis of the used of LIB

4.6 CML-IA baseline 评价结果

采用当量模型作为特征化模型, 将某一环境影响类型中的某一污染物作为基准物质,通过一定的转化方式将其他污染物转化为等效物质, 以实现对环境影响的综合评估[128]。 在三元锂离子电池系统生命周期中,主要排放物对应的当量系数如表 4-8 所示。

表 4-8 三元锂离子电池系统相关排放环境影响因子

Table 4-8 Environmental impact factors related to emissions of ternary lithium ion battery system in

CML-IA baseline					
影响类型	指标项	相关性系数或当量系数	单位		
	SO ₂	1			
	NOx	0.7			
酸化影响	NH ₃	1.88			
	H ₂ S	1.88	kg SO ₂ eq		
	HCL	0.88			
	CO ₂	1			
全球变暖影响	N ₂ O	296			
	CFC	7300	kg CO2 eq		
	NOx	5			
	CH4	25			
	二氯苯	1			
w la la da da 구 = bi	四氯化碳	0.21	1 pcp		
淡水水生生态毒性	钴离子	2.3	kg DCB eq		
	铜离子	0.7			
	镍	1.3			
74 III. 44 - 42 IV	钻	15.7	l. DCD		
陆地生态毒性	二氯苯	1	kg DCB eq		
	铜	7.2			

0.35

kg phosphate eq

NH₃

水体富营养化

(续表 4-8)

影响类型	指标项	相关性系数或当量系数	单位
	NH ⁴⁺	0.33	
	NOx	0.13	
	HNO ₃	0.1	
	N	0.42	
	Co	59	
I /L = bl.	CU ²⁺	1.3	kg DCB eq
人体毒性	Ni^{2+}	200	kg DCD eq
	NMVOC	0.54	
臭氧层破坏	CFC- 11	1	kg CFC eq
土地竞争	-	-	-

4.6.1 全生命周期特征化和归一化的结果

对三元锂离子电池的所有清单数据进行收集和整理, 并结合特征化因子, 对每一项 环境影响类型进行汇总计算, 得到了其生命周期过程对环境影响的特征化值, 具体数值 见表 4-9。

表 4-9 三元锂离子电池系统各指标特征值

Table 4-9 Environmental impact factors characteristic value of ternary lithium ion battery system

影响类型	单位	合计	生产阶段	运输阶段	使用阶段	回收阶段
ADP	kg Sb eq	1.7E-01	1.6E-01	2.5E-08	3.3E-04	1.4E-02
ADPF	MJ	4.3E+05	1. 1E+05	1.7E+02	3.3E+05	-7. 1E+03
GWP	kg CO2 eq	4.6E+04	8.3E+03	1.2E+03	3.7E+04	-5.9E+02
ODP	kg CFC-11 eq	1.9E-03	2.2E-03	2. 1E-06	2.3E-04	-5.7E-04
HT	kg 1,4-DCB eq	1.0E+04	2.6E+03	4.2E+02	6.3E+03	1.2E+03
FWAT	kg 1,4-DCB eq	2.3E+03	1.1E+03	1.4E-01	1.3E+02	1.0E+03
EP	kg PO ₄ ³⁻ -eq	7.0E+01	7.3E+00	4.5E+01	1.6E+01	1.6E+00
TE	kg 1,4-DCB eq	5. 1E+01	1.5E+01	1.2E-02	3.2E+01	3.8E+00

(续表 4-9)

影响类型	单位	合计	生产阶段	运输阶段	使用阶段	回收阶段
PO	kg C2H4 eq	2. 1E+01	8.7E+00	1.5E-03	6.0E+00	6.3E+00
AD	kg SO ₂ eq	7. 1E+02	2. 1E+02	1.7E+02	1.6E+02	1.6E+02

数据通过特征化之后得到了以各种影响评价指标的基准物为单位, 但是不同的评价指标所采用的基准物不同,特征化的数值无法进行有效的比较,根据 4.3.2 所提的归一化的值计算方法得出各项指标归一化的值如表 4-10,并将得到的值进行比较。

表 4-10 三元锂离子电池各指标归一化值

Table 4- 10 Environmental impact factors normalization value of ternary lithium ion battery system

影响类型	单位	生产阶段	运输阶段	使用阶段	回收阶段
ADP	kg Sb eq	4.37E-10	6.83E- 17	9.27E-13	3.88E-11
ADPF	MJ	2.86E-10	4.44E- 13	8.67E-10	- 1.9E- 11
GWP	kg CO ₂ eq	1.98E-10	2.99E- 11	8.82E-10	-1.4E-11
ODP	kg CFC- 11 eq	9.86E-12	9.46E-15	1.01E- 12	-2.5E- 12
HT	kg 1,4-DCB eq	2.02E-09	3.3E-10	4.98E-09	9. 1E- 10
FWAT	kg 1,4-DCB eq	5.06E-10	6.58E-14	6. 19E-11	4.67E- 10
EP	kg PO ₄ ³⁻ eq	4.59E-11	2.85E- 10	1.04E-10	1.01E-11
TE	kg 1,4-DB eq	8.37E-12	6.5E-15	1.75E- 11	2. 11E-12
PO	kg C ₂ H ₄ eq	2.36E-10	3.98E-14	1.62E-10	1.71E-10
AD	kg SO ₂ eq	8.85E-10	7.21E-10	6.74E- 10	6.61E-10

4.6.2 全生命周期非生物资源耗竭

对三元锂离子电池系统生命周期清单分析中矿产资源耗竭平衡表计算, 得到三元锂 离子电池系统整个生命周期过程每一阶段的矿产资源耗竭情况如图 4-11 所示。

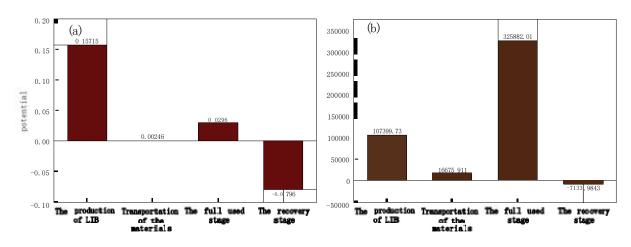


图 4-11 非生物资源耗竭情况: (a) 非生物矿产资源耗竭; (b) 非生物化石能源耗竭

Figure 4- 11 The abiotic resource depletion:(a) for mineral resources (b) for fossil energy

图 4-11(a)中可以看出,生产阶段是整个锂离子电池系统生命周期中矿产资源消耗最 多的, 这主要是因为在生产阶段, 三元锂离子电池的各个主要组件需要从红土镍矿、精 锂辉石、硫铁矿等原料中提炼和加工得到。为了获取这些精矿原料, 往往需要大量的矿 石开采和提炼,因此在这个过程中消耗了大量的矿产资源,再者组件生产中的铜资源、 铝资源的消耗同样占很大一部分; 三元锂离子电池系统的使用阶段是整个生命周期中耗 电量最大的阶段, 随着耗电量的增加,该阶段的非生物资源消耗数量也相应增加。 资源开采、加工和利用都对矿产资源的消耗产生重要影响, 但运输阶段通常被认为是消 耗最低的阶段之一。 这是因为运输阶段主要涉及物质的运输, 而不是资源的消耗。虽然 在运输过程中可能需要使用一些燃料或能源, 但这相对于其他阶段使用的矿产资源来说 是很小的一部分。 从图中可以看出回收处理阶段的资源消耗量为负数, 意味着抵消了大 约 0.0802kg Sb·eq, 相当于能节省大概一半的生产阶段的消耗,这更加意味着回收处理 对于三元锂离子电池系统整个生命周期的资源消耗具有非常重要积极的意义, 推动锂离子电池回收产业的发展, 朝着更加资源友好型的方向继续创新出新的回收工艺。

图 4-11(b)中比较系统生命周期各个阶段的化石能源消耗, 化石能耗消耗最大的环节是三元锂离子电池的使用阶段,生产阶段的化石能源消耗量也同样不容小觑,其次是运输过程。使用阶段主要的贡献来源是电能之间的转换,化石能源消耗主要以煤、石油、天然气为主, 国内的电力结构仍以煤为主要原料的火力发电为主要的发电形式。因此,在使用阶段, 电能转换需要消耗大量的原煤以给电池系统供电。此外, 在生产阶段, 各个组件的上游材料的加工过程也需要消耗大量的石油和天然气。例如, 红土矿、硫铁矿的开采及加工过程中需要使用大量的石油和天然气, 而在电极材料的生产过程中, 大规

