固体废物无害化精准定量评估及科学启示: 以典型工业废物为例

黄文博, 李金惠, 曾现来*

清华大学环境学院环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100084

* 联系人, E-mail: xlzeng@tsinghua.edu.cn

2021-11-15 收稿, 2022-01-12 修回, 2022-01-13 接受, 2022-01-14 网络版发表

国家重点研发计划(2018YFC1900101, 2019YFC1908501)资助

摘要 日益激增的固体废物与环境安全、资源安全、产业安全密切相关, 无害化是固体废物管理的根本目的, 如何对其进行精准定量评估一直未得到有效解决. 本研究利用可去除性刻画无害化, 基于统计熵理论和有害物质污染分级, 对典型工业固体废物中有害物质可去除性进行理论核算, 定量评估了当前技术条件下固体废物无害化和资源化的边界. 结果显示, 典型工业固体废物可去除性范围为 $11\sim 66 \text{ bit}^{-1}$; 有害物质种类、稳定性及含量对可去除性影响明显, 固体废物中有害物质的稳定性较高, 需要额外供给能量改变其物相组成或价态, 使其更易富集脱除或固化稳定, 但去除性的提升具有效率限制, 临界值与初始可去除性相关; 对比矿床开采最低工业品位, 发现工业废物中50%以上有害物质的可去除性低于最低工业品位条件下的可去除限值; 现有技术下, 只有金尾矿、钢渣、粉煤灰等6种工业废物去除指数大于0, 适宜采用物质回收的方式实现有害物质去除, 通过资源化途径降低固体废物的环境属性, 其余工业废物环境属性较强, 无法通过该方式实现有害物质去除或不具备经济可行性. 工业废物中有害物质可去除性差异小, 难以通过同一技术进行定向分离去除. 因此, 应将环境属性纳入固体废物分级分类方式, 通过全过程无害化精准核算, 协助再生资源行业进行有害物质治理和资源化开发方案设计, 指导固体废物处理处置技术升级更新.

关键词 固体废物, 无害化, 环境属性, 可去除性, 学科交叉

地球已经进入了人类世, 人类活动带来地下矿产资源的枯竭, 其中这些资源的绝大部分经过加工使用最终转移至固体废物中. 当前全球每年消耗的资源量超过1000亿吨^[1], 预计2060年达到每年1670亿吨^[2], 形成的固体废物将在21世纪中期达到峰值^[3]. 固体废物污染治理已成为我国建设生态文明和打好污染防治攻坚战的重要内容. 当前我国各类固体废物年产生总量可达100亿吨以上, 产生量大、产生范围广、危害性显著是废物的主要特征, 同时累计堆存量超过600亿吨, 目前尚未得到妥善处置^[4].

固体废物具有鲜明的资源属性和环境属性特征, 为其资源化和无害化的基础. 无害化精准定量评估是提高固体废物全过程治理的关键, 但固体废物组成的复杂性为其无害化定量评估带来巨大困难^[5]. 以工业废物为例, 其中的有害物质可引起无机污染、有机污染和复合污染三类. 无机污染主要是工业废物中的重金属、硫化物以及加工过程中使用的酸、碱、氰化物药剂等造成的污染^[6,7]; 有机污染主要是矿山浮选药剂(离子型有机化合物)、机械加工、运输过程中燃料油的不完全燃烧引入的多环芳烃以及含油污泥中残留的

引用格式: 黄文博, 李金惠, 曾现来. 固体废物无害化精准定量评估及科学启示: 以典型工业废物为例. 科学通报, 2022, 67: 685–696

Huang W B, Li J H, Zeng X L. Accurately quantifying the detoxication of solid waste and its scientific insights: The case of typical industrial waste (in Chinese). Chin Sci Bull, 2022, 67: 685–696, doi: [10.1360/TB-2021-1191](https://doi.org/10.1360/TB-2021-1191)

油污等, 这些有机物难以被生物降解, 成为持久性有机污染物(persistent organic pollutants, POPs)^[8]; 有机有害物质与重金属形成胶体或络合物, 即复合污染, 加剧污染程度^[9]. 工业废物中有害物质的种类、含量和赋存状态是决定其固有环境属性的主要因素, 从“量”的角度难以清晰直观地评价固体废物的危害性, 因此, 须通过统计学与物理学的方式, 建立一种综合核算方法以表征固体废物固有环境属性.

过去研究发现, 可回收性(recyclability)反映了固体废物中有价资源回收的难易程度, 表征了固体废物的资源属性^[10]. 基于统计熵理论建立的资源属性评估模型, 成功应用于评价电子废物^[10]、塑料废物^[11,12]及光伏设备^[13]可回收性, 或有价资源(如铜)全生命周期回收性评估^[14]中. Kanwal等人^[15]采用可回收性模型对工业废物中有价资源回收潜力进行评估, 将典型工业废物按回收性难易度进行分类, 用于有价资源回收优先级评价参考. 在废物环境属性研究中, Rechberger^[16]以统计熵理论为工具分析固体废物处置过程有害物质分配和集散特征, 通过有害物质集散效率对处置工艺进行分类, 结果表明, 统计熵理论同样适用于有害物质的环境属性评估. 相较于电子废物、塑料废物等, 工业废物的资源集中度稍显不足, 更多地体现为具有危害性的环境属性.

