城市矿山开发及其资源调控: 特征、可持续性和开发机理

曾现来^{*}, 李金惠[†]

清华大学环境学院, 北京 100084

^{*} 通讯作者, E-mail: xlzeng@tsinghua.edu.cn;

[†] 通讯作者, E-mail: jinhui@tsinghua.edu.cn

收稿日期: 2017-08-03; 收修改稿日期: 2017-09-26; 接受日期: 2017-11-29; 网络版发表日期: 2018-01-17

国家自然科学基金项目(批准号: 71373141)、中国博士后科学基金特别资助项目(编号: 2016T90104)和国土资源部资源环境承载力评价重点实验室项目(编号: CCA2017.12)资助

摘要 城市矿山开发及其资源调控不仅属于环境科学及地球科学关注的热点, 也是影响当前中国可持续发展和生态文明建设的关键. 本文总结过去对于城市矿山及城市矿产的科学认识, 全面梳理城市矿山开发及其资源调控中的基础问题和活动实践, 并指出未来城市矿山资源开发的主要科学问题. 凝练的主要认识包括: 城市矿产是人为活动条件下产生的, 具有有序的物理结构、固定形状等鲜明产品特征的再生资源; 城市矿产的资源特性不仅决定于它的质量, 也取决于其中元素成分的数量; 循环化学三条基本定律基本形成, 分别指出了物质循环的必要性、方向性和目标性. 未来应该研究的核心科学问题包括, 金属资源从自然地学循环到人类圈循环的转换特征和驱动机制是什么; 在人类圈循环中, 资源的闭路循环关键节点和瓶颈在哪里; 如何改善加快城市矿产的逆向物流和调控.

关键词 城市矿山, 城市矿产, 资源转化, 资源开发, 可持续性, 循环经济

1 引言

自然资源的空间转移及转化已成为环境科学及地球科学关注的重要内容(傅伯杰等, 2015). 近40年来, 快速的工业化和城市化给中国创造了巨大的物质财富, 中国已成为世界第二大经济体. 但是, 这种线性经济增长模式却带来了快速的资源衰竭和严重的环境污染(Mathews和Tan, 2016). 结果是, 自然资源的空间布局不仅发生了重大变化, 而且资源在空间转移过程中

也发生物质元素的泄露或释放, 引起严重环境问题(方创琳和任宇飞, 2017; 王小萍等, 2016).

以金属矿产为例, 在自然地学循环过程中, 金属在岩石圈、水圈、土壤圈、生物圈和大气圈等各圈层中发生或快或慢的流动. 由于大规模的人类活动, 资源开采促使金属从自然地学循环进入人类圈循环; 金属的人类圈循环包括正向物流(资源冶炼-初级生产-产品加工-产品使用)和逆向物流(再利用-再制造-回收-深度资源化)两部分; 金属在人类圈循环过程中, 不可避免发

中文引用格式: 曾现来, 李金惠. 2018. 城市矿山开发及其资源调控: 特征、可持续性和开发机理. 中国科学: 地球科学, 48: 288–298, doi: [10.1360/N072017-00255](https://doi.org/10.1360/N072017-00255)

英文引用格式: Zeng X L, Li J H. 2018. Urban mining and its resources control: Characteristics, sustainability, and extraction mechanism (in Chinese). *Scientia Sinica Terrae*, 48: 288–298, doi: [10.1360/N072017-00255](https://doi.org/10.1360/N072017-00255)

图 1 自然资源在地球空间中流动及转化

生着物质的释放或泄露, 进入自然地学循环(图1)(陈之荣, 2005; Wang等, 2008; 叶笃正等, 2009). 当产品消耗利用达到寿命终端即形成大量堆积的“城市矿山(Urban mine)”, 其中亟待通过再利用(Reuse)、再制造(Remufacturing)、再回收(Recycling)、再循环(Recovery)等开发的资源又叫“城市矿产(Urban mineral)”. 在城市矿山开发的过程中, 非正规处理处置也极易释放大量的物质, 引发新的环境污染(Reck和Graedel, 2012).

对城市矿山和城市矿产的认识经历了较长期的过程, 最早可以追溯到1961年美国Jane Jacobs论文Cities are the mines of the future的论述, 20世纪80年代日本学者Hideo Nanjo提出了城市采矿(Urban mining)的概念(范春萍和兰岚, 2015), 90年代直到现在, 尤其近年来, 全球不少学者围绕城市矿山及开发开展了相关研究(Brunner, 2007; Graedel, 2011; Brunner, 2012; Cossu和Williams, 2015; Li, 2015). 当前, 城市矿产被认为是工业化城镇化过程中产生和蕴藏于废旧机电设备、电线电缆、通讯工具、汽车、家电、电子产品、金属和塑料包装物以及废料中, 可循环利用的钢铁、有色金属、贵金属、塑料和橡胶等资源.

