白 璐,周杰甫,许 文,等.我国社会经济系统重金属镉物质流定量评估与管控策略 [J]. 中国环境科学, 2025,45(12):7017-7029.
Bai L, Zhou J F, Xu W, et al. Quantitative assessment of cadmium flows and management strategies in China's socioeconomic system [J]. China Environmental Science, 2025,45(12):7017-7029.

我国社会经济系统重金属镉物质流定量评估与管控策略

白 璐[1*],周杰甫[1,2],许 文[1],周潇云[1],张 玥[1],孙园园[1],杨智临[1],杨 琦[2] (1.中国环境科学研究院,国家环境保护生态工业重点实验室,北京 100012；2.中国地质大学(北京)水资源与环境学院,北京 100083)

摘要：针对我国镉污染及溯源存在的来源不清、路径不明等问题,运用物质流分析方法,构建了镉元素基于资源开采到社会经济系统流动并最终排放至环境的全生命周期的镉物质流分析框架,对 2010~2020 年我国社会经济系统中镉的流动和存量进行了研究,并对数据进行了不确定性分析.结果表明:①国内开采与加工是我国镉的主要输入来源,与此同时国外进口镉贸易占比在逐渐上升.②由于锂电池等新能源电池的发展,镍镉电池使用量开始迅速下降,使得 PVC 热稳定剂成为当前国内使用量最多的含镉产品.③有色金属冶炼是主要的镉污染排放贡献来源,排放量占比达 60%以上;镉排放量在 2013 年达到峰值,以固废形态存在的镉约占 96.42%,进入大气和水体的镉分别占 3.54%和 0.04%.④社会经济系统中镉存量以年均增长率 27.32%的速度快速增长.研究显示,我国镉产量及需求量增长趋势已经放缓,输入来源构成相对稳定.我国镉各阶段生产所造成的污染主要以固废的形式进入环境,应加大对含镉废物的管理力度;同时应加快探索含镉产品及其废弃物的清洁化、资源化回收利用技术途径,以逐步消纳快速增长的社会镉库存量.

关键词：重金属；镉；物质流分析；全生命周期；流量；存量；环境排放
中图分类号：X758 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2025)12-7017-13

Quantitative assessment of cadmium flows and management strategies in China's socioeconomic system. BAI Lu[1], ZHOU Jie-fu[1,2], XU Wen[1], ZHOU Xiao-yun[1], ZHANG Yue[1], SUN Yuan-yuan[1], YANG Zhi-lin[1], YANG Qi[2] (1.Chinese Research Academy of Environmental Sciences, National Environmental Protection Key Laboratory of Eco-Industry, Beijing 100012, China；2.School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences, Beijing 100083, China). *China Environmental Science*, 2025,45(12)：7017~7029

Abstract：In response to the challenges of unclear sources and unknown pathways of cadmium pollution and its traceability in China, the material flow analysis method was employed to construct a cadmium material flow analysis framework covering the entire life cycle from resource extraction to the social economic system and final discharge into the environment. This framework was applied to quantify the flows and stocks of cadmium within China from 2010 to 2020, supported by an uncertainty analysis of the data. The results show that domestic extraction and production is the main source of cadmium input in China, while the proportion of foreign trade in imported cadmium is gradually increasing. Driven by the growth of new energy sectors such as lithium batteries, the use of nickel-cadmium batteries declined rapidly, making PVC heat stabilizers the dominant cadmium-containing product in China.Non-ferrous metal smelting was the largest contributor to cadmium emissions, accounting for over 60% of the total; cadmium emissions peaked in 2013, with cadmium in the form of solid waste accounting for 96.42%, cadmium entering the atmosphere and water accounting for 3.54% and 0.04%. In addition, this study found that the cadmium stock in the socio-economic system is increasing at an average annual growth rate of 27.32%. Over all, the growth trend of cadmium production and demand in China has slowed down significantly,and the composition of input sources remains relatively stable. the pollution caused by the various stages of cadmium production in China mainly enters the environment in the form of solid waste, and the management of cadmium-containing waste should be strengthened. Concurrently, accelerating the development of clean and resource-recycling technologies for end-of-life cadmium products is crucial to mitigating the rapidly growing societal stock.

Key words：heavy metal；cadmium；material flow analysis；whole life cycle；flow；stock；environmental emissions

镉作为地壳中的一种微量重金属元素,在环境中的分布十分广泛,且在较低的暴露浓度下就具有强致畸性和致癌性[1].镉同时作为一种原材料,被广泛应用于电池、颜料、热稳定剂等产品的制造.我国是全球镉产量第一的国家,2023 镉产量 9000t,占全球产量的 39.1%[2].近年来,我国多个地区的大气、水体以及土壤环境均受到了不同程度的镉污染.生态

收稿日期：2025-05-07
基金项目：国家重点研发计划课题(2022YFC3704801)
* 责任作者, 研究员, bailu@craes.org.cn

环境部发布《2019 年全国生态环境质量简况》表明,影响农用地土壤环境质量的主要污染物是重金属,其中镉为首要污染物[3].由于镉具有污染来源多、代谢过程长、排放路径复杂等排放特征,在土壤污染源头防控和污染溯源方面一直存在来源不清、路径不明等问题.因此,探明我国社会经济系统中人为源镉的排放来源、路径,减少镉在生产、使用和废弃阶段的污染排放,并科学解析镉资源的生命周期代谢过程,为我国镉的环境管理和污染控制提供可行性建议显得尤为重要[4].

物质流分析,是指对某一特定系统,在一定的时间和空间范围内物质的流量与存量变化的系统性分析[5].通过物质流分析,能够构建出物质在特定系统内的流量和存量模型,从而进行定量分析[6].目前,国内外学者对镉物质流分析的研究主要体现在以下几个层面.一是国家/区域层面镉物质流动、主要来源及和变化规律:Kwonpongsagoon 等[7]基于排放因子和部分监测数据计算了 1998~1999 年澳大利亚工业生产中镉的排放,发现有色金属生产和化石燃料发电是其工业镉排放的主要来源.Shi 等[8]运用物质流分析和清单核算的方法,对 1990~2015 年中国大陆工业环境系统中镉的流动和存量进行了研究,结果表明中国大陆镉的投入和消费量每年分别以 8%和 7%的速度增长,这种高速增长直接导致了更为严峻的环境压力.二是某一特定生产活动层面镉的来源与迁移入环境的过程及迁移量:Purgar 等[9]对维也纳垃圾焚烧厂残渣的监测分析,明确了特定时期内通过固体废弃物输出的镉总量.同时 Du 等[10]通过物质流模型解析 2015~2017 中国黑龙江省的城市污水系统,研究证实了城市污水污泥是区域土壤镉污染的重要输入源.

综上所述,尽管目前对于重金属镉排放引发的土壤污染等环境问题已经引起了部分学者的重视,但已有研究主要聚焦于以下几个关注点:1)偏重对镉的资源属性评估,对不同阶段镉的污染排放评估及量化不足,特别是缺乏适合我国实际情况的本地化排放因子,导致对镉的实际排放预估不足;2)围绕某一典型排放来源或过程开展量化及溯源分析,缺乏镉的全生命周期代谢过程的系统分析;3)对含镉废旧产品废弃物管理阶段的分析不够全面,未能从社会库存及需求量估计视角展开分析,难以厘清我国全行业全过程镉的生产和排放源头、流向和用途,从而无法有效地对涉镉行业进行精准管控.为此,本研究建立了镉物质流分析基本框架,从全生命周期的角度对我国 2010~2020 年镉的流量和库存进行量化分析,并进一步追踪镉在环境中的排放情况,揭示我国镉在社会经济系统中的物质流量和存量随时间变化规律.研究结果可为我国镉的环境管理和污染控制提供可行性建议,也可为后续的进一步研究提供相关理论基础.

1 材料与方法

1.1 镉物质流分析框架

在物质流分析研究中,研究对象所在的系统通常被划分为两大子系统:社会经济系统和自然环境系统[11].本研究主要关注镉在社会经济系统中的物质流动,并对镉代谢的不同生命周期阶段进行识别,同时明确系统边界.

1.1.1 社会经济系统镉代谢的全生命周期阶段 本研究目标物质为纯物质镉.镉在我国铅锌矿中伴生储量最高,其次为铜矿[12].与其他金属产品类似,根据其用途及含量,含镉产品也可分为目的性使用和非目的性使用[13].目的性使用镉是指对镉的功能性应用,在使用中镉突显出其特殊的物理、化学特性,并且具有较高的含镉量.目前主要的目的性使用镉产品为镍镉电池、铅酸蓄电池、颜料与涂料、聚氯乙烯(PVC)热稳定剂、碲化镉(CdTe)薄膜太阳能电池等.从镉在社会经济系统中代谢的全生命周期来看,目的性使用镉产品的生命周期可划分为 5 个阶段:①开采与选矿,即锌、铅、铜矿的开采和选矿(本研究以这三种最主要的伴生镉矿为主,其余有色矿产因其产量相对较低或数据较难获取暂未考虑);②精矿与冶炼,即锌、铅、铜矿石冶炼;③产品制造,即含镉产品的制造;④产品使用,即含镉产品的使用;⑤废弃物管理,即对废弃物和报废含镉产品的处理处置等.