同理, 可去除性(removability)可以反映固体废物中有害物质去除的难易程度, 表征固体废物环境属性, 而基于有害物质可去除性的环境属性评估方法尚未建立. 本研究以典型工业废物为研究对象, 拟建立一种废物中有害物质可去除性核算方法, 应用于环境属性评估. 研究分为两个层次: (1) 基于统计熵理论和污染等级分级理论, 从质量特征角度分析, 评估有害物质可去除性, 该属性只与工业废物理化性质相关, 不考虑处理技术和经济成本, 即工业废物固有环境属性; (2) 基于现阶段技术水平, 根据不同工业废物中物质回收的临界品位, 结合可去除性结果, 对典型工业废物有害物质去除技术限制因素进行分析.

1 数据来源与分析方法

1.1 数据来源

原始数据来源于《中国统计年鉴》《中国工业统计年鉴》《中国环境统计年鉴》《生态环境统计年报》《大中城市固体废物污染环境防治年报》等发布

的官方数据及已发表论文数据. 部分工业废物所含元素类别及含量列于补充材料表S1中, 数据来源于文献调研及实地调研结果.

1.2 数据分析

本研究采用统计熵评估工业废物有害物质分散程度^[15].

$$H = - \sum_{i=1}^n P_i \log_2(P_i), \quad \sum_{i=1}^n P_i = 1, \quad (1)$$

式中, P_i 是工业废物中物质 i 的含量, n 是所含物质的种类, H 是熵(单位为bit).

品位分级法通过量化初始材料和目标产品之间的差异, 假设目标回收产品为纯物质(单质)时, 以含量和化合价分析存在于混合物和化合物中金属物质的品位, 从而获得初始材料的品位分级^[17]. 工业废物中有害物质通常以氧化态、碳酸盐、硫化物等形式存在, 赋存状态和化合价与有害物质毒性及稳定性相关^[18]. 本研究根据品位分级原理建立有害物质去除等级模型, 量化有害物质初始状态和无害化状态之间的差异:

$$D = \sum_{i=1}^m D_i = \begin{cases} \sum_{i=1}^m P_i & (\text{无毒性 / 稳定态}) \\ \sum_{i=1}^m [1 - (j_i - 1) / N]_i & (\text{毒性 / 非稳定态}) \end{cases}, \quad (2)$$

式中, D_i 为工业废物中物质 i 的去除等级分级, m 为物质组成的数量($m \leq n$), j 为物质在自然条件下价态稳定性从低到高的排序, N 为某元素所有化合价的数量(自然界中最常见价态), D 为该工业废物的去除等级分级.

当有害物质稳定性较低时, 去除等级 D_i 增大, 表示其易于去除. 有害物质的可去除性 R 随着熵 H 的增大而减小, 组分数量 n 增加也将降低有害物质的可去除性. 因此, 建立有害物质可去除性 R 计算方法如式(3)^[15]:

$$R = \frac{100D}{nH} = \frac{100 \sum_{i=1}^n D_i}{n \left[- \sum_{i=1}^n (P_i \log_2 P_i) \right]}, \quad (3)$$

式中, 100为放大系数.

一些工业废物中的有机物在自然环境中滞留时间长、降解缓慢、毒性极强, 具有较高的环境风险. 有机物定量结构-生物降解关系法能够在统计学基础上对不同有机污染物生物降解性进行预测^[19], 通过实验与

预测结果获得的生物降解速率 K_b ,是表征有机物生物降解性的重要参数。由于有机有害物质稳定等级难以通过价态、分子量等性质进行确定,根据过去研究^[20~22]所获得的各类POPs的 K_b 值,结合统计熵值,以铅锌尾矿为例,分析残存有机物的可去除性。铅锌尾矿POPs种类及含量数据来源于Zhang等人^[8]和李强^[23]的研究,主要有害物质类别包括多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)、邻苯二甲酸酯(phthalic acid esters, PAEs)和酚类。

针对结果的敏感性分析,本研究对可去除性方程进行蒙特卡罗模拟,模拟次数为10000次,所得结果为方差贡献的敏感性^[15]。然后,评估可去除性对统计熵、可去除等级和物质组成3种因素的敏感度^[24]。

$$S_{EF} = \frac{\Delta E/E}{\Delta F/F}, \quad (4)$$

式中, S_{EF} 表示可去除性对因素 F 的敏感性系数, $\Delta E/E$ 表示可去除性变动比率, $\Delta F/F$ 表示因素变动率。 $S_{EF}>0$ 表示可去除性与因素同方向变化; $S_{EF}<0$ 表示可去除性与因素反方向变化。 $|S_{EF}|$ 越大,表明可去除性对因素越敏感。

地积累指数法是研究物质中重金属污染程度的定量指标,该指标同时考虑人为污染因素和自然因素对元素背景值的影响,能够科学直观地评价重金属污染状况及程度^[25]。本研究在地积累指数法的基础上进行改进,建立有害物质去除指数计算方法,用于单一有害物质及工业废物可去除性分级:

$$I_i = \log_2 \left[\frac{R_i}{R_{\text{标}}} \right], I = \sum_{i=1}^n I_i, \quad (5)$$