模生产需要用到的电能与热能也主要来源于火力发电及天然气的消耗;运输过程的化石 能源消耗,由于是以平均运输距离来进行物质清单收集,并且在考虑运输过程的时候, 数据是满载情况的能耗情况, 分开成单一组件运输后数据预估会有偏差,所以相对比总 而回收处理阶段电池组件系统中的镍钴锰等矿产资源及大部分材 化石能源消耗会较小。 料都能实现再利用,在消耗部分电的同时也在节省了由矿产资源再利用消耗的能源,这 大大减少了电池组件系统前期各种原辅料生产所需要的能量,与前期的矿产资源开采、 加工和电极材料的生产过程相比,回收处理阶段的化石能源消耗量很少,甚至是负数, 因此回收处理阶段在化石能源耗竭指标上具有非常重要的意义, 同时, 回收处理阶段也 对环境保护具有重要意义,电池组件系统中含有大量的有害物质, 如镉、铅、汞等, 如 果不进行正确的处理, 将对环境和人类健康造成极大的危害。因此, 回收处理阶段的重 要性不仅在于减少能源消耗,还在于实现电动汽车的资源循环利用和环境保护。

4.6.3 全生命周期环境影响评价

通过对计算结果的整理归纳,在 CML-IA baseline 评价方法的十项环境影响指标归一化计算后所得到的生命周期评价结果如图 4-12 所示。

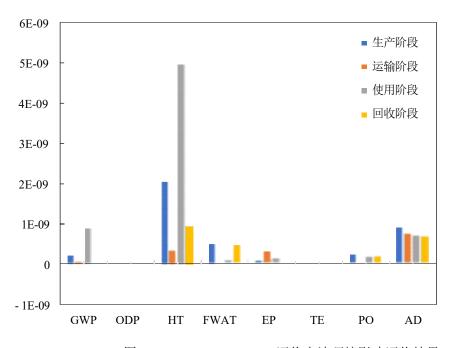


图 4-12 CML-IA baseline 评价方法环境影响评价结果

Figure 4- 12 Environmental impact assessment results in CML-IA baseline

由于对土地方面的数据没有收集, 故本研究并不开展对土地竞争这一影响指标的分析; 从图中可以看出, 在余下八种影响类别中, 环境方面酸化影响为 7.1E+02kg SO2·eq,

人体毒性 1.0E+04kg 1,4-DCB ·eq , 水生生态毒性为 2.3E+03kg 1,4-DCB ·eq , 陆地生态毒 性为 5. 1E+01kg 1,4-DCB·eq, 全球变暖影响为 4.6E+04 kg CO2·eq, 水体富营养化为 7.0E+01kg PO4³⁻·eq,对环境影响最大的是使用阶段, 主要是由于电池系统是一种储能装 备, 输入的耗电量主要是由火力发电输送的, 火力发电的主燃料为原煤, 原煤的焚烧产 生了一系列环境影响。其次是电池生产环节, 运输阶段的总体环境影响较小。电池生命 周期总体上对人体毒性潜能最大,其中使用阶段的贡献最大, 然后是电池生产阶段, 是电池回收阶段。 使用阶段产生影响还集中体现在全球变暖潜值上和酸化影响上, 这正 好对应上了火力发电过程中产生的二氧化碳及二氧化硫等各种酸性气体, 导致酸雨、温 室效应等现象: 值得注意的是在酸化影响上四个阶段都有不可忽视的贡献值, 这正是需 要对三元锂离子电池所有阶段的酸性排放物的管理进行进一步的改善; 另外, 回收处理 阶段对降低总体环境影响起到了积极的作用,同时也需要再进一步改善回收工艺, 使其 对环境影响的负效应更小。

在我国电力结构暂时无法大改变的情况下,可以根据电池的生产阶段及回收阶段的各种工艺进行改善,使其降低对环境总体的负效应。因此分析了生产阶段各个过程对环境影响的贡献值,发现主要集中在正极材料的制备及加工,为了确定在电池生产过程中哪个环节对环境影响最大,以及进一步分析对环境影响最大的生产过程并提出改进意见,则需要对电池生产阶段的各个过程进行详细的计算分析,所以正极材料的所有原料进行了环境影响贡献分析如图 4-13。

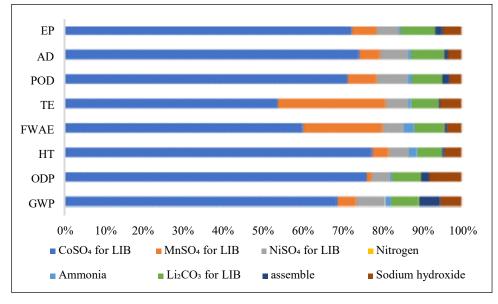


图 4-13 三元锂离子电池生产过程各组分环境贡献

Figure 4- 13 The contribution in different indexes effect about Ternary lithium ion battery system

电池级的硫酸钴加工过程对总体环境的影响贡献值最大, 在人体毒性 由图可知, (HT) 和酸化影响(AD) 都占了 70%以上, 其影响最低的在陆地生态毒性 (TE) 上也 占了 50%以上的贡献,这是因为硫酸钴生产过程中产生的废气含分筛废气、酸溶废气、 萃铜废气、萃锰废气、萃钴废气和萃镍废气等, 产生的废水污染物主要为 pH、COD、氨 氮、总磷、硫酸盐、重金属等,产生的固体废弃物有分筛固废、初滤杂质、石墨、碳酸 铝、碳酸锰、硫酸铜、硫酸锰、硫酸镍等, 在排放物料没有完善的回收处理工艺时, 这 些都会对环境造成不同程度的负效应影响。同理电池级硫酸锰的制备,对环境造成主要 污染来源于其固体废料中的二价锰离子, 它能被水溶解并迁移, 固在水生生态毒性 (FWAE) 和陆地生态毒性(TE) 都分别占据着大约 25%和35%左右的比重。硫酸镍的 生产过程中,其排放物对呼吸道有刺激性,同时也对水生环境有不可忽视的负效应。 实工业碱的使用也是不容小觑的部分, 用于冶金工业是冶炼多种金属材料的助溶剂也是 选矿时所用的浮选剂,在炼制钢铁时还需要用它来制作脱硫剂,其次工业纯碱粉尘可刺 激呼吸道,引起鼻炎、结膜炎、气管炎, 甚至引起化学性肺炎, 具有刺激性和腐蚀性, 在人体健康方面有一定的负效应且对水生生物有毒,可能对水体环境产生长期不良影响。

4.7 本章小结

本章一开始提出了将所有生产工艺的过程进行模型化,并在此基础上使用 IPCC GWP 100a 方法对三元锂离子电池系统的碳足迹进行了计算和分析。在环境影响方面,使用了 Impact 2002+和 CML-IA baseline 评价方法对三元锂离子电池系统进行了生命周期评价。在 Impact 2002+方法中, 对水体酸化、水体生态毒性等 15 个中间点影响类别进行了计算分析, 结果得到了人体健康、生态系统质量、气候变化和资源消耗这 4 个终点损害类别, 并根据数值进行结果分析和解释。 CML-IAbaseline 评价方法则选取了非生物耗竭、 环境影响两大类别进行分类、特征化并进行归一化处理, 得到各环境影响指标类型的潜能值。然后, 通过对各环境影响指标的潜能值进行对比, 并比较电池片各生产流程的环境影响,分析了主要影响物质和过程的来源,并提出了相应的改进意见。

第五章 不同锂离子电池回收工艺对环境影响的探究

5.1 前言

根据相关数据统计,到 2025 年全球范围内锂离子电池的总销量预计将达到 97.70GWh。然而, 由于技术上的限制, 锂离子电池的使用寿命有限, 特别是作为动力供 应的电池,其使用寿命普遍只有 5-8 年而到 2025 年时,预计中国的废弃锂离子电池数 量将达到 46.40 万吨[129]。因此近年来废旧锂离子电池的回收利用引起了人们的极大兴趣, 以响应对相应的高价值金属和材料的不断增长的需求, 以及对传统固体电池废物处理所造成的有害环境影响的日益关注。关于回收废旧锂离子电池以生产电池材料或特定的化学、金属或金属基化合物的主题已经进行了大量研究。物理预处理通常用于将废料分离成各种流, 便于在后续处理中有效回收组件。为了通过应用材料化学和工程原理进一步制备回收的材料或化合物, 然后利用冶金过程来提取和分离纯金属或从特定的废物流中分离污染物。

关于废锂离子电池回收的工艺目前我国主要有干法、湿法与生物法三大类, 虽然生物法具备成本低, 回收率高、污染小等特点, 但尚处于起步阶段, 有关数据的收集比较困难, 因此本章主要对比干法与湿法的差异, 由于在第三章中主要对湿法中的萃取再生工艺进行了数据收集及分析, 故在本章将会对湿法中的化学沉淀法回收工艺和干法回收工艺进行分析, 并对比出三种工艺对三元锂离子电池生命周期的影响。

5.2 化学沉淀法回收工艺

5.2.1 化学沉淀法概述

化学沉淀法指的是不同的金属离子在某种阴离子环境下具有不同的溶度积, 通过添加合适的沉淀剂,调节溶液的 pH 值,使金属离子分步沉淀从而达到金属提纯的目的。而废旧锂离子电池中剥离后的正极材料可通过加入草酸、氢氧化钠、碳酸钠等物质调节溶液 pH,可将 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Li^+ 以不同的形式分步沉淀出来。

