DOI:10.20176/j.cnki.nxdz.20260405

零价铁材料处理酸性矿山废水的固体产物资源化利用研究进展

唐林军[1,2]，肖　锐[1,2*]，刘娇阳[1,2,3]，江国平[1,2,4]，
周　磊[1,2]，徐乐昌[1,2]，牛　洁[1,2]，胡鹏华[1,2]

(1.核工业北京化工冶金研究院,北京 101149； 2.中核矿业科技集团有限公司,北京 101149； 3.中国地质大学(武汉)卓越工程师学院,湖北 武汉 430074； 4.中南大学 资源加工与生物工程学院,湖南 长沙 410083)

摘　要:酸性矿山废水(acid mine drainage, AMD)中重金属与硫酸盐富集,对生态环境和人类健康构成严重威胁。零价铁(zero-valent iron, ZVI)材料因成本低、反应活性高且适用性强,在AMD治理研究与工程实践中被广泛应用。现有研究多聚焦于污染物的去除效果,对处理后固体产物的回收与资源化利用关注不足,制约了该材料在实际工程中的广泛应用。围绕3类典型工程体系,即主动式流化床反应器、被动式可渗透反应墙及生物耦合体系,对ZVI材料的运行特征与产物形成规律进行对比;评估不同工程条件下固体产物的形态分布、回收与分离可行性;基于固体产物的物相组成与元素赋存特征,提出分级资源化利用方向。综述新型ZVI材料及其电化学耦合技术在AMD治理中对固体产物选择性回收与高值转化的研究进展,提出面向实际工程应用的技术路径与发展建议,以期为AMD治理由"末端处理"向"资源回收与循环利用"转变提供参考。

关键词:酸性矿山废水;零价铁;铁基副产物;环境稳定性;资源化利用

分类号:(中图)X703;X523　　**文献标志码:**A

酸性矿山废水(acid mine drainage,AMD)是矿产开采活动产生的污染废水,特别是在硫化物矿床开采过程中,硫化物(如黄铁矿)在氧气、水的条件下,经微生物催化氧化可形成酸性强、硫酸盐含量高及富集多种重金属和类金属(如Fe、Al、Cu、Zn、Cd、As等)的复杂废水[1-3]。AMD排放对水环境系统(包括地表水与地下水)、土壤生态环境及人类健康均产生负面影响。同时,AMD的pH值较低,不仅直接危害水生生物,还能促进重金属溶解释放与迁移转化,进而扩大并加重环境污染范围与程度[4-5]。因此,开发高效、经济且可持续的AMD处理技术,是当前环境科学与工程领域面临的重大挑战。作为一种环境友好型修复材料,零价铁(zero-valent iron,ZVI)材料凭借经济高效、反应活性强、适用范围广,以及对重金属、有机污染物及无机阴离子等多种污染物的高效去除特性,近年来已被广泛应用于AMD治理领域[6-8]。ZVI材料处理AMD的机制较为复杂,主要涉及多种物理化学过程的协同作用,其中,还原作用将高价态重金属转化为低毒或不溶态,降低重金属的迁移性;吸附作用主要依赖ZVI材料表面及其腐蚀产物对金属离子的固定能力;共沉淀作用则发生在腐蚀产物生成过程中,此时重金属与铁的氢氧化物或硫化物共同沉淀并进入固相。此外,ZVI材料处理AMD会促进体系pH值升高,进一步诱导金属氢氧化物沉淀生成[7,9-10]。这些机制协同作用,有效降低了AMD中污染物的浓度,使其满足排放标准要求。尽管ZVI材料处理AMD的相关研究已取得一定进展,但现有研究主要集中于污染物去除效果与反应机制解析[7,11],对反应过程中生成固体产物的资源化利用关注不足[10-12]。通常,这些产物多以污泥形态存在,若处置不当易引发二次污染并增加治理成本,这与当前循

收稿日期:2026-01-24
基金项目:国家自然科学基金资助项目(42507194);国家重点研发计划项目(2023YFC2907800)
作者简介:唐林军(1989—),男,工程师,硕士,主要从事铀矿冶资源清洁循环利用研究,(电子信箱)tanglinjun@cnmstc.com。
*通信联系人:肖锐(1996—),高级工程师,主要从事核环保与废物资源化研究,(电子信箱)xiaoruicnnc@cnmstc.com。
引用格式:唐林军,肖锐,刘娇阳,等.零价铁材料处理酸性矿山废水的固体产物资源化利用研究进展[J].宁夏大学学报(自然科学版中英文),2026,47(4):311-325.

环经济与持续发展理念相悖。因此,AMD治理需从末端控制,向污染控制与资源回收协同转变。

1 ZVI材料处理AMD的机制与产物特征

ZVI材料处理AMD是一个涉及物理、化学及生物学的复杂协同过程,理解这些反应机制及其产物特征,是评估该反应过程固体产物资源化潜力的基础。ZVI材料不仅作为电子供体直接还原污染物,其腐蚀过程还能消耗质子(H^+)进而提升废水体系pH值,从而显著降低废水体系的氧化还原电位(oxidation-reduction potential, ORP),为固体产物的重金属去除和资源化回收提供有利的热力学环境;同时,ZVI材料被氧化成铁的腐蚀产物[1,13]。ZVI材料能与AMD中的H^+、O_2、重金属离子和硫酸根离子等发生反应。在酸性条件下,ZVI材料发生腐蚀,释放Fe^{2+}并消耗H^+,提高了废水体系pH值。同时,溶解氧加速ZVI材料腐蚀,生成Fe^{2+}和Fe^{3+},这些铁离子进一步水解形成各种铁氢氧化物(如$Fe(OH)_2$、$Fe(OH)_3$)或铁氧化物(如Fe_3O_4、FeOOH))[14]。例如,在有氧条件下,Fe^{2+}被氧化成Fe^{3+},形成针铁矿(α-FeOOH)、纤铁矿(γ-FeOOH)或水羟基硫酸铁等矿物相[6,9,15]。这些铁基矿物具有较大的比表面积和丰富的表面活性位点,通过吸附、离子交换和共沉淀等方式,有效捕获AMD中的重金属离子[11,16]。

此外,ZVI材料还能直接还原一些高价态的重金属离子。例如,Cr^{6+}可被ZVI材料还原为毒性较低、溶解度更小的Cr^{3+},然后以$Cr(OH)_3$的沉淀形式去除[7,17]。ZVI材料还能提升硫酸盐还原菌(sulfate-reducing bacteria, SRB)的活性,将硫酸盐还原为硫化物,进而与重金属离子结合形成溶解度极小的金属硫化物(如CuS、ZnS、PbS)沉淀,从而实现重金属的去除[18-21]。同时,这些金属硫化物通常具有较高的稳定性,是潜在的资源化产物。