城市矿产是自然矿产的空间延伸, 其可持续利用

不仅是制约区域可持续发展的关键因素之一, 促进循环经济和建设生态文明的重要内容, 也是国家重大需求和国际学科发展前沿(金涌等, 2010; 王昶等, 2017). 基于此, 本文试图总结过去对于城市矿产和城市矿山的科学认识, 全面梳理城市矿山开发及其资源调控中的基础问题和活动实践, 并指出未来城市矿山资源开发需要解决的科学问题.

2 城市矿山的本质特征

根据过去认识, 与城市矿山和城市矿产相关的词汇大概有固体废物、再生资源、自然矿产和城市生活垃圾等(图2).

2.1 城市矿产、固体废物与再生资源的异同

固体废物(Solid waste)是指人类在生产、消费和生活等活动过程中产生的固态、半固态废弃物质. 城市矿产(Urban mineral)是具有经济价值、环境价值和社会价值的资源, 并不是所有固体废物在现有的技术条件下都能转变为城市矿产资源开发利用. 但随着科学技术的进步, 将有越来越多的固体废物转化为城市矿产(董发勤等, 2014).

再生资源(Secondary resource)是指在社会生产和生活消费过程中产生的, 已经失去原有全部或部分使用价值, 经过回收、再生利用, 能够使其重新获得使用价值的各种废物. 城市矿产与再生资源的概念十分相似, 二者的区别在于: 第一, 两个概念侧重的性质不同. 再生资源概念强调的是废旧资源的自然属性, 即可以被二次利用的自然禀赋. 城市矿产概念更多着眼于其社会属性, 是亟待开发的城市矿产资源, 强调资源的战略性及开发的环保价值. 第二, 两个概念侧重的对象不同. 过去开发再生资源, 主要以工业废物为原

图 2 城市矿产与相关词汇的范畴对比

料(王昶等, 2014).

2.2 城市矿产、自然矿产与城市生活垃圾的异同

对比城市矿产和自然矿产(Natural mineral), 二者均被称为矿产, 含有大量丰富的资源, 但前者是人为活动产生的, 后者是自然活动产生的. 而且, 城市矿产中资源含量及理化特征通过测量分析容易获取, 并具有较固定的组成, 但是自然矿产的储量及理化特征通常未知, 组成受自然条件影响明显. 对比城市矿产和城市生活垃圾(Municipal solid waste), 其相同点为二者均为人类生活代谢产生的, 但组成却有明显的差异, 城市矿产来源于适用的产品往往具有有序的物理结构和固定形状, 产生于消费的末端; 而城市生活垃圾不仅没有固定形状, 而且随季节、生活习惯、经济发展水平而差异明显, 产生于消费各个阶段.

因而, 城市矿产的本质特征为, 它是人为活动条件下产生的, 具有有序的物理结构、固定形状等鲜明产品特征的再生资源.

3 城市矿山开发的必要性问题

3.1 城市矿山中典型金属的储量

进入21世纪以来, 中国逐渐成为全球产品制造和产品消耗的大国, 也是二次电池(可充电电池)的制造中心和出口国. 与日俱增的二次电池生产及输出给中国国内资源可持续利用带来了巨大压力, 尤其以锂、钴、铅、镍为代表的典型储能金属供给受到前所未有的挑战. 同时, 这些日益短缺的储能金属也构成了城市矿产中的敏感金属(储量有限, 对资源供给约束性强)(Ciacci等, 2016; Gauffin等, 2016). 另一方面, 中国储能金属储量有限, 其中多数属于伴生矿, 金属的品位较低, 较大程度依赖于国外进口.

当相关产品达到寿命终期时, 储能金属将贮存于各种报废产品中, 形成了城市矿山. 据估计, 2016年在新形成的城市矿山中, 大约储存了3.1万吨锂、4.6万吨钴、5万吨铅和812万吨镍, 但由于电动汽车、消费电子等产业的发展, 2030年将增至12.8万吨锂、10.4万吨钴、8.3万吨铅和1亿吨镍, 分别增加了3倍、1.5倍、0.6倍和12倍(图3). 越来越多的金属资源转移到城市矿山中, 有效开发成为维持金属可持续利用的必要因素.

3.2 典型金属的可持续利用

从生命周期角度看, 闭环供应链(Closed-loop supply chain)包括正向物流(Forward logistics)和逆向物流(Reverse logistics)两个方向的流动. 当金属或金属负载产品废弃后, 通常需要对其进行资源化利用, 金属重新补充到产品生产中, 形成了逆向物质流(图1), 逆向物流完善的程度势必也将对产业发展带来潜在影响(Owens, 2013; Vidal等, 2013). 因而, 资源可持续利用的评价不仅与资源的自然矿山储量有关, 还与城市矿山的储量和资源化效率有关(沈镭, 2005; 沈镭和刘晓洁, 2006; 顾一帆等, 2016; Ali等, 2017). 这里仍然选择锂、钴、铅、镍等四种金属分析其可持续利用(图4).