除了以上五种主要的目的性使用镉产品及对应的五个阶段,本研究还对非目的性使用镉进行了分析.非目的性使用镉是指在使用其他主要成分为非镉的物质(如化石燃料、矿石等)时,镉作为其中的杂质被带至产品中或流入下一生产阶段.目前主要的非目的性使用镉产品包括原煤、原油、磷肥、钢材、水泥等.非目的性使用镉产品虽然在使用过程中仅作为杂

质存在,且镉含量也相对较低,但因其大量使用造成的镉排放对环境也造成了一定影响,因此也需要对该类含镉产品予以关注.对于非目的性使用镉,根据其代谢路径的不同,本研究主要关注以下五个过程中镉的流动和排放情况:①原煤燃烧,即从原煤开采到燃烧的过程;②原油燃烧,即从原油开采到燃烧的过程;③钢材生产,即从铁矿石开采到钢铁生产的过程;④水泥生产,即从石灰石开采到水泥生产的过程;⑤磷肥生产,即从磷矿石开采到磷肥生产的过程.

1.1.2　社会经济系统镉代谢的时空边界　本研究中的空间边界为除港澳台地区外的中华人民共和国各省、自治区、直辖市.时间边界为 2010~2020 年.图 1 显示了中国社会经济系统镉代谢物质流分析框架,按前述分析将含镉产品分为目的性使用镉和非目的性使用镉两大类,并分别按照其不同代谢过程和路径开展分类研究.

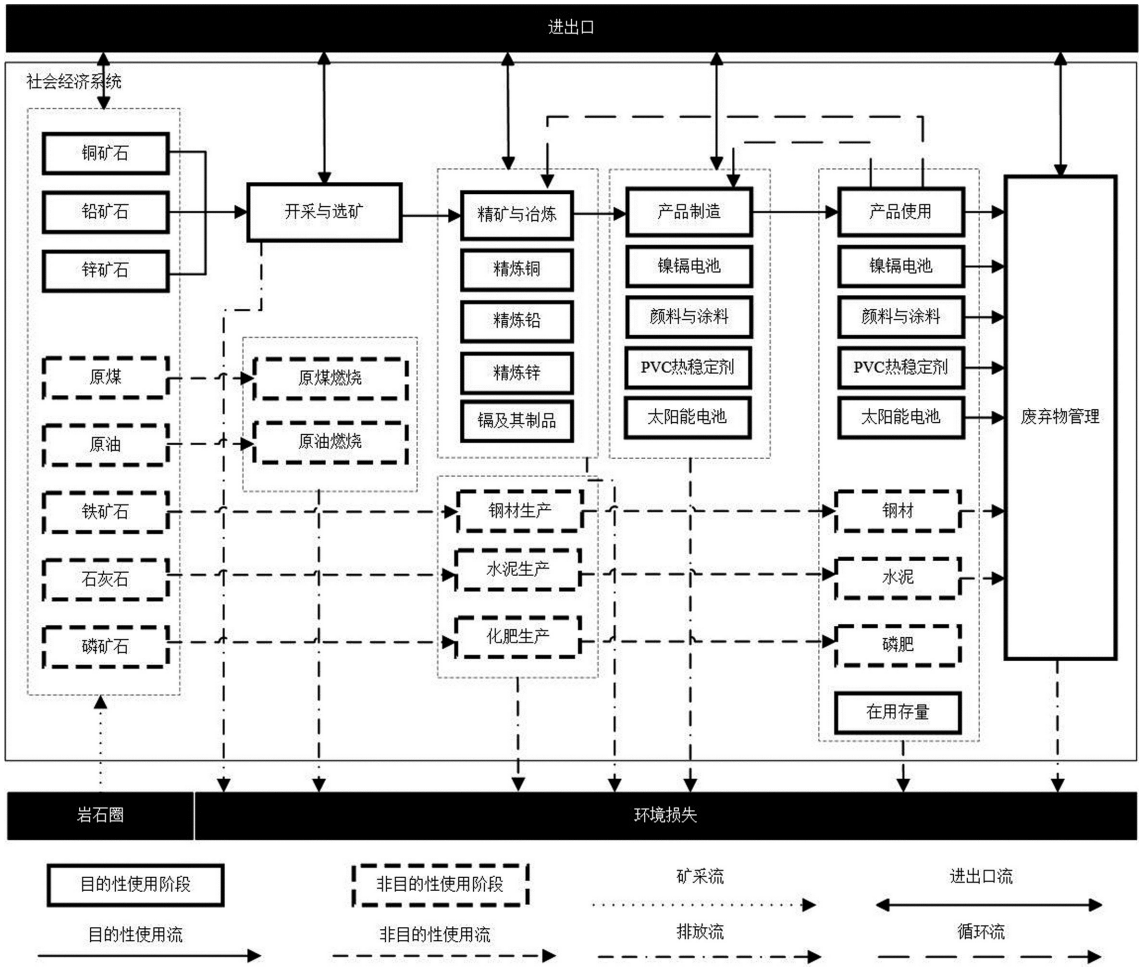


图 1　中国社会经济系统镉代谢的物质流分析框架

Fig.1　Framework for cadmium substance flow analysis within China's socioeconomic system

1.2　镉物质流分析量化

为探明我国镉物质流的具体流向和流量,本研究根据前述建立的镉物质流研究框架,分别建立对镉物质流的流量、存量和入环境量的分析量化方法.

1.2.1　各阶段镉流量量化　镉的各阶段流量包括目的性使用镉产品五个阶段和非目的性使用镉产品五个过程的输入、进口、输出、出口、排放、流入和流出量.采用物质流刻画 2010~2020 年中国含镉产品的流量,根据物质质量守恒定律可得到以下公式:

$$F_{i,t}^{\text{input}} + F_{i,t}^{\text{import}} = F_{i,t}^{\text{output}} + F_{i,t}^{\text{output}} + F_{i,t}^{\text{export}} + F_{i,t}^{\text{loss}} \quad (1)$$

$$F_{i,t}^{\text{inflow}} = F_{i,t}^{\text{input}} + F_{i,t}^{\text{import}} \quad (2)$$

$$F_{i,t}^{\text{outflow}} = F_{i,t}^{\text{output}} + F_{i,t}^{\text{export}} + F_{i,t}^{\text{loss}} \quad (3)$$

$$F_{i-1,t}^{\text{input}} = F_{i,t}^{\text{output}} \quad (4)$$

式中: $F_{i,t}^{\text{input}}$, $F_{i,t}^{\text{import}}$, $F_{i,t}^{\text{output}}$, $F_{i,t}^{\text{export}}$, $F_{i,t}^{\text{loss}}$, $F_{i,t}^{\text{inflow}}$, $F_{i,t}^{\text{outflow}}$ 分别是阶段 i 在第 t 年镉的输入、进口、输出、出

口、排放、流入和流出量.

对于镉输入、进口、输出、出口、排放、流入和流出量的具体公式为:

$$F_{i,t}^{\text{input}}=\sum_{s}Q_{i,t,s}^{\text{input}}\times C_{i,t,s} \tag{5}$$

$$F_{i,t}^{\text{output}}=\sum_{s}Q_{i,t,s}^{\text{output}}\times C_{i,t,s} \tag{6}$$

$$F_{i,t}^{\text{import}}=\sum_{s}Q_{i,t,s}^{\text{import}}\times C_{i,t,s} \tag{7}$$

$$F_{i,t}^{\text{export}}=\sum_{s}Q_{i,t,s}^{\text{export}}\times C_{i,t,s} \tag{8}$$

$$F_{i,t}^{\text{loss}}=F_{i,t}^{\text{loss(air)}}+F_{i,t}^{\text{loss(water)}}+F_{i,t}^{\text{loss(solid)}} \tag{9}$$

式中:$Q_{i,t,s}$和 $C_{i,t,s}$分别是过程 i 在第 t 年流量 s 的质量通量和平均镉含量;$F_{i,t}^{\text{loss(air)}}$, $F_{i,t}^{\text{loss(water)}}$, $F_{i,t}^{\text{loss(solid)}}$分别是过程 i 在第 t 年镉进入大气、废水和固废环境量.需要说明的是,1)受限于目前仅存在有关大气和废水的排放因子用于计算镉环境排放量,固体镉的排放量则根据物质守恒定律计算;2)本研究不包含镉在环境中通过不同迁移转化方式进入农田土壤的输入量.本研究中 $F_{i,t}^{\text{loss(solid)}}$ 代表了镉以固体废弃物形态存在的总量,包括进入土壤环境的量、固废填埋量、固废暂存量等,还包括各个环节未流入下一阶段进行利用的固体废物中的含镉量.