式中, I_i 为工业废物中有害物质 i 的去除指数, R_i 为有害物质 i 的可去除性, $R_{\text{标}}$ 为有害物质 i 最低工业品位对应的可去除性(若物质 i 为无/低毒性物质, $R_{\text{标}}$ 为其自然背景值对应的可去除性),数据来源于《矿产一般工业要求汇编》相关内容; I 为工业废物的去除指数。

2 结果与讨论

有害物质可去除性从质量的角度反映固体废物的环境属性,不考虑现阶段技术条件限制或经济成本制约,而是根据有害物质含量及赋存状态,基于统计学方法核算其可达到的去除性理论值,进而从分分类的角度评估不同固体废物的环境属性。

2.1 重金属、非金属有害物质可去除性

通过对不同工业废物中所含元素的统计熵、去除等级以及可去除性进行计算(结果见补充材料表S2),得到相应的可去除性图谱(图1)。结果显示,工业废物可去除性范围为11~66 bit^{-1} 。根据可去除性整体分布情况进行分类,可将有害物质可去除性分为难去除区($0 \text{ bit}^{-1} < R < 20 \text{ bit}^{-1}$)、可去除区($20 \text{ bit}^{-1} \leq R < 40 \text{ bit}^{-1}$)和易去除区($R \geq 40 \text{ bit}^{-1}$)。部分冶炼渣(钢渣、赤泥、铅渣、冶炼烟尘)、粉煤灰、含油污泥和废盐属于难去除区,尾矿、其余类别冶炼渣、煤矸石、工业副产石膏和电镀污泥属于可去除区,含铜污泥和工业污水污泥属于易去除区。但工业污水污泥中含有大量有机有害物质,且随行业来源不同性质波动性大,因此,工业污泥仅属于重金属及无机物污染易去除,整体污染情况更为复杂。整体分布趋势表明,工业废物有害物质的理论可去除性偏低,所含物质种类较多、含量较低、分散度高,由于工业生产过程的高温煅烧、氧化还原等反应后,有害物质处于稳定的氧化物、碳酸盐、硫化物、络合物等形式,降低了可去除性,通过单一技术定向分离、回收或去除目标物质具有较高难度。

统计熵、可去除性、去除等级及物质组成从不同角度综合反映工业废物中有害物质去除的难度。由图2可以清晰地看出,58%的工业废物分布在 H 为1.0~3.0 bit 、 R 为20~40 bit^{-1} 的区间,主要差异在于有害物质组成和去除等级。对于去除等级较低,组成较为简单、聚集性较高的工业废物,如粉煤灰、氟石膏、钢渣、铁渣、赤泥和化工废盐,通过固化稳定化的方式去除毒害物质,制备低附加值建材、路基材料等是更为合适的方式。对于聚集性较高、组成复杂,去除等级较高的工业废物,如尾矿、铅渣、锌渣、钛石膏、脱硫石膏、电镀污泥、含铜污泥等,则应尽可能通过有价资源回收等方式,去除重金属等有害物质。可去除性差异较小,表明理论上通过相似的回收技术,在相近的化学反应参数下,能够实现大部分有害物质的整体去除。但是,在现有工业条件下考虑经济效益,每种有害物质都有其去除界限,需要在此条件下对实际可去除性进行讨论。

2.2 持久性有机有害物质可去除性

有机有害物质与重金属不同,稳定性和生物毒性难以通过价态或分子量等性质进行定量表征。基于已

图 1 工业废物有害物质可去除性

Figure 1 Removability of toxic substances from industrial solid waste

图 2 统计熵(H)、可去除性(R)、去除等级(D)及物质组成(n)关联性。IT: 铁尾矿; CT: 铜尾矿; NFMT: 其他有色金属尾矿; GT: 金尾矿; IS: 铁渣; SS: 钢渣; FS: 铁合金渣; CS: 铜渣; RM: 赤泥; LS: 铅渣; ZS: 锌渣; SD: 冶炼烟尘; FA: 粉煤灰; CG: 煤矸石; PG: 磷石膏; DSG: 脱硫石膏; TG: 钛石膏; FG: 氟石膏; CSL: 含铜污泥; ESL: 电镀污泥; ISS: 工业污水污泥; OSL: 含油污泥; WS: 飞灰水洗结晶盐; CWS: 化工废盐

Figure 2 Correlation among statistical entropy (H), removability (R), detoxification grade (D), and substance composition (n). IT: Iron tailings; CT: Copper tailings; NFMT: Non-ferrous metal tailings; GT: Gold tailings; IS: Iron slag; SS: Steel slag; FS: Ferroalloy slag; CS: Copper slag; RM: Red mud; LS: Lead slag; ZS: Zinc slag; SD: Smelting dust; FA: Fly ash; CG: Coal gangue; PG: Phosphogypsum; DSG: Desulfurization gypsum; TG: Titanium gypsum; FG: Fluorine gypsum; CSL: Copper sludge; ESL: Electroplating sludge; ISS: Industrial sewage sludge; OSL: Oil sludge; WS: Washing salt; CWS: Chemical waste salt