3.2.1 锂

锂金属已应用于电池、陶瓷、玻璃、润滑剂、制冷液和核工业以及光电等行业(Speirs等, 2014). 随着电子计算机、手机、数码相机和移动电动工具等消费电子和电动汽车产业的迅猛发展, 电池行业已经成为锂最大的消费领域(Hao等, 2017; Lu等, 2017). 2015年, 消费电子电池、电动汽车电池和非电池应用在锂消耗分别占有17.16%、17.84%和65%, 但2030年这一份额将分别变为8.44%、78.56%和13%(Zeng和Li, 2013).

对比多种循环情境, 尽管提高循环回收率可以延长锂金属的资源承载时间, 但由于电动汽车和消费电子等产业快速增长, 所以循环回收对延长承载时间效果不太明显. 大概2028年, 中国锂累计需求将超过自然资源的储量, 因而锂的资源承载时间为2028年左右(图4a)(Zeng和Li, 2013).

3.2.2 钴

近年来, 钴金属主要应用与电池、合金、催化剂、玻璃陶瓷和磁性材料等. 2015年钴的需求超过4万吨, 随着各种应用的持续增长, 2020年钴的需求超过6万吨, 2030年需求超过10万吨(Zeng和Li, 2015). 从消费结构看, 电池是钴消耗的主要来源, 未来需求的比例在70%左右, 然后是合金、磁性材料、玻璃陶瓷和催化剂等.

对比多种循环情境, 尽管提高循环回收率也可以延长钴金属的资源承载时间, 但由于电池和合金等上

图3 中国城市矿山中典型金属的储量变化

(a) 锂; (b) 钴; (c) 铅; (d) 镍. 数据来源参见Zeng和Li(2013, 2015)、Sun等(2016)、Zeng等(2018). 版权属于Elsevier B.V., 使用得到许可

游产业增长过快, 所以循环回收对延长承载时间效果不太明显. 大概2021年, 中国钴累计需求将超过自然资源的储量, 因而钴的资源承载时间为2021年左右(图4b)(Zeng和Li, 2015).

3.2.3 铅

目前, 大约80%的铅被用于制作铅酸蓄电池的电极. 中国铅酸电池市场持续处于扩张趋势. 铅酸电池的最大应用是电动自行车、电动三轮车等低速度级交通工具, 这部分的精铅使用情况占中国精铅市场的30%以上. 其次是汽车、摩托车等高速度级交通工具领域的应用, 其精铅使用情况占中国精铅消费比重接近30%. 汽车行业对精铅消费形成了正向带动作用, 也使得汽车电池生产行业的发展出于较为健康的环境. 中

国铅另一个主要应用消费形式是氧化铅, 约占精铅消费的13%. 其次是铅合金和铅材, 占中国精铅消费总量的6%左右.

美国地质调查局揭示中国铅资源基础保有量为14亿吨. 根据图中所示, 若完全不对铅资源进行回收, 不考虑铅矿石进口的话, 在2027年前后, 中国的铅资源将会耗尽. 即使以20%的回收率进行回收, 在2029年前后, 中国的铅资源也将出现枯竭(图4c). 100%回收是一种理想情况, 如果能达到这样的回收率, 到2030年, 中国铅累计供应量将仅为2300万吨左右(Sun等, 2016).

3.2.4 镍

镍金属理化性能优越, 主要应用在不锈钢、电池、电镀和有色金属合金等行业. 镍的总需求在2015

图4 中国典型金属的供需关系

(a) 锂; (b) 钴; (c) 铅; (d) 镍. 数据来源参见Zeng和Li(2013, 2015)、Sun等(2016)、Zeng等(2018). 版权属于Elsevier B.V., 使用得到许可

年达到100万吨, 但2030年将达到220万吨(Zeng等, 2018). 在所有行业中, 不锈钢在镍利用消耗中将逐渐上升, 并超过了80%.

对比多种循环情境, 尽管提高循环回收率也可以延长镍金属的资源承载时间, 但由于上游产业增长过快, 所以循环回收对延长承载时间效果也不太明显. 大概2012年, 中国镍累计需求超过自然资源的储量, 2017年达到储量基础, 2018年达到探明资源量, 因而钴的资源承载时间最多到2018年左右. 另外, 根据矿山开发的速度, 估计到2032年, 地下镍储量将被完全开发(图4d)(Zeng等, 2018).

