

# 锂离子动力电池的电极材料回收模式及经济性分析\*

黎华玲<sup>1,2,3</sup>, 陈永珍<sup>1,2,3†</sup>, 宋文吉<sup>1,2,3</sup>, 涂小琳<sup>1,2,3</sup>,  
冯自平<sup>1,2,3</sup>, 黄敦新<sup>4</sup>, 吴文峰<sup>4</sup>

(1. 中国科学院广州能源研究所, 广州 510640; 2. 中国科学院可再生能源重点实验室, 广州 510640;  
3. 广东省新能源和可再生能源研究开发与应用重点实验室, 广州 510640;  
4. 广州中国科学院沈阳自动化研究所分所, 广州 511458)

**摘要:**我国锂离子动力电池即将步入报废潮, 将报废的动力电池电极材料进行合理的处理, 对环境的保护以及资源利用有重要意义。本文介绍市场上普及的电极材料干法和湿法回收技术工艺, 根据调研回收工艺中的各项生产成本以及产生的收益数据, 对获得的经济利润进行了计算分析。结果表明, 三元材料电池采用湿法回收技术可获得较高的经济性收益, 磷酸铁锂电池采用改进后干法回收技术也可获得一定的盈利。

**关键词:** 锂离子动力电池; 报废; 回收技术; 经济价值

中图分类号: TK09; F403.7

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.2095-560X.2018.06.007

## Electrode Material Recovery Mode and Economic Analysis of Lithium-Ion Power Battery

LI Hua-ling<sup>1,2,3</sup>, CHEN Yong-zhen<sup>1,2,3</sup>, SONG Wen-ji<sup>1,2,3</sup>, TU Xiao-lin<sup>1,2,3</sup>,  
FENG Zi-ping<sup>1,2,3</sup>, HUANG Dun-xin<sup>4</sup>, WU Wen-feng<sup>4</sup>

(1. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;  
2. CAS Key Laboratory of Renewable Energy, Guangzhou 510640, China;

3. Guangdong Provincial Key Laboratory of New and Renewable Energy Research and Development, Guangzhou 510640, China;  
4. Shenyang Institute of Automation. Guangzhou. Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 511458, China)

**Abstract:** Lithium-ion batteries in China will soon enter the tide of decommissioning. It is of great significance to deal with the used batteries reasonably for environmental protection and resource utilization. In this paper, the technology of dry and wet recovery of electrode materials which was widely used in the market was introduced. According to the investigation and analysis of the production cost and the income data of the recovery process, the economic profit obtained was calculated and analyzed. Results showed that the wet recovery technology of ternary material batteries was more economical, while the recovery of lithium iron phosphate batteries was profitable with improved dry recovery technology.

**Key words:** lithium-ion battery; scrap; recovery technology; economic value

## 0 引言

得益于国家政策对新能源电动汽车的强力支持, 电动汽车产业发展飞速, 动力电池销量快速增长, 随之报废的动力电池也日渐增多。据统计<sup>[1]</sup>, 截至 2017 年底, 国内新能源电动汽车的保有量已达 180 万辆, 而新能源汽车的动力电池寿命为 4 ~ 5 年, 早期投入使用的电动汽车电池在 2018 年

迎来报废初期, 预计 2020 年报废量将超过 23 万 t (21 GW·h), 如图 1 所示。

有数据显示<sup>[2]</sup>, 纯电动汽车动力磷酸铁锂 (LiFePO<sub>4</sub>, LFP)、三元体系电池 (LiNi<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Mn<sub>z</sub>O<sub>2</sub>, NCM)、钛酸锂 (Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>, LTO)、锰酸锂 (LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, LMO) 四种锂离子电池 2016 年的需求量占比 70%、26%、2%和 2%, 2017 年则为 49%、45%、4%和 2%, 从以上数据可以看出, 在 2016 年前之新能源动力汽

\* 收稿日期: 2018-08-14

修订日期: 2018-09-17

基金项目: 广东省新能源和可再生能源研究开发与应用重点实验室项目 (y809ji1001)

