



固体废物循环利用技术丛书

重金属固废处理及 资源化技术

张深根 刘 波 编著



冶金工业出版社
www.cnmip.com.cn

国家科学技术学术著作出版基金资助出版
固体废物循环利用技术丛书

重金属固废处理及 资源化技术

张深根 刘 波 编著

北 京
冶 金 工 业 出 版 社
2016

内 容 简 介

本书介绍了含重金属的固废的来源、特点和处置原则,重点介绍了重金属尾矿、钢铁冶金危险固废、有色冶金危险固废、电镀污泥、制革污泥和电子废弃物等六类典型的危险固废处理和资源化技术。全书分为7章,主要内容包括上述六大类典型危险固废的来源、特点、处理、资源化、高值化等,比较全面地反映了危险固废处理和资源化的研究进展,包括编著者所在团队近年来在本领域取得的研究成果。

本书可供从事废物资源化、环境科学与工程、材料科学与工程、冶金科学与工程等研究的科技工作者和研究生阅读或参考。

图书在版编目(CIP)数据

重金属固废处理及资源化技术/张深根,刘波编著. —北京:
冶金工业出版社, 2016. 12
(固体废物循环利用技术丛书)
ISBN 978-7-5024-7399-0

I. ①重… II. ①张… ②刘… III. ①重金属污染物—
固体废物—废物处理 ②重金属污染物—固体废物利用
IV. ①X705

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 317714 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjcbbs@cnmp.com.cn

责任编辑 俞跃春 杜婷婷 美术编辑 杨 帆 版式设计 彭子赫 孙跃红

责任校对 卿文春 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-7399-0

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;三河市双峰印刷装订有限公司印刷
2016 年 12 月第 1 版, 2016 年 12 月第 1 次印刷

169mm×239mm; 15.75 印张; 306 千字; 240 页

88.00 元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金书店 地址 北京市东四西大街 46 号(100010) 电话 (010)65289081(兼传真)

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgybs.tmall.com

(本书如有印装质量问题,本社营销中心负责退换)



前 言

2003年在中央人口资源环境工作座谈会上第一次明确提出发展循环经济的理念至今，已整整13年。经过13年的不断探索，我国在循环经济技术研发方面取得了显著的成绩，法律法规和政策体系不断完善，充分利用市场和政策杠杆调节手段，积极引导企业和科技工作者广泛参与。循环经济发展模式已经成为可持续发展战略的重要组成部分。

然而，在我国经济建设取得重大成就的同时，生态环境日益恶化，重金属污染事件频发，严重威胁人类健康。据环境保护部和国土资源部联合发布的《全国土壤污染状况调查公报》显示，2014年我国土壤总点位超标率达16.1%，其中镉、汞、砷、铜、铅、铬、锌、镍等8种重金属污染物引起的污染占全部超标点位的82.8%。重金属污染已成为制约我国经济社会发展的重要因素之一。因此，必须进一步深入开展重金属固废处置及资源化技术研发，实现经济和环境可持续发展。

重金属固废来源广，成分复杂。矿产开采、金属冶炼、化工、电镀、印染、皮革、电子产品消费等过程会产生数量庞大的重金属固废，如铅锌尾矿、不锈钢渣、不锈钢酸洗泥、铅锌冶炼渣、电镀污泥、制革污泥、电子废弃物等。这些重金属固废的资源化利用不仅可以有效缓解资源日益短缺的问题，同时也可以防止或减轻其对环境的污染。目前，重金属固废的绿色高效处置和资源化技术研究已成为全球的研究热点，也是极具挑战性的研究领域之一。与发达国家相比，我国重金属固废的处置及资源化技术水平仍有较大差距，填埋、铺路、生产水泥等传统处置方式仍占相当大的比例，导致重金属固废资源化价值低、环境风险大。因此，大力研发重金属固废处置和资源化技术对提