3.3 典型金属资源的空间格局演化

储能金属产业的快速发展已使储能金属从地下转移到地上, 并且这种速度呈加快趋势. 资源也从自然矿

产的赋存形态转变为城市矿产的形式(Calvo等, 2016; Guo和Zhang, 2016). 图5展示了这4种储能金属的储量从地下岩石圈到地上人类圈的演化过程. 越来越多的锂资源进入地上, 中国地下钴资源已经濒临枯竭, 几乎所有钴资源已经留存于地上. 大概2023年, 中国地下铅资源可能完全开发. 2020年, 几乎所有地下镍资源储量也将进入到地上. 地下资源的短缺和地上资源(尤其是再生资源)的累计, 促使城市矿山的开发成为大势所趋.

4 城市矿山资源“质”与“量”的问题

4.1 城市矿山资源“质”的问题

本质上, 城市矿山资源的特性不仅决定于它的质量(品位), 也取决于其中元素成分的数量(含量). 以电

图5 中国典型金属的空间分布变化

(a) 锂; (b) 钴; (c) 铅; (d) 镍

子废物为例, 其特性不仅取决于有价材料(如铜)的品位(以单质态还是以化合态存在), 也取决于该有价材料的含量(如铜的浓度)。

可回收性(recyclability)可定义材料的目前状态通过一定的技术工艺回复到初始状态的能力。电子废物的可回收性不考虑回收利用技术存在与否和材料的经济价值, 它直接表现为通过物理处理(包括人工处理、机械处理、热处理等)和化学回收(包括湿法冶金、火法冶金)的可回收性(Wang等, 2017), 其本质上取决于其组成的类型/数量和它们的品位分级。这里的类型/数量指的是各种有价材料(如铜和塑料)和其他材料的浓度(Ciacci等, 2017)。举例来讲, 电子废物可回收性应该不仅考虑金属(单质态或者化合态)、塑料和玻璃, 也应当考虑低价值的材料(如树脂)。此处的品位分级的意义不同于地质学中自然矿山的品位, 这里的分级定

义为物质的当前态距离最终回收态(通常满足于新产品再制造的要求)的差异程度。举例来说, 废电路板中的金属铜/铝(单质态)和理想回收态相同, 说明废电路板中的金属铜/铝为高品位分级。

从可回收性(R)角度看, 电子废物循环可被分为三个区: 第一个区, $R > 50$, 主要包括个人计算机、洗衣机和部分打印机, 这些均容易回收; 较难回收区, $30 < R < 50$, 包括大部分类型的电子废物, 如空调、冰箱、废锂离子电池、打印机硒鼓、LCD显示器、LEDs、打印机和扫描仪; 最后一个区, $R < 30$, 涉及废电路板、废线路板、CRT玻璃和手机, 为最难回收的电子废物/部件(图6)。这些结果一定程度上支持了事实: 洗衣机能容易通过简单的拆解和分类进行回收, 废电路板往往需要拆解、破碎、分选、湿法冶金或火法冶金等一个复杂的工艺过程进行回收。

图6 城市矿产的可回收性图谱

MP, 手机; Scanner, 扫描仪; TV, 电视机; RG, 冰箱; Printer, 打印机; AC, 空调; WM, 洗衣机; Duplicator, 复印机; DC, 桌用电脑; PWBs, 印刷线路板; CRT, CRT玻璃; PCBs, 印刷电路板; FLs, 荧光灯管; LCD, 液晶显示器; TC, 打印机硒鼓; LED, 发光二极管; LiBs, 废锂离子电池. 引自Zeng和Li(2016). 版权属于Elsevier B.V., 使用得到许可

图6表明废电路板和废锂离子电池为可回收性较低电子废物, 由于有价材料(如有色金属和塑料)通常机械组织在一起. 该类典型电子废物部件可回收性低说明了材料内部结合紧密, 这意味着相比其他电子废物, 废电路板和废锂离子电池的回收难度更大, 工艺要求更高, 如强度更大的物理处理和化学回收. 电子废物及其部件可回收性的评估为城市矿产开发技术和工艺的选择提供了理论指导(Tan和Li, 2015; Li J等, 2017).

4.2 城市矿山资源“量”的问题

城市矿山资源“量”至少包括两方面的含义. 第一是城市矿产的产生量, 即其回收潜力(recycling potential), 第二是城市矿产中各资源的含量, 如城市矿产中铜的赋存量, 与“质”相比, “量”更关心总量而非其金属的化合价.

电子废物、报废汽车和废弃电线电缆是组成城市矿产资源的核心构成(梁晓辉等, 2009; 雪晶等, 2013; 陈铭和王俊军, 2014). 2016年, 中国城市矿产总量达到4000万吨, 随着报废汽车、电子废物和废弃电线电缆

的持续增加, 这一数值将快速增加到2020年的6000万吨和2030年的近1亿吨(图7a). 以电子废物为例, 2014年中国电子废物的产生约853万吨, 超过美国的707万吨, 成为世界上电子废物产生量最大的国家. 并且, 中国电子废物产量将增至2020年的1560万吨, 2030年的2840万吨, 增长率为25.7%. 这个增长率远超过报道的全球电子废物和城市生活垃圾的增长率, 进一步确认了电子废物是全球增长速度最快的废物流.