1.2.2 社会物质存量量化 在早期的物质流研究中,人们大多主要关注物料沿着其产品生命周期的轨迹流动这一过程所形成的物质流,而对于兼顾流量和存量变化的研究相对较少[14].此外,以往物质流分析由于未考虑其他年份物质流动和累计对目标年份物质流所造成的影响,具有一定的局限性[15].近年来随着物质流的不断发展,人们开始关注存量在物质流中的作用.通过将物质流量和存量相结合的方法,可进一步揭示研究区域内物质流量和存量随时间变化的规律[16].

量化物质存量的关键在于确定产品的寿命分布,产品使用寿命的取值会对报废量的计算产生影响[17].对于产品来说常见的寿命分布一般有以下四种形式[18]:①固定寿命分布,②威布尔分布,③对数正态分布,④指数分布和正态分布.在物质流分析中,威布尔分布凭借其较强的灵活性和优越的适应性而被广泛使用[19].故本研究采用威布尔分布对 2010~2020 年我国社会经济系统镉产品的存量进行计算.公式如下:

$$f(n)=\frac{\beta}{\eta}\left(\frac{n}{\eta}\right)^{\beta-1}\times \mathrm{e}^{-\left(\frac{n}{\eta}\right)^{\beta}} \tag{10}$$

$$F(n)=1-\mathrm{e}^{-\left(\frac{n}{\eta}\right)^{\beta}} \tag{11}$$

$$F'(n)=\mathrm{e}^{-\left(\frac{n-1}{\eta}\right)^{\beta}}-\mathrm{e}^{-\left(\frac{n}{\eta}\right)^{\beta}} \tag{12}$$

$$F_{\text{use},t,s}^{\text{output}}=\sum_{n=2010}^{t-1}F_{\text{use},t,s}^{\text{input}}\times F'(t-n) \tag{13}$$

$$S_{\text{use},t}^{\text{inuse}}=\sum_{s}\left(F_{\text{use},t,s}^{\text{input}}-F_{\text{use},t,s}^{\text{output}}\right) \tag{14}$$

$$S_{\text{use}}^{\text{inuse}}=\sum_{t=2010}^{2020}S_{\text{use},t}^{\text{inuse}} \tag{15}$$

式中:n,β,η分别是产品寿命、比例参数和形状参数;$F_{\text{use},t,s}^{\text{input}}$ 和 $F_{\text{use},t,s}^{\text{output}}$ 表示产品使用阶段在第 t 年流量 s 的镉输入和输出量;$S_{\text{use},t}^{\text{inuse}}$ 表示产品使用阶段在第 t 年的在用库存.本研究中使用的寿命分布函数见表1.

表 1 含镉产品寿命分布参数

Table 1 Lifetime distribution functions of Cd-containing product

产品	比例参数η	形状参数β	平均寿命(a)	数据来源
镍镉电池	2.84	10.9	10	[20]
铅酸蓄电池	0.79	4	3	[21]
颜料与涂料	2.41	14.82	13.06	[22]
PVC 热稳定剂	3.08	9.15	8.18	[22]
Cdte 薄膜太阳能电池	5	30	30	[23]
有色金属	3	14.82	12	[24]
钢材	5	21.98	20	[25]
水泥	5	34.17	30	[26]
磷肥	0.3	1	1	[27]

1.2.3 镉入环境量量化 镉入环境量按介质分为大气、废水和固废三类,根据不同过程的活动水平和介质对应的排放因子进行量化.具体计算公式如下:

$$F_{i,t,s}^{\text{loss(air)}}=Q_{i,t,s}\times \mathrm{AF}_{i,t,s} \tag{16}$$

$$F_{i,t,s}^{\text{loss(air)}}=\sum_{s}Q_{i,t,s}\times \mathrm{AF}_{i,t,s} \tag{17}$$

$$F_{\text{cc},t}^{\text{loss(air)}}=Q_{cc,t}\times C_{cc}\times P_{m,n}\times R_{m,n}\times\left(1-\mathrm{RE}_{m,n}\right) \tag{18}$$

$$F_{i,t,s}^{\text{loss(water)}}=Q_{i,t,s}\times \mathrm{WF}_{i,t,s} \tag{19}$$

$$F_{i,t,s}^{\text{loss(water)}}=Q_{i,t,s}\times \mathrm{WF}_{i,t,s} \tag{20}$$

式中:$\mathrm{AF}_{i,t,s}$, $\mathrm{WF}_{i,t,s}$ 分别是过程 i 在第 t 年流量 s 中大气和废水排放因子;$F_{\text{cc},t}^{\text{loss(air)}}$ 为原煤燃烧在第 t 年大气

中的镉产生量; $P_{m,n}$, $R_{m,n}$, $RE_{m,n}$ 分别是原煤燃烧和除尘设备用煤比例、原煤燃烧中镉的释放速率、原煤燃烧中镉的去除效率;m 为用煤部门;n 为按原煤燃烧和除尘设备分类的排放源.

1.3　数据来源

本研究中含镉产品的生产数据主要来自《中国有色金属工业年鉴》《中国工业统计年鉴》和《中国轻工业年鉴》等统计年鉴,进出口贸易采用海关总署统计数据.各含镉产品中镉含量来源于相关文献研究,镉环境排放因子和末端治理技术平均去除效率主要来自《第二次全国污染源普查产排污系数手册》及其相关研究成果.镉环境排放因子和末端治理技术平均去除效率的量化依据均为国内涉镉排放的样本企业实测数据,反映了我国各涉镉排放行业的平均排放水平[28].

为了减少研究过程的随机误差,降低结果的不确定度,本研究收集了 2010~2020 年总计 2965 个数据,其中含镉矿石及产品产量和进出口量数据 1012 个;矿石含镉量、排放因子、平均去除率等参数 1507 个;寿命分布参数 176 个,基本涵盖了我国主要的目的性和非目的性用镉产品.

2　结果与讨论

2.1　镉流动与存量分析

根据前述方法与数据,本研究选取了 2010 年和 2020 年为典型年份,绘制了中国社会经济系统镉代谢的物质流图(图 2),并针对开采与选矿、精矿与冶炼、产品制造、产品使用、废弃物管理五个阶段镉的流动和存量进一步开展分析.

根据含镉矿物的来源地,本研究将含镉矿物产量分为国内开采和国外进口两个部分,国内开采对应国内锌矿石等各含镉矿物开采量,国外进口则对应进口含镉矿物、进口金属镉和含镉进口产品等,并将二者之和称为镉总开采量.

如图 2 所示,目前国内含镉矿物开采仍是我国社会经济系统中镉的主要贡献来源,2020 年占比达到了 64.4%,与此同时随着含镉产品需求的增加,我国镉贸易进口量也在不断增长.超过 71%的镉流入到锌冶炼阶段,铅冶炼和铜冶炼阶段分别占比 1.7%和 7.1%.2010~2020 年 10a 间,含镉产品的主要贡献来源由镍镉电池变为 PVC 热稳定剂,太阳能电池中镉的消费量也增长了 4 倍多.含镉产品在达到使用年限报废或被丢弃后转变为废弃产品,由 2010 年的 8t 迅速增长至 2020 年的 3272t.

随着含镉产品表观消费量趋于平稳和产品报废量的不断增加,在用存量变化量由2010年的7892t不断减少至 2020 年的 2826t,而在用存量总量则由 2010 年的 7892t 急速增长至 2020 年的 50638t,10a 间增长了 6.4 倍.在用存量总量意味着未来可能进入废弃物管理阶段的潜在流量,一般需要对其高度关注并制定相关回收计划以应对可能造成的环境影响.

2.1.1　开采与选矿阶段　如图 3(a)所示,2020 年我国国内镉开采总量为 17629t,相较于 2013 年峰值的 23369t 减少了 5730t,而与 2010 年基本持平.其中,矿石开采以镉伴生矿石(锌矿石、铅矿石、铜矿石)为主,2020 年 3 种矿石开采量中含镉量 14397t,约占镉开采总量的 82%.由于镉在锌矿石(如闪锌矿等)中的伴生较为常见,因此锌矿开采对镉开采的贡献度最高,约占开采总量的 70%,其次是铅、铜矿开采.除了三种镉伴生矿石外,原煤开采也是主要的镉来源之一.此外,镉开采的来源还包括原油、铁矿石、石灰石和磷矿石等.

2.1.2　精矿与冶炼阶段　原矿经过矿石选别作业后,其有用组分便富集在精矿中.经采选后流入精矿与冶炼阶段的精炼锌、精炼铅和精炼铜含镉量由 2010 年的 17652t 增长到 19298t.其中,国内供应的精矿含镉量由 2010 年的 12171t 减少为 11977t,占比从 69%降低至 62%.如图 3(b)所示,受各类精矿的需求量变化影响,国内供应精矿含镉量与开采含镉量变化基本一致,整体呈先增长后减少的趋势.