ZVI材料处理AMD产生的产物主要包括以下几类:①铁基腐蚀产物。这是最主要的产物,包括各种形态的铁氧化物、铁氢氧化物和铁羟基硫酸盐,如针铁矿、纤铁矿、磁铁矿、水铁矿和水羟基硫酸铁等[6,9,15]。这些产物的物相组成和结晶度受废水体系pH值、ORP、溶解氧浓度以及其他阴离子(如硫酸盐)的影响[14]。②重金属沉淀物。主要包括重金属氢氧化物(如$Fe(OH)_3$、$Al(OH)_3$)、碳酸盐(如$CuCO_3$)、硫化物(如CuS、ZnS、PbS)以及与铁基腐蚀产物共沉淀形成的复合矿物[22-23]。这些沉淀物中富集AMD中的多种重金属,是资源回收的主要目标。③未反应的ZVI材料颗粒。特别是在批量实验或反应器中,部分ZVI材料未完全反应,仍以零价态形式存在,在去除污染物的同时,展现出巨大的资源化利用潜力。例如,铁基腐蚀产物可作为吸附剂、催化剂或建筑材料的原料[11,24-26];富集的重金属沉淀物,特别是高价值金属(如Cu、Zn、Ni、稀土元素(rare earth elements, REEs)甚至U)沉淀物,则可通过进一步的分离提纯实验,实现其高附加值回收利用[25-27]。但这些产物的回收效率和资源化价值,很大程度上取决于ZVI材料的运用形式和实际工程体系。

需要指出的是,在实际AMD体系中,产物的潜在资源化过程常因共存组分的介入而发生改变。通常,实际AMD体系中含有多种金属离子(如Al^{3+}、Mn^{2+})、无机阴离子(如SO_4^{2-}、Cl^-、PO_4^{3-}、SiO_3^{2-})以及溶解性有机物和胶体颗粒等[1,22],这些组分在电子转移、物相转化及富集分离等关键反应中发挥作用,可改变ZVI材料的反应路径、产物的物相组成及元素赋存形态,进而削弱目标组分的选择性富集与资源化利用潜力。

在腐蚀界面,部分阴离子与Fe^{2+}、Fe^{3+}结合,并在ZVI材料表面形成致密沉积物或钝化层,如磷酸盐和硅酸盐诱导的沉积过程抑制反应传质与电子迁移,从而大大降低反应面积和动力学速率[28]。同时,强氧化性或可还原组分(如Cr^{6+}、NO_3^-)优先竞争电子,在其浓度较高条件下生成Fe-Cr沉积物或磁铁矿等高晶相,不仅加剧ZVI材料表面钝化,还降低了目标金属(如Cu、Zn)的电子利用率[9]。此外,在溶解性总固体质量较大和酸性较强条件下,AMD中高浓度SO_4^{2-}会促使ZVI材料优先生成硫酸盐绿锈或其他致密腐蚀壳,进而抑制后续反应和矿物的形成与演化[17]。

在铁相演化阶段,共存离子(如Si^{4+}、Al^{3+}等)通过同晶取代或表面包覆作用,进入铁(氢)氧化物结构,进而抑制赤铁矿或磁铁矿的晶化与转变过程,促进反应体系形成低结晶度或非晶态铁相及杂质型尖晶石相[29]。与纯铁氧化物相比,这些杂质富集相的比表面积、表面电性及磁性均发生变化,影响重金属的共沉淀行为及磁分离性能。类似地,PO_4^{3-}、SiO_3^{2-}、SO_4^{2-}等阴离子可调控针铁矿、褐铁矿、磁铁矿等相的比例及结晶度,从而建立产物在磁选回收与高比表面吸附剂之间的可行转化路径[30]。同时,腐殖质等有机物可络合Fe^{2+}和重金属并吸附于铁相表面,形成有机包覆铁胶体,这虽然增加了

颗粒的分散性，但也会弱化体系的沉降性能与磁分离效果[17]。

在界面反应的分离与富集阶段，Cu、Zn、Cd、As等金属在反应初期多以表面沉积或弱吸附形态存在，随着铁相重结晶与杂质掺杂反应的进行，逐步生成共沉淀、晶格固溶体，或被其他相（如ZnS）优先固相捕集，进而脱离易浸出位点[31]。当AMD中PO_4^{3-}、SiO_3^{2-}浓度较高时，磁铁矿或铁氧化物生成受到抑制，铁基磁性精矿产率及其磁选回收可行性随之降低。而SO_4^{2-}或Cl^-虽可促进腐蚀与绿锈、磁铁矿的生成过程，但在其浓度较高条件下，可诱导已吸附Cu或Zn再溶出，最终降低金属回收率[32-33]。此外，当多金属（Al、Mn、Zn等）共存时，体系中常形成铁（氢）氧化物及硫化物的多金属混合相，使固体产物表现为多金属共存杂矿，这大幅度增加了后续湿法浸出、选择性沉淀与焙烧分离等工艺的成本与复杂度[32]。

因此，共存组分的干扰，最终体现在资源化产物品位下降、纯度降低及试剂和能耗成本增加等方面。因此，改变处理体系中矿物生成路径与金属赋存形态，可影响不同处理体系下产物的分布及回收可行性。在工艺设计方面，应针对阴离子等关键共存组分，采取预处理或分段矿化、还原等策略，从而提高电子利用率与铁、其他金属的回收可行性。

2　工程体系下ZVI材料处理AMD的产物资源化利用

在实际工程应用中，ZVI材料处理AMD的体系多种多样，而每种体系因设计和运行方式不同，产物的形态、分布和回收可行性表现出不同特征（图1）。由图1可知，不同工程体系下产物分布规律差异明显，其中，主动式流化床反应器（fluidized bed reactor，FBR）体系的产物最集中，更利于后续产物回收。文中系统阐述FBR、被动式可渗透反应墙（permeable reactive barrier，PRB）以及生物耦合体系这3种典型工程体系下产物的资源化利用潜力，并聚焦产物赋存形态、资源化利用路径与长期风险控制。

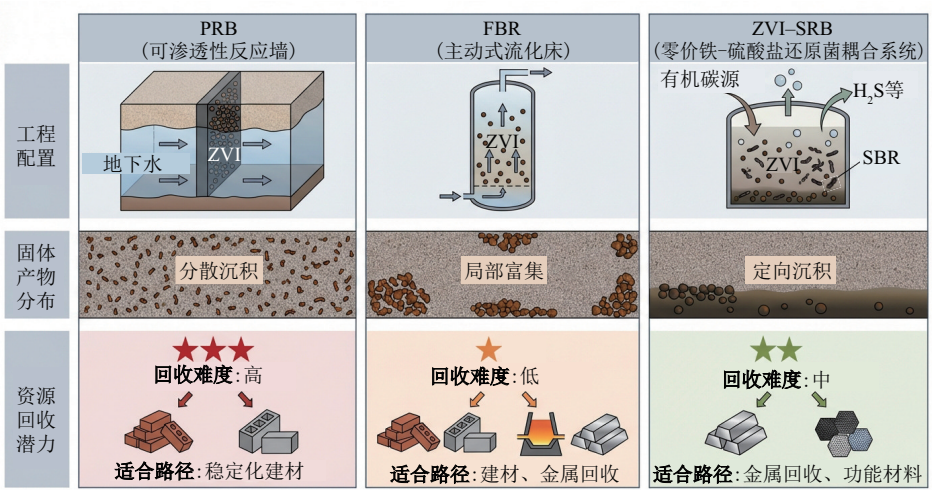


图1　不同工程体系下ZVI处理AMD的产物分布特征与资源化利用潜力

Fig. 1　Product distribution characteristics and resource utilization potential of AMD treated by ZVI under different engineering systems