† 通信作者: 陈永珍, E-mail: chenyz@ms.giec.ac.cn

车以 LFP 为主,因此在报废的初期,以 LFP 动力电池为主。而随着市场规模的快速发展,三元材料体系动力电池报废量将与 LFP 持平。另外,根据目前市场发展趋势及国家对动力电池能量密度的要求,三元材料体系电池市场占有率甚至可能超过 LFP 电池市场量。

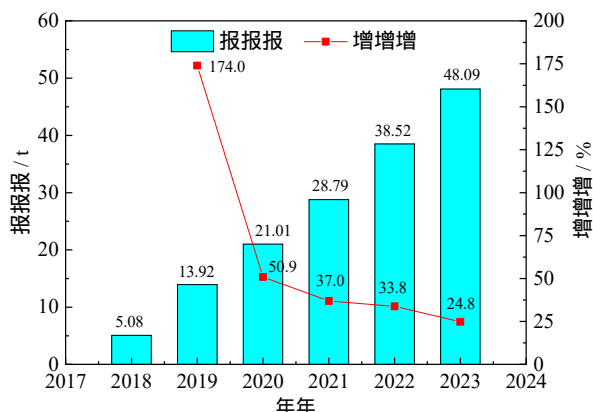


图 1 锂动力电池逐年报废量预测<sup>[3]</sup>

Fig. 1 Quantity prediction of spent lithium power battery<sup>[3]</sup>

大量的锂离子电池报废会带来环境污染和资源浪费问题。因此对报废的动力电池电极材料进行无害化处理以及资源化利用,具有十分重要的意义。

## 1 动力电池回收利用的意义

### 1.1 生态与环境保护方面

动力锂离子电池中不含 Pb、Cd、Hg 等重金属污染物,但报废动力锂离子电池对环境仍有一定

的危害。单体动力锂离子电池主要包括正极、负极、隔膜、电解液和外壳等,如图 2 所示。正极一般采用铝箔为集流体基材,铝箔正反面涂覆着正极电极材料,正极电极材料由一定比例的正极活性物质(LFP、三元材料)、导电剂(乙炔黑、碳纳米管等)和粘结剂(聚偏二氟乙烯)组成。负极一般采用铜箔为集流体基材,基材正反面涂覆着负极电极材料,负极电极材料由一定比例的活性物质(大部分为石墨)、分散剂(羧甲基纤维素钠)和粘结剂(丁苯橡胶)组成。电解液主要包含有机溶剂(碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯、碳酸二甲酯、碳酸丙烯酯等)和电解液溶质(LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiClO<sub>4</sub>等)。以上动力锂电池的各部分物质都能与环境某些物质发生化学反应而产生对环境有危害的污染物<sup>[4]</sup>,如表 1 所示。因此,对报废的动力锂电池材料进行回收处理,对环境保护具有重要意义。

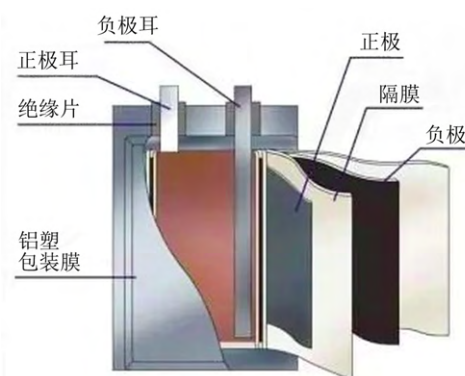


图 2 锂动力电池结构组成图

Fig. 2 Structure composition diagram of lithium power battery

表 1 报废的动力电池成分对环境的危害<sup>[4]</sup>

Table 1 Environmental damage by the components of spent power battery<sup>[4]</sup>

材料	具体物质	化学性质	对环境影响
正极	LiFePO <sub>4</sub> 、LiNi <sub>x</sub> Co <sub>y</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	与酸碱反应生成重金属	重金属污染难治理,且对人体有害
负极	石墨	高温燃烧不充分产生 CO	产生粉尘
有机溶剂	碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯、碳酸二甲酯、碳酸丙烯酯等	水解产生酸、醛	有刺激性味,对人体有害
电解质溶质	LiPF <sub>6</sub> 、LiBF <sub>4</sub> 、LiClO <sub>4</sub> 等	强腐蚀性,遇水或高温产生有毒气体	产生毒气,污染环境