2.1.3　产品制造阶段　锌精矿、铅精矿、铜精矿在精炼过程中产出镉及其制品用于含镉产品制造.除精矿与冶炼阶段流入以外,进入产品制造阶段的镉还包括一些废弃含镉产品的回收再利用,例如镍镉电池、颜料与涂料、PVC 热稳定剂、铅酸蓄电池等的回收循环(图 3(c)).2020 年我国产品制造阶段共生产镉 6812t,相较 2010 年减少了 20%.需要注意的是,自 2015 年之后,废弃 PVC 热稳定剂所产生的镉贡献量逐年增加,因此需要对该类含镉产品的回收利用投入更多关注.

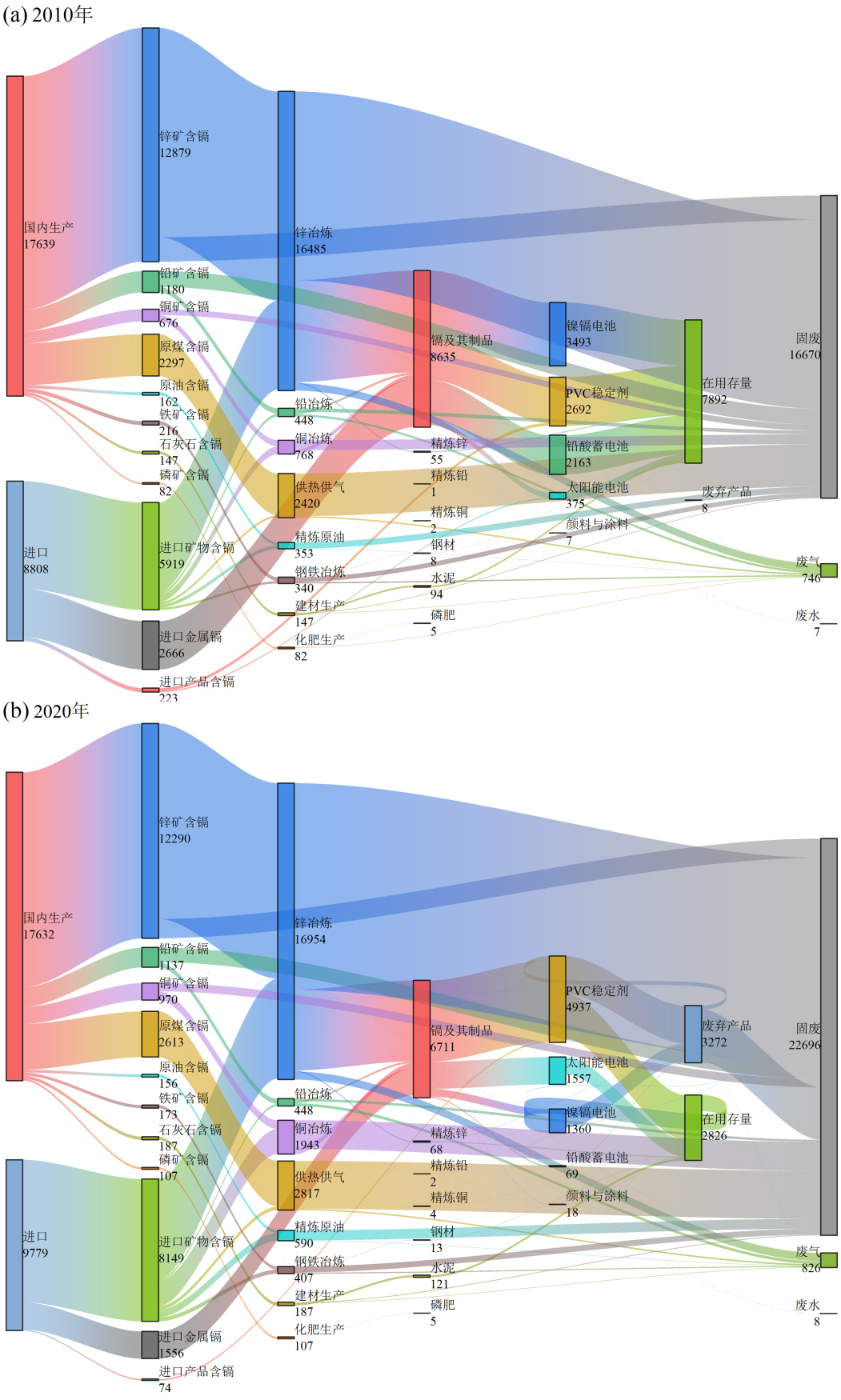


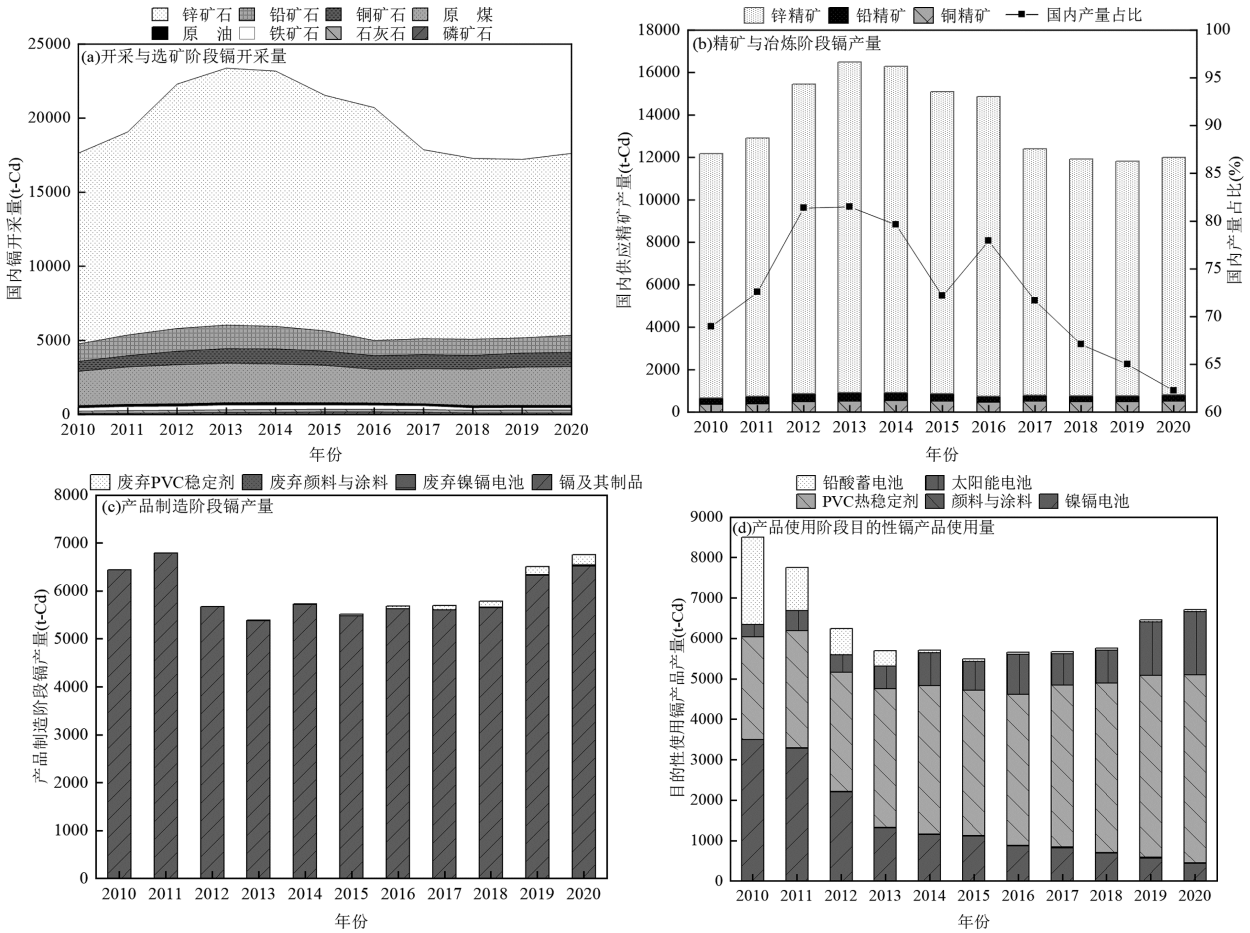
图 2 中国社会经济 2010 年和 2020 年系统镉代谢桑基图

Fig.2 Sankey diagrams of cadmium flows in China's socioeconomic system for 2010 and 2020

单位:t

2.1.4　产品使用阶段　产品使用阶段在2010~2020年间主要贡献来源由镍镉电池变为了 PVC 热稳定剂,并且PVC热稳定剂和CdTe薄膜太阳能电池镉使用量在10a间增长迅速,分别由2531t和312t增长至4646t 和 1557t.由于早期含铅锑镉合金的铅酸蓄电池深循环性能好且成本较低,我国电动自行车市场在 2010 年之前普遍采用.但考虑到镉对损害人体健康和破坏环境等影响,我国于 2011 年将含镉高于0.002%的铅酸蓄电池列入应于 2013 年底前淘汰产品,使得含镉铅酸蓄电池产量自2010年起大幅下降,由2162t迅速减少至50t左右(图3(d)).据统计[29],我国PVC产量由2010年的1130万 t增长到2020年的2281万 t,而PVC热稳定剂作为用于阻止或缓解PVC分解的产品,其用量与PVC产量高度相关,因此PVC热稳定剂产量也迅速增长.CdTe薄膜太阳能电池由于其制造成本低、理论转化效率高等特点近年来备受关注,各国均在不同程度大力发展[30].2010~2020年,我国Cd te薄膜太阳能电池产量由2010年的311t增长到2020年的1556t.而非目的性使用镉产品主要以水泥、有色金属产品、磷肥和钢材等为主(图3(e)).2018年《中华人民共和国土壤污染防治法》发布实施,其中提到“加强农用地农药、化肥使用指导和使用总量控制”,而自2018年之后我国磷肥的使用及进口量逐年下降,通过磷肥施用进入农用地土壤的镉输入量也随之下降,反映出政策干预对镉物质流量的积极影响,有效的干预措施有利于减少镉污染的源头防控.