2.1　主动式流化床(FBR)体系

FBR体系是一种ZVI材料高效应用形式，其特点是ZVI颗粒在水流作用下保持流化状态，这为体系中反应物提供了较大表面积和良好传质条件，显著提高了污染物的去除效率[7,15]。该体系通常采用连续流操作，反应过程可控性强，产物易于收集和分离。在FBR体系中，ZVI颗粒与AMD充分接触，且反应产物多以细小的悬浮物或附着在ZVI颗粒表面的膜状物形式存在。由于反应器内水力条件稳定，产物会随着废水排出，或通过沉降、过滤等方式从反应器中分离出来，最终形成相对集中且易于处理的污泥。这种集中收集的特点，使FBR体系产物的回收与分离具有较高的可行性。Vollprecht等[34]采用ZVI-FBR工艺处理多种实际工业废水（包括强酸性），实验结果显示，该工艺对有价值金属（如Ta、Nd、Ga、In）展现出稳定的脱除效能（75%～90%）；这些金属主要被截留固定，并结合在纤铁矿（γ-FeOOH）表面及由废水特定成分形成的矿物相中。

FBR体系的优势在于产物集中、易于分离，这

为后续产物的精细化资源回收利用提供了便利。FBR体系中产物的资源化利用方向主要包括:①高价值金属的回收。该体系中富集的重金属污泥,是回收高价值金属的理想原料。Vollprecht等[34]通过热处理(1 300 ℃)方法处理FBR体系产物,将Cu从铁相中分离出来,得到质量分数为33.1%的金属Cu及其化合物;通过湿法冶金可将固体产物中钼富集53倍,使其浓度高达5 820~6 300 mg/L,这表明对FBR体系产物中的金属通过提纯工艺,可回收高附加值产物。②铁基材料再利用。该体系产物中大量铁基腐蚀产物(如纤铁矿、磁铁矿等),具有良好的吸附性能和催化活性。对这些产物进行简单处理(如洗涤、干燥、煅烧),可转化为新型吸附剂并用于其他废水处理,或作为催化剂、催化剂载体用于高级氧化过程[25-26]。③建筑材料或颜料。如果产物中重金属含量较低或易于实现稳定化(如铁基氧化物沉淀),可将其作为建筑材料(如水泥添加剂、砖瓦原料)或颜料的组分,从而实现低成本资源化利用[11]。

除受进水杂质干扰外,由于FBR体系的强混合和高传质特性,进水中或气体中的溶解氧、Fe^{3+}等微小波动,可迅速引起体系ORP发生显著变化,进而驱动铁相在非晶态或低晶态与高结晶态(α-Fe_2O_3)等稳定态之间可逆循环转化[35-36]。铁相的动态转换,影响铁载体的结构稳定性和表面活性,其中,低晶态铁相虽然具有较高的表面活性和电化学容量,但易在持续氧化条件下晶化为高结晶态,导致其反应活性和再生性能下降。频繁的氧化还原振荡现象,使"优势铁相"在多个循环中不断转换,并形成负载污染物与有机物的不同铁相晶型组合产物,直接削弱资源化材料的结构稳定性与性能的长期稳定性。因此,为提高FBR体系的稳定性,后续可采取分段曝气与脱氧、NO_3^-预去除或限制强氧化剂浓度等措施,避免反应器内经历ORP循环引起的大幅度波动。

2.2 被动式可渗透反应墙(PRB)体系

PRB体系是一种原位地下水修复技术,通过在污染物羽流迁移路径中,设置一个填充有活性材料(如ZVI材料、有机碳源、石灰石等)的渗透性屏障,借助活性材料的物理、化学和生物作用去除污染物[37-39]。PRB体系的优点是运行维护成本低、无需外部能源输入,更适用于大范围、长期性AMD污染治理,也是ZVI材料在AMD工程化处理方面,被广泛应用的工艺[7,40]。PRB体系的反应产物通常分散于填料基质,以无定形或结晶度较差的铁氢氧化物、金属硫化物或共沉淀物形式存在[9,23]。由于PRB体系采用原位修复模式,即将产物与填料(如砂、砾石、沸石、炉渣等)直接混合,且反应通常位于地下深处,这使产物的回收与分离面临巨大挑战。Lawrinenko等[9]指出,ZVI材料在PRB体系中的腐蚀产物和矿物沉淀物,显著影响PRB体系的性能,导致严重的孔隙堵塞问题,这进一步增加了产物回收的难度。Gibert等[37]在西班牙Aznalcóllar矿区进行的PRB体系处理实验,证实了堵塞和材料异质性可导致优先流问题。

高浓度的Ca^{2+}、SO_4^{2-}是影响PRB体系长期稳定运行的主要杂质[41]。ZVI材料腐蚀生成的$Fe(OH)_3$和FeOOH等腐蚀产物包覆于ZVI材料表面,导致ZVI材料钝化并降低其反应活性。在富含Ca^{2+}、SO_4^{2-}的环境中,腐蚀产物与形成的石膏($CaSO_4\cdot 2H_2O$)沉淀与绿锈沉淀,共同堵塞PRB体系孔隙,导致体系的介质水力传导性能下降。这不仅阻碍ZVI材料持续释放电子,还使原位形成的磁铁矿、蓝铁矿或铜铁共沉淀物等有价值产物难以富集、分离,从而影响其资源化回收利用。

PRB体系产物资源化利用更倾向于原位稳定化。前期通过优化PRB体系结构设计和筛选填充ZVI材料,确保产物在地下环境中保持长期稳定且不发生二次释放;后续则依靠长期监测,验证其稳定性并持续评估其环境风险。Limper等[11]研究ZVI-火山渣沸石混合物在PRB体系中处理AMD的效果,发现该混合物能有效去除Al、Fe、Zn,并提高体系pH值,表明产物被稳定地固定在填料中。Delgado等[23]对ZVI材料处理AMD后的沉淀物进行地球化学和矿物学分析,发现PRB体系中主要产物为水羟基硫酸铁和黄钾铁矾。这些产物能有效稳定As、Cr、Cu、Pb、Zn等重金属,但残留物仍可能被列为危险废物,因此对其进行长期稳定性评估至关重要。

填充ZVI材料的PRB体系,在运行至末期或发生堵塞、反应性衰减后,通常需将反应介质分区挖除或更换,并根据固体产物的特点开展属性鉴别与浸出风险评估[9]。若产物富集As、Pb、Zn等金属或其浸出浓度超标,应按危险废弃物要求规范贮存、转运与处置。一般,该体系的挖出物多为铁(氢)氧化物与施威特曼石(施氏矿物)等Fe^{3+}-羟基硫酸盐次生矿物混合体,可通过吸附、共沉淀过程实现污染物富集。若在缺乏稳定化与固化处理情况下,将混合产物直接作为建材原料或回填材料再利用,将存在潜在环境风险:污染物可能在雨淋、渗滤等条件下浸出;矿物相在长期干湿循环或氧化条件下发生转化,削弱其固定作用并诱发污染物再次释