从资源赋存量看, 电子废物含有大量的有价资源如铜、铝、铁和塑料等, 据估计2016年产生的电子废物中, 包含有94万吨铜、55万吨铝、350万吨铁和229万吨塑料. 随着电子废物产量的增加, 上述资源量将在2030年达到263万吨铜、149万吨铝、1005万吨铁和560万吨塑料(图7b), 显示出极其丰富的矿产储量, 为资源开发奠定了重要的物质基础.

5 城市矿山开发的化学基础及实践

5.1 循环化学基本定律

循环化学是研究自然界物质的循环规律, 并把它

图 7 中国城市矿山的资源量及其演化

(a) 回收潜力, 引自Zeng和Li(2018); (b) 电子废物的资源含量, 引自Zeng等(2016). 版权属于美国化学会, 使用得到许可

应用于人类活动实践, 解决废弃物资源化的应用科学. 循环化学已成为可持续发展和循环经济的科学基础(金明官, 2014).

(1) 循环化学第一定律. 循环化学第一定律又称为元素丰度恒定原理, 揭示了在宇宙中运动的各种化学元素的相对含量(丰度)是不变的. 它指明循环化学的必要性. 地下自然矿产资源是有限的, 使城市矿山开发成为必然, 即人类活动中产生的废弃物作为原料, 资源化后而得人类社会所要的产品(图1). 为了满足社会发展的需要, 开展循环化学研究是必要的. 另外, 循环化学第一定律也指示循环化学的范围, 即地球上存在的自然状态的所示的原子序数从1~92的化学元素.

(2) 循环化学第二定律. 循环化学第二定律又称物质循环原理, 揭示了生态系统和食物链中, 各种元素和化合物是沿着循环轨迹运动的(图1)(谢树成等, 2017). 在宏观层次, 循环化学第二定律不仅指明循环化学变化的方向, 也指示循环化学的可行性. 这启示我们利用物质循环的原理, 开发城市矿山, 推进废弃物的资源化, 获得社会所要的产品是可能的.

(3) 循环化学第三定律. 循环化学第三定律又称为废弃物零排放原理, 揭示了设计化学反应时, 应尽可能做到废弃物零排放量为零. 它指出循环化学的终极目标, 在人类生产活动中应达到的目标值是废弃物排放量接近零, 做到清洁生产和循环利用. 自然界物资循环过程是废弃物排放量接近零的过程. 若破坏自然界物资循环过程, 即破坏生态平衡过程, 不可避免地产生大量废弃物. 所以, 保护生态平衡、保护自然界物

资循环是必要的.

5.2 城市矿山开发的典型实践

城市矿山开发被认为是减轻资源短缺和保持中国经济、社会持续发展的重要途径. 循环化学的基本定律已经在城市矿山资源回收技术的研发和工艺的设计中得到了广泛的应用, 为城市矿山开发和环保产业的可持续发展发挥了不可替代的作用. 但是在全球范围内, 以金属元素为例, 18种金属回收率超过50%, 3种金属回收率为25~50%, 3种金属回收率为10~25%, 2种金属回收率为1~10%, 34种金属回收率低于1%(Reck和Graedel, 2012); 以电子废物为例, 中国、美国的回收处理率达到40%, 日本接近30%, 全球平均不超过20%. 因而, 城市矿产开发仍处于起步阶段, 仍然有大量的问题需要解决(于淼等, 2017). 同时也应该指出, 城市矿山在开发过程中, 资源不可能100%得到回收, 部分将逸散到环境介质中很难重复利用, 这也是城市矿产开发面临的重大挑战.

在城市矿山开发和固体废物管理的层级结构中, 逐渐形成了再利用、再制造、再回收、再循环、末端处置优先次序的框架(图1), 这些不同层级的逆向物流不但支撑着产业发展, 也发挥了资源调控及优化的作用. 如一台废弃的计算机, 如果性能仍然较好, 优先采用再利用的策略; 如果已经损坏, 可拆卸取出其中部件(如内存条), 经过简单加工, 进入再制造环节生成新的产品; 如果损坏严重, 可对其进行拆卸、破碎和分选的再回收工艺, 然后回收其中的塑料、金属等有价值资源;

一些资源如贵金属,则需要深入冶炼的再循环,形成新的资源重新进入到生产环节;其他不能处理的材料,需要进行末端的安全处置(程桂石等, 2010; Li等, 2015a). 这些优先结构和框架不仅指示资源流动的方向,也在向着废弃物零排放而努力,体现了循环化学定律的实践过程(Reck和Graedel, 2012; Izatt等, 2014; Li等, 2015b).