### 1.2 资源性和经济性

动力电池从汽车上报废后,部分电池具有梯级应用价值,如应用在通信电站、电网储能等领域。梯级应用结束后,报废的动力电池具有材料再生价值,即拆解回收有价金属材料。动力电池电极材料中含有 Li、Ni、Co 等有价值的金属,如表 2 所示,通过合理的技术回收利用,可实现经济效益。

表 2 LFP 和三元材料电池有价金属含量

Table 2 Valuable metal contents of LFP and NCM batteries

电池	金属含量 / %			
	Ni	Co	Mn	Li
LFP 电池	-	-	-	1.1
三元材料电池	12.1	2.3	7.0	1.9

## 2 电极材料回收技术及经济性分析

目前，从电动汽车报废的动力电池主要有两种处理方式，一种是梯级利用，另一种是拆解回收，如图 3 所示。梯级利用是将电池的使用寿命延长，当动力电池的容量降到初始容量的 80%时，不再满足电动汽车的使用标准，但仍可在其他场合应用，如储能系统、电动工具等。当电池性能进一步下降到初始容量的 50%以下，无法继续使用，则对电池进行拆解，回收电极材料。

报废电池材料拆解回收流程一般包括电池组放电、单体电池破坏性拆解、粉碎、分选以及电极材料回收等过程。电极材料中含有有价金属，回收价值较高，目前关于电极材料回收的工艺也较多。经过对文献以及工业生产调研，现有的电极材料回收技术主要有干法回收技术、湿法回收技术和生物回收技术。生物回收技术还处于实验室阶段，工艺需要的成本较高；干法回收技术和湿法回收技术适用于大规模的工业生产，也有相关的公司用于生产线投产。本文主要针对干法回收技术和湿法回收技术的工艺进行介绍，并对其经济收益情况进行计算和分析。

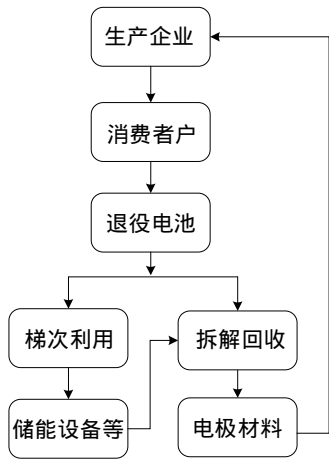


图 3 锂动力电池回收流程  
Fig.3 Recovery process of lithium power battery

### 2.1 干法回收技术

#### 2.1.1 干法回收技术工艺流程

干法回收技术是将机械拆解后得到的正电极片或电极粉料通过高温焚烧将极片或粉料的有机粘结剂和其他残留有机物去除，同时电极的金属材料经过氧化、还原、分解等过程，再进行金属或金属化合物提取。

早期典型的干法回收锂电池中有价金属的工艺过程为：先拆解电池除去外壳，获取电极材料，加入焦炭、石灰石混合均匀后高温焙烧，有机物燃烧后转化为二氧化碳及其他气体，氟和磷形成沉渣，铝被氧化成炉渣，锂大部分以氧化锂气体蒸气溢出，金属 Cu、Co、Mn、Ni 等形成碳合金<sup>[5]</sup>，工艺流程如图 4 所示。

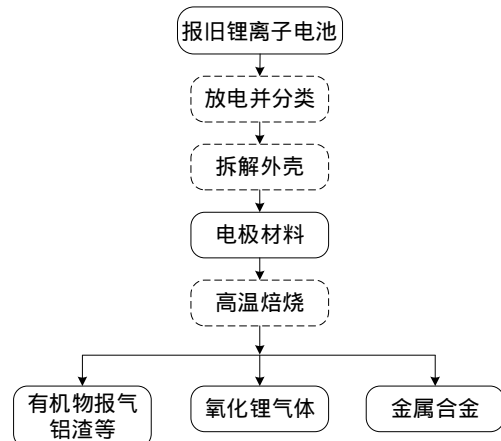


图 4 传统干法回收技术流程  
Fig.4 Traditional dry recovery technology flow

传统的干法回收处理 LFP 动力电池成本高、利润低，学者们开发出了新的干法回收技术。本课题组在空气中高温处理正极片后，将  $\text{LiFePO}_4$  氧化为  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  及  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  并作为再生反应原料，加入适量还原剂，650 ~ 750 高温碳热还原再生  $\text{LiFePO}_4$ ，获得纯相的再生  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  材料，如图 5。