以池恩市某公司 6000 吨锂电池综合回收利用项目[130],同样分为预处理过程、分离提取过程和产品制备过程,大致工艺流程如图 5-1 所示。

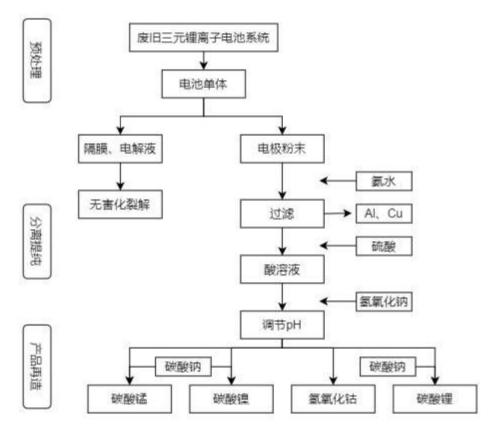


图 5-1 化学沉淀法处理废旧锂离子电池工艺流程图

figure 5- 1 Flow sheet for the recovery of precipitation from spent LIB

首先是预处理阶段, 将三元锂离子电池经过放电处理、 拆解、热解、破碎和分选阶段得三元正极粉。 通过加入氨水将部分的铝和铜过滤出来,加入硫酸进入浸出工艺后通过加入氢氧化钠进行 pH 的调节并根据需要得到的产物加适量的碳酸钠进行沉淀操作。

5.2.2 化学沉淀法回收工艺物质清单

根据此项目情况收集的过程物质清单如表 5-1 所示。

表 5-1 化学沉淀法回收工艺物质清单

Table 5- 1 List of recovery process by chemical precipitation

		物质	单位	数量
	能源动力	电	kWh	1.09E+02
<i>t</i> A)		废三元锂电池	个	1.00E+00
输入	材料	氨水	kg	6.75E+00
		过氧化氢	kg	7.31E+02

(续表 5-1)

				() () ()
		物质	单位	数量
		硫酸	kg	6.49E+02
		碳酸钠	kg	3.94E-03
		水	kg	3.03E+03
		氢氧化钠	kg	1.95E+02
		镍	kg	2.29E+00
	FFI (+++++++++++++++++++++++++++++++++++	钴	kg	1. 19E+00
	固体排放物	锰	kg	2.20E+00
		锂	kg	1.04E+00
		硫化雾	kg	2.29E-02
		氨	kg	6.75E+00
输出	大气污染物	粉尘	kg	5. 13E-01
		镍	kg	3.64E+00
	水体污染物	化学需氧量	kg	2.66E+00
		氢氧化钴	kg	9.54E+01
	产品	碳酸锰	kg	6.93E+01
	/— пп	碳酸镍	kg	3.27E+02
		碳酸锂	kg	9.00E+01

5.2.3 Impact2002+方法评价

根据物质清单便可对此过程进行生命周期环境影响评价分析, 为了能更清楚的了解此回收阶段对整个三元锂离子电池系统的贡献,因此选用 Impact2002+评价方法进行完整的生命周期环境影响评价, 同样将生命周期分为制造阶段、运输阶段、使用阶段及回收阶段,具体方法如 4.5.1 所示。

首先将每个阶段对 15 个中间点影响类别造成的影响进行特征化, 将特征化值通过 各指标的影响因子进行终点损害类别的线性计算, 再对其线性计算结果进行标准化处理, 得到最终整个生命周期的人体健康、资源消耗、生态质量、气候变化的影响结果, 结果 如表 5-2 所示。

表 5-2 化学沉淀法-全生命周期法终点损害结果

Table 5-2 Precipitation-damage category of LCA

damage category	The production	The transportation	the used	hydrometallury II
Human health	3.24E+00	2.35E+00	4.43E+00	-4.38E-01
Ecosystem quality	1.90E+00	1.45E-01	1.33E+00	1.74E+00
Climate change	7.32E-01	8.82E-01	3.34E+00	- 1.46E-01
Resources	1.92E+00	3. 12E-01	2.33E+00	-5.27E-01

为了更直观对比各指标的影响,结果如图 5-2 所示。

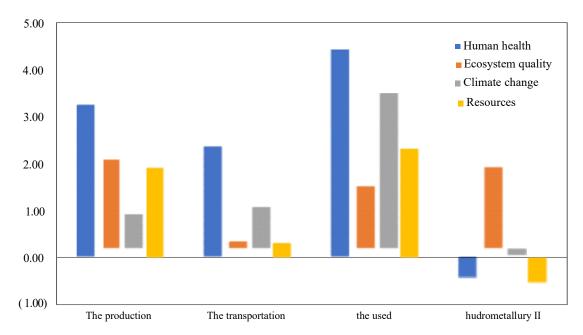


图 5-2 化学沉淀法-全生命周期法终点损害结果

Figure 5-2 Precipitation-damage category of LCA

如图 5-2,回收阶段中在人体健康、生态质量、气候变化、 资源消耗的影响潜值分别为-0.438mpt, 1.74mpt,- 1.46mpt 和-0.527mpt。说明回收阶段在人体健康、气候变化和资源消耗这三个指标呈现出正效应的影响,只有在生态质量指标上呈现负效应。相对比 4.5.2 所示的湿法萃取回收技术而言, 化学沉淀法在资源消耗方面上少了0.2mpt,人体健康方面少了 0.53mpt,生态质量上却多了约 1.8mpt ,说明此项目的技术工艺造成的环境影响是比 3.6 节所介绍的湿法萃取冶金再利用工艺大的,因此更需要在生态质量方面上寻求更加绿色的工艺,推动现代绿色环保社会的发展。

5.3 干法回收工艺

5.3.1 干法回收工艺概述

干法回收是对锂离子电池进行热处理, 从中回收镍钴锂锰等金属, 热处理的主要作 用是从活性物质和石墨从集流体上分离, 然后将有机化合物除去, 其中碳电极在热处理 过程中要么直接烧然,要么会用作某些金属的还原剂[131];位于比利时的优美科公司基 于火法冶金方法, 电池废料被引入超高温冶炼装置, 无需任何形式的预分离, 其中有机 材料(塑料、电解质、溶剂)被燃烧, 碳电极用作某些金属的还原剂,该工艺的主要重 点是将镍和钴分别回收为氢氧化镍和钴酸锂,后者可用于直接制造新的锂离子电池, 其 他金属如 Cu、Fe 在此过程中作为元素被回收,而 Li 和 Al 最终成为回收渣,石墨在此 过程无法回收; 位于德国的 Accurec 公司采用机械预处理工艺去除塑料部件、铝箔和铜 箔以及钢化合物, 然后将锂离子电池废料引入火法冶金步骤, 该工艺的重点是使用真空 以氧化锂、氯化锂、钴锰合金的形式回收锰、钴和锂, 石墨最终可能作为回收 蒸馏炉, 过程的残余物进入炉渣。这种技术的一个优点是,它对电池类型的要求并不过于严格, 因此可用于回收不同类型的电池。与湿法回收相比, 该技术的步骤也相对简单, 因此可 更高效地回收废弃电池。然而, 该技术对反应条件的要求较高, 需要控制反应温度、气 氛和反应时间等参数,以确保回收效果和产物纯度。此外,由于该技术采用高温反应, 因此需要消耗较大的能量,增加了能源成本。此外,高温反应还可能产生有毒气体, 要采取适当的措施处理废气,以确保环境和工作场所的安全。另外,该技术还存在一个 问题,即金属元素容易进入炉渣,导致废弃电池中的金属资源不能得到充分回收利用, 从而浪费资源。因此,在使用该技术回收废弃电池时,需要注意控制炉渣中金属元素的 含量, 并开发更加高效的技术手段, 以实现对废弃电池中的各种金属资源的有效回收和 利用。

本文将从湖南省某企业年处理 5万吨废旧动力锂电池综合回收利用项目[132]来进行研究,工艺流程图大致如图 5-3 所示。

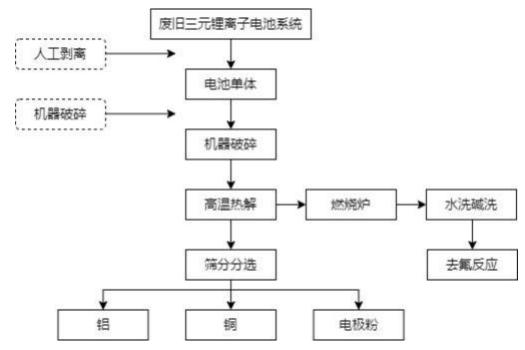


图 5-3 废旧三元锂离子电池干法回收工艺图

Figure 5-3 Dry recovery process in Li-on battery system

主要分为三个过程:

预处理过程,对电池进行放电处理,为避免后续塑料高温裂解产生的二噁英,因此 手动剥离电池模组,后进入破碎阶段,实现锂电池隔膜、正负极片、外壳的单体分离。

高温裂解过程, 在对废旧电池中的隔膜、电解液(质)、有机溶剂等物质进行热解处理,此过程中发生多个化学反应。

电解液溶质 LiPF6 热解:

$$LiPF_6 \rightarrow LiF \downarrow +PF_5 \uparrow$$

粘结剂 PVDF 分解:

PE 分解:

$$-[-CH_2 - CH_2 -]_{-n} \rightarrow xC \uparrow +yC_2 \sim C_4 + zC_5 \sim C_{11} + \cdots$$

除以上反应外,还有 PE 分解反应等,高温分解出来的气体主要含量为短链烯烃及酯 类有机物, 是造成环境影响的主要来源, 因此需要通过燃烧炉处理, 主要涉及氟苯的燃 烧处理及碳酸二甲酯等有机废气的燃烧处理, 废气最后将通过水洗、碱洗、去氟等处理 再排放。

分选过程,利用色选可将铜箔和铝箔分离;极粉是废旧电池中最具回收价值的物料,通过其他工艺如高温冶炼可将其转化为电极制造的上有材料。

5.3.2 干法回收工艺清单收集

从广州市某设计院废旧动力锂电池综合回收利用项目来看,首先将废旧电池进行分类,粉碎得到正极材料中的镍钴固态材料直接投到高温冶炼装置最后高温合成重新制备出高纯度的钴锰材料,可用于电池的正极材料。具体过程的物质清单分析如表 5-3 所示。

表 5-3 干法回收工艺物质清单结果

Table 5-3 The material list of Li-on battery system dry recovery process

		物质	单位	数量
		电	kWh	3.92E+02
	能源动力	甲烷	kg	1.25E+01
		废三元锂电池	个	1
		NaOH	kg	1.71E+02
输入		水	kg	4.84E+03
	材料	焦粉	kg	6.46E+01
		石灰石	kg	5.87E+01
		造渣剂	kg	5.87E+01
		冶金焦碳	kg	6.46E+01
		粉尘	g	2.45E+00
		烟尘	g	2.27E+00
		氯化氢	g	9.80E+02
<i>t</i> A11	十二字外州	硫化氢	g	9.80E+02
输出	大气污染物	CO ₂	g	1. 19E+05
		二氧化硫	g	1.17E+00
		硫酸	g	1.47E+03
		灰飞	g	2.57E+00
	产物	镍钴锰极粉	kg	2.71E+01

5.3.3 Impact2002+方法评价

如同 4.5.1 节,将三元锂离子电池干法回收过程物质清单录入 SimaPro 的废物处理中, 结合生产阶段、运输阶段、使用阶段、回收阶段, 做出完整的锂三元锂离子电池生命周期,并结合 Impact2002+评价方法,对此生命周期进行分析与评价,计算分析结果如表 5-4 所示。

表 5-4 干法回收 Impact2002+计算结果

Table 5-4	The result ah	out dry recover	v process in	impact2002+
Table 3-4	The result ab	out dry recover	y process in	Impact2002

指标	生产阶段	运输阶段	使用阶段	回收阶段
С	2. 19E+02	1.95E-02	2.66E+02	1.45E+01
NC	2.43E+02	2.90E-01	9.01E+02	-2.29E+01
RI	1.27E+01	4.41E+01	4.02E+01	-3.32E-01
IR	9.49E+04	7.33E+01	2. 14E+04	-3.88E+03
OZD	2.77E-03	2. 15E-06	2.30E-04	-2.22E-04
RO	2.57E+00	2. 17E-03	1. 11E+00	6.49E-01
AET	1.10E+06	1. 16E+03	1.01E+07	5.30E+04
TET	2.50E+05	1.38E+03	2. 13E+06	4.99E+03
TA	1.85E+02	1.90E+03	6.67E+02	-5.52E+00
AA	5.77E+01	2.42E+02	1.74E+02	1.24E+00
AE	1.79E+00	8.46E-04	2.49E+00	-4.43E-02
GWP	8.73E+03	1.25E+03	3.30E+04	3.91E+01
NRE	1.64E+05	1.77E+02	3.54E+05	4.93E+02
ME	3.62E+03	8. 12E-04	7. 18E+02	-2.04E+02

同理其中正值代表对环境的负效应,负值代表对环境的正效应,从 Impact2002+特征值计算结果明显得发现, 火法回收仅有少数几个指标对环境产生了正效应, 且值都相对非常小, 几乎可忽略, 其中唯独矿物质提取(ME) 这一指标有较为明显得正效应,为-2.04E+02MJ surplus ,从火法回收工艺可得知,火法回收能有效回收部分金属如镍钴锰锂, 但同时也许消耗另外得矿物质进行高温回炉等操作, 从资源角度来讲, 回收过程的

资源贡献远远大于回收工艺需消耗的资源; 由于火法回收需要大型的高温冶炼炉, 由此造成的高温气体、小粒径固体颗粒存在着难以完全收集、及颗粒沉降处理, 故对其他指标的环境效应均有不小的正影响。

仅看特征值往往不能确定指标对环境的总影响, 接着对电池系统生命周期的四个阶段进行终点损害类别的计算。每个影响类别的值乘以相应的影响因子然后线性相加就可以得到对应的终点损害类别的值,然后对终点损害值进行标准化得到表 5-5。

Table-5-5	Dry recovery-damage	category	of LCA

表 5-5 干法-全生命周期法终点损害结果

damage category	The production	The transportation	the used	Dry recovery
Human health	3.372156	2.347864	4.433835	4.433835
Ecosystem quality	2.228966	0. 144975	1.334728	0.325515
Climate change	0.785246	0. 126163	3.335294	0.39443
Resources	1. 105424	0.312345	2.331131	- 1.66983

为了更直观对比各指标的影响,结果如图 5-4 所示。

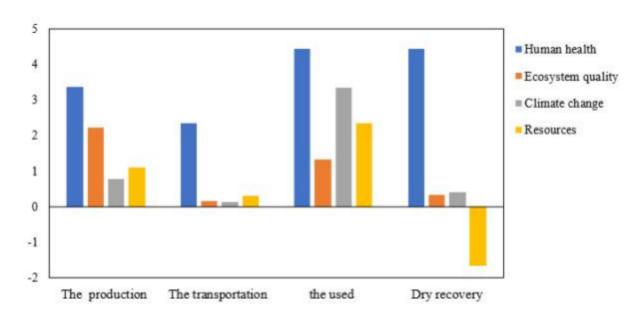


图 5-4 干法-全生命周期法终点损害结果

Figure 5-4 Dry recovery-damage category of LCA

由图可知,此回收阶段可以看出只有资源消耗这一指标为正效应, 与 4.5.2 所示的湿法回收工艺最明显的区别在于人体健康及资源消耗这两个指标。火法回收会产生大量的废弃颗粒物、大量的烟尘, 均会对人体造成不良的影响; 而湿法回收需要对金属进行

有机萃取等工艺, 液体排放物难免会存在不少金属离子等, 在水生生态毒性、水体富营养化等指标上会高于火法回收工艺,因此在 Impact2002+评价方法下火法回收工艺在人体健康方面造成的影响会比湿法收工艺高。对应地湿法回收造成的生态质量影响也会比湿法回收工艺高。如今许多企业正在积极研发由湿法-火法联合回收工艺来降低回收工艺对人体健康及生态质量方面的负影响。

为了更加详细的对比湿法回收工艺与火法回收工艺两者对环境影响, 故在本研究中 用 SimaPro 软件中的比较功能来全方位对两种方法进行生命周期的比较。

5.4 三元锂离子电池不同回收工艺的比较

通过前边 Impact2002+评价方法的初步评价,不同的回收工艺对三元锂离子电池系统全生命周期的环境影响是不一样的, 从整体来看, 三种回收工艺对资源消耗都能产生良好的正效应,本小节将通过 CML-IA baseline 方法评价对湿法萃取回收工艺、湿法化学沉淀法和干法工艺命名这三种回收工艺进行具体的影响指标对比, 以此得到更客观的评价。

由生命周期概念可知, 回收处理也可以看作一个完整的生命周期。将不同回收工艺作为研究对象,湿法萃取回收工艺命名为 LCA-HI ,湿法化学沉淀法回收工艺命名为 LCA-HII,干法工艺命名为 LCA-D,将三个 LCA 进行 CML-IAbaseline 方法评价, 得到表 5-6。

表 5-6 不同回收工艺各项指标特征值

Table 5-6	Characteristic	values of	of various	indexes	of different	recovery processes

impact category	unit	LCA-HI	LCA-H II	LCA-D
Abiotic depletion	kg Sb eq	-6.21E-02	-5.64E-02	-3.74E-02
Abiotic depletion (fossil fuels)	MJ	-8.61E+03	- 1.74E+04	7.07E+03
Global warming (GWP100a)	kg CO2 eq	-1.14E+02	- 1.55E+02	1.70E+02
Ozone layer depletion (ODP)	kg CFC- 11 eq	-6.29E-04	-9.97E-04	2.22E-03
Human toxicity	kg 1,4-DCB eq	2.87E+03	1.21E+03	7.72E+03
Fresh water aquatic ecotox.	kg 1,4-DCB eq	2.02E+03	1.02E+03	9.28E+02
Terrestrial ecotoxicity	kg 1,4-DCB eq	3.64E+01	5.01E+02	7.35E+01