这里以快速增长的废锂离子电池为例,废锂离子电池无论经过机械物理(如破碎、筛分)还是热物理处理,均会产生组成较复杂的钴酸锂材料(或残渣),其资源化利用仍为需要解决的技术问题(Li L等, 2017; Xiao等, 2017). 利用常规的强酸(如盐酸、硫酸)浸提回收,尽管其工艺条件要求较低,但回收过程繁琐,通常需要浸提后再加其他试剂重新沉淀(Renault等, 2014; Zeng等, 2014; Chen等, 2016; Gao等, 2017). 基于草酸稍过量情况下,将发生下列化学反应

不仅可以确定最优的回收工艺条件,也可设计出资源化回收的先后次序(Zeng等, 2015). 当草酸与钴酸锂材料反应的物质质量比不同时,发生的反应不同,而且呈现一定的顺序. 下面讨论物质质量之比差异带来的反应过程总结,以 $n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$ 、 n_{LiCoO_2} 分别表示草酸、钴酸锂材料的物质质量.

(1) $n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} : n_{\text{LiCoO}_2} < 2$: 在草酸溶液与钴酸锂材料发生化学反应的过程中,当草酸不足时,根据上述研究,将发生反应生成草酸铝、草酸锂和草酸钴(沉淀),此钴酸锂材料有剩余.

(2) $n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} : n_{\text{LiCoO}_2} = 2 \sim 2.5$: 开始时,由于草酸过量,将生成草酸锂、草酸铝、草酸铁及草酸钴(沉淀),随着草酸的减少,将逐渐生成草酸氢锂、草酸氢铝和草酸氢铁.

(3) $n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} : n_{\text{LiCoO}_2} = 2.5 \sim 3.5$: 当草酸量进一步增加时,草酸钴沉淀将慢慢溶解,钴将从沉淀中转入溶液中.

(4) $n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} : n_{\text{LiCoO}_2} > 3.5$: 当草酸量无限大时,草酸钴将完全溶解. 分析反应过程可以发现,草酸与含有金

属铝、铁等的钴酸锂材料发生反应的先后顺序为: 第一步铝先和草酸反应生成草酸铝,第二步钴酸锂与草酸反应生成草酸锂和草酸钴,第三步铁与草酸反应生成草酸铁,第四步草酸与草酸锂反应生成草酸氢锂,第五步草酸与草酸铝反应生成草酸氢铝,第六步草酸与草酸铁反应生成草酸氢铁,第七步草酸与草酸钴生成草酸氢钴(图8).

6 结论和需要进一步研究的问题

自然资源的空间转移及转化已成为地球科学关注的热点之一. 大量资源的开采不仅带来地下矿产资源的短缺和衰竭,也带来城市矿山的兴起,城市矿产已成为自然资源在人类圈中空间延伸. 基于过去的理论和实践,本文梳理了城市矿山开发及资源调控的进展,可凝练如下认识:

(1) 与一般废物和自然矿产的概念不同,城市矿产是人为活动条件下产生的,具有有序的物理结构、固定形状等鲜明产品特征的再生资源.

(2) 城市矿山资源的特性不仅决定于它的质量(品位),也取决于其中元素成分的数量(含量). 其可回收性和回收潜力的评估为城市矿山开发技术和工艺的选择提供了理论基础.

(3) 循环化学三条基本定律分别指出了物质循环的必要性、方向性和目标性,成为城市矿山开发和资源调控的最核心的理论基础,而且已经在实践中得到了有效应用.

(4) 人类社会在消耗物质资源和开发城市矿山时,一部分物质将耗散到宇宙空间中,并且难以回收,此量的逐渐增加是人类对资源重复利用面临的重大挑战.

城市矿产开发不能遵循自然矿产开发的“嫌贫爱富”做法,而是以元素整体开发为原则,真正实现环境无害化的矿产开发的闭路循环. 尽管过去我们在城市矿山开发取得了一定的成绩,但仍有大量的科学问题需要迫切回答,主要包括:

(1) 金属资源从自然地学循环到人类圈循环的转换特征和驱动机制是什么? 在自然矿产和城市矿产存在背景下,城市矿山开发如何影响了资源承载力?

(2) 在人类圈循环中,资源的闭路循环关键节点和瓶颈在哪里? 城市矿产资源的基本属性是什么,是否也存在自然矿产资源中储量、储量基础和资源量的概

图 8 草酸溶液与金属铝、铁、钴酸锂粉末化学反应的机理过程

念划分?

(3) 城市矿山开发逆向物流的最优模式是什么?
如何改善加快城市矿产的逆向物流和调控?