放[42]。因此,产物资源化利用,应采用固化或稳定化手段,使金属以难溶矿物或稳定结合态存在,并在经浸出毒性实验与长期暴露、循环实验测试达标后,才可考虑用于路基垫层、回填或低附加值建材原料。若在产物中检测到REEs、Co、Ni等高价值金属,可考虑通过湿法浸出-净化-选择性沉淀与萃取回收技术进行处理[43-44],但需综合考虑试剂消耗、废液处置与运行成本情况,并开展工艺与经济性综合评价。

2.3　ZVI-生物耦合体系

ZVI-生物耦合体系,特别是ZVI-硫酸盐还原菌(sulfate-reducing bacteria, SRB)耦合体系,结合了ZVI材料的化学还原能力与SRB的生物还原活性,是处理AMD的有效策略[19,45]。ZVI材料可作为SRB的电子供体,或通过消耗O_2、提高体系pH值等方式,为SRB提供有利的厌氧环境,进而促进硫酸盐还原和重金属硫化物形成[33]。

在ZVI-SRB耦合体系中,ZVI材料的腐蚀产物(如FeS)与SRB代谢产物(如H_2S)作用,将AMD中重金属以金属硫化物(如CuS、ZnS、PbS)沉淀形式去除[45];这些金属硫化物通常具有极低的溶解度,在厌氧条件下相对稳定。与PRB体系不同,ZVI-SRB耦合体系需在生物反应器中进行,其产物以生物污泥或颗粒态形式存在,相对易于收集。例如,Dong等[22]的研究结果显示,SRB能有效去除尾矿和AMD中的Pb^{2+}、Zn^{2+},并形成ZnS、PbS和FeS等沉淀物,这些沉淀物附着在尾矿上,大大降低了环境污染。此外,Hu等[19]的研究结果显示,Fe^0/Cu^0双金属体系能促进SRB生长和硫酸盐还原,并完全去除Pb^{2+}、Cu^{2+}、Zn^{2+}。

ZVI-SRB耦合体系的优势在于污染物去除能力强和环境适应性好,且产物相对易于收集。ZVI-SRB体系产物资源化利用的主要方向:①高价值金属硫化物。金属硫化物是重要的工业原料,例如,ZnS可用于制备荧光材料,CuS可用于制备半导体材料[46]。对该体系中富含的重金属硫化物沉淀物,通过浮选、湿法冶金等方法分离提纯,可实现资源化高附加值利用。②铁硫化物作为功能材料。该体系中形成的铁硫化物(如FeS、FeS_2),通常为纳米、微米级,比表面积大,表面含有大量低价硫(S^{2-})、铁(Fe^{2+}、Fe^{3+})物质,表现出较强的还原性与吸附性;同时,铁硫化物具备一定的吸附特性,可作为吸附剂去除其他污染物,或作为催化剂、电极材料用于环境修复和能源领域[12,47]。③生物矿化产物。在某些条件下,SRB或其他微生物可能诱导污染物形成具有特定晶体结构和功能的生物矿物(如水羟基硫酸铁等)或具有吸附能力的铁基矿物[6,23,48]。

在耦合体系中,高浓度毒性重金属(如Pb、Cr、Hg等)通过抑制微生物生长和关键代谢(如脲水解、硫酸盐还原),降低其成矿速率与结晶度;NO_3^-、NO_2^-等竞争性电子受体通过"争夺电子"改变微生物代谢路径和优势菌群结构,进而改变金属固持矿物相的组成与纯度[49-50]。若体系中K^+、NH_4^+等浓度过高,产物易转化为黄钾铁矾等,不利于作为高附加值铁盐产品加以开发利用[8];若通过前处理方法削减重金属毒性、优化电子受体分布与固体停留时间(sludge retention time, SRT),可在保证控制污染物的同时,获得物相单一、结晶度高及适用于资源化利用的生物矿物产物。因此,ZVI-生物耦合体系的产物相较于PRB体系更易被收集,但后续资源化利用方式仍取决于产物赋存形态、体系运行条件及其稳定性。因此,该体系更适宜采用分级资源化思路,在兼顾污染防控的同时,结合实际条件选择原位稳定化、条件性冶金回收或材料化利用路径。

在实际应用中,比较不同ZVI材料工程体系下产物生成、收集与后续利用的可行性,从体系的运行方式、产物的赋存状态、分离难度及工程适配性等方面进行横向比较(表1)。由表1可知,在PRB体系中,产物多分散于填料介质内部,回收难度较大,更适用于原位稳定化处置;在FBR体系中,产物富集程度较高,分离过程相对简便,在高价值金属回收及其高附加值利用方面更具优势;ZVI-SRB体系兼具污染控制与金属硫化物回收潜力,但其资源化利用效果在较大程度上依赖体系的运行条件及稳定性。由此可见,ZVI材料工程体系的结构与运行特征,不仅决定污染物的去除方法,还影响产物后续资源化路径的可行性与实施效率。文中基于不同ZVI材料工程体系的产物特性,归纳产物的适宜的资源化利用方向;分析产物特性,为资源回收工程工艺的选择提供依据。

3　新型ZVI材料与前沿耦合技术下的产物资源化利用

随着材料科学与环境工程技术的发展,新型ZVI材料开发及与其他前沿技术的耦合应用,为ZVI材料处理AMD所产生产物的资源化利用提供了更广阔的途径和更高的效率。这些创新不仅提升了污染物的去除效果,更实现了产物的选择性回收和高附加值转化。

表1 不同ZVI材料工程体系的运行特征及产物赋存特性比较

Tab. 1 Comparison of operational characteristics and occurrence characteristics of products in different ZVI engineering systems

工程体系	运行方式	产物赋存与收集方式	产物回收率与可行性	资源化利用潜力	优势	挑战	参考文献
PRB	原位修复，无需外部能源，长期稳定运行	分散于填料基质中，为无定形或结晶度差的铁氢氧化物、金属硫化物、混合沉淀物	低、回收困难	原位稳定化；若产物中存在高价值金属，可进行湿法冶金；特定二次矿物利用	运行维护成本低；无需外部能源；适用于大范围长期治理	产物分散、回收成本高；易堵塞，影响系统长期稳定运行；产物稳定性评估复杂	[9,23,42]
FBR	外置反应器，连续流，ZVI颗粒处于流化状态，反应可控性强	细小悬浮物或附着在ZVI材料表面的膜状物，集中收集	高、易于分离	高价值金属(Ta、Nd、Ga、In、Mo、Cr、W、Cu、Ag、Zn)回收；铁基材料(吸附剂、催化剂)；建筑材料、颜料	污染物去除效率高；产物集中，易于分离和精细化回收；可控性强	能耗相对较高；对操作参数要求高；设备投资大	[25-26,34]
ZVI-SRB	结合化学还原与生物还原，厌氧环境	金属硫化物(CuS、ZnS、PbS)沉淀，生物污泥或颗粒态，相对易于收集	中等、相对易于收集	高价值金属硫化物回收；铁硫化物功能材料；生物矿化产物利用	高效去除重金属和硫酸盐；产物稳定性好(金属硫化物)；对复杂废水适应性强	对运行条件(碳源、pH值、温度)敏感；微生物群落稳定性要求高；产物分离纯化方法仍需优化	[6,8,45,51]