有文献数据, 结合统计熵理论, 对铅锌尾矿中典型POPs可去除性进行定性分析(图3)。POPs在尾矿中总量很低, Zhang等人^[8]测定出PAHs约20~1800 $\mu\text{g}/\text{kg}$, PAEs和酚类约300~420 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。通过对不同PAHs的统计熵和生物降解性进行回归分析, 评估有机有害物质可去除性。可

以看出, 随着环数增加, PAHs分子质量增加, 可生物降解性降低, 但高分子量PAHs的 H 值更低, 表明其聚集度更高, 即残存浓度更低或富集在一起。低分子量的PAHs则具有更高的分散度, 残存浓度更高或分散在介质中。由此可见, 尽管PAHs总量不高, 但大部分PAHs可生物

图 3 尾矿中持久性有机有害物质可去除性. (a) PAHs; (b) PAEs和酚类. B(ghi)P: 苯并(ghi)芘; DB(ah)A: 二苯并(a,h)蒽; I(123-cd)P: 茚并(1,2,3-cd)芘; B(a)P: 苯并(a)芘; B(k)F: 苯并(k)荧蒽; B(b)F: 苯并(b)荧蒽; CHR: 屈; B(a)A: 苯并(a)蒽; PYR: 芘; FANTH: 荧蒽; ANTH: 蒽; PHEN: 菲; FLUO: 芴; CAN: 苾; ACNY: 苾烯; NAPH: 萘; DEHP: 邻苯二甲酸(2-乙基)己酯; DIOP: 邻苯二甲酸二异辛酯; BBP: 邻苯二甲酸二丁酯; DBP: 邻苯二甲酸二丁酯; DEP: 邻苯二甲酸二乙酯; DMP: 邻苯二甲酸二甲酯; Tricresol: 三甲酚; Phenol: 苯酚

Figure 3 Removability of persistent organic toxic substances in tailings. (a) PAHs; (b) PAEs and phenols. B(ghi)P: Benzo(g,hi)perylene; DB(ah)A: Dibenzo(a,h)anthracene; I(123-cd)P: Indeno(1,2,3-cd)pyrene; B(a)P: Benzo(a)pyrene; B(k)F: Benzo(k)fluoranthene; B(b)F: Benzo(b)fluoranthene; CHR: Chrysene; B(a)A: Benzo(a)anthracene; PYR: Pyrene; FANTH: Fluoranthene; ANTH: Anthracene; PHEN: Phenanthrene; FLUO: Fluorene; CAN: Acenaphthene; ACNY: Acenaphthylene; NAPH: Naphthalene; DEHP: Di(2-ethylhexyl)phthalate; DIOP: Di(isooctyl)-phthalate; BBP: Butylbenzyl phthalate; DBP: Dibutyl phthalate; DEP: Diethyl phthalate; DMP: Dimethyl phthalate

降解性较低, 少部分的低分子量PAHs分散度过高, 使其整体可去除难度提高。

PAEs和酚类有害物质可去除性与PAHs变化趋势不同, PAEs含碳量与PAHs相近, 但只含有一个苯环, 随分子量增加, 苯环上碳链结构延长。PAEs生物降解性的变化趋势与PAHs基本一致, 随分子量增加, 生物降解性降低。但熵值计算结果显示, 随着PAEs分子量上升, 熵值增大, 表明其在尾矿中具有更高的浓度或分散度, 可去除难度提高。尾矿中酚类种类较少, 研究中涉及的主要是低分子量的苯酚及邻、间、对甲基苯酚。相较PAHs和PAEs, 这3种酚类的生物降解性更高, 无序度也较低, 可去除性较高。因而, 尾矿中典型POPs的可去除性可归纳为: PAHs聚集度高但难降解, PAEs和酚类降解性更高但分散度大, 提高了POPs整体可去除难度。

除尾矿外, 冶炼渣、工业污泥等都含有大量的有机质。由于有机有害物质能够与重金属结合形成复合有害物质, 改变赋存形态和污染特性, 其可去除性变化不是简单加和, 导致复合有害物质可去除性核算方法更复杂。目前研究最大的难点在于无法确定合适的复合污染指标、建立统一的核算模型用于客观准确地反映有害物质的情况, 因此也无法建立准确的可去除性评价方法。后续的研究重点在于建立有机有害物质基本性质与毒性关联方程, 实现可去除性的定量核算; 建立有机污染物-重金属交互作用下可去除性核算方法,

以获得精准评估结果。

2.3 敏感性分析

对于统计熵、去除等级(稳定性)和组分组成对有害物质可去除性的影响程度(图4(a)), 总体趋势显示, 影响程度由高至低依次为去除等级>组分组成>统计熵(工业污泥除外), 表明有害物质稳定性及多样性对可去除性的影响非常显著。敏感性系数反映不同变动率时可去除性与不确定性因素变化方向的一致性(图4(b))。除工业污泥外, 工业固体废物可去除性与统计熵和组成变化方向相反, 与去除等级同向, 即当有害物质组成、稳定状态降低, 聚集度上升时, 可去除性上升; 在敏感度方面, 因素变动率越小, 可去除性变动率越高。敏感性分析显示, 工业污泥与其他工业废物有明显不同, 可去除性受统计熵的影响更明显, 在因素变动时, 可去除性呈现降低趋势。这可能是因为工业污泥中有害物质在初始状态下处于易去除的不稳定状态, 聚集度成为影响无害化的关键因素。