2.1.5　废弃物管理阶段　产品在使用过程中被废弃或达到使用年限报废后进入废弃物管理阶段.根据威布尔分布计算得出废弃产品含镉量在 2010~2020年间由8t持续增长到3272t.其中铅酸蓄电池、PVC 热稳定剂和镍镉电池等目的性使用镉产品为主要废弃物(图 3(f)).造成该现象的原因一方面是铅酸蓄电池、PVC 热稳定剂和镍镉电池的产量较高;另一方面是铅酸蓄电池、PVC热稳定剂和镍镉电池的平均寿命较短,在 10a 内便产生大量报废.而非目的性使用镉废弃产品主要来自有色金属产品(废弃的精炼铜、铅、锌等)(图3(g)).



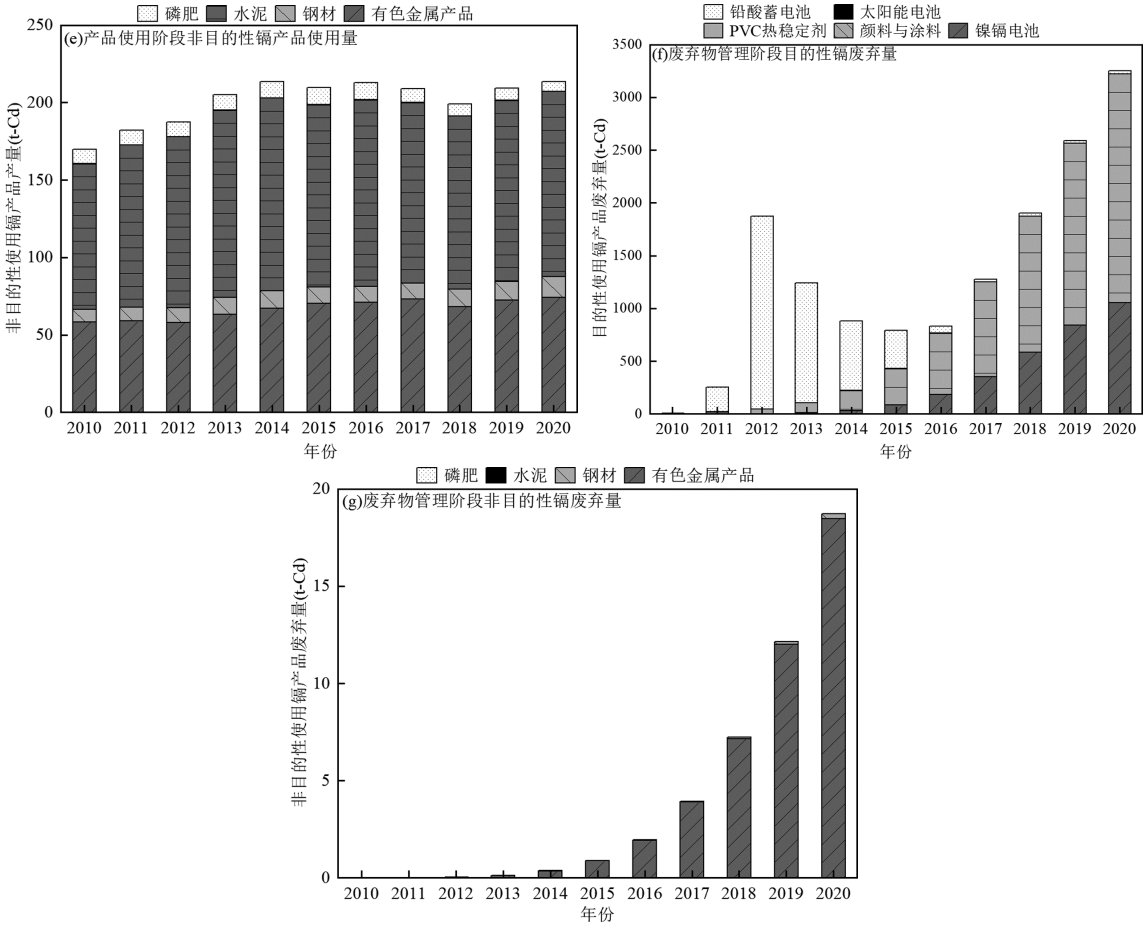
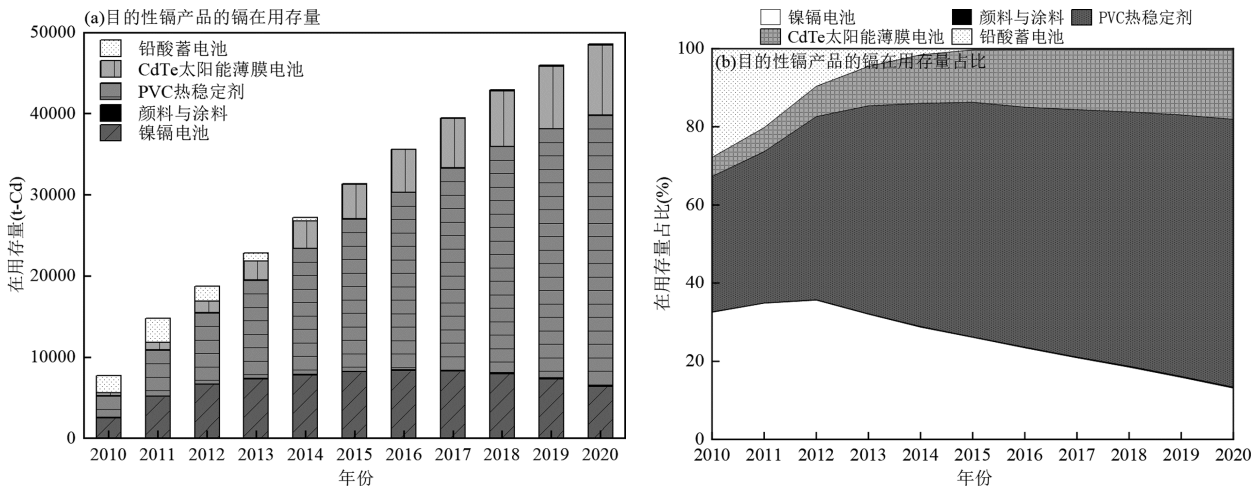


图 3 国内各阶段镉产量变化

Fig.3 Cadmium production in China by life-cycle stage

2.1.6 存量分析 含镉产品在使用过程中,随着达到了产品的使用年限而逐渐报废.图 4 展示了不同含镉产品使用中镉的在用存量.PVC 热稳定剂在 2010~2020 年增长迅猛,在用存量占比由 2010 年的 34.7%增长至 2020 年的 68.5%,导致这一现象的主要原因是 PVC 热稳定剂表观消费量的快速增长.镍镉电池由于受到锂电池等新型电池取代和镉污染问题的影响,在用存量在 2016 年达到顶点后不断下降,在用存量占比由 2010 年的 32.6%下降到 2020 年的 13.1%,铅酸蓄电池在用存量由于政策限制也自 2013 年之后大幅减少.