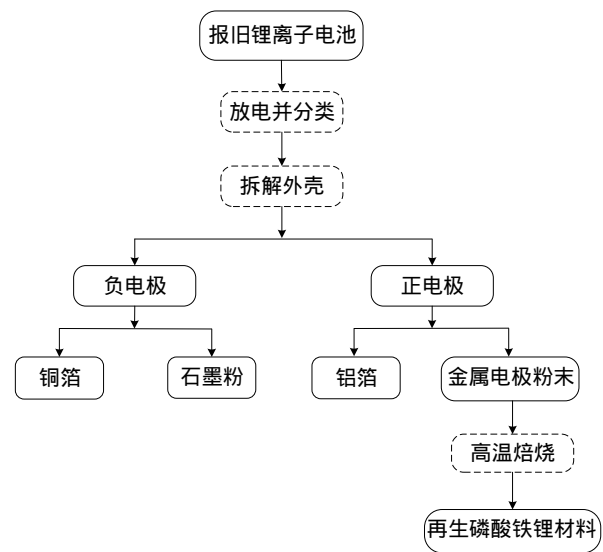


图 5 改进的干法回收技术流程  
Fig.5 Improved dry recovery technology flow

### 2.1.2 干法回收技术经济性分析

干法回收工艺流程短,且不需要使用酸碱溶液,减少了有机废液的产生,但是高温过程会产生大量的废气和废渣。针对动力电池拆解回收的模式,分析回收过程的各项成本,以数学模型的形式建立回收利润的模型,表达式如下:

$$E = R - C$$

式中, $E$ 为回收总利润; $R$ 为回收总收入; $C$ 为回收电池处理成本。其中回收电池的处理成本包括以下项目:

(1) 原材料成本。报废的动力电池从收购点以一定的价钱购买,本文中此项由深圳某收购公司提供报价。

(2) 辅助材料成本。报废的动力电池需要用酸、碱、有机溶剂、沉淀剂等进行处理,回收的工艺不同以及最后产品的不同,所使用的辅助材料也有所不同。

(3) 燃料动力成本。在回收处理的过程中,设备所需用到的电力、天然气以及水等费用。

(4) 环境治理成本。回收过程中所产生的废气、废液和残渣,需要进行无害化处理产生的费用。

(5) 拆解费用。动力电池收购回来需要进行拆解才能进行后续的处理,根据现有的拆解技术成熟程度不同,产生的费用也有所不同。

(6) 人工成本。用于支付工人工资。

(7) 设备成本。设备成本包括设备的维护费和折旧费。设备的维护费指设备正常运行所投入的费

用,设备的折旧费按照以下公式计算<sup>[6]</sup>:

$$\text{设备折旧费} = C_0 \times (1 - r)/n$$

式中, $C_0$ 为总固定资产值,包括厂房建设、机器设备放热购买安装; $r$ 为固定资产残值率,一般为5%; $n$ 为固定资产使用的年限,一般为10年。

(8) 其他。场地费、公摊费、税费等。

参照上述的干法工艺流程图,按照正常处理1t废旧电池干法处理模式,三元材料动力电池以传统的干法回收工艺计算成本和收益,LFP分别以传统的干法回收工艺(干法1)和改进的干法回收工艺(干法2)计算成本和收益,成本分别命名为 $C_{LFP\text{干法}1}$ 、 $C_{LFP\text{干法}2}$ 、 $C_{三元干法}$ ,收益命名为 $E_{LFP\text{干法}1}$ 、 $E_{LFP\text{干法}2}$ 、 $E_{三元干法}$ 。处理成本价格根据实际调研及综合参考文献<sup>[6-7]</sup>,具体如表3所示。