高我国资源化技术水平、防范重金属污染具有重要意义。

本书分为7章，全面介绍了重金属尾矿、钢铁冶金危险固废、有色冶金危险固废、电镀污泥、制革污泥和电子废弃物等六类典型重金属固废处理和资源化技术。

本书内容凝练了编著者和国内外同行近年来在重金属固废领域的主要研究成果，力图系统地反映重金属固废处置和资源化方面的前沿技术。

编著者的研究成果是在国家自然科学基金钢铁联合基金重点项目(U1360202)、面上项目(51502014、51174247)和国家科技支撑计划课题(2012BAC02B01、2011BAE13B07)资助下完成的。本书在编写过程中，北京科技大学磁功能及环境材料研究室博士研究生杨健、张柏林、郭斌、范文迪、丁云集和硕士研究生张隆燊、王芳等付出了辛勤的劳动，在此一并表示感谢！

由于编著者水平所限，书中不妥之处，敬请同行专家及广大读者赐教与指正。

编著者
2016年9月

目 录

1 重金属固废概述	1
1.1 重金属固废来源及特点	2
1.1.1 矿产开发行业的重金属固废	2
1.1.2 钢铁冶金行业的重金属固废	3
1.1.3 有色冶金行业的重金属固废	4
1.1.4 电镀行业的重金属固废	4
1.1.5 皮革行业的重金属固废	5
1.1.6 消费领域的重金属固废	5
1.1.7 其他重金属固废	5
1.2 重金属固废的资源性和污染性	6
1.2.1 重金属固废的资源性	6
1.2.2 重金属固废的污染性	7
1.2.3 重金属固废的处置原则	9
参考文献	11
2 重金属尾矿处理及资源化技术	14
2.1 铅锌尾矿	17
2.1.1 铅锌尾矿的特点	17
2.1.2 铅锌尾矿处理及高值化利用技术	18
2.2 黄金尾矿	26
2.2.1 黄金尾矿的特点	26
2.2.2 黄金尾矿处理及高值化利用技术	28
2.3 铜尾矿	38
2.3.1 铜尾矿的特点	38
2.3.2 铜尾矿处理及高值化利用技术	38
2.4 其他尾矿	43
2.4.1 红土镍尾矿的特点和处置技术	43
2.4.2 锰尾矿的特点和处置技术	46

参考文献	48
3 钢铁冶金危险固废处理及资源化技术	53
3.1 不锈钢渣	53
3.1.1 不锈钢渣的种类和特点	53
3.1.2 不锈钢渣的铁镍提取技术	54
3.1.3 不锈钢渣制备水泥技术	57
3.1.4 不锈钢渣制备微晶玻璃技术	58
3.1.5 其他再利用技术	77
3.2 酸洗污泥	78
3.2.1 酸洗污泥的种类和特点	78
3.2.2 酸洗污泥防渗填埋技术	82
3.2.3 酸洗污泥制备建筑材料技术	83
3.2.4 酸洗污泥的铬镍提取技术	84
3.2.5 酸洗污泥制备微晶玻璃技术	85
参考文献	95
4 有色冶金危险固废处理及资源化技术	99
4.1 铜冶炼渣	99
4.1.1 铜冶炼渣的种类和特点	100
4.1.2 低品位铜冶炼渣提铜技术	101
4.1.3 铜冶炼渣水泥制备技术	107
4.2 铅锌冶炼渣	110
4.2.1 铅锌冶炼渣的种类和特点	111
4.2.2 铅锌冶炼渣铅锌提取技术	113
4.2.3 铅锌冶炼制备渣微晶玻璃技术	114
4.2.4 铅锌冶炼渣制备水泥技术	115
4.3 铅锌污酸渣	116
4.3.1 铅锌污酸渣的特点	116
4.3.2 铅锌污酸渣重金属提取技术	117
4.4 铜镍水淬渣	118
4.4.1 铜镍水淬渣的特点	119
4.4.2 铜镍水淬渣铜镍提取技术	120
4.4.3 铜镍水淬渣制备微晶玻璃技术	121
4.4.4 铜镍水淬渣制备水泥技术	122