续表(5-6)

impact category	unit	LCA-HI	LCA-H II	LCA-D
Acidification	kg SO ₂ eq	1.58E+02	1. 19E+02	2. 16E+02
Eutrophication	kg PO ₄ ³⁻ eq	1.50E+00	1. 14E+00	1.53E-01

为了更直观对比不同回收工艺间对非生物矿场资源、能源及环境的影响,如图 5-5 所示, 环境影响将以百分比的形式展现出来, 各颜色所占条形面积的大小及代表该工艺 对此指标的影响大小。

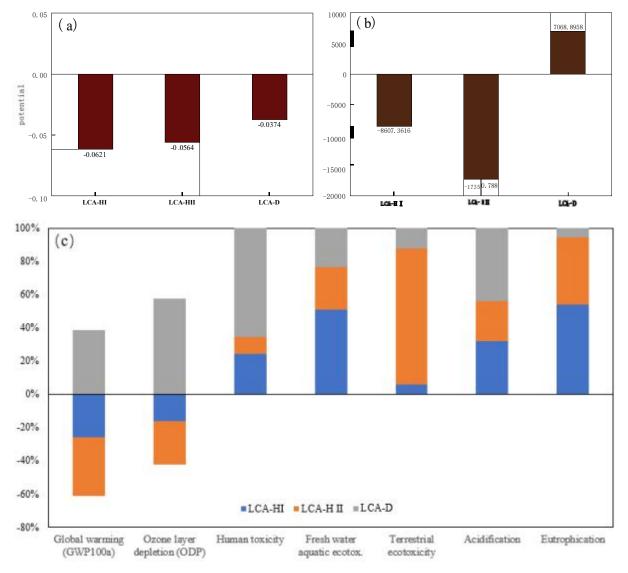


图 5-5 (a) 非生物矿产资源耗竭; (b) 非生物化石能源耗竭(c) 各项指标对比图

Figure 5-5 (a) for mineral resources, (b) for fossil energy,(c) for comparison of indicators 由图 5-5 可知, 根据同一个废旧锂离子电池进行生命不同工艺的生命周期评价, 整

体来说, 三种工艺对环境都产生了负效应, 这仅仅是对于这个回收阶段而言, 因为回收 过程会涉及各种物理、化学反应变化,每个步骤都会耗能、耗材及产生无法避免的污染 物,因此都能一定程度上造成环境损害影响,如图 5-5(c),干法回收工艺在环境影响中 表现出了全负效应,尤其在人体毒性(HT)、全球变暖潜值(GWP)和臭氧层破坏潜值 (ODP) 上均占有主导的地位, 即使在非生物能源耗竭(ADPf) 更是如此,很好解释的 是, 火法回收工艺需要大量的矿物质、煤进行会炉焚烧,而矿石的焚烧能产生大量的有 毒酸性气体及微小粉尘颗粒, 回收装置无法完全将其吸收及沉降, 不可避免地将排放到 大气中, 对人体环境, 生态环境均是很大考验。湿法回收工艺比火法回收工艺复杂, 要用到萃取剂等有机试剂且试剂消耗量大,造成易溶于水的二次污染物, 但回收率普遍 比火法工艺的高, 且纯度也高,因此在非生物矿产资源耗竭中, LCA-HI和 LCA-HII比 LCA-F表现出更好的正效应; 在环境影响贡献来看,湿法回收工艺能有效地控制酸性气 体、温室气体、粉尘的排放,所以在人体毒性、酸化影响、全球变暖的几个指标上萃取 工艺都比沉淀工艺的占比更小;由于试剂消耗量, 且溶于液体的金属离子难以完全除去, 故将会有不少金属离子通过污水排放至各个水生系统, 这样同样造成了水生生态系统毒 性及水体富营养化的负效应。总体来看, 三种回收工艺对环境的影响最大的是干法回收 工艺, 其次是湿法化学沉淀工艺, 影响最小的是湿法萃取工艺。

因此在锂离子电池即将迎来爆发性的报废流之际, 改善回收生产工艺, 降低回收工艺的环境负效应的任务迫在眉睫。

5.5 回收工艺的新方向

2016年以来,全球范围内锂电所需要金属元素的开采量和价格飞涨,尤其是锂和钴,处于资源有限以及性能考虑,降低钴的用量是正极材料的发展方向,即"高镍低钴",而钴的回收效益是最高的,因此单纯以提取金属为目的的回收方法的利润空间也逐渐变小。

如今的回收技术即湿法回收、火法回收工艺都是基于结构破坏-再提取的思路, 回收的方法流程长, 能耗高; 在工艺中外加试剂的耗量大进而成本高, 二次污染物的排放也难以控制; 并且目前回收的产物的应用性具有较大的局限性和较低的经济型。在此, 本研究尝试着提供回收工艺的新方向:

① 回收思路的直接化, 由分子尺度向原子尺度、间接回收向直接回收的转变。 即对 正极材料进行固相烧结、水热反应、熔融盐修复、电化学嵌锂,对溶剂进行修 复。

- ② 回收试剂的封闭化,使用试剂外源向内源的转变。即尽可能地用锂离子电池内的资源做成试剂、试剂循环再利用,石墨的回收及残锂的回收。
- ③ 回收产物的功能化,多样化及高值化。 即正极元素合金化,用作催化剂等。
- ④ 回收过程自动化,将工艺从拆解处理等流程从局部到整体化的过渡。

5.6 本章小结

本章通过结合第三章对三元锂离子电池主元件的清单收集,再加上对湿法化学沉淀回收工艺的物质清单收集,以回收工艺作为研究对象进行不同回收工艺间的环境影响对比,为了更加清楚对比两种回收工艺对环境的影响,用 SimaPro 软件用两种评价方法综合比较了湿法化学沉淀、湿法萃取、干法回收这三种回收工艺对环境的影响,得出影响最大的是干法回收工艺,其次是湿法化学沉淀工艺,影响最小的是湿法萃取工艺,并提出回收思路的直接化、试剂封闭化、功能化的建议。

结论与展望

总结

近年来, 我国的锂离子电池产业得到了快速发展,然而动力电池系统的生产需要消耗多种矿产资源和一次能源,并伴随大量温室气体和其他污染物的排放,造成资源和环境问题是电动汽车行业进一步发展的严重障碍。 车用锂电池全生命周期对整个环境与生态系统有着不可忽略的影响,因此本文通过研究三元锂离子电池系统的全生命周期来对环境的影响做定量的分析,并根据分析的结果提出相对的建议。

论文的结论主要分为以下内容:

第一,从完整的生命周期过程即"摇篮到坟墓"的模式对三元锂离子电池(NCM523)制造阶段、各组件平均运输阶段、使用阶段、回收这四个阶段的工艺流程及使用情况,尤其对正极材料的各生产组件的上游原料进行了分析, 根据所定义的系统边界进行了物质清单收集, 包括物质的输入流与输出流、各种能量、各种排放物, 并根据 SimaPro 数据库中没有的工艺流程建立所需要的新的工艺流程。为接下来的章节关于三元锂离子电池生命周期评价提供数据、工艺等方面的依据。

第二, 三元锂离子电池生命周期的碳足迹主要集中在电池的使用阶段与生产阶段,分别占 78.9%和 19.9%,而在生产阶段中正极材料的生产能产生 6.16t 当量 CO2;在 Impact2002+方法评价中锂离子电池生命周期人体健康、生态质量、气候变化、资源消耗 这四个终点损害类别中分别产生了 9.18mpt、3.63mpt、5.34mpt、3.93mpt 的潜值,其中使用阶段的人体健康是 4.44mpt,是最大的负效应来源,生产阶段的人体健康潜值和使用阶段的气候变化潜值分别为 3.37mpt 和 3.33mpt; 回收阶段中在人体健康和资源消耗的潜值中为-0.96mpt 和-0.72mpt。说明回收阶段产生了良好的正效应; 在 CML-IAbaseline评价方法中主要从非生物耗竭与环境影响两方面进行分析: 三元锂离子电池生命周期在非生物矿产资源耗竭和化石能源耗竭分别为 1.7E-01kg Sb·eq 和 4.3E+05MJ。环境方面酸化影响为 7.1E+02 kg SO2·eq,人体毒性 1.0E+04 kg 1,4-DCB·eq, 水生生态毒性为 2.3E+03kg 1,4-DCB·eq,陆地生态毒性为 5.1E+01kg 1,4-DCB·eq,全球变暖影响为 4.6E+04 kg CO2·eq,水体富营养化为 7.0E+01kg PO4³⁻·eq 等,回收阶段能节省 8.0E-02kg Sb·eq 和 7.1E+03MJ的矿产资源耗竭与化石能源耗竭,对各环境影响指标的潜在影响值和电池生产过程中各环节的环境影响进行了比较,通过分析主要的环境影响物质和过程来源,提