拆解处理1t的报废动力电池组中,单体电池重量约占60%,正极活性材料占单体电池重量约30%,铜箔占单体电池重量约9%,铝箔重量约占6%,因此回收处理1t废旧动力电池组,按照90%的回收率,获得正极活性材料 =  $1\,000 \times 60\% \times 30\% \times 90\% = 162\text{ kg}$ ,废铜的重量 =  $1\,000 \times 60\% \times 9\% \times 90\% = 48.6\text{ kg}$ ,废铝的重量 =  $1\,000 \times 60\% \times 6\% \times 90\% = 32.4\text{ kg}$ 。但是传统的干法回收技术中,大部分金属都形成了合金,铝则成为铝渣,根据上海有色金属网和中国有色金属网报价,金属化合物的价格取各种化合物的平均值,处理1t的废旧电池,回收收益如表4所示。

表3 干法回收技术处理成本

Table 3 Recovery cost of dry recovery technology

项目名称	具体内容	$C_{LFP\text{干法}1}/(\text{元}/\text{t})$	$C_{LFP\text{干法}2}/(\text{元}/\text{t})$	$C_{三元干法}/(\text{元}/\text{t})$
原材料	购买废旧电池	1 000	1 000	8000
辅助材料	辅助试剂等	0	2 000	0
燃料动力成本	水、电、天然气等	900	1 500	1 000
环境治理	废气、废渣等处理	1 200	1 000	1 200
拆解	电池拆解	500	800	500
人工	工资	700	900	700
设备成本	维护费	100	100	100
	折旧费	500	600	500
其他费用	场地费、公摊费、税费等	2 000	2 000	2 000
合计		6 900	9 900	14 000

表 4 干法回收技术经济收益

Table 4 Dry recovery technology economic benefits

电池回收方法	所得物质	价格 / (元/kg)	m / kg	总回收收入 / 元
LFP 电池干法 1	铁铜化合物	23.0	140.0	5 906.8
	氢氧化锂	100.0	24.6	
	铝渣	7.0	32.4	
LFP 电池干法 2	废铜	25.0	48.6	12 214.8
	铝渣	7.0	32.4	
	再生 LFP 材料	66.5	162.0	
三元材料电池干法	镍钴锰铜化合物	58.0	184.0	14 918.8
	氢氧化锂	100.0	40.2	
	铝渣	7.0	32.4	

通过表 3 和表 4 的数据可以计算出干法回收技术的收益，其中：

$$E_{LFP\text{干法}1} = R_{LFP\text{干法}1} - C_{LFP\text{干法}1} = 5\,906.8 - 6\,900 = -993.2 \text{ 元}$$

$$E_{LFP\text{干法}2} = R_{LFP\text{干法}2} - C_{LFP\text{干法}2} = 12\,214.8 - 9\,900 = 2\,314.8 \text{ 元}$$

$$E_{三元干法} = R_{三元干法} - C_{三元干法} = 14\,918.8 - 14\,000 = 918.8 \text{ 元}$$

通过以上计算结果，可以得到采用传统的干法回收技术处理每吨废旧电池 LFP 亏损 993.2 元，三元材料则可盈利 918.8 元，而采用改进的干法回收技术处理 LFP 电池则可盈利 2 314.8 元。因此，采用改进的干法回收技术处理 LFP 电池更具优势。

## 2.2 湿法回收技术

### 2.2.1 湿法回收技术工艺流程

湿法回收技术是通过使用适当的酸碱溶剂将电极片或电极粉料溶解到液体里，再进行分离萃取、沉淀分离，获取相应的金属化合物。湿法回收工艺的重要部分是浸取过程，即用无机酸或有机酸作为浸取剂，双氧水等作为还原剂将电极固体金属以离子的形式转移到酸溶液中。