参考文献	123
5 电镀污泥处理及资源化技术	127
5.1 电镀污泥来源及特点	127
5.1.1 电镀污泥的来源	127
5.1.2 电镀污泥的特点	128
5.2 电镀污泥热处理技术	131
5.2.1 电镀污泥焚烧处理技术	131
5.2.2 电镀污泥电弧等离子处理技术	133
5.2.3 电镀污泥微波处理技术	134
5.3 电镀污泥固化/稳定化技术	135
5.3.1 水泥固化技术	135
5.3.2 熔体固化技术	137
5.4 电镀污泥制备建材技术	138
5.4.1 电镀污泥制备水泥技术	138
5.4.2 电镀污泥制备陶粒技术	139
5.4.3 电镀污泥制砖技术	140
5.4.4 电镀污泥制备其他建材产品	142
5.5 电镀污泥有价金属回收技术	142
5.5.1 电镀污泥湿法回收有价金属技术	143
5.5.2 电镀污泥火法回收有价金属技术	150
5.5.3 电镀污泥火法湿法联合回收有价金属技术	153
5.6 电镀污泥其他处置技术	155
5.6.1 电镀污泥生物处理技术	155
5.6.2 电镀污泥制备铁氧体技术	156
5.6.3 电镀污泥制备改性塑料制品技术	158
参考文献	159
6 制革污泥处理及资源化技术	164
6.1 制革污泥的分类和特点	164
6.1.1 制革污泥的分类	164
6.1.2 制革污泥的特点	164
6.2 污泥预处理方法	167
6.2.1 污泥调制	167
6.2.2 污泥浓缩	168

6.2.3 污泥消化	169
6.2.4 污泥脱水	170
6.2.5 污泥干燥	170
6.3 制革污泥处置	171
6.3.1 制革污泥的堆存	171
6.3.2 制革污泥的卫生填埋或投海	172
6.3.3 制革污泥的焚烧	172
6.3.4 制革污泥提取重金属技术	173
6.4 制革污泥农业利用技术	180
6.4.1 制革污泥堆肥	180
6.4.2 制革污泥制动物饲料	181
6.5 制革污泥材料化利用技术	181
6.5.1 制砖	181
6.5.2 制水泥	182
6.5.3 制轻质陶瓷	182
6.5.4 制路基、路面	183
6.6 制革污泥能源化利用技术	183
6.6.1 制沼气	183
6.6.2 热处理制燃油	185
6.6.3 燃烧发电	186
参考文献	186
7 电子废弃物处理及资源化技术	190
7.1 电子废弃物的分类和特点	190
7.1.1 电子废弃物的分类	190
7.1.2 电子废弃物的特点	193
7.2 废旧线路板处理与资源化技术	196
7.2.1 机械破碎回收技术	196
7.2.2 湿法冶金回收技术	198
7.2.3 火法冶金回收技术	204
7.2.4 热解回收技术	206
7.2.5 生物浸出回收技术	207
7.2.6 超临界 CO ₂ 流体回收技术	208
7.3 废电池处理和资源化技术	209
7.3.1 概述	209

7.3.2 锌锰干电池回收利用技术	211
7.3.3 铅酸蓄电池回收利用技术	219
7.3.4 镍镉电池回收利用技术	227
7.4 废弃 CRT 处理和资源化技术	230
7.4.1 概述	231
7.4.2 废弃 CRT 铅玻璃资源化技术	231
7.4.3 废弃 CRT 含铅玻璃回收铅技术	234
参考文献	236

1 重金属固废概述

自然生态系统的结构中，可以天然地划分出三个角色，生产者、消费者和分解者。生产者即绿色植物，利用 CO_2 和水将太阳辐射能转化为碳水化合物，是地球第一生产力，是一切高级生命赖以生存和繁衍的基础。消费者即食草性动物、杂食性动物、食肉动物等，依靠第一生产力生存的各种生物群体，它们的规模和等级取决于生产者所能够提供的实物数量，即生存承载力。分解者是指生产者和消费者在其生命过程中所产生的废弃物和死亡体，通过分解者（主要是微生物）的作用，重新变成新一轮生产者的养分和矿物质，参与生物链的循环活动。