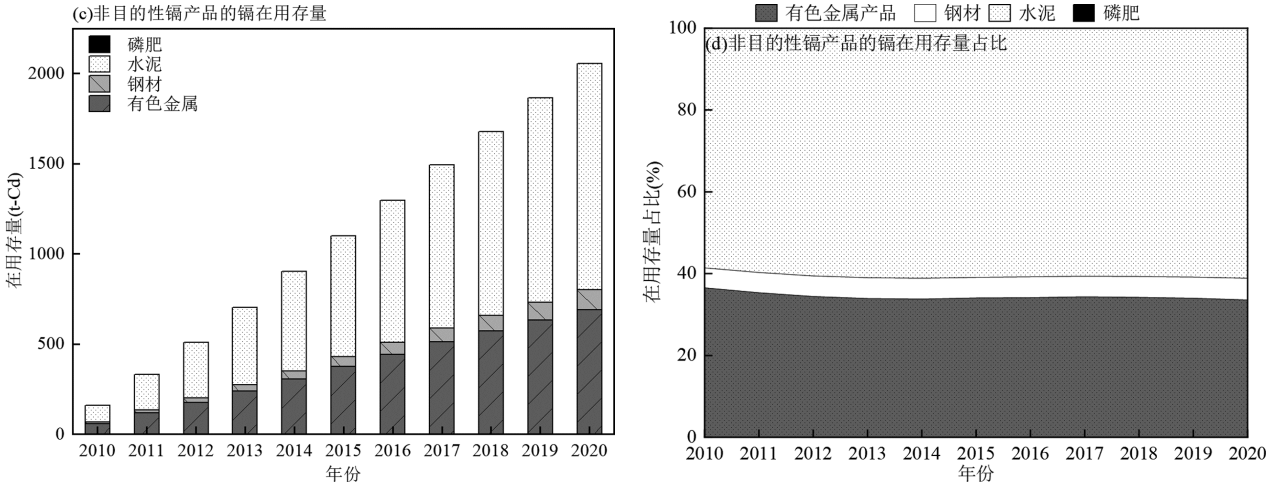


图 4　目的性使用镉和非目的性使用镉的在用存量及占比

Fig.4　In-use stocks of intentional and unintentional cadmium uses and their proportions

由于非目的性使用镉产品涉及我国建筑、能源等供需量大的行业,因此其表观消费量基本维持平稳增加的趋势,相应的在用存量也在不断增加.其中水泥和有色金属产品占据主导地位,2020 年在用存量占比分别为 61.1%和 33.6%,而磷肥使用属于耗散型用途,不计入在用存量累积.

2.2　镉环境排放分析

图 5 展示了我国 2010~2020 年镉环境排放的整体情况.镉入环境排放量从 2010 年的 17544t 增长至 2013 年的 28700t,后又回落至 2020 年的 23663t.从结构上看,精矿与冶炼环节是镉环境排放的主要贡献来源,2010~2020 年排放量占比均达到 60%以上.按排放介质不同进行分类,镉以固体废物形式进入环境的量最高,且 10a 间占比均达到了 96%以上;其次是进入大气环境中的镉,占比由 2010 年的 3.79%下降到 2020 年的 3.54%;受我国近年来水污染治理政策影响,多数企业达标处理排放后进入下游污水处理厂经再次处理后才排放至水体,以废水形式排放的镉最少,2020 年排放量约 9t,占比仅有 0.04%.

2.2.1　大气镉排放分析　如图 6(a)所示,精矿冶炼是我国最主要的大气镉排放源.精矿冶炼大气镉排放量主要受有色金属冶炼产量影响,在 2016 年达到峰值 624.37t 后又回落至 2020 年的 616.16t.此外,原煤燃烧和钢铁制造排放也是主要的大气镉排放源,二者均在 2013 年增长至峰值后又逐渐下降.2015 年前后,我国开始逐步推动燃煤电厂“超低排放改造”,并同步出台相关的经济政策激励措施,2020 年左右全国燃煤电厂基本上实现了“超低排放”,颗粒物排放浓度降低至 10mg/m^3 以下,原煤燃烧过程的含镉排放也大幅度减少.其余排放源如开采与选矿、精炼原油、建材生产和化肥生产等均占比较低且变化幅度不大.

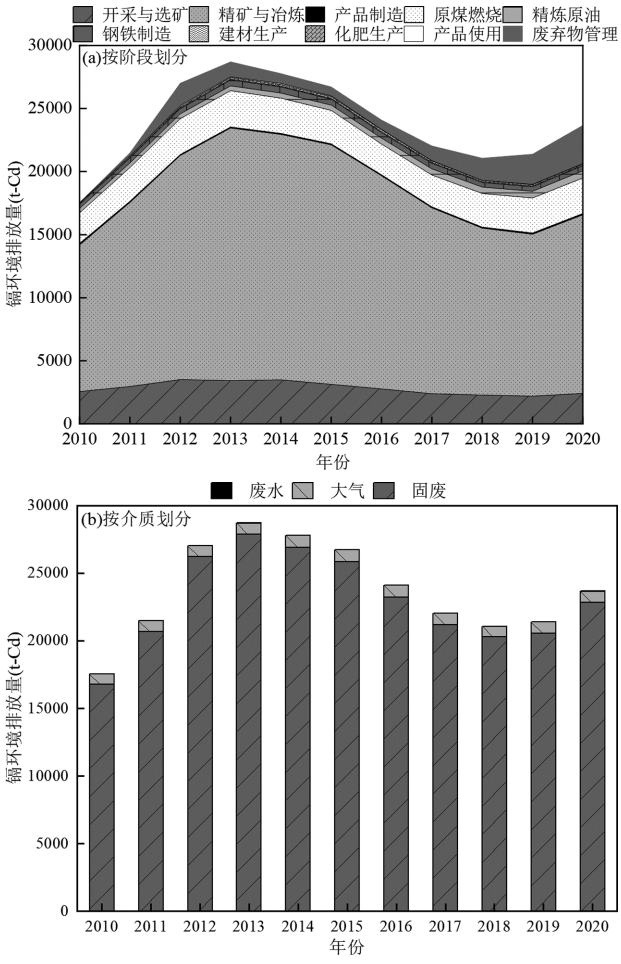


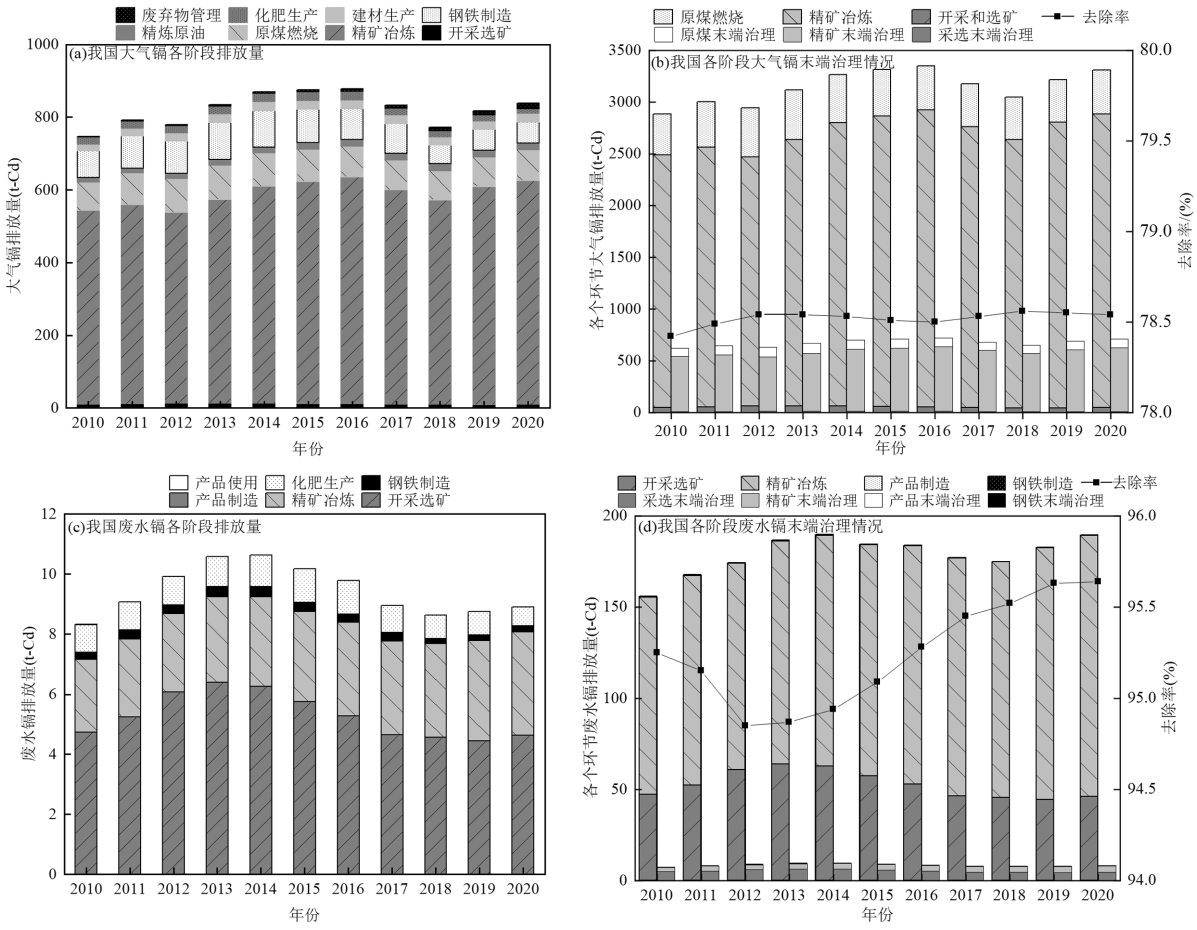
图 5　我国镉整体排放环境情况

Fig.5　Total environmental emissions of cadmium in China

图 6(b)显示了开采与选矿、精矿与冶炼和原煤燃烧 3 个环节经过末端治理技术处理前后大气镉的产生量和排放量.各个环节的大气镉去除率平均在 78.5%左右,精矿冶炼的大气镉产生量最多,2020 年达到了 2836t.由此,提升精矿冶炼等环节的末端治理技术仍可以进一步降低大气镉的排放量.