湿法回收得到的材料纯度高。典型的 LFP 湿法回收技术是利用强酸将 LFP 正极片溶解，然后加入适量 NaOH 溶液或氨水溶液使溶液中  $Fe^{2+}$ 、 $Li^+$ 、 $PO_4^{3-}$  形成沉淀物分离出来<sup>[8-9]</sup>。沉淀物经过干燥后，根据 LFP 配比，调节 Li、Fe、P 的比例，进行高温焙烧，合成新的 LFP 材料。三元材料的回收类似<sup>[10-11]</sup>，先采用酸溶液溶解三元电极有价

金属，滤液中添加金属盐  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  或  $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  调节 Ni、Co、Mn 摩尔比，再加入合适浓度的 NaOH 溶液，在一定温度下搅拌，得到共沉淀物。沉淀物干燥后混合适当比例的  $Li_2CO_3$ ，经球磨、高温烧结合成三元材料，如  $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 。湿法回收技术流程如图 6。

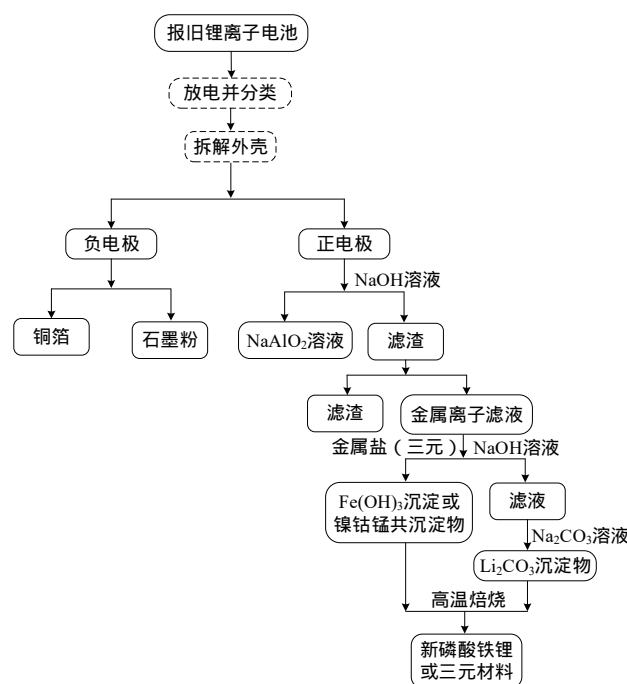


图 6 湿法回收技术流程

Fig. 6 Wet recovery technology flow

### 2.2.2 湿法回收技术经济性分析

湿法回收技术工艺流程相对较长，过程中需要使用的酸碱溶液、辅助原料较多，因此产生的废液

也相对较多。根据湿法回收技术工艺,分别计算 LFP 和三元材料动力电池的处理成本(表 5)和经济收

益(表 6)。计算公式和成本内容参考干法回收技术,工艺路线参考上文所描述湿法工艺。

表 5 湿法回收技术处理成本

Table 5 Recovery cost of wet recovery technology

费用项目	具体内容	$C_{LFP\text{湿法}} / (\text{元}/\text{t})$	$C_{\text{三元湿法}} / (\text{元}/\text{t})$
原材料	购买废旧电池	1 000	8 000
辅助材料	酸碱溶剂、沉淀剂等	3 500	6 000
燃料动力成本	水、电、天然气等	1 500	1 500
环境治理	废气、废水、废渣等处理	1 500	1 800
拆解	电池拆解	1 000	1 000
人工	工资	900	1 000
	维护费	200	200
设备成本	折旧费	700	900
	其他	场地费、公摊费、税费等	2 000
	合计	12 300	22 400

表 6 湿法回收技术经济收益

Table 6 Wet recovery technology economic benefits

电池回收方法	所得物质	价格 / (元/kg)	$m / \text{kg}$	总回收收入 / 元
LFP 电池湿法	废铜	25.0	48.6	11 988.0
	再生 LFP 材料	66.5	162.0	
三元材料电池湿法	废铜	25.0	48.6	28 755.0
	再生三元材料	170.0	162.0	