3.1 新型ZVI材料

由于比表面积大、表面活性高，纳米零价铁(nanoscale zero-valent iron, nZVI)材料在处理AMD时，能够快速参与氧化还原反应并去除多种重金属。然而，多项研究[7,14,17]结果显示，未改性的nZVI在酸性体系中易发生团聚和快速腐蚀，导致重金属与大量铁腐蚀产物共沉淀，最终形成结构复杂、成分混杂的铁基污泥，进而在现有技术条件下增加了产物的分离难度，并在一定程度上限制了其资源化利用潜力。

针对上述问题，研究者通过负载和界面调控手段对nZVI材料进行改性，进而改变反应过程中金属的赋存位置和富集方式。Crane等[52-53]通过将nZVI材料负载于硅藻土上并用于处理AMD，实现了对Cu的快速且高效选择性去除(0.25 h内Cu的去除率大于99%)，而共存的Co、Ni、Mn、Zn等几乎不受影响；在水化学条件恢复后，Cu可被完全释放，显示Cu主要以表面沉积的纳米颗粒形式富集于载体-nZVI材料的表面，这为Cu的快速、可逆回收提供了物质基础；硅藻土的多孔结构与表面官能团，改善了nZVI材料的分散性并提供了附加吸附位点，在Cu的优先富集过程中起关键作用。

除负载改性外，引入第二金属构建双金属或多金属ZVI材料体系，也是调控产物形态的重要手段。双金属体系中形成的原电池结构，能够加速电子传递过程，使目标金属更易被优先还原或沉积。Hu等[54]在Fe^0/Cu^0体系中进行实验，发现Cu更倾向于形成金属态或硫化态富集相，而Fe主要以溶解态或铁硫化物形式存在，这显著提高了固相中Cu、Fe的含量，使固体产物的组成表现出一定的金属富集特征，且产物资源属性较传统体系中铁泥产物进一步提升。

从资源化利用角度看，双金属nZVI材料体系通过提高目标金属在固相中的富集度、削弱Fe相产物结构的主导作用，为后续采用磁选、选择性浸出或湿法冶金方法实现金属回收提供了可能。同时，由于Fe不再大量参与共沉淀，体系在长期运行过程中形成的固体产物结构相对稳定，有助于降低Fe相老化或转化过程中重金属再被释放等潜在风险。

3.2 ZVI-铁氧化菌生物耦合技术

除硫酸盐还原菌(sulfate-reducing bacteria, SRB)外，由嗜酸性氧化亚铁硫杆菌介导的“生物氧化-化学还原”耦合技术，也被用于强化AMD中铁、硫酸盐的生物矿化固化[8,51,55]。Wang等[8]向铁氧化菌体系中周期性投加ZVI材料，将Fe^{3+}先化学还原

为 Fe^{2+}，再通过微生物氧化为 Fe^{3+}，实现 Fe^{2+}、Fe^{3+} 循环，这样突破了单一生物矿化过程的平衡限制，显著促进了次生铁矿物（如施氏矿物）形成。经 14 个处理周期后，体系中总 Fe 量向矿物相转移率达 89.4%，硫酸盐去除率达 63%；同时，受控投加的 ZVI 材料对菌活性影响小，后续处理所需石灰用量和产生的中和污泥量分别降低 56%～75%、68%～77%，这为“中和前减负-产物资源化”生物耦合研究提供了参考。该体系虽然实现了对 Fe 的选择性富集，而 Cu、Zn、Al、Mn 仍以溶解态存在，后续需采用传统方法（硫化沉淀、氧化、中和等）分别进行回收。与 ZVI-SRB 体系以金属硫化物沉淀为主不同，ZVI-铁氧化菌生物耦合技术的产物主要为铁-硫酸盐矿物（如施氏矿物、黄钾铁矾），对 Cu、Zn、Al、Mn 等金属的共沉淀作用较弱，具有“选择性回收铁”的特征；所生成的施氏矿物纯度高，便于作为可资源化利用的铁-硫酸盐材料。

3.3　ZVI-电化学耦合技术

ZVI-电化学耦合技术在酸性含 U 废水处理中，展现出从单纯“去除”向“选择性回收”转变的巨大潜力。电化学体系通过电场作用，改变金属还原和沉积的位置，使金属以致密固相形式沉积于电极表面，避免了与 Fe 腐蚀产物混合。Ye 等[56]采用 ZVI 材料组成的自发电化学体系，在无外加能源条件下实现 U 的高效还原沉积，并同步实现电能回收。实验结果显示，该体系中形成的 U 沉积物结构致密、纯度高，大大降低了产物后续处理与分离的难度。邹景兰等[57]的研究结果显示，将 nZVI-氮掺杂碳纳米纤维材料结合电化学脉冲法，可直接从酸性地浸采 U 废水中获得高纯度 U 沉积产物，且该沉积产物赋存形态稳定，便于机械剥离和回收。在 ZVI-电化学耦合体系中，ZVI 材料可作为电子供体或牺牲阳极，促进金属离子定向还原沉积。相较化学沉淀路径，ZVI-电化学耦合技术在提高产物纯度、减少 Fe 相干扰并实现产物资源化转化等方面，表现出明显优势。但同时，相关研究指出，该体系在工程实际过程中需重点关注电极稳定性、能耗控制及复杂水质条件下的适应性问题[56-57]。

传统 ZVI 材料易形成非选择性沉淀并产生大量低值铁泥，而新型 ZVI 材料及其前沿耦合技术，通过表面负载、双金属构建、电场调控和生物矿化等方式，调节目标金属的还原、沉积与赋存形态，从而促进产物的定向富集、选择性分离与高值化利用（图 2）。因此，这些技术的发展趋势，正由传统的污染控制逐步拓展至资源回收利用与环境风险协同优化。目前，相关研究仍处于实验室阶段，多数结果基于小试或短周期运行条件，距离实际应用存在一定差距。尤其在工程放大过程中，材料的规模化制备、成本、长期稳定性与再生利用，纳米材料的环境安全性、生物兼容性及电化学能耗与系统集成等问题，仍是制约该技术被广泛应用的关键因素[17,58-60]。未来有必要结合实际长期运行数据和技术经济评价结果，对上述新技术在真实 AMD 场景下的可持续性与资源化利用效果开展系统评估。