现有无害化主要通过有害物质分离和稳定化(降低可迁移性或毒性)两种方式, 前者使有害物质脱离原生载体, 后者则使有害物质转化为无环境毒性的化学态, 分别在源头与末端阻断其向环境扩散, 降低环境危害^[26]。敏感性分析反映了工业废物固有可去除性受不同因素的影响程度, 敏感度指数反映了无害化处理改

图4 统计熵(H)、去除等级(D)及物质组成(n)对可去除性(R)的敏感性分析。(a) 敏感性分析; (b) 敏感性系数

Figure 4 Sensitivity analysis of statistical entropy (H), detoxification grade (D) and substance composition (n) on removability (R). (a) Sensitivity analysis; (b) sensitivity index

变固有性质对可去除性的影响程度。结果表明, 额外供给能量改变有害物质物相组成或价态实现去除性的提升具有效率限制, 临界值与固有属性相关, 应通过可去除性对有害物质分级分类, 筛选最佳可行无害化技术。

2.4 固体废物无害化治理难点

综合利用在无害化治理的同时可以回收有价资源, 是实现环境属性向资源属性转化的方式^[27]。综合利用从环境属性角度分类, 可分为有害物质去除和稳定化。回收工业废物中有价成分, 需要对其中各种物质的赋存状态、嵌布粒度、解离度及不同矿物间连生关系进行分析, 从而确定最佳可行性工艺^[28]。下面从可去除性角度, 分析通过物质回收去除工业废物有害物质的难点。

2.4.1 重金属及非金属有害物质

工业废物中有害物质含量达到矿床开采最低工业品位时, 则可以认为资源属性较强, 通过资源化手段可以同时实现有害物质去除和有价物质回收, 若低于该品位, 工业废物环境污染属性较强, 应进行无害化处置以避免有害物质扩散^[29]。对不同工业废物中各有害物质去除指数进行计算, 绘制相应图谱(图5)。可以看出, 工业废物中50%以上物质(如Ag、Au、Pd、Pt等稀贵金属和F等有毒有害无机非金属有害物质)的可去除性低于最低工业品位条件下的可去除限值($I_i < 0$), 现有技术对这些物质去除尚存在技术限制, 无法实现完全脱离或不具备经济可行性, 表明大部分工业废物的实际环境属性大于资源属性。对工业废物整体去除指数(I)进行核算(图5(g)), 结果显示, 只有金尾矿、钢渣、粉

煤灰、煤矸石、脱硫石膏和磷石膏去除指数 I 在0~140区间, 适宜采用物质回收的方式实现有害物质去除, 通过资源化途径降低固体废物的环境属性。

工业废物类别与有害物质去除指数的双向层次聚类分析可分为4类, 结果如图6所示。按工业废物类别聚类结果为: (1) 冶炼尘泥; (2) 脱硫石膏、磷石膏; (3) 含铜污泥; (4) 剩余类别。冶炼尘泥组分复杂, 无序度和稳定性低, 尽管其资源属性丰富, 但污染潜力大, 难以充分去除; 脱硫石膏和磷石膏有害物质种类多, 但无序度和稳定性略低, 其中的有害物质已处于聚集不易扩散的状态, 去除指数高说明其进一步固化环境风险较低, 或者更易于对有害物质整体脱离; 含铜污泥中主要有害物质含量显著, 通过有价金属提取去除有害物质目标明确, 但不可忽视的是有机有害物质的影响及污泥结构提供的包裹作用, 影响含铜污泥的去除性^[30,31]; 剩余类别工业废物的去除指数值较为分散, 从树状结构中也可以看出, 随着间隔距离增加, 不同类别的工业废物去除指数差异更大; 同一大类的固体废物也可能存在较大差异, 如冶炼渣。因此, 应考虑从环境属性角度制订工业废物分级分类方式, 指导有害物质控制和资源化技术选择。

从有害物质角度分析情况则更为复杂, 有害物质聚类结果为: (1) Fe-F; (2) Si-S-Mg-Re-Ca; (3) Zr-Sr-N-Ba-Th-P-Na-K-C-Ti-Al; (4) 剩余类别。从结果可以看出, S、F和部分稀贵金属与Si、Mg、Ca、Fe等环境污染性低的物质去除指数相近, 可与这些物质以结合态方式整体去除; 但重金属有害物质在各类工业废物中均呈现出较难去除的状态; 重金属物质在工业废物中含

量高、分散度高、无序度高,且处于稳定价态^[32~34],去除指数差异小,作为目标物质定向去除和整体去除均具有一定难度,进行资源回收时与目标金属难以分离,成为有价金属再选的难点。

2.4.2 持久性有机物

工业废物中有机有害物质含量低、毒性强,在对工业废物进行再利用或处置时,通常需要采用机械或化学预处理,强化残留物质分离程度,同时容易强化残存重金属与有机有害物质反应生成络合物、改变赋存状态、发生活化、加大迁移距离等,使去除性降低、环境属性增强,治理难度增加^[9,35,36]。目前,针对工业废物中有机有害物质的可去除性研究较少,实际生产环节中有机有害物质也存在二次污染风险,对其监测和