生产者、消费者和分解者之间是相互联系的，即生产者的产出满足消费者的消费需求，生产者和消费者这二者产生的废弃物又会通过分解者的分解作用（即通常所称的环境自净能力）将释放出的养分再重新供应于生产者的生产需要，最终形成一个良性循环，将资源有效地利用起来。

人类社会与自然界类似，可以划分为生产者、消费者和分解者三个组成部分。生产者利用资源要素的组合，获得社会需求的各类产品，同时产生了相应的废弃物，其中大部分是具有环境性质的污染物。消费者是指广大社会群体，他们在消费过程中也要产生不同的废弃物和污染物。近 100 年来，经济社会持续高速发展，经济总量接近之前人类社会历史总量，积累了大量废弃物和污染物。与此同时，由于废弃物处置和资源化技术相对滞后、“先发展、后治理”观念等影响，分解者完成不了废弃物缓冲、抗逆、自净和消纳的任务。于是，一个本应健康运行的“生产—消费—分解”循环链被打断了，失去了生产者、消费者、分解者三者之间的均衡、连续和对称，变成了生产者和消费者过于庞大，而分解者过于弱小的严重不均衡、不对称状态，从而限制了物质和能量的流畅循环和高效产出。为实现生产者、消费者、分解者三者之间的和谐均衡，人们加大环保科技投入、制定环保政策法规等，通过环境污染治理和生态恢复，努力提高环境承载能力，恢复环境自净能力。上述措施都是在帮助、弥补和增强分解者处理废弃物的能力，实现“人类对自然的索取和回馈的相对平衡”的核心目标，这就是循环经济的主要理论依据^[1,2]。

依据物质形态，废弃物可分为固体废弃物、液体废弃物和气体废弃物。固体废弃物是指在生产、生活和其他活动中产生的丧失原有利用价值或者虽未丧失利用价值但被抛弃或者放弃的固态、半固态和置于容器中的气态的物品、物质以及

法律、行政法规规定纳入固废管理的物品、物质^[3,4]。固体废弃物可分为重金属固废和一般固废两大类。重金属固废是指含一种或多种重金属元素的固废,该重金属密度在 $4.5\text{g}/\text{cm}^3$, 主要指铜、铅、锌、锡、镍、钴、镭、汞、镉、铋等 10 种金属元素。重金属经地质和生物双循环迁移转化,最终通过大气、水和食物等对人体的健康产生负面效应,多种重金属具有致癌、致畸等作用^[5,6]。

本章阐述重金属固废种类、来源、污染性和资源性。

1.1 重金属固废来源及特点

自然界中,重金属元素主要以天然矿物形式富存于地壳、土壤中,极少量的进入生态循环,不会对环境造成严重污染。随着人类的采矿、选矿、冶炼等生产活动强度日益提高,重金属固废进入生态循环的强度增加,重金属逐渐富集于生物圈并造成影响。产生重金属固废的行业主要有:

(1) 矿产开发行业:主要是各种金属和非金属矿山的开采过程中剥离下来的各种围岩和选矿过程中剩余的尾渣。

(2) 钢铁冶金行业:主要为钢铁生产过程中产生的不锈钢渣和酸洗污泥。

(3) 有色冶金行业:有色冶金提取铜、铅、锌等金属后排出的固废。

(4) 电镀行业:电镀产生的废水经处理后沉淀的污泥。

(5) 皮革行业:皮革生产鞣制时产生的污泥。

(6) 消费领域:失去使用价值或被淘汰的固体废物。

随着我国经济发展,产生重金属固废的行业日益增加、数量持续增长,重金属固废无害化处置和资源化利用任务日益加重。2013 年,我国工业固废综合利用率仅为 62%^[7]。《国民经济和社会发展第十二个五年规划纲要》明确要求,到 2015 年,我国工业固废综合利用率要达到 72%。因此,加强重金属固废绿色处置和高值化利用技术研究,对保护自然环境、提高相关行业的资源利用水平和效率,进而推动相关行业的持续健康发展具有重要意义。