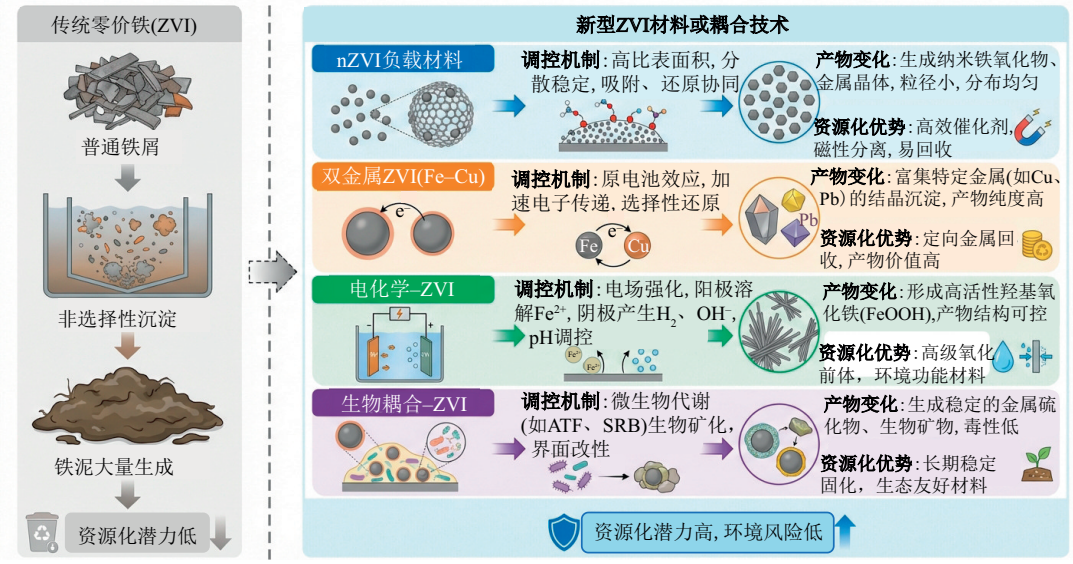


图 2　新型 ZVI 材料及耦合技术对固体产物赋存形态的调控机制

Fig. 2　Regulation mechanism of novel ZVI materials and coupling technologies on the occurrence morphology of solid products

4 固体产物的分级资源化路径与风险控制

基于上述分析,依据处理体系产物的具体组成,系统探讨产物的分级资源化利用路径,并同步评估其技术经济性。不同ZVI材料工程体系下产物的富集程度、矿物组成特征及分离难易度等存在明显差异(表2),这些差异直接决定了其资源化利用路径的选择。

表2 基于产物特征的ZVI材料工程体系资源化利用路径

Tab. 2 Selection of resource utilization pathways for engineering systems based on product characteristics

工程体系	富集程度	主要矿相及其形态	分离特性	资源化利用路径	路径选择依据	参考文献
ZVI-PRB	中等或偏低	铁(氧)氢化物、羟基硫酸盐、碳酸盐、多金属混合沉淀	与砂层、骨料等基质胶结,难分离	建材化、原位稳定化	矿物相复杂、杂质含量高,难获得高品位单金属产物	[7,9,17]
ZVI-FBR	高	金属单质、金属氧化物、碳酸盐、磁性铁相等	易固液分离,可磁选	冶金回收、材料化	富集程度高、颗粒化明显,便于分选与深加工	[7,34]
ZVI-生物耦合体系	选择性	金属硫化物、铁矿物及生物矿化复合体	若设置固体捕集区则可分离,否则多为"泥-矿物"复合物	原位稳定化、条件性冶金回收、材料化	可形成低溶解度稳定矿物,若外置捕集区,可提升回收效率	[61-64]

4.1 高价值组分的分离与回收

在金属浓度较高的AMD中,ZVI材料通过还原、置换、共沉淀等作用可使Cu等金属在固相中富集[10,65],因此优先考虑对Cu进行冶金回收。Crane等[53]通过实际运行AMD(pH=2.7)体系证实,在Cu浓度较高的条件下,nZVI材料对Cu具有极高选择性(Cu的去除率大于99.9%);Cu以金属态纳米颗粒富集于固相中,而其他金属(如Zn、Mn)仍留在溶液中。该研究结果显示,ZVI材料不仅可作为一种污染控制材料,还可作为Cu资源化回收利用的介质,尤其适用于低pH值、含高浓度Cu的AMD体系,这为"以废治废、同步回收高价值金属"提供了可行路径。

在煤矿排水及富含REEs煤系地层的AMD中,水相REEs作为典型的高价值组分,其质量浓度较高,如印度Jaintia Hills煤田AMD中总REEs的平均质量浓度为714.7 μg/L[66]。尽管该类AMD中富含La、Ce、Nd等REEs,但ZVI材料对REEs主要依靠腐蚀产物的吸附与共沉淀作用去除,缺乏离子选择性,导致REEs与Fe、Al等共存。谢义曦等[67]的研究结果显示,REEs在中和过程中与Fe、Al共沉淀,不会大量以氢氧化物形式直接沉淀,而是主要通过吸附与共沉淀作用被Fe、Al沉淀物带走;只有在Fe、Al被大量去除后,REEs才会在更高pH值下集中沉淀并实现高效富集。因此,ZVI材料对REEs的高纯度回收并不适用,仅可实现初步富集、吸附,后续必须采取耦合溶剂萃取或选择性沉淀等分离纯化技术对其进行资源化回收利用。

当ZVI材料加入量较大或停留时间有限时,体系中会生成富含Fe相的固体产物,此时通常采用"物理分选(磁选、分级)-湿法冶金(浸出、电沉积或再溶解提纯)"的组合方法:一方面,利用Fe相磁性实现粗分离,以降低杂质含量;另一方面,通过选择性浸出与电化学回收方法获得金属产品,避免将金属含量高的固相直接引入材料化或建材化体系,进而放大浸出风险。但需特别关注:沉积层致密化可导致传质受限与反应衰减;酸浸阶段Fe的共溶问题及其对电沉积产物纯度的影响;含盐、硫体系对金属再溶解与二次沉淀的扰动。

4.2 铁基副产物的环境功能材料化利用

在AMD酸性较强(pH<3)且不额外投加有机碳源或电子供体条件下,ZVI材料的矿化体系倾向生成铁羟基硫酸盐(如施氏矿物)和铁氧(氢)化物[9]。当固体产物中重金属浸出风险较低,且重金属以铁(氢)氧化物或低结晶度铁矿物为主时,可将产物作为铁基环境功能材料加以资源化利用。这种利用途径,并不追求材料的纯度,而是侧重于材料在污染控制应用中的功能表现,并可通过适当的物理化学调控方法,进一步提升材料的工程适用性。

在水处理领域,施氏矿物及类铁泥材料,对PO_4^{3-}、AsO_4^{3-}等阴离子污染物表现出较强的吸附能力,其吸附机制主要包括表面羟基络合、内层配位及离子交换过程[68-69]。在实际应用中,产物中共存的SO_4^{2-}等阴离子,对污染物产生竞争吸附作用,因此通常需通过洗涤降低可溶性盐含量,以提升材料性能的稳定性。为满足工程应用需求,需对铁泥产

物进行颗粒化或固定化处理，从而解决水力条件下粉体材料导致的压降大、回收困难等问题；并通过循环吸附与长期淋滤实验，验证吸附后材料对污染物的固定效果及结构稳定性。

Wang 等[8]提出碱调节生物矿化策略，即采用 ZVI 材料将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+}，再在 pH＝3.0～3.5 条件下引入微生物进行氧化。实验结果显示，该工艺能有效抑制杂质共沉淀，成功制备出不含 As、Cr 等重金属杂质的高纯度黄钾铁矾，显著提升了产物作为优质吸附剂或催化剂的资源化价值。