参考文献

- 陈铭, 王俊军. 2014. 报废汽车的回收利用——法规、管理与展望. 上海交通大学学报, 48: 125–131
- 陈之荣. 2005. 从人类圈的基本特征看人类与地球自然界的关系. 见: 中国自然辩证法研究会地学哲学委员会第十届学术会议. 北京
- 程桂石, 李金惠, 刘丽丽. 2010. 电子废物资源化循环转化过程与代谢规律研究. 中国环境科学, 30: 658–665
- 董发勤, 徐龙华, 彭同江, 代群威, 谌书. 2014. 工业固体废物资源循环利用矿物学. 地学前缘, 21: 302–312
- 范春萍, 兰岚. 2015. 城市矿业: 资源工程的新形态. 工程研究——跨学科视野中的工程, 7: 355–366
- 方创琳, 任宇飞. 2017. 京津冀城市群地区城镇化与生态环境近远程耦合能值代谢效率及环境压力分析. 中国科学: 地球科学, 47: 833–846
- 傅伯杰, 冷疏影, 宋长青. 2015. 新时期地理学的特征与任务. 地理科学, 35: 939–945
- 顾一帆, 吴玉峰, 穆献中, 左铁镭. 2016. 原生资源与再生资源的耦合配置. 中国工业经济, (5): 22–39
- 金明官. 2014. 循环化学进展. 化学世界, 55: 187–192
- 金涌, 冯之浚, 陈定江. 2010. 循环经济: 理念与创新. 中国工程科学, 12: 4–7
- 梁晓辉, 李光明, 贺文智, 黄菊文. 2009. 中国电子产品废弃量预测.

环境污染与防治, 31: 82–84

- 沈镭. 2005. 资源的循环特征与循环经济政策. 资源科学, 27: 32–38
- 沈镭, 刘晓洁. 2006. 资源流研究的理论与方法探析. 资源科学, 28: 9–16
- 王小萍, 孙殿超, 姚檀栋. 2016. 气候变化与持久性有机污染物全球循环. 中国科学: 地球科学, 46: 1301–1316
- 王昶, 宋慧玲, 左绿水, 黄健柏. 2017. 国家金属资源安全研究回顾与展望. 资源科学, 39: 805–817
- 王昶, 徐尖, 姚海琳. 2014. 城市矿产理论研究综述. 资源科学, 36: 1618–1625
- 叶笃正, 季劲钧, 严中伟, 王叶, 延晓冬. 2009. 简论人类圈(Anthroposphere)在地球系统中的作用. 大气科学, 33: 409–415
- 于淼, 张宇平, 李金惠, 缪友萍, 曾现来. 2017. 国际电子废物管理分析及对我国的启示. 环境保护, 45: 31–35
- 谢树成, 陈建芳, 王凤平, 荀鲁盈, 汤凯, 翟卫东, 刘纪化, 马文涛. 2017. 海洋储碳机制及区域碳氮硫循环耦合对全球变化的响应. 中国科学: 地球科学, 47: 378–382
- 雪晶, 胡山鹰, 杨倩. 2013. 中国废旧汽车再生资源潜力分析. 中国人口资源与环境, 23: 169–176
- Ali S H, Giurco D, Arndt N, Nickless E, Brown G, Demetriades A, Durrheim R, Enriquez M A, Kinnaird J, Littleboy A, Meinert L D, Oberhänsli R, Salem J, Schodde R, Schneider G, Vidal O, Yakovleva N. 2017. Mineral supply for sustainable development requires resource governance. *Nature*, 543: 367–372
- Brunner P H. 2007. Reshaping urban metabolism. *J Industrial Ecol*, 11: 11–13
- Brunner P H. 2012. Metabolism of the Anthroposphere: Analysis,