出了相应的改进意见,以针对性地解决这些问题。

第三, 为了更加清楚对比两种回收工艺对环境的影响, 用 SimaPro 软件用两种评价 方法综合比较了湿法化学沉淀、湿法萃取、干法回收这三种回收工艺对环境的影响, 得 出影响最大的是干法回收工艺, 其次是湿法化学沉淀工艺, 影响最小的是湿法萃取工艺, 并提出回收思路的直接化、 试剂封闭化、功能化的建议。

创新点

- (1) 对国内锂离子动力电池行业进行资料分析, 通过查阅文献, 企业咨询及参考企业已规模化生产的项目环境评价影响报告书。经过搜集所有锂离子电池合成的数据后,首先对数据进行分析, 并对不同企业之间的数据进行比较。最后将得到可靠的实际数据,并将这些数据用于专业的影响评估软件中进行模拟计算。
- (2) 将得到的实景数据在生命周期评价软件 SimaPro 中进行模拟计算,由于此软件内部并非包含锂离子电池生产过程所有流程, 因此在这过程中需要根据实际情况重新建立相应的工业流程,再结合内置的工业流程进行整个生产过程的模拟。
- (3) 在软件建立好完整的产品生产模型后, 进行完整的生命周期的碳足迹分析, 并总结 CML-IA baseline 和 Impact2002+这两种方法等对三元锂离子电池系统进行综合的 客观的环境影响评价; 最后根据热点问题的识别与分析, 不同的收回方法, 研究对环境产生较大影响的重要参数的变化对结果的影响。

展望

针对本文所研究的内容与当下工业化生产的不匹配性提出三点展望。

- (1)由于三元锂离子动力电池系统所涉及的原材料繁多,生产工艺复杂,技术要求高,因此评估结果的可靠性和准确性主要取决于真实和背景数据的质量。在数据收集过程中,即使遵循技术相关性、时间相关性、可靠性、完整性和地理相关性等五项原则,由于数据来源的限制,我们也不得不采用了一些来自其他国家的背景数据和部分模拟数据,并且这些数据并没有得到很好的实践和验证。因此,评估结果的准确性可能会受到一定程度的影响。我们希望在不久的将来,各企业和学者能够开源数据,为我国各类行业的生命周期数据库提供更加丰富的资源。
- (2) 从本研究结果可以看出,在锂离子电池回收产业链能给环境带来良好的正效应,因此希望有关部门能制定相关政策使回收电池的企业更加规范化、规模化、绿色

- 化。同时也应对生产各元件的企业实行更加有力的排放物监管措施。
- (3) 由于本研究仅是对物质流进行了数据分析,并没有对经济可行性的参考,希望后边能对这方面的工作进行深一步的研究。

参考文献

- [1]Falcão E A M, Teixeira A C R, Sodré J R. Analysis of CO₂ Emissions and Techno-Economic Feasibility of an Electric Commercial Vehicle [J]. Applied Energy, 2017, 193: 297-307.
- [2] Bickert S, Kampker A, Greger D. Developments of CO₂ -Emissions and Costs for Small Electric and Combustion Engine Vehicles in Germany [J]. Transportation Research Part D: Transport and Environment, 2015, 36: 138-151.
- [3]Arshad F, Li L, Amin K, et al. A Comprehensive Review of the Advancement in Recycling the Anode and Electrolyte from Spent Lithium Ion Batteries [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8(36): 13527- 13554.
- [4]Miao Y, Shi J, Yu Z. On the Complete Convergence and Strong Law for Dependent Random Variables with General Moment Conditions [J]. Acta Mathematica Hungarica, 2022, 168(2): 425-442.
- [5]Pinegar H, Smith Y R. Recycling of End-of-Life Lithium Ion Batteries, Part I: Commercial Processes [J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2019, 5(3): 402-416.
- [6]Zhou Z Y, Huang J H, Li M, et al. The Dynamic Evolution of the Material Flow of Lithium Resources in China [J]. Sustainability, 2022, 14(24).
- [7]Mrozik W, Rajaeifar M A, Heidrich O, et al. Environmental Impacts, Pollution Sources and Pathways of Spent Lithium-Ion Batteries [J]. Energy & Environmental Science, 2021, 14(12): 6099-6121.
- [8]Harper G, Sommerville R, Kendrick E, et al. Recycling Lithium-Ion Batteries from Electric Vehicles [J]. Nature, 2019, 575(7781): 75-86.
- [9]Gandoman F H, Jaguemont J, Goutam S, et al. Concept of Reliability and Safety Assessment of Lithium-Ion Batteries in Electric Vehicles: Basics, Progress, and Challenges [J] . Applied Energy, 2019, 251.
- [10]Liu Y. The Development History of Cathode and Anode Materials of Lithium Ion Battery [Z]. Proceedings of the 7th International Conference on Education, Management, Inforamation and Mechanical Engineering(EMIM 2017). 2017: 1399- 1402
- [11] 康浩, 朱素冰. 我国锂离子电池正极材料发展历程回顾 [J]. 新材料产业, 2019, (10): 21-27.

- [12] Hyeon P S, Oh P. Trends and Prospects for the Development of Cathode Materials for Lithium- Ion Batteries for Next- Generation Automobiles [J] . Journal of Korean Society for Imaging Science and Technology, 2021, 27(2): 48-57.
- [13]武琛昊. 我国光伏产业生态效率评价研究 [D]; 中国环境科学研究院, 2022.
- [14]姚东. 基于可再生能源的清洁燃料汽车生命周期评价研究 [D]; 青岛科技大学, 2022.
- [15] Gutsch M, Leker J. Review Article Global Warming Potential of Lithium- Ion Battery Energy Storage Systems: A Review [J]. Journal of Energy Storage, 2022, 52.
- [16]Lai X, Chen Q, Tang X, et al. Critical Review of Life Cycle Assessment of Lithium-Ion Batteries for Electric Vehicles: A Lifespan Perspective [J]. Etransportation, 2022, 12.
- [17]Bouter A, Guichet X. The Greenhouse Gas Emissions of Automotive Lithium-Ion Batteries: A Statistical Review of Life Cycle Assessment Studies [J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 344.
- [18]Xia X, Li P. A Review of the Life Cycle Assessment of Electric Vehicles: Considering the Influence of Batteries [J]. Science of the Total Environment, 2022, 814.
- [19]Degen F, Schütte M. Life Cycle Assessment of the Energy Consumption and Ghg Emissions of State- of- the- Art Automotive Battery Cell Production [J] . Journal of Cleaner Production, 2022, 330: 129798.
- [20] Jinasena A, Burheim O S, Strømman A H. A Flexible Model for Benchmarking the Energy Usage of Automotive Lithium-Ion Battery Cell Manufacturing [J]. Batteries, 2021, 7(1): 14.
- [21] Dai Q, Kelly J C, Gaines L, et al. Life Cycle Analysis of Lithium- Ion Batteries for Automotive Applications [J]. Batteries, 2019, 5(2): 48.
- [22]Kallitsis E, Lander L, Edge J, et al. Safe and Sustainable Lithium-Ion Batteries [J]. 2022. 33: 1798.
- [23]Kelly J C, Wang M, Dai Q, et al. Energy, Greenhouse Gas, and Water Life Cycle Analysis of Lithium Carbonate and Lithium Hydroxide Monohydrate from Brine and Ore Resources and Their Use in Lithium Ion Battery Cathodes and Lithium Ion Batteries [J]. Resources Conservation and Recycling, 2021, 174: 105762.
- [24] Hung C R, Ellingsen L A-W, Majeau-Bettez G. Liset: A Framework for Early-Stage Life Cycle Screening of Emerging Technologies [J]. Journal of Industrial Ecology, 2020, 24(1): 12807.