在高级氧化处理领域，含铁副产物可作为非均相类芬顿催化剂，被用于活化 H_2O_2 或过硫酸盐等氧化剂，实现对难降解有机污染物的氧化去除[70]。与均相类芬顿催化剂体系相比，非均相催化剂体系在减少、抑制溶解性铁引入量及二次污泥生成方面具有一定优势。然而，非均相催化剂的反应性能受铁相晶化程度、表面官能团特征以及体系 pH 值与盐度等因素的影响。为保证工程可持续运行，应系统评估反应过程中催化剂的铁溶出、活性衰减及再生性能，并结合副产物生成与环境毒性变化，对整体环境风险进行综合调控。

此外，铁泥副产物还被用于 As 污染土壤的修复与改良。铁氧化物通过表面络合与共沉淀反应，降低 As 的生物有效性和迁移性，并在一定条件下改善土壤团聚体结构[71-72]。然而，在还原环境或微生物作用下，铁相矿物可能发生溶解或相转化，引发 As 再迁移风险。因此，该方法更适用于受控修复场景，且在使用前需明确适用土壤类型、施用强度及长期稳定性边界条件。

4.3　金属硫化物

ZVI-AMD 体系中金属硫化物的大量生成，依赖硫源转化、还原性厌氧环境和适宜 pH 值的协同作用：硫酸盐需经 SRB 生物还原为 HS^-/S^{2-}，ZVI 材料腐蚀提供了电子并降低反应的 ORP，而中性 pH 值条件有利于硫化反应进行。同时，ZVI 材料腐蚀产生的 Fe^{2+}，通过置换反应生成 FeS，促进了稳定金属硫化物生成。因此，金属硫化物通常出现在 ZVI-SRB 反应器、生化被动反应器及厌氧流化床体系，而在单一、好氧或强酸条件下其并非主导产物。

相较于铁（氢）氧化物，CuS、ZnS、CdS、PbS 等金属硫化物具有更低的溶度积，在中性至弱还原条件下，表现出较强的金属固定能力和较低的短期浸出风险[73]。但该类产物对氧化条件较敏感，在暴露于空气、干湿循环或微生物氧化作用下，可能发生硫化物氧化反应并伴随金属再释放过程。因此，金属硫化物的工程利用需明确适用环境的边界条件，并在必要时通过稳定化或转化处理降低二次污染风险。对于 FeS 与 Fe-S-O 复合矿物相占主导的产物，更适合作为铁基矿物或功能材料的前驱体[73]；通过控制氧化、水热或焙烧过程，将该类产物转化为针铁矿、赤铁矿或磁铁矿等稳定铁相，并用于吸附、催化或建材原料，进而实现由“硫化固定”向“材料化利用”过渡。

从资源化利用角度看，ZVI-AMD 体系生成的金属硫化物，更接近于金属富集型二次精矿，适宜优先采用冶金路径进行回收。经脱水与分级后，该类固体可进入湿法冶金或火法冶金流程，进而实现 Cu、Zn、Pb 等有价金属回收。因此，该类金属硫化物的资源化潜力明显优于常规石灰中和污泥处理方式得到的金属硫化物。

4.4　建材化利用与协同处置

对于杂质含量较高、矿物相复杂且产量较大的固体产物，当通过分离回收与材料化利用方法难以全部消纳时，建材化利用与协同处置方法是实现其规模化消纳的重要路径[74-75]。该路径以高容纳量和长期环境安全性为核心，通过高温烧结或胶凝固化等方式，实现产物结构致密化与污染物稳定化。在具体利用方式上，烧结砖与陶粒通过高温条件下的致密化与玻璃相包裹作用，使重金属转化为稳定相结构，降低其浸出风险；而对于水泥掺合料路径，产物作为矿物原料或调质材料参与胶凝体系形成，实现了协同资源化利用[76-77]。无论采用何种建材化方式，均需将力学性能、耐久性与环境安全性作为共同约束条件，避免以短期浸出达标代替长期稳定性评估。另外，S 含量是建材化利用中必须重点关注的限制因素[78]：在干湿循环与毛细输运作用下，产物中的硫酸盐及可溶性盐可能迁移至材料表面并形成泛霜，影响制品的外观与耐久性；在胶凝体系中，硫酸盐还可能诱导膨胀性产物生成，导致制品产生裂纹与强度衰减[79]。针对上述问题，可通过洗涤脱盐、配料稀释、矿物相调控及工艺参数优化等手段，削弱 S 的不利影响，并通过抗硫酸盐侵蚀性能与体积稳定性实验，验证材料的工程适用性。

同时，针对重金属固化与环境安全评估，建立多维度评价体系至关重要。尽管高温烧结或水化过程通过物理包裹与晶格化学结合机制实现重金属稳定化[80]，但其产物的环境安全性首先必须依据国标 GB 5085.3—2007《危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别》等规范，通过毒性特征淋溶程序（toxicity characteristic leaching procedure，TCLP）严格核查，

以确保 As、Cd、Pb 等关键污染指标满足相关标准的限值要求。然而,材料通过了短期浸出测试达标并不等同于长期的环境安全,因为材料的长期环境稳定性具有显著的时变特征[81-82]。例如,尽管水泥基材料的高碱性缓冲能力,在初期可有效抑制阳离子型重金属浸出,但在酸雨侵蚀、碳化作用及冻融循环等长期环境胁迫条件下,该材料的基体骨架(如 C-S-H 凝胶或铁氧化物)可能发生脱钙或溶解,导致被固化的重金属(特别是两性金属 Pb 及易迁移的 Ni)发生解吸附或再溶解[83-85]。研究结果显示,在酸性淋溶作用下,由于显著的 pH 值敏感性,该类材料中 Pb 的累积释放风险往往高于 Cu、Cr 等,使其呈现出复杂的“溶解-再沉淀”非稳态行为[82]。此外,考虑到材料破碎后细粒组分具有较大的比表面积,能够加速扩散控制型浸出过程,因此对其的安全评价应纳入基于极限破碎粒径的评估场景,从而全面保障建材化产品全生命周期的环境安全[86]。

综上所述,不同类型固体产物在组成特征、资源属性及环境风险方面存在明显差异,其相应的分级资源化利用路径与风险控制见图 3。需要指出的是,资源化利用路径的适用性,不仅取决于产物本身的赋存形态和利用潜力,还受分离难度、后处理要求、环境安全约束及工程实施成本等多重因素制约。因此,在明确不同产物适宜的利用方向基础上,还需进一步从技术经济性角度分析各路径的可行性。在金属含量较高(如流化床体系)条件下,应优先采用冶金回收路径,且其经济可行性主要受金属富集程度、杂质共存特征、固液分离与后处理成本及产物在储存、氧化条件下的稳定性等因素制约[34,87]。金属回收价值有望对冲 ZVI 材料消耗、药剂投加与固废处置等运行成本,从而在“价值端”形成实质性正贡献[88]。

当产物以铁(氢)氧化物、低结晶度铁相或铁硫化物为主时,更适合面向污染控制场景开展功能材料化利用。此时经济效益主要体现为替代购买吸附剂、催化剂费用,以减少填埋费用,而非产品销售利润[88-89]。对于杂质含量高且产量较大的固相产物,其建材化与协同处置路径的技术经济性,在于降低单位处置成本并满足长期环境安全约束[17,70,90]。因此需将洗涤脱盐等预处理、能耗投入、浸出合规性与长期稳定性验证纳入生命周期成本边界,从“成本端”实现下限约束与风险可控。因此,产物的品位与可替代性决定“价值端”的上限,而污染物的减量化幅度与处置路径选择决定“成本端”的下限,二者共同决定了 ZVI-AMD 体系的生命周期经济表现。