通过表 5 和表 6 的数据可以计算出湿法回收技术的收益:

$$E_{LFP\text{湿法}} = R_{LFP\text{湿法}} - C_{LFP\text{湿法}} = 11\,988.0 - 12\,300 = -312.0 \text{ 元}$$

$$E_{\text{三元湿法}} = R_{\text{三元湿法}} - C_{\text{三元湿法}} = 28\,755.0 - 22\,400 = 6\,355.0 \text{ 元}$$

根据计算结果可知,采用湿法回收技术处理每吨废旧电池,LFP 亏损 312.0 元,三元材料则可盈利 6 355.0 元。因此,采用湿法回收技术处理三元材料动力电池获利更明显。

### 3 结 语

汽车报废的动力电池渐成规模,其回收和再利用成为当务之急。本文对动力电池报废后的电极材料的回收利用模式及其经济价值进行分析,得到以下结论:

(1) 不同种类的动力电池拆解回收经济价值不同,应当采取差异化回收模式。对于三元体系动力电池,由于其自身有价金属含量高,且后续市场需求旺盛,采用湿法回收获得较好盈利。LFP 电池回收盈利的模式与回收的工艺密切相关,采取改进的干法回收再生 LFP 可以获得一定的回收盈利,但总体的获利低于三元体系。

(2) 动力电池回收没有明确的标准,导致动力电池回收工作开展缓慢、回收成本高、经济效益不明显。需要政府制定相关引导和鼓励政策,让电池回收行业的发展更安全、规范和高效益。

### 参考文献:

- [1] 中国电池联盟.《动力电池回收利用行业报告(2018)》[R/OL].(2018/4/12)[2018-08-14].  
<http://chuneng.bjx.com.cn/news/20180412/891430.shtml>.
- [2] 中国电子科技集团公司第十八研究所.《电池回收技术研究新进展与产业持续发展展望》[R].第十三届先进

- 电池前沿技术国际论坛, 2018.
- [3] 文青. 动力电池回收行业报告: 2020年市场规模将达65亿元[EB/OL]. (2018-04-11). <https://libattery.ofweek.com/2018-04/ART-36007-8420-30220572.html>.
- [4] 李洪枚, 姜亢. 废旧锂离子电池对环境污染的分析与对策[J]. 上海环境科学, 2004, 23(5): 201-203.
- [5] 欧秀芹, 孙新华, 程耀丽. 废锂离子电池的综合处理方法[J]. 天津化工, 2002(4): 35-36. DOI: 10.3969/j.issn.1008-1267.2002.04.018.
- [6] 卫寿平, 孙杰, 周添, 等. 废旧锂离子电池中金属材料回收技术研究进展[J]. 储能科学与技术, 2017, 6(6): 1196-1207. DOI: 10.12028/j.issn.2095-4239.2017.0072.
- [7] 贾晓峰, 冯乾隆, 陶志军, 等. 动力电池梯次利用场景与回收技术经济性研究[J]. 汽车工程师, 2018(6): 14-19.
- [8] 吴越, 裴锋, 贾璐路, 等. 从废旧磷酸铁锂电池中回收铝、铁和锂[J]. 电源技术, 2014, 38(4): 629-631. DOI: 10.3969/j.issn.1002-087X.2014.04.010.
- [9] LI H, XING S Z, LIU Y, et al. Recovery of lithium, iron, and phosphorus from spent  $\text{LiFePO}_4$  batteries using stoichiometric sulfuric acid leaching system[J]. ACS sustainable chemistry & engineering, 2017, 5(9): 8017-8024. DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b01594.
- [10] 贺理珀, 孙淑英, 于建国. 退役锂离子电池中有价金属回收研究进展[J]. 化工学报, 2018, 69(1): 327-340. DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20171194.
- [11] ZHANG X H, XIE Y B, CAO H B, et al. A novel process for recycling and resynthesizing  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  from the cathode scraps intended for lithium-ion batteries[J]. Waste management, 2014, 34(9): 1715-1724. DOI: 10.1016/j.wasman.2014.05.023.

#### 作者简介：

黎华玲(1987-), 女, 硕士, 工程师, 主要从事锂离子电池材料研究。

陈永珍(1985-), 女, 硕士, 工程师, 主要从事锂离子电池研究。