- [25] Chordia M, Nordelof A, Ellingsen L A- W. Environmental Life Cycle Implications of Upscaling Lithium-Ion Battery Production [J]. International Journal of Life Cycle Assessment, 2021, 26(10): 2024-2039.
- [26] Majeau-Bettez G, Stromman A H, Hertwich E G. Evaluation of Process- and Input-Output-Based Life Cycle Inventory Data with Regard to Truncation and Aggregation Issues [J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(23): 10170- 10177.
- [27] Marques P, Garcia R, Kulay L, et al. Comparative Life Cycle Assessment of Lithium-Ion Batteries for Electric Vehicles Addressing Capacity Fade [J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 229: 787-794.
- [28] Amarakoon S, Vallet C, Curran M A, et al. Life Cycle Assessment of Photovoltaic Manufacturing Consortium (Pvmc) Copper Indium Gallium (Di)Selenide (Cigs) Modules [J]. International Journal of Life Cycle Assessment, 2018, 23(4): 851-866.
- [29]Yuan C, Deng Y, Li T, et al. Manufacturing Energy Analysis of Lithium Ion Battery Pack for Electric Vehicles [J]. CIRP Annals, 2017, 66(1): 53-56.
- [30]Qiao Q, Zhao F, Liu Z, et al. Cradle-to-Gate Greenhouse Gas Emissions of Battery Electric and Internal Combustion Engine Vehicles in China [J]. Applied Energy, 2017, 204: 1399-1411.
- [31]Qiao Q, Zhao F, Liu Z, et al. Life Cycle Greenhouse Gas Emissions of Electric Vehicles in China: Combining the Vehicle Cycle and Fuel Cycle [J]. Energy, 2019, 177: 222-233.
- [32] Oliveira L, Messagie M, Rangaraju S, et al. Key Issues of Lithium-Ion Batteries—from Resource Depletion to Environmental Performance Indicators [J]. Journal of cleaner production, 2015, 108: 354-362.
- [33]Wu Z, Wang M, Zheng J, et al. Life Cycle Greenhouse Gas Emission Reduction Potential of Battery Electric Vehicle [J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 190: 462-470.
- [34]Burchart-Korol D, Jursova S, Folega P, et al. Environmental Life Cycle Assessment of Electric Vehicles in Poland and the Czech Republic [J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 202: 476-487.
- [35] Shafique M, Luo X. Environmental Life Cycle Assessment of Battery Electric Vehicles from the Current and Future Energy Mix Perspective [J]. Journal of Environmental Management, 2022, 303: 114050.
- [36]Dunn J B, Gaines L, Barnes M, et al. Material and Energy Flows in the Materials 102

Production, Assembly, and End- of-Life Stages of the Automotive Lithium- Ion Battery Life Cycle [R]: Argonne National Lab.(ANL), Argonne, IL (United States), 2014.

[37] Yudhistira R, Khatiwada D, Sanchez F. A Comparative Life Cycle Assessment of Lithium-Ion and Lead-Acid Batteries for Grid Energy Storage [J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 358.

[38]Troy S, Schreiber A, Reppert T, et al. Life Cycle Assessment and Resource Analysis of All-Solid-State Batteries [J]. Applied energy, 2016, 169: 757-767.

[39]Lastoskie C M, Dai Q. Comparative Life Cycle Assessment of Laminated and Vacuum Vapor-Deposited Thin Film Solid-State Batteries [J]. Journal of Cleaner Production, 2015, 91: 158-169.

[40] Hammond G P, Hazeldine T. Indicative Energy Technology Assessment of Advanced Rechargeable Batteries [J]. Applied Energy, 2015, 138: 559-571.

[41]Hammond A S, Almecija S. Lower Ilium Evolution in Apes and Hominins [J]. Anatomical Record-Advances in Integrative Anatomy and Evolutionary Biology, 2017, 300(5): 828-844.

[42]Gerssen-Gondelach S J, Faaij A P. Performance of Batteries for Electric Vehicles on Short and Longer Term [J]. Journal of power sources, 2012, 212: 111- 129.

[43] Corsten M, Ramirez A, Shen L, et al. Environmental Impact Assessment of Ccs Chains - Lessons Learned and Limitations from Lca Literature [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2013, 13: 59-71.

[44] Blanco H, Codina V, Laurent A, et al. Life Cycle Assessment Integration into Energy System Models: An Application for Power-to-Methane in the Eu [J]. Applied Energy, 2020, 259. [45]Lai X, Deng C, Li J, et al. Rapid Sorting and Regrouping of Retired Lithium-Ion Battery Modules for Echelon Utilization Based on Partial Charging Curves [J]. IEEE Transactions on Vehicular Technology, 2021, 70(2): 1246-1254.

[46] Zhang X, He Y, Wang Y, et al. Assessing the Ghg Emissions and Savings During the Recycling of Nmc Lithium-Ion Batteries Used in Electric Vehicles in China [J]. Processes, 2022, 10(2): 342.

[47]Wu Y, Yang L, Tian X, et al. Temporal and Spatial Analysis for End-of-Life Power Batteries from Electric Vehicles in China [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2020, 155: 104651. [48]Shu X, Guo Y, Yang W, et al. Life-Cycle Assessment of the Environmental Impact of the

Batteries Used in Pure Electric Passenger Cars [J]. Energy Reports, 2021, 7: 2302-2315.

[49]Ahmadi L, Young S B, Fowler M, et al. A Cascaded Life Cycle: Reuse of Electric Vehicle Lithium-Ion Battery Packs in Energy Storage Systems [J]. The International Journal of Life Cycle Assessment, 2017, 22: 111-124.

[50]Lai X, Huang Y, Gu H, et al. Turning Waste into Wealth: A Systematic Review on Echelon Utilization and Material Recycling of Retired Lithium-Ion Batteries [J]. Energy Storage Materials, 2021, 40: 96-123.

[51]Sun S, Jin C, He W, et al. Management Status of Waste Lithium-Ion Batteries in China and a Complete Closed-Circuit Recycling Process [J]. Science of The Total Environment, 2021, 776: 145913.

[52] Liu C, Lin J, Cao H, et al. Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries in View of Lithium Recovery: A Critical Review [J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 228: 801-813.

[53]Qiao Q, Zhao F, Liu Z, et al. Electric Vehicle Recycling in China: Economic and Environmental Benefits [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2019, 140: 45-53.

[54]Lander L, Cleaver T, Rajaeifar M A, et al. Financial Viability of Electric Vehicle Lithium-Ion Battery Recycling [J]. Iscience, 2021, 24(7): 102787.

[55]Raugei M, Winfield P. Prospective Lca of the Production and Eol Recycling of a Novel Type of Li-Ion Battery for Electric Vehicles [J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 213: 926-932.

[56]Bobba S, Mathieux F, Blengini G A. How Will Second-Use of Batteries Affect Stocks and Flows in the Eu? A Model for Traction Li- Ion Batteries [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2019, 145: 279-291.

- [57] Neubauer J, Pesaran A. The Ability of Battery Second Use Strategies to Impact Plug-in Electric Vehicle Prices and Serve Utility Energy Storage Applications [J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(23): 10351- 10358.
- [5 8] Kamath D, Arsenault R, Kim H C, et al. Economic and Environmental Feasibility of Second-Life Lithium-Ion Batteries as Fast-Charging Energy Storage [J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(11): 6878-6887.
- [5 9] Kamath D, Shukla S, Arsenault R, et al. Evaluating the Cost and Carbon Footprint of Second-Life Electric Vehicle Batteries in Residential and Utility-Level Applications [J]. Waste

Management, 2020, 113: 497-507.

[60]Unterreiner L, Juelch V, Reith S. Recycling of Battery Technologies - Ecological Impact Analysis Using Life Cycle Assessment (Lca); proceedings of the 10th International Renewabie Energy Storage Conference (IRES), Dusseldorf, GERMANY, F 2016 Mar 15- 17, 2016 [C]. 2016.

[61]潘一军, 梁炉, 唐茂钢, et al. 电动汽车充电技术 2.0 与 1.0 对比分析 [J]. 信息技术与信息化, 2018, (08): 162-168.

[62]梁炉, 符钢战. 不同动力系统的插电式混合动力汽车全生命周期能耗和排放的对比分析 [J]. 上海汽车, 2016, (03): 45-50.

[63]刘书如. 锂离子动力电池及纯电动汽车生命周期评价对比研究 [D]; 长安大学, 2021. [64]马金秋. 匹配不同动力电池的纯电动汽车全生命周期评价研究 [D]; 长安大学, 2019. [65]方海峰, 马金秋, 陈轶嵩. 各种替代能源中型货车生命周期环境排放分析 [J]. 汽车实用技术, 2019, (12): 27-30.

[66]陈轶嵩, 马金秋, 丁振森, et al. 纯电动汽车动力系统全生命周期节能减排绩效评价研究 [J]. 机械与电子, 2018, 36(11): 20-23.

[67]李书华. 电动汽车全生命周期分析及环境效益评价 [D]; 吉林大学, 2014.

[68]Yu A, Wei Y, Chen W, et al. Life Cycle Environmental Impacts and Carbon Emissions: A Case Study of Electric and Gasoline Vehicles in China [J]. Transportation Research Part D: Transport and Environment, 2018, 65: 409-420.

[69]汪祺, 方利国. 锂电正极材料的生命周期评价 [J]. 广州化工, 2012, 40(05): 53-56.

[70]汪祺. 基于生命周期评价的锂电正极材料对比分析 [D]; 华南理工大学, 2012.

[71]卢强. 电动汽车动力电池全生命周期分析与评价 [D]; 吉林大学, 2014.

[72]程冬冬. 基于绿色发展理念的锂离子电池生命周期环境效益研究 [D]; 广东工业大学, 2019.

[73]郁亚娟, 王冬, 王翔, et al. 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, 38(06): 13-16.

[74]郁亚娟, 王聪, 王冬, et al. 二次电池电极材料环境影响计算系统 [J]. 工业安全与环保, 2016, 42(05): 88-91+95.

[75]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, 32(10): 15-18+23.