1.1.1 矿产开发行业的重金属固废

矿产资源是人类赖以生存的物质基础。据不完全统计,我国 90% 以上的能源和 80% 左右的工业原料都来源于矿产资源。矿产资源开发产生了大量的固废,其中的重金属固废主要有铅锌尾矿、黄金尾矿、铜尾矿、镍尾矿和其他尾矿等。

截止到 2012 年,我国矿山尾矿库 12273 座,尾矿积存量 120 多亿吨,且每年以 10 余亿吨的数量增加。我国铅锌矿产资源比较丰富,2015 年我国铅锌产量达到 1001 万吨。凡口铅锌矿是目前亚洲最大的特大型铅锌金属生产矿山,现每年产生的尾矿已达 60 万吨^[8]。据《中国黄金年鉴 2015》显示,截至 2014 年底,

我国查明黄金资源储量达到 9816.03 吨，逼近万吨大关，尾矿量一般要达到原矿量的 98% 以上。我国黄金提炼一般采用氰化提金法，导致尾矿残留一定的氰化物。尾矿的堆存是极大的安全隐患。我国铜矿储量约为 0.3 亿吨，截止 2013 年，我国铜尾矿累积量为 24 亿吨。我国镍矿储量为 300 万吨，以金川镍矿为例，截止 2003 年，尾矿积存已经累计达到了 $1500 \times 10^4 \text{ m}^3$ 。

尾矿含有有色金属、黑色金属、稀贵金属、稀土金属和非金属等资源，是宝贵的二次矿产资源。尾矿同时含有 S、As 及重金属 Pb、Zn、Hg、Cd、Cr、放射性元素以及尾矿中夹杂的化学药剂、酸、碱、盐、氰化物等，造成地表水、地下水、土壤和大气等污染^[9]。此外，尾矿堆存压占土地，破坏森林、地貌、植被和自然景观，导致水土流失、生态环境发生变化，并潜伏着泥石流、山体滑坡、垮坝等地质灾害。

1.1.2 钢铁冶金行业的重金属固废

我国钢铁冶金行业发展迅速，产量增长迅猛。1949~2014 年我国累计生产粗钢 95.94 亿吨，其中 2001~2015 年粗钢产量 76.54 亿吨，占 79.8%，2014 年粗钢产量 8.22 亿吨。冶金固废是钢铁冶金行业产生大宗固废之一，我国累积堆存近 10 亿吨，2014 我国产生量 1 亿余吨，综合利用率仅为 10%。

冶金固废包括碳钢渣、不锈钢渣、酸洗污泥、粉尘等，其中不锈钢渣和酸洗污泥是重金属固废，属于危险固废。不锈钢渣按冶炼方式分类可分为电炉渣、转炉渣、AOD 渣和 LF 渣。上述四种渣系主要矿物为硅酸二钙、镁硅钙石，其他矿物略有差异（见表 1-1），其化学成分差异较大（见表 1-2）。不锈钢渣中 Cr 元素主要以镁铬尖晶石、三氧化二铬、亚铬酸钙和铬酸钙等形式存在。镁铬尖晶石化学性质稳定、抗氧化性强，三氧化二铬是两性氧化物，化学性质稳定，亚铬酸钙不溶于水、但微溶于酸，铬酸钙溶于水和酸，是 Cr^{6+} 的污染源。酸洗污泥是生产不锈钢的酸洗废水经石灰石中和处理产生的，含有重金属 Cr^{6+} 、 Ni^{2+} 等离子^[10,11]，酸洗污泥中 Cr^{6+} 、 Ni^{2+} 离子长期稳定存在，是环境安全的不稳定因素。不锈钢渣和不锈钢酸洗污泥的 Cr^{6+} 、 Ni^{2+} 等离子浸出浓度是 GB 5085.3—2007 规定值的 3~10 倍（见表 1-3）。因此，含 Cr 钢渣和不锈钢酸洗污泥属于危险固废，如处置不当，将带来严重的重金属污染。