管理有待完善。此外,因为重金属和有机有害物质的性质相差较大,它们在介质中的行为状态也不同,所以有机物与重金属的去除技术存在较大差异。重金属适宜采用固定技术降低毒性,或是富集提取实现资源化;有机有害物质则适宜通过焚烧或利用光、生物等将其降解、吸收,可挥发性有机物则适宜加热使其脱离赋存介质,但不易实现资源化。

3 结论及启示

通过对工业废物中典型有害物质可去除性评估,结合现阶段处理技术约束条件,分析有害物质去除难度,建立了新的环境属性评估方法学框架,可为无害化定量分析提供依据。研究发现,典型工业废物有害物质

图 5 工业废物中各有害物质去除指数 I_r 图谱。(a) 尾矿; (b) 冶炼渣; (c) 煤基固体废物; (d) 工业副产石膏; (e) 工业污泥; (f) 废盐; (g) 工业废物
 Figure 5 Removability map of toxic substances in industrial waste. (a) Tailings; (b) smelting slag; (c) coal-based solid waste; (d) industrial by-product gypsum; (e) industrial sludge; (f) waste salt; (g) industrial waste

Figure 6 Two-way hierarchical clustering of toxic substances in different types of industrial waste

可去除性处于中等水平,现阶段采用富集提取或固化稳定方式难以同时实现多种目标有害物质去除和有价物质选择性回收,而同类别工业废物的可去除性具有明显差异,应将环境属性作为固体废物分级分类方式的补充,制定管理政策指导综合利用技术发展方向。

在政策制定方面,固体废物资源环境属性核算结果对其分类、监管方式提出全新的方法学概念,从物理学、化学和统计学角度剖析固体废物固有属性,获知现阶段技术水平下固体废物资源环境属性潜值实现程度.这种方式可以随技术进步而更新,对现有固体废

物分类方式及管理政策制定依据进行了补充和扩展。在微观层面,可以指导固体废物处理和再生资源行业绿色生产工艺设计;在宏观层面,可以协助政府及监管部门掌握固体废物有价资源物质流向,为闭环供应链和工业生态设计提供支撑。

在行业发展方面,再生资源行业以固体废物为原料,必须严格把控产品质量,便于市场衔接。但从经济维度,需要考虑成本最低的处理配置,即在满足市场需求的条件下,资源化过程环境最优方案与经济最优方案在成本和总体环境负荷方面应保持相对平衡。通过环境属性评估,可以在保证无害化程度和产品质量的

同时,协助企业选择技术配置,最大限度减少有害物质向环境中不可逆地耗散。

在技术发展方面,从当前的形势上看,在工业生产过程中会产生大量新型固体废物,通过环境属性评估

对新型固体废物进行分类,通过共性分析找到相近类别典型固体废物,可提高处理工艺的选择效率。此外,通过固体废物环境属性的演化,判断已有工艺技术是否需要淘汰更新,可为技术发展提供方向。