[76]李怡霞. 动力电池全生命周期研究 [D]; 北京工业大学, 2012.

[77]Zheng M T, Salim H, Liu T F, et al. Intelligence-Assisted Predesign for the Sustainable Recycling of Lithium-Ion Batteries and Beyond [J]. Energy & Environmental Science, 2021, 14(11): 5801-5815.

[78]Kelly J C, Dai Q, Wang M. Globally Regional Life Cycle Analysis of Automotive Lithium-Ion Nickel Manganese Cobalt Batteries [J]. Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change, 2020, 25: 371-396.

[79]Rajaeifar M A, Ghadimi P, Raugei M, et al. Challenges and Recent Developments in Supply and Value Chains of Electric Vehicle Batteries: A Sustainability Perspective [Z]. Elsevier. 2022: 106144

[80]Ciez R E, Whitacre J. Examining Different Recycling Processes for Lithium-Ion Batteries [J]. Nature Sustainability, 2019, 2(2): 148-156.

[81]杨顺兴, 刘回春. 迟来的电池革命 "电车"能否撑起新能源汽车的未来 [J]. 产品可靠性报告, 2022, (02): 8-9.

[82]刘丽丽, 刘同礼, 金小香. 电动汽车碳排放计算与跟踪评估的探讨 [J]. 内燃机与配件, 2022, (01): 196-198.

[83]陈杰军, 奚巍民, 朱婵霞, et al. 电动汽车发展态势评价体系及方法研究 [J]. 电力需求侧管理, 2023, 25(01): 74-79.

[84]到 2030年, 电动汽车的生产将因消费者需求和汽车制造商投资而有所变化 [J]. 汽车与配件, 2022, (03): 22-23.

[85]西欧地区的纯电动汽车销量已超越传统内燃机汽车 [J]. 柴油机设计与制造, 2022, 28(01): 4.

[86]唐一媛, 毛保华, 周琪, et al. 电动汽车运行阶段碳排放因子影响因素研究 [J]. 交通节能与环保, 2022, 18(03): 17-22.

[87] Peters J F, Baumann M, Zimmermann B, et al. The Environmental Impact of Li- Ion Batteries and the Role of Key Parameters— a Review [J] . Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, 67: 491-506.

[88] Faria R, Marques P, Garcia R, et al. Primary and Secondary Use of Electric Mobility Batteries from a Life Cycle Perspective [J]. Journal of Power Sources, 2014, 262: 169- 177.

[89]侯良学. 基于锂资源的电动汽车发展潜力分析 [J]. 当代石油石化, 2022, 30(12): 23-

28.

[90]王洪涛. 基于产品生命周期和节能减排目标的生态设计评价; proceedings of the 2014年绿色制造国际论坛, 中国江苏张家港, F, 2014 [C].

[91]郭丽丽. 基于全生命周期的电梯碳排放评估 [D]; 桂林电子科技大学, 2022.

[92]Bobba S, Deorsola F A, Blengini G A, et al. Lca of Tungsten Disulphide (Ws2) Nano-Particles Synthesis: State of Art and from Cradle-to-Gate Lca [J]. Journal of Cleaner Production, 2016, 139: 1478- 1484.

[93]马雪, 王洪涛. 生命周期评价在国内的研究与应用进展分析 [J]. 化学工程与装备, 2015, (02): 164-166.

[94]Hemmati M, Messadi T, Gu H. Life Cycle Assessment of Cross-Laminated Timber Transportation from Three Origin Points [J]. Sustainability, 2021, 14(1): 336.

[95]Pan W, Teng Y. A Systematic Investigation into the Methodological Variables of Embodied Carbon Assessment of Buildings [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2021, 141: 110840.

[96]郑秀君, 胡彬. 我国生命周期评价(Lca)文献综述及国外最新研究进展 [J]. 科技进步与对策, 2013, 30(06): 155- 160.

[97]王洪涛. 势在必行的生命周期评价 [J]. 高科技与产业化, 2014, (05): 52-55.

[98]侯萍, 王洪涛, 朱永光, et al. 中国资源能源稀缺度因子及其在生命周期评价中的应用 [J]. 自然资源学报, 2012, 27(09): 1572- 1579.

[99]Feng T, Guo W, Li Q, et al. Life Cycle Assessment of Lithium Nickel Cobalt Manganese Oxide Batteries and Lithium Iron Phosphate Batteries for Electric Vehicles in China [J]. Journal of Energy Storage, 2022, 52.

[100]王琢璞. 新能源汽车动力电池回收利用潜力及生命周期评价 [D]; 清华大学, 2018. [101]四川顺应动力电池材料有限公司. 年产 3 万吨高镍锂电三元正极材料前驱体建设项目 [M]. 2022.

[102]陈耀, 彭灿, 吴理觉, et al. 电池级硫酸钴生产工艺研究进展 [J]. 无机盐工业, 2019, 51(03): 7-11+19.

[103]欧阳准, 贾荣. 电池工业用精制硫酸镍的生产 [J]. 有色金属(冶炼部分), 2004, (04): 23-25.

[104]江西安德力高新科技有限公司. 年产 20000 吨采用锂云母制备电池级碳酸锂及高附

加值副产品综合利用项目 [M]. 2020.

[105]贵州新创硅基新材料科技有限公司.5 万吨锂电池负极材料全产业链项目 [M]. 2021.

[106]安徽美芯新材料有限公司. 锂电池湿法隔膜产业化建设项目 [M]. 2021.

[107]蚌埠弗迪电池有限公司. 蚌埠比亚迪电解液生产项目 [M]. 2022.

[108]江西嘉元科技有限公司. 年产 2万吨电解铜箔项目 [M]. 2022.

[109]芜湖众源铝箔有限公司. 年产 5万吨电池箔项目 [M]. 2022.

[110]龙岩市众威新能源有限公司. 新能源锂离子锂电池生产项目 [M]. 2022.

[111]殷仁述. 中国车用锂离子动力电池生命周期评价研究 [D]; 湖南大学, 2018.

[112]2021年中国移动源环境管理年报(摘录一)[J]. 环境保护, 2021, 49(Z2): 82-88.

[113]2021 年中国移动源环境管理年报(摘录二) [J]. 环境保护, 2021, 49(19): 60-70.

[114]Ellingsen L A-W, Hung C R, Stromman A H. Identifying Key Assumptions and Differences in Life Cycle Assessment Studies of Lithium-Ion Traction Batteries with Focus on Greenhouse Gas Emissions [J] . Transportation Research Part D-Transport and Environment, 2017, 55: 82-90.

[115]殷仁述,杨沿平,杨阳,et al. 车用钛酸锂电池生命周期评价 [J]. 中国环境科学, 2018, 38(06): 2371-2381.

[116]钟雪虎, 陈玲玲, 韩俊伟, et al. 废旧锂离子电池资源现状及回收利用 [J]. 工程科学学报, 2021, 43(02): 161-169.

[117] 雷舒雅, 徐睿, 孙伟, et al. 废旧锂离子电池回收利用 [J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(11): 3303-3319.

[118]刘慧丽. 废旧新能源动力电池回收体系研究 [D]; 上海第二工业大学, 2020.

[119]湖南金凯循环科技有限公司. 废旧锂电池和含锂废料回收循环利用及电池级碳酸锂产业化 [M]. 2021.

[120]郑艳华. 生命周期评价法在公路建设项目环境影响分析中的应用 [D]; 南京林业大学, 2009.

[121]衡丽君. 生物质定向热解制多元醇燃料过程模拟及全生命周期碳足迹研究 [D]; 东南大学, 2019.

[122]李姣. 基于生命周期评价方法的固体废弃物能源化环境影响分析 [D]; 天津大学, 2018.

- [123]张驰. 基于全生命周期的纯电动汽车设计决策方法 [D]; 沈阳理工大学, 2021.
- [124]杨明坤. Cigs 薄膜太阳能电池生命周期评价 [D]; 西南交通大学, 2021.
- [125]张建普. 电冰箱全生命周期环境影响评价研究 [D]; 上海交通大学, 2010.
- [126]张峰. 以离心机组为冷源的空调系统能耗的生命周期评价 [D]; 西安建筑科技大学, 2007.
- [127]杨鸣. 机电产品模块化生命周期评价方法研究及其软件开发 [D]; 上海交通大学, 2011.
- [128]刘凯辉. 比亚迪 e6 纯电动汽车全生命周期评价 [D]; 福建农林大学, 2016.
- [129]逯启昌. 废弃三元锂电材料热还原特性及金属组分分离富集研究 [D]; 中国矿业大学, 2021.
- [130]池州西恩新材料科技有限公司. 6000t/A 锂电池综合回收利用项目环境影响报告书 [M]. 2020.
- [131]赵珅, 陈玉东, 甘信宏, et al. 一种废弃动力锂电池干法回收装置, CN114050339B [P/OL].
- [132]湘阴江冶新材料科技有限公司. 年处理 5 万吨废旧动力锂电池综合回收利用项目 [M]. 2023.