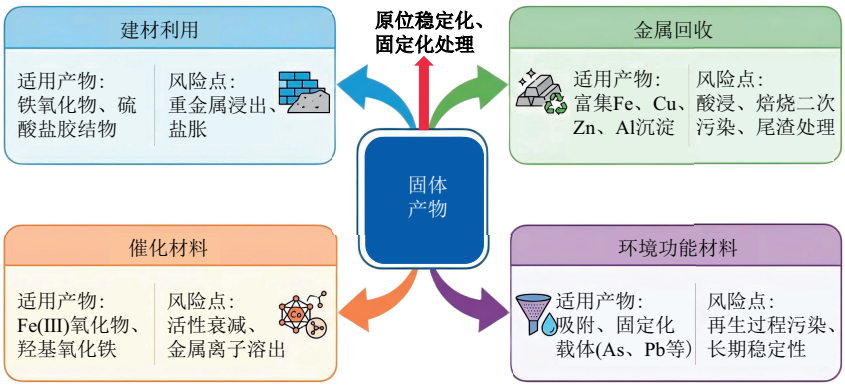


图 3 基于固体产物组分特征的分级资源化路径与风险控制示意图

Fig. 3 Schematic diagram of graded resource utilization pathway and risk control based on component characteristics of solid products

5 结论与展望

5.1 结论

1)ZVI 材料处理 AMD 形成的固体产物类型多样,其资源属性取决于工程体系、反应条件及材料形式。其中,铁(氢)氧化物、铁羟基硫酸盐、金属硫化物及金属-铁复合沉积物是最主要的形态,且不同产物在金属赋存方式与环境稳定性方面存在显著差异。

2)工程体系性能影响固体产物的空间分布与回收潜力。被动式体系产物高度分散,更适用于原位稳定化与风险控制;主动式反应器有利于形成金属富集型产物,具备冶金回收潜力;生物耦合体系以稳定金属硫化物为特征,在重金属风险控制与资源化利用的平衡方面具有优势。

3)新型 ZVI 材料及 ZVI-电化学耦合技术,通过

调控反应路径与产物形态,提高特定金属的选择性富集与分离效率,为高附加值资源的回收利用提供了新方案,但其实际应用与经济可行性仍需进一步验证。

4)固体产物资源化利用不宜采用单一处置路径,应根据产物组成、富集程度与环境稳定性,建立分级利用策略。对于金属含量高的产物,宜优先分离回收;铁基产物适用于制备功能材料;而对于杂质含量高或难以回收的固相产物,则应以长期稳定化处置或建材化消纳为主。

5)共存阴离子与多金属离子通过电子竞争、诱导钝化及掺杂作用调控铁相演化,最终使产物由"可分离的富集相"向"多金属混合杂相"转化,这是ZVI-AMD体系由污染控制转向资源回收利用必须解决的核心瓶颈。

5.2　不足与展望

尽管ZVI材料在AMD治理与资源回收利用方面展现出一定应用潜力,但其工程应用的广度与深度仍受限于若干关键技术瓶颈,未来研究建议关注以下方向。

1)提升生物耦合体系的长期稳定性。针对酸性较强及金属含量较高导致的微生物活性被抑制问题,未来研究不应局限于单一菌种筛选,而应转向高效工程菌群的构建与原位固定化技术的开发。

2)降低电化学辅助技术的能耗与失活风险。针对ZVI-电化学耦合体系面临的高能耗与电极材料钝化问题,未来的技术革新应聚焦低能耗电极材料研究与供电模式优化。

3)深入探究资源回收利用过程中杂质干扰机制,并加强对固体产物全生命周期环境行为及其影响的持续评估,特别是在建材资源化综合利用场景下,需结合酸雨侵蚀、冻融循环等真实工况完善安全判据,并将全生命周期评价(life cycle assessment, LCA)纳入决策体系,从而推动ZVI材料处理体系向"资源循环-风险控制-低碳运行"的一体化方向发展。

参考文献:

[1] Yang Yu, Li Bo, Li Tao, et al. A review of treatment technologies for acid mine drainage and sustainability assessment[J/OL]. Journal of Water Process Engineering, 2023, 55: 104213. https://doi. org/10.1016/j. jwpe. 2023. 104213.

[2] 丛志远,赵峰华. 酸性矿山废水研究的现状及展望[J]. 中国矿业,2003,12(3):15-18.

[3] 袁加巧,柏少军,毕云霄,等. 国内外矿山酸性废水治理与综合利用研究进展[J]. 有色金属工程,2022,12(4): 131-139.

[4] Chen Yonglin, Yang Wentao, Liu Hongyan, et al. Acid mine drainage sludge as an iron source modified biochar for Sb(Ⅲ/Ⅴ) removal: Mechanisms and adsorption behavior with as(Ⅲ)[J/OL]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2025, 13(5): 118163. https://doi. org/10.1016/j. jece. 2025. 118163.

[5] Nordstrom D K, Blowes D W, Ptacek C J. Hydrogeochemistry and microbiology of mine drainage: An update[J]. Applied Geochemistry, 2015, 57: 3-16.

[6] Jiang Feng, Lu Xinyang, Zeng Lijuan, et al. The purification of acid mine drainage through the formation of schwertmannite with Fe(0) reduction and alkali-regulated biomineralization prior to lime neutralization [J/OL]. Science of The Total Environment, 2024, 908: 168291. https://doi. org/10.1016/j. scitotenv. 2023. 168291.

[7] Plessl K, Russ A, Vollprecht D. Application and development of zero-valent iron (ZVI) for groundwater and wastewater treatment[J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2023, 20(6): 6913-6928.

[8] Wang Ning, Fang Di, Zheng Guanyu, et al. A novel approach coupling ferrous iron bio-oxidation and ferric iron chemo-reduction to promote biomineralization in simulated acidic mine drainage[J]. RSC Advances, 2019, 9(9): 5083-5090.

[9] Lawrinenko M, Kurwadkar S, Wilkin R T. Long-term performance evaluation of zero-valent iron amended permeable reactive barriers for groundwater remediation a mechanistic approach[J/OL]. Geoscience Frontiers, 2023, 14(2): 101494. https://doi. org/10.1016/ j. gsf. 2022. 101494.

[10] Sadeghi S, Sadri F, Barakan S, et al. Copper recovery and treatment of acid mine drainage from sungun copper mine[J]. Mining, Metallurgy & Exploration, 2025, 42(6): 4169-4179.

[11] Limper D, Fellinger G P, Ekolu S O. Evaluation and microanalytical study of ZVI/scoria zeolite mixtures for treating acid mine drainage using reactive barriers-removal mechanisms[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018, 6(5): 6184-6193.

[12] Xu Huichao, Zhang Hui, Ren Liming, et al. Synthesis mechanisms, property characterization, and environmental applications of biogenic FeS: A review [J/OL]. Water Research, 2025, 275: 123157. https://doi. org/10. 1016/j. watres. 2025. 123