参考文献

- 1 United Nations Environment Programme International Resource Panel. Global Resources Outlook 2019: Natural Resources for the Future We Want. Nairobi: 2019. <https://www.resourcepanel.org/reports/global-resources-outlook>
- 2 Organization for Economic Cooperation and Development. Global Material Resources Outlook to 2060. Paris: 2019. <https://www.oecd.org/env/global-material-resources-outlook-to-2060-9789264307452-en.htm>
- 3 Hoornweg D, Bhada-Tata P, Kennedy C. Environment: Waste production must peak this century. *Nature*, 2013, 502: 615–617
- 4 National Development and Reform Commission. Guidance on the Comprehensive Utilization of Bulk Solid Wastes during the 14th Five-year Plan. 2021-03-18 [中华人民共和国国家发展和改革委员会. 关于“十四五”大宗固体废弃物综合利用的指导意见. 2021-03-18]
- 5 Chen Y Z, He L, Lu H W, et al. Planning of inexact bi-level programming for coupling control of solid waste management and GHG emissions (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2015, 60: 3386–3396 [陈义忠, 何理, 卢宏伟, 等. 固体废物管理和温室气体耦合控制的不确定双层规划. 科学通报, 2015, 60: 3386–3396]
- 6 Xu D M, Fu R B, Tong Y H, et al. The potential environmental risk implications of heavy metals based on their geochemical and mineralogical characteristics in the size-segregated zinc smelting slags. *J Clean Prod*, 2021, 315: 128199
- 7 Anning C, Wang J, Chen P, et al. Determination and detoxification of cyanide in gold mine tailings: A review. *Waste Manage Res*, 2019, 37: 1117–1126
- 8 Zhang Y, Wang F, Hudson-Edwards K A, et al. Characterization of mining-related aromatic contaminants in active and abandoned metal(loid) tailings ponds. *Environ Sci Technol*, 2020, 54: 15097–15107
- 9 Engel M, Lezama Pacheco J S, Noël V, et al. Organic compounds alter the preference and rates of heavy metal adsorption on ferrihydrite. *Sci Total Environ*, 2021, 750: 141485
- 10 Zeng X, Li J. Measuring the recyclability of e-waste: An innovative method and its implications. *J Clean Prod*, 2016, 131: 156–162
- 11 Parchomenko A, Nelen D, Gillabel J, et al. Evaluation of the resource effectiveness of circular economy strategies through multilevel statistical entropy analysis. *Resour Conserv Recycl*, 2020, 161: 104925
- 12 Nimmegeers P, Parchomenko A, De Meulenaere P, et al. Extending multilevel statistical entropy analysis towards plastic recyclability prediction. *Sustainability*, 2021, 13: 3553
- 13 Anctil A, Fthenakis V. Critical metals in strategic photovoltaic technologies: Abundance versus recyclability. *Prog Photovolt-Res Appl*, 2012, 21: 1253–1259
- 14 Yue Q, Lu Z W. Entropy analysis of copper products life cycle in China (in Chinese). *Resour Sci*, 2008, 30: 140–146 [岳强, 陆钟武. 中国铜产品生命周期的熵分析. 资源科学, 2008, 30: 140–146]
- 15 Kanwal Q, Li J, Zeng X. Mapping recyclability of industrial waste for anthropogenic circularity: A circular economy approach. *ACS Sustain Chem Eng*, 2021, 9: 11927–11936
- 16 Rechberger H. An entropy based method to evaluate hazardous inorganic substance balances of waste treatment systems. *Waste Manage Res*, 2001, 19: 186–192
- 17 Li J, He X, Zeng X. Designing and examining e-waste recycling process: Methodology and case studies. *Environ Technol*, 2017, 38: 652–660
- 18 Lin L, Liu X M, Liang Y J, et al. Analysis of mineral phases in heavy-metal hazardous waste under the interdisciplinary scope of data science and chemistry (in Chinese). *Prog Chem*, 2022, doi: 10.7536/PC211120 [林乐, 刘学明, 梁彦杰, 等. 数据科学与化学交叉视域下的重金属危险废物相分析. 化学进展, 2022, doi: 10.7536/PC211120]
- 19 Qu F P, Yang Y Y, Feng X D, et al. Research principle and progress of QSBR (quantitative structure biodegradability relationships) (in Chinese). *China Environ Sci*, 1999, 19: 19–22 [瞿福平, 杨义燕, 冯旭东, 等. 定量结构-生物降解性能关系(QSBR)研究原理及进展. 中国环境科学, 1999, 19: 19–22]
- 20 Zhou Z M, Li X L, Liu Y F, et al. Quantitative structure-biodegradability relationship study on PAHs (in Chinese). *Comput Appl Chem*, 2008, 25: 1565–1570 [周作明, 李小林, 刘艳锋, 等. 多环芳烃定量结构-生物降解性关系. 计算机与应用化学, 2008, 25: 1565–1570]
- 21 Yu X Z, Yue D M, Ren Y F. Possible mechanisms involved in degradation of phthalic acid esters in the environment (in Chinese). *Ecol Sci*, 2015, 34: 180–187 [于晓章, 乐东明, 任燕飞. 邻苯二甲酸酯在环境中的降解机制. 生态科学, 2015, 34: 180–187]

- 22 Xia F Y, Zheng P, Zhou Q, et al. Relationship between quantitative structure and biodegradability for phthalic acid ester compounds (in Chinese). *J Zhejiang Univ (Agric & Life Sci)*, 2004, 30: 26–31 [夏凤毅, 郑平, 周琪, 等. 邻苯二甲酸酯化合物生物降解性与其化学结构的相关性. *浙江大学学报(农业与生命科学版)*, 2004, 30: 26–31]
- 23 Li Q, He L S, Wang Y F, et al. The characteristics and distribution of soil pollution in smelting industry sites in China (in Chinese). *Ecol Environ Sci*, 2021, 30: 586–595 [李强, 何连生, 王耀锋, 等. 中国冶炼行业场地土壤污染特征及分布情况. *生态环境学报*, 2021, 30: 586–595]
- 24 Okolie J A, Nanda S, Dalai A K, et al. Techno-economic evaluation and sensitivity analysis of a conceptual design for supercritical water gasification of soybean straw to produce hydrogen. *Bioresour Technol*, 2021, 331: 125005
- 25 Ackah M. Soil elemental concentrations, geoaccumulation index, non-carcinogenic and carcinogenic risks in functional areas of an informal e-waste recycling area in Accra, Ghana. *Chemosphere*, 2019, 235: 908–917
- 26 Kanwal Q, Zeng X, Li J. Drivers-pressures-state-impact-response framework of hazardous waste management in China. *Crit Rev Environ Sci Technol*, 2021, 1–32
- 27 Reck B K, Graedel T E. Challenges in metal recycling. *Science*, 2012, 337: 690–695
- 28 Chen L L, Lu D F, Wang Y H. Composition, harm and resource utilization technology of gold mine tailings (in Chinese). *Conserv Util Miner Resour*, 2020, 40: 161–169 [陈兰兰, 卢东方, 王毓华. 黄金矿山尾矿的组成、危害及资源化利用技术. *矿产保护与利用*, 2020, 40: 161–169]
- 29 Dong F Q, Xu L H, Peng T J, et al. The mineralogy in the process of industrial solid wastes treatment and resource recycling (in Chinese). *Earth Sci Front*, 2014, 21: 302–312 [董发勤, 徐龙华, 彭同江, 等. 工业固体废物资源循环利用矿物学. *地学前缘*, 2014, 21: 302–312]
- 30 Yu Y, Huang Q, Zhou J, et al. One-step extraction of high-purity $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ from copper-containing electroplating sludge based on the directional phase conversion. *J Hazard Mater*, 2021, 413: 125469
- 31 Duan Y, Gao N, Sipra A T, et al. Characterization of heavy metals and oil components in the products of oily sludge after hydrothermal treatment. *J Hazard Mater*, 2022, 424: 127293
- 32 Xie S, Yu G, Li C, et al. Treatment of high-ash industrial sludge for producing improved char with low heavy metal toxicity. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2020, 150: 104866
- 33 Liu S H, Ji X H, Xie Y H, et al. Prospective for remediation and purification of wastes from Xikuangshan mine by using Si-based substances. *J Environ Manage*, 2016, 172: 77–81
- 34 Ma W, Tang Y, Wu P, et al. Sewage sludge incineration ash for coimmobilization of lead, zinc and copper: Mechanisms of metal incorporation and competition. *Waste Manage*, 2019, 99: 102–111
- 35 Liu S H, Zeng G M, Niu Q Y, et al. Bioremediation mechanisms of combined pollution of PAHs and heavy metals by bacteria and fungi: A mini review. *Bioresour Technol*, 2017, 224: 25–33
- 36 Ali M, Song X, Ding D, et al. Bioremediation of PAHs and heavy metals co-contaminated soils: Challenges and enhancement strategies. *Environ Pollut*, 2022, 295: 118686