2.2.2 废水镉排放分析 镉废水排放情况如图 6(c)所示,开采与选矿和精矿与冶炼是主要的废水镉排放源,这两个阶段总共计占废水镉总排放量的近 90%.开采与选矿废水镉排放量从 2010 年的 4.73t 逐渐增长至 2013 年的 6.40t 后又回落至 2020 年的 4.62t,而精矿与冶炼废水镉排放量则由 2010 年的 2.43t 逐年增加至 2020 年的 3.46t,化肥生产所产生的废水镉排放也经历了较大波动.因此在推进减少镉废水排放的过程中,除了对开采与选矿和精矿与冶炼这两个阶段进行必要管控以外,对于磷肥等化肥的生产(包括后续使用)也必须给予重视.图 6(d)显示了开采与选矿、精矿与冶炼、产品制造和钢铁制造四个阶段经过末端治理技术处理前后废水镉的产生量和排放量.其中开采与选矿和精矿与冶炼两个阶段的镉废水产生量最高,2020 年分别为 46.21t 和 143.08t.而在经过末端治理技术处理之后排放量仅为 4.62t 和 3.46t,整体去除率平均达到了 95%以上.

2.2.3 固废镉排放分析 镉固废排放情况如图 6(e)所示,超过 60%的镉固废排放来自精矿与冶炼环节,并且开采与选矿环节产生的固废镉产生量占比也超过了 10%.2020 年开采与选矿环节产生了 2419.62t 固废镉(占比 10%),而精矿与冶炼环节固废镉产生量则为 14165.80t(占比 60%).与其他研究相比,Shi 等[8]也同样认为矿石开采和精矿冶炼过程是主要的固废镉排放来 源,与本研究结果一致.此外,原煤燃烧也是固废镉的主要贡献源,其产生量由 2010 年的 2406.64t 增长至 2020 年的 2814.54t.由于固废镉产生量的增加,进入废弃物处理处置环节的固废镉量增加,由 2010 年的 5.7t 迅速增长至 2020 年的 3018.1t,并且仍会保持较高的增速.由此表明除了生产环节(例如开采和冶炼)进行含镉固废的源头减量外,对于含镉废物的处理处置过程也应予以重视和加强管控.



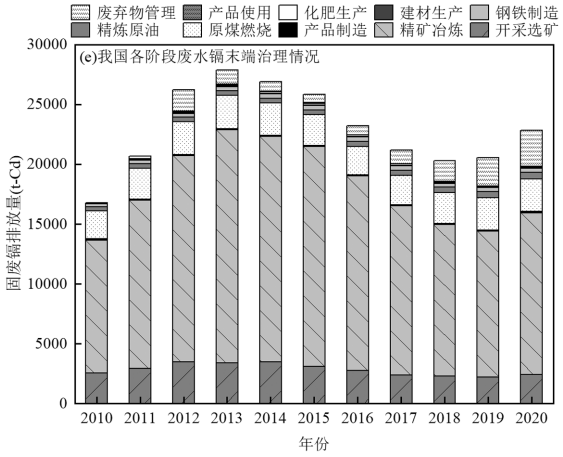


图 6　我国镉分介质排放具体情况

Fig.6　Cadmium emissions in China by receiving environmental medium

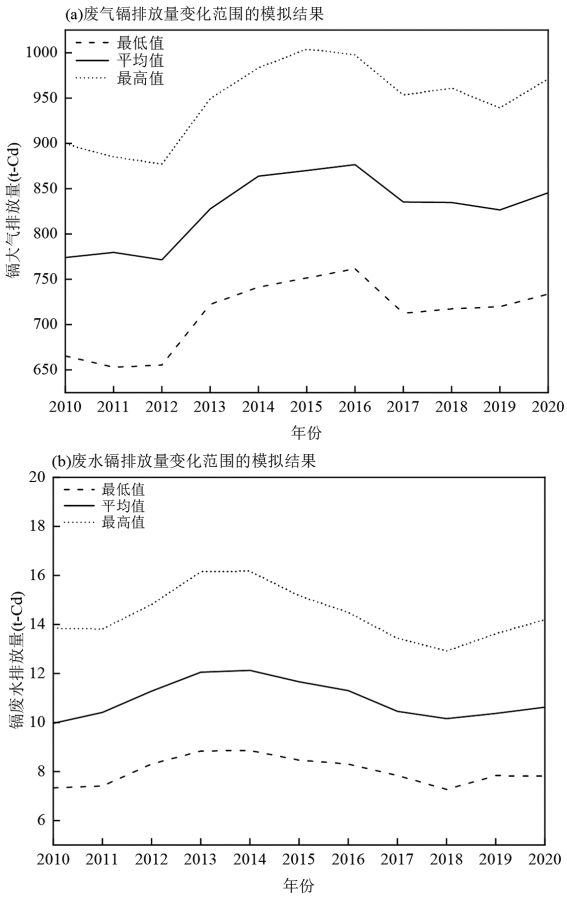


图 7　2010~2020 年我国镉大气和废水排放的不确定范围

Fig.7　Uncertainty ranges for atmospheric and wastewater cadmium emissions from 2010 to 2020 in China

2.3　不确定性分析

使用 Oracle Crystal Ball 软件采用蒙特卡洛随机抽样的方法对镉排放环境量进行了不确定性分析[31].对于大气和废水的排放因子按照正态分布进行假设,平均去除率按照三角分布进行假设,并在 95%置信区间内对结果进行了 10000 次模拟计算.图 7 展示了 2010~2020 年我国镉大气和废水排放的不确定范围,镉大气排放量最小值从 665.46t 增长至 733.78t,最大值从 899.04t 增长至 970.97t;镉废水排放量最小值从 7.33t 增长至 7.80t,最大值从 13.84t 增长至 14.19t,不确定性差异较小.表 2 则展示了不同排放源向大气和废水环境排放的不确定度,其中大气排放中建材生产和垃圾焚烧排放源的不确定度相对较大,废水排放中开采与选矿排放源的不确定度相对较大,这主要与研究过程中所能获取的数据口径和所采用的排放因子有关.目前国内建材生产、开采与选矿过程涉及的工艺较多,但由于缺乏不同工艺路线的产品产量及含镉量的精细化数据,排放因子采用行业平均值估算,导致结果存在一定偏差.总体来看,本研究不确定性较小,研究结果可靠.

表 2　2020 年各排放源镉排放量的不确定度(平均值的 95%置信区间)

Table 2　Uncertainty range of Cd emission sources in 2020 (within 95% confidence interval of the average)

排放源	大气		废水	
	最小值(%)	最大值(%)	最小值(%)	最大值(%)
开采与选矿	−31.40	31.47	−44.10	55.90
精矿与冶炼	−18.97	19.35	−30.57	39.45
原煤燃烧	−19.96	19.21	−	−
精炼原油	−14.98	17.58	−	−
钢铁制造	−31.21	33.01	−15.79	10.53
建材生产	−41.38	36.70	−	−
化肥生产	−35.56	38.66	−33.96	35.85
垃圾焚烧	−37.66	40.18	−	−

3 结论与建议

3.1 我国镉主要的输入来源以国内开采及加工利用为主,国外进口为辅.各环节镉的物质代谢(总输入量)中来自国内各类原材料提取占比为 64.3%,来自进口矿石及含镉产品等占比 35.7%.在精矿冶炼初级加工阶段,有色金属冶炼镉产生量占总产生量的82.5%,其中锌冶炼、铜冶炼和铅冶炼分别占 72.3%、8.3%和 1.9%,此外,原煤开采和燃烧过程也是镉的主要来源之一,燃煤消耗占比达到了 12.0%.