- Evaluation, Design. Cambridge: MIT Press
- Calvo G, Mudd G, Valero A, Valero A. 2016. Decreasing ore grades in global metallic mining: A theoretical issue or a global reality? *Resources*, 5: 36
- Chen X, Fan B, Xu L, Zhou T, Kong J. 2016. An atom-economic process for the recovery of high value-added metals from spent lithium-ion batteries. *J Cleaner Production*, 112: 3562–3570
- Ciacchi L, Nuss P, Reck B, Werner T, Graedel T. 2016. Metal criticality determination for Australia, the US, and the planet—Comparing 2008 and 2012 results. *Resources*, 5: 29
- Ciacchi L, Vassura I, Passarini F. 2017. Urban mines of copper: Size and potential for recycling in the EU. *Resources*, 6: 6
- Cossu R, Williams I D. 2015. Urban mining: Concepts, terminology, challenges. *Waste Manage*, 45: 1–3
- Gao W, Zhang X, Zheng X, Lin X, Cao H, Zhang Y, Sun Z. 2017. Lithium carbonate recovery from cathode scrap of spent lithium-ion battery: A closed-loop process. *Environ Sci Technol*, 51: 1662–1669
- Gauffin A, Andersson N, Storm P, Tilliander A, Jönsson P. 2016. The global societal steel scrap reserves and amounts of losses. *Resources*, 5: 27
- Graedel T. 2011. The prospects for urban mining. *Bridge*, 41: 43–50
- Guo H, Zhang T. 2016. Sinks of steel in China—Addition to in-use stock, export and loss. *Front Environ Sci Eng*, 10: 141–149
- Hao H, Liu Z, Zhao F, Geng Y, Sarkis J. 2017. Material flow analysis of lithium in China. *Resources Policy*, 51: 100–106
- Izatt R M, Izatt S R, Bruening R L, Izatt N E, Moyer B A. 2014. Challenges to achievement of metal sustainability in our high-tech society. *Chem Soc Rev*, 43: 2451–2475
- Li J. 2015. Wastes could be resources and cities could be mines. *Waste Manag Res*, 33: 301–302
- Li J, He X, Zeng X. 2017. Designing and examining e-waste recycling process: methodology and case studies. *Environ Tech*, 38: 652–660
- Li J, Zeng X, Chen M, Ogunseitan O A, Stevels A. 2015a. “Control-Alt-Delete”: Rebooting solutions for the E-waste problem. *Environ Sci Technol*, 49: 7095–7108
- Li J, Zeng X, Stevels A. 2015b. Ecodesign in consumer electronics: Past, present, and future. *Crit Rev Environ Sci Technol*, 45: 840–860
- Li L, Fan E, Guan Y, Zhang X, Xue Q, Wei L, Wu F, Chen R. 2017. Sustainable recovery of cathode materials from spent lithium-ion batteries using lactic acid leaching system. *ACS Sustain Chem Eng*, 5: 5224–5233
- Lu B, Liu J, Yang J. 2017. Substance flow analysis of lithium for sustainable management in mainland China: 2007–2014. *Resour Conserv Recycl*, 119: 109–116
- Mathews J A, Tan H. 2016. Circular economy: Lessons from China. *Nature*, 531: 440–442
- Owens B. 2013. Mining: Extreme prospects. *Nature*, 495: S4–S6
- Reck B K, Graedel T E. 2012. Challenges in metal recycling. *Science*, 337: 690–695
- Renault S, Brandell D, Edström K. 2014. Environmentally-friendly Lithium recycling from a spent organic Li-Ion battery. *Chem-SusChem*, 7: 2859–2867
- Speirs J, Contestabile M, Houari Y, Gross R. 2014. The future of lithium availability for electric vehicle batteries. *Renew Sustain Energ Rev*, 35: 183–193
- Sun L, Zhang C, Li J, Zeng X. 2016. Assessing the sustainability of lead utilization in China. *J Environ Manage*, 183: 275–279
- Tan Q, Li J. 2015. Recycling metals from wastes: A novel application of mechanochemistry. *Environ Sci Technol*, 49: 5849–5861
- Vidal O, Goffé B, Arndt N. 2013. Metals for a low-carbon society. *Nat Geosci*, 6: 894–896
- Wang M, Tan Q, Chiang J F, Li J. 2017. Recovery of rare and precious metals from urban mines—A review. *Front Environ Sci Eng*, 11: 1
- Wang T, Mao J, Johnson J, Reck B K, Graedel T E. 2008. Anthropogenic metal cycles in China. *J Mater Cycle Waste Manag*, 10: 188–197
- Xiao J, Li J, Xu Z. 2017. Recycling metals from lithium ion battery by mechanical separation and vacuum metallurgy. *J Hazard Mater*, 338: 124–131
- Zeng X, Gong R, Chen W Q, Li J. 2016. Uncovering the recycling potential of “new” WEEE in China. *Environ Sci Technol*, 50: 1347–1358
- Zeng X, Li J. 2013. Implications for the carrying capacity of lithium reserve in China. *Resour Conserv Recycl*, 80: 58–63
- Zeng X, Li J. 2015. On the sustainability of cobalt utilization in China. *Resour Conserv Recycl*, 104: 12–18
- Zeng X, Li J. 2016. Measuring the recyclability of e-waste: An innovative method and its implications. *J Cleaner Production*, 131: 156–162
- Zeng X, Li J. 2018. Urban mines: China’s recycling potential and its implications. *Proc Natl Acad Sci USA*, under review
- Zeng X, Li J, Shen B. 2015. Novel approach to recover cobalt and lithium from spent lithium-ion battery using oxalic acid. *J Hazard Mater*, 295: 112–118
- Zeng X, Li J, Singh N. 2014. Recycling of spent Lithium-Ion battery: A critical review. *Crit Rev Environ Sci Technol*, 44: 1129–1165
- Zeng X, Xu M, Li J. 2018. Peak Minerals: The sustainability of China’s nickel utilization. *Resources Pol*, under review

(责任编辑: 顾朝林)