补充材料

表S1 部分工业固体废物主要污染物类别及含量

表S2 不同工业固体废物中所含元素的统计熵(H)、去除等级(D)以及可去除性(R)

图S1 中国工业固体废物全过程物流

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “固体废物无害化精准定量评估及科学启示：以典型工业废物为例”

Accurately quantifying the detoxication of solid waste and its scientific insights: The case of typical industrial waste

Wenbo Huang, Jinhui Li & Xianlai Zeng*

State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China

* Corresponding author, E-mail: xlzeng@tsinghua.edu.cn

The increasing surge in solid waste generation poses tremendous risks to the safety of the environment, resources, and industry, prompting solid waste management to be a global environmental issue and a grand challenge in the 21st century. Solid waste has a double attribute of resource and environment, which is commonly resolved by recycling and detoxication. Previously, the resource attribute of solid waste was measured with recyclability. To achieve the sound management of solid waste, its environmental attribute discovery plays a crucial role in process selecting and policy formulating, especially for some hazardous industrial waste. In this study, we first proposed the removability concept to indicate the environmental attribute, and then established an environmental attribute measuring method, utilizing an interdisciplinary philosophy of statistical entropy and pollution grade. By measuring the removability of toxic substances towards detoxication, the method determines the potential and difficulty of toxic substance removal and resource recovery under current process conditions. Applying the method, we evaluated the removability of various toxic substances in 24 types of industrial waste. A sensitivity analysis was also picked up to identify the key influencing factors. Finally, we analyzed the feasibility of removing toxic substances from industrial waste by recovery technologies. The research on heavy metals and inorganic non-metallic toxic substances in industrial waste shows that the removability of these toxic substances is correlated with valence and stability. The results range from 11 bit⁻¹ to 66 bit⁻¹, revealing a low removability of the above toxic substances. However, the removability of organic toxic substances is related to their degradability. Besides, the combination of heavy metals and organic toxic substances could further decrease the removability of the toxic substances. The sensitivity analysis assessed the influence of different factors on the removability of toxic substances. The results suggest that the component, stability, and concentration of toxic substances have obvious effects on removability. To be specific, lower stability will reduce the difficulty to enrich and remove toxic substances. Thus, the high stability of the toxic substances in industrial waste emphasizes the requirement of an additional energy supply to change the phase composition or valence state of the toxic substances. However, the improvement of removability has an efficiency limit, with the critical value of the limit relating to the initial removability. Compared to virgin mining, the removability of over 50% of toxic substances in industrial waste fails to meet the requirements under the condition of the lowest industrial grade. Meanwhile, the feasibility of toxic substance removal and resource recovery in industrial waste detoxication should take both the types of waste and toxic substances into account. From the perspective of waste, only 6 types of industrial waste among 24 types of industrial waste being studied have a removal index greater than zero, including gold tailings, steel slag, and fly ash. Hence, it is suitable to enable toxic substance removal and impair the environmental attribute by material recovery when treating these 6 types of waste. In contrast, the rest types of industrial waste are of high environmental attributes, making it hard to remove the toxic substances by recovery due to the inferior removability and economic feasibility under the current technological condition. From the perspective of toxic substances, the slight differences of toxic substances in industrial wastes make it difficult to perform targeted separation and precise removal with the same technology. In a conclusion, removability is an intrinsic property of solid waste that can influence extrinsic properties, such as the environmental risk of solid waste sound management. Therefore, we considered incorporating the environmental attribute into the classification of solid waste and carried out the complete process of detoxification and accurate accounting. It will assist the recycling industry in the design of waste treatment and resource recycling, and guide the upgrading of waste disposal technology.

solid waste, detoxification, environmental attribute, removability, interdisciplinary

doi: [10.1360/TB-2021-1191](https://doi.org/10.1360/TB-2021-1191)