3.2 目前我国对于镉的工业化利用主要以镉及其制品的精加工为主,精炼镉主要用于 PVC 稳定剂、太阳能电池、镍镉电池等,少量用于颜料及涂料,且用于 PVC 稳定剂、CdTe 薄膜太阳能电池的量逐年增加.10a 间镉在用总库存增长了近 9 倍,年均增长率为 27.32%,巨量的镉存量若经过合理利用可以为我国未来的镉资源需求供应提供保障,但同时作为未来一段时间内经使用丢弃或报废的潜在排放源应引起充分关注.从镉的社会经济系统全生命周期代谢过程来看,在各阶段按固废、废气和废水划分的镉入环境排放中,废气和废水分别占到整体环境排放的 3.54%和 0.04%,固废占 96.42%.尽管大部分的镉以固废的形式进入环境,但镉可以通过大气沉降进一步污染周边农田等土壤.为此,为了减少废气镉排放,应进一步加大对有色金属冶炼等过程废气污染物的收集和治理力度,提升综合去除效率.另一方面,大量含镉废物仍以废矿石、危险废物等固废形式堆存、暂存、填埋甚至被倾倒丢弃,仍具有较大的重金属泄露和污染风险,应加强对含镉废弃物管理力度并规范含镉废物的综合回收利用行为.而对于逐渐增加的镉库存量,应加快积极探索含镉产品及其废弃物的清洁化利用或资源化回收利用技术途径,以逐步消纳过量的镉库存,避免在现存含镉产品到达寿命周期后大量涌入废弃物管理环节,增加管控难度和风险.

3.3 本研究提供了一套针对高毒分散性重金属镉的物质流分析方法.随着我国无废城市建设等加速资源循环利用工作的逐步推进,高毒分散性重金属在社会经济系统的代谢路径和潜在排放也将发生新的变化,对其代谢路径和代谢量开展跟踪与评估,对于提高资源利用效率、辨识和预判潜在环境排放行为及其风险有着重要意义.

参考文献:

[1] 廖秀英,王 波,余 昕,等.基于地理最优相似性的土壤重金属镉含量空间预测 [J]. 中南大学学报(自然科学版), 2024,55(6):2143-2152.
Liao X Y, Wang B, Yu X, et al. Spatial prediction of soil heavy metal cadmium content based on geographically optimal similarity [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2024, 55(6):2143-2152.

[2] U.S. Geological Survey. Mineral commodity summaries 2024: 2024 [EB/OL]. (2024). https://pubs.usgs.gov/publication/mcs2024.

[3] 生态环境部. 2019 年全国生态环境质量简况 [J]. 环境保护, 2020, 48(10):8-10.
Ministry of Ecology and Environment. Brief introduction of national ecological environment quality in 2019 [J]. Environmental Protection, 2020,48(10):8-10.

[4] 李 娜,杨兰芳,邓美华,等.浙江省人为镉排放源与汇时空格局解析 [J]. 环境科学学报, 2021,41(6):2498-2509.
Li N, Yang L F, Deng M H, et al. Spatial and temporal variation assessments on anthropogenic cadmium emission sources & sinks in Zhejiang Province [J]. Chinese Journal of Environmental Science, 2021,41(6):2498-2509.

[5] 严 康,郭学益,田庆华,等.中国锂离子电池系统钴代谢分析 [J]. 中南大学学报(自然科学版), 2017,48(1):25-30.
Yan K, Guo X Y, Tian Q H, et al. Cobalt flow analysis of lithium-ion battery system in China [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2017,48(1):25-30.

[6] 柳晓燕,朱芬芬,赵 冰.中国玻璃物质流分析和未来需求预测研究 [J]. 中国环境科学, 2022,42(5):2464-2470.
Liu X Y, Zhu F F, Zhao B. Study on glass material flow analysis and future demand forecast in China [J]. China Environmental Science, 2022,42(5):2464-2470.

[7] Kwonpongsagoon S, Waite D T, Moore S J, et al. A substance flow analysis in the southern hemisphere: cadmium in the Australian economy [J]. Clean Technologies and Environmental Policy, 2007,9(3): 175-187.

[8] Shi J, Shi Y, Feng Y, et al. Anthropogenic cadmium cycles and emissions in Mainland China 1990~2015 [J]. Journal of Cleaner Production, 2019,230:1256-1265.

[9] Purgar A, Winter F, Blasenbauer D, et al. Main drivers for integrating zinc recovery from fly ashes into the Viennese waste incineration cluster [J]. Fuel Processing Technology, 2016,141:243-248.

[10] Du P, Zhang L, Ma Y, et al. Occurrence and fate of heavy metals in municipal wastewater in Heilongjiang Province, China: A monthly reconnaissance from 2015 to 2017 [J]. Water, 2020,12(3):728.

[11] Elshkaki A. Systems analysis of stock buffering: development of a dynamic substance flow-stock model for the identification and estimation of future resources, waste streams and emissions [D]. Leiden: Leiden University, 2007.

[12] 于 扬,王登红,于 沨,等.中国镉资源现状与勘查、开发、利用前景展望 [J]. 中国矿业, 2024,33(4):51-56.

Yu Y, Wang D H, Yu F, et al. Current status in the exploration, development, and utilization of cadmium resources in China [J]. China Mining Magazine, 2024,33(4):51−56.

[13] Zhang M, Liu W, Li M, et al. Substance flow analysis of non−intentional lead use in China from 1980 to 2050 [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2024,202:107382.

[14] 蔡九菊,王建军,陆钟武,等.钢铁企业物质流与能量流及其相互关系 [J]. 东北大学学报, 2006,27(9):979−982.
Cai J J, Wang J J, Lu Z W, et al. Material flow and energy flow in iron & steel industry and correlation between them [J]. Journal of Northeastern University, 2006,27(9):979−982.

[15] 王　琳,潘　峰.环境−社会经济系统物质流分析研究述评 [J]. 生态经济, 2018,34(3):44−52.
Wang L, Pan F. Review on the material flow analysis of environmental system−social economic system [J]. Ecological Economy, 2018,34(3):44−52.

[16] Graedel T E. Material flow analysis from origin to evolution [J]. Environmental Science & Technology, 2019,53(21):12188−12196.

[17] 郑兆昱,邓　鹏,黄　靓,等.基于动态物质流的建筑垃圾减量化与资源化分析—以湖南省为例 [J]. 中国环境科学, 2023,43(2):702−711.
Zheng Z Y, Deng P, Huang L, et al. Reduction and resource recycle analysis on construction and demolition waste based on dynamic material flow—Take Hunan Province as an example [J]. China Environmental Science, 2023,43(2):702−711.

[18] Yan L, Wang A, Chen Q, et al. Dynamic material flow analysis of zinc resources in China [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2013,75:23−31.

[19] Davis J, Geyer R, Ley J, et al. Time−dependent material flow analysis of iron and steel in the UK: Part 2. Scrap generation and recycling [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2007,51(1):118−140.

[20] Mason−Jones K, von Blottnitz H. Flows and fates of nickel–cadmium batteries in the City of Cape Town [J]. Minerals Engineering, 2010, 23(3):211−218.

[21] Anonymous. Life cycle prediction of Sealed Lead Acid batteries based on a Weibull model [J]. Journal of Energy Storage, 2018,18:467−475.

[22] Cha K, Son M, Matsuno Y, et al. Substance flow analysis of cadmium in Korea [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2013,71:31−39.

[23] Kim H, Cha K, Fthenakis V M, et al. Life cycle assessment of cadmium telluride photovoltaic (CdTe PV) systems [J]. Solar Energy, 2014,103:78−88.

[24] Shi Y L, Chen W Q, Wu S L, et al. Anthropogenic cycles of arsenic in mainland China: 1990~2010 [J]. Environmental Science & Technology, 2017,51(3):1670−1678.

[25] Park J, Hong S, Kim I, et al. Dynamic material flow analysis of steel resources in Korea [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2011, 55(4):456−462.

[26] Cao Z, Shen L, Liu L, et al. Estimating the in−use cement stock in China: 1920~2013 [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2017, 122:21−31.

[27] Chen W, Chang A C, Wu L. Assessing long−term environmental risks of trace elements in phosphate fertilizers [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2007,67(1):48−58.

[28] 白　璐,乔　琦,张　玥,等.工业污染源产排污核算模型及参数量化方法 [J]. 环境科学研究, 2021,34(9):2273−2284.
Bai L, Qiao Q, Zhang Y, et al. Pollutant generation and discharge accounting model and parameters quantification method in industrial Sector [J]. Research of Environmental Sciences, 2021,34(9):2273−2284.

[29] 张　键,高自建,玄成英.国内 PVC 行业的生产现状及发展趋势 [J]. 中国氯碱, 2021,10(1):1−5+32.
Zhang J, Gao Z J, Xuan C Y. Domestic PVC industry production status and development trend [J]. China Chlor−Alkali, 2021,10(1):1−5,32.

[30] 刘向鑫,杨兴文.中国国情环境下CdTe光伏的全周期镉排放分析 [J]. 科学通报, 2013,58(19):1833−1844.
Liu X X, Yang X W. Life−cycle Cd emission analysis of CdTe PV in China national condition [J]. Chinese Science Bulletin, 2013,58(19):1833−1844.

[31] Wang Y, Ma H. Analysis of uncertainty in material flow analysis [J]. Journal of Cleaner Production, 2018,170:1017−1028.

作者简介：白　璐(1984−),女,新疆昌吉人,研究员,博士,主要从事工业污染防治与产业生态学研究.发表论文 50 余篇.bailu@craes.org.cn.