表 1-1 不锈钢渣的矿物组成

渣系	主要矿物	其他矿物
电炉渣	硅酸二钙、镁硅钙石	尖晶石固溶体、RO 相、金属铁、铬、镍
AOD 渣	硅酸二钙、镁硅钙石	尖晶石、玻璃质、方解石、硅酸三钙、氟化钙等
转炉渣	硅酸二钙、镁硅钙石	方解石、金属铁镍、磁铁矿渣
LF 渣	硅酸二钙、镁硅钙石	磁铁矿、氟化钙、碳粒等

表 1-2 某公司不锈钢渣的化学组成 (w/%)

渣系	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	P	S	MnO	NiO	Cr ₂ O ₃
电炉渣	47.78	7.67	28.68	4.83	3.57	0.02	0.82	0.21	1.35	4.73
AOD 渣	64.02	4.68	26.51	1.54	0.28	0.01	0.09	0.47	0.75	0.43
转炉渣	56.56	8.03	27.36	2.59	1.30	0.02	0.08	0.59	2.73	0.53
LF 渣	66.89	4.20	20.36	2.09	0.35	0.07	1.72	0.81	0.01	0.26

表 1-3 不锈钢渣和酸洗污泥的重金属浸出浓度 (mg/L)

元 素	总 Cr	Cr ⁶⁺	Cd ²⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺	Pb ²⁺
GB 5085.3—2007	≤15	≤5	≤1	≤5	≤100	≤5
不锈钢渣	40	15	0.3	20	50	3
不锈钢酸洗污泥	80	35	0.4	50	52	3.1

1.1.3 有色冶金行业的重金属固废

铜是人类最早使用有色金属材料之一。有色金属及其合金已成为机械制造业、建筑业、电子工业、航空航天、核能利用等领域不可缺少的结构材料和功能材料。我国是有色金属生产大国。1949~2015 年 10 种主要有色金属累计产量超过 4.78 亿吨，其中 2015 年为 5090 万吨，产生有色冶金固废 2 亿余吨。有色金属冶炼渣按生产工艺分为火法冶炼渣和湿法冶炼渣两大类。

有色冶金废渣的成分，因矿石性质和冶炼方法不同而异，主要含 Fe 和 Si，其次含有少量的 Cu、Pb、Zn、Ni、Cd、As、Hg 等，贵金属冶炼渣含少量 Au、Ag、Pt、Pd 等贵金属。Cu、Pb、Zn 和 Ni 等有色金属的冶炼渣一般含有 Pb、Zn、Ni、As、Cd、Hg 等有害物质，具有量大、重金属含量高、毒性大的特点，属于危险固废。有色金属冶炼渣可继续进行无害化处置，回收有价金属，高值化利用^[12]。

1.1.4 电镀行业的重金属固废

电镀是利用化学的方法对金属和非金属的表面进行装饰、防护及获得某些性能的一种工艺过程。电镀过程中产生了大量的电镀废水，成分复杂，污染物可分为无机污染物和有机污染物两大类，通常含有 Cr、Zn、Cu、Ni、Cd 等多种重金属离子以及酸、碱、氰化物等，毒性大，若不经处理直接排放会对周边水体造成极大的污染。电镀污泥是电镀废水酸碱中和、絮凝沉淀处理过程中产生的排放物，其中的 Cr、Zn、Cu、Ni、Cd 等有毒重金属以氢氧化物形式存在，成分十分复杂，是典型的危险废物。如果不进行妥善处理而将污泥直接堆放在自然界，重

金属元素将会在自然界中迁移和循环,引发污染,直接或间接地危害人类的健康^[13,14]。

1.1.5 皮革行业的重金属固废

制革过程产生的固废主要来自于以下两个方面:一是浸水阶段产生的含菌有机污泥、脱毛阶段产生的含硫污泥、鞣制阶段产生的含铬污泥;二是用物理、化学、生物方法处理制革废水后产生的生化污泥。制革污泥中 As、Cd、Cr、Hg、Cu、Pb、Ni 等重金属元素和大量致病细菌会对环境造成严重的污染。制革污泥还含有 N、P、K 等营养元素,又是一种有效的生物能源物质。相较于其他固废的方法,污泥一般需要进行预处理,包括污泥调制、污泥浓缩、污泥消化、污泥脱水与污泥干燥等方法,最终才将污泥进行处置。目前国内外制革污泥处理方法以堆存、填埋或投海、焚烧、重金属提取等为主。随着全球性生态问题的日益严峻,污泥处理的减量化、无害化和资源化发展趋势已成为普遍的共识和新的研究热点问题^[15]。

1.1.6 消费领域的重金属固废

随着生活质量的提高和生活节奏的加快,越来越多的电子设备成为废弃物,俗称“电子垃圾”。2015 年全球电子垃圾 4380 万吨,我国 603 万吨。电子废弃物的成分复杂,具有污染性和资源性的双重特性。比如,一台电脑有 700 多个元件,其中有一半元件含有 Hg、As、Cr 等各种有毒化学物质;电视机、电冰箱、手机等电子产品也都含有 Pb、Cr、Hg 等重金属。由于电子垃圾的有害性,处理和回收它们涉及严格的法律和环保要求。如果处理不当,电子垃圾会对生态环境和人体健康构成严重的危害。因此,电子垃圾无害化处置和资源化利用已成为我国乃至全世界的重大的技术和社会问题^[16]。

1.1.7 其他重金属固废

生活垃圾焚烧灰、除尘灰等也是重金属固废。2015 年我国生活垃圾清运量达 1.79 亿吨,2020 年预计达 2.1 亿吨。生活垃圾若按 30% 焚烧处理、生灰量 20% 计,生活垃圾焚烧灰 2015 年和 2020 年分别为 1074 万吨和 1260 万吨。生活垃圾焚烧灰中主要成分为 SiO_2 、 CaO 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 等,含 Zn、Mn、Cu、Pb、Cr 等重金属。

除尘灰按照除尘设置的需要和性质,大致可分成烟气除尘灰和环境除尘灰。烟气除尘灰是生产工艺过程产生的,例如烧结机头高温烟气、高炉和转炉煤气系统等除尘得到的。环境除尘灰是为减少环境粉尘污染,例如原料装卸、转运等岗位等除尘得到的。一般来说,环境除尘灰粉尘性质无大变化,比较好利用,对生

产基本无危害。冶金行业的烟气除尘灰通常含有铅、锌等低熔点重金属,属于危险固废。

1.2 重金属固废的资源性和污染性

重金属固废具有资源性和污染性的双重属性。重金属固废是重金属的重要来源之一,其资源化利用可以减少原矿开采、降低能耗。污染性是指重金属污染物的存在和迁移,会导致自然和半自然生态系统(如江河和湖泊沉积物、土壤等)的环境污染,并危害人类和动植物健康。

1.2.1 重金属固废的资源性

我国自然资源禀赋较差,人均占有量少,45种主要矿产资源中,有19种已出现不同程度的短缺,其中11种国民经济支柱性矿产缺口尤为突出;重要资源自给能力不足,石油、铁矿石、铜等对外依存度逐年提高;主要污染物排放量大大超过环境容量,一些地方生态环境承载能力已近极限。随着人口增加,工业化、城镇化进程加快,经济总量不断扩大,资源环境约束将更加突出,气候变化和能源资源安全等全球性问题加剧。

开发城市矿产是合理利用资源和减轻环境污染两个核心问题的有效途径,既有利于缓解资源匮乏和短缺问题,又有利于减少废物排放。城市矿产与原生资源相比,可以省去开矿、采掘、选矿、富集等一系列复杂的程序,保护和延长原生资源寿命,弥补资源不足保证资源永续,且可以节省大量投资,降低成本,减少环境污染,保持生态平衡,具有显著的社会效益^[17,18]。

城市矿产主要用于建材^[19]、原材料、金属、化工产品、农用生产资料、肥料、饲料和能源等领域。我国资源和能源需求强劲,矿业和煤炭业发展迅速,工业固废以采矿、选矿和燃煤等产生的工业固废最多,包括粉煤灰、尾矿、煤矸石、炉渣、赤泥等,占总量的80%左右^[20]。尾矿是我国产生量最大的工业固废,主要包括黑色金属尾矿、有色金属尾矿、稀贵金属尾矿和非金属尾矿。我国尾矿年产生量超过10亿吨,其中主要为铁尾矿和铜尾矿,分别占到40%和20%左右。尾矿综合利用量为2亿吨,利用率约16.8%,利用途径主要有再选、生产建筑材料、回填、复垦。

冶炼渣主要包括钢铁冶金渣和有色金属冶金渣两大类。主要利用途径有再选回收有价元素、生产渣粉用于水泥和混凝土、建筑和道路材料等,综合利用率约55%,利用量约为1.74亿吨。近年来用冶炼渣制备的水处理材料、烟气脱硫剂、微晶玻璃、陶瓷、矿渣棉和岩棉、筑路用保水材料、多彩铺路料等高附加值产品也逐渐投入市场^[20]。

随着我国燃煤电厂快速发展,粉煤灰产生量逐年增加,2015 年产生量达到 6.2 亿吨,利用量达到 3.26 亿吨,综合利用率约 70%,主要利用方式有生产水泥、混凝土及其他建材产品和筑路回填、提取矿物高值化利用等。高铝粉煤灰提取氧化铝技术研发成功并逐步产业化。三峡大坝利用粉煤灰作为混凝土掺合料,共浇注 $2800 \times 10^4 \text{ m}^3$;北京奥运会场馆及配套设施工程建设利用粉煤灰 350 多万吨。大力开发粉煤灰的高附加值产品是今后粉煤灰资源化利用技术研究的主要方向。我国现在只有少部分粉煤灰用于工业、环保等高值利用领域,如制备白炭黑、沸石和用于稀有金属回收等,其比例仅占总量的不到 5%。此外,利用粉煤灰制造玻璃材料、废水废油固定剂、尾气吸附材料、固氮微生物和磷细菌的载体等高值利用技术的研究逐渐深入,特别是利用粉煤灰作为吸附剂去除有毒离子的报道日益增多^[21]。

2010 年,我国从钢渣中提取出约 650 万吨钢铁,相当于减少铁矿石开采近 2800 万吨。通过综合利用各类固废累计减少堆存占地约 1.1 万公顷。截止至 2013 年底,我国工业固废利用率已经达到 62%^[22]。我国作为一个发展中国家,面对经济建设所需要的巨大能源与资源严重不足的局面,推行固废的资源化无疑是降低生产成本和能耗、减少自然资源的开采、治理环境维护生态系统良性循环的有效措施。

1.2.2 重金属固废的污染性

固废的堆积存放问题日益严重,尤其是重金属固废,不仅占用了土地面积,而且环境污染风险极高,危及人们健康和生态环境。重金属固废毒性与其数量和性质密切相关。环境中的各种介质通常是不均匀的混合物(如土壤、水体沉积物),含无机矿物质(如铁氧化物和锰氧化物)和有机物等,重金属可以通过吸附、沉淀或共沉淀、络合等方式与这些物质结合,重金属元素的迁移和转化受到这些结合相态和结合机理的控制。周边环境的变化(如 pH 值、氧化还原电位)也会改变重金属存在的形态及溶解度,从而加速或减缓重金属在环境中的迁移。由于各种重金属化合物在环境中物相多样、含量较低,与自然界中的很多无机矿物质、有机物等物质之间存在复杂的交互作用^[5]。重金属固废对环境的危害主要体现在以下几个方面:

(1) 对土壤产生影响。重金属固废不经处理的在露天任意堆放,堆积量越大占用的土地越多,而且会造成土壤污染。土壤是细菌、真菌等微生物的聚集场所,这些微生物与周围的环境组成了生物系统,在自然界的物质循环中肩负着重要的任务。重金属固废大量长期地在露天堆放会导致危害环境的物质随降雨和浸出液渗入土壤。重金属污染物和持续性有机污染物在土壤中难以降解和挥发,毒害土壤中的微生物,破坏土壤生物系统的平衡,降低土壤的腐解能力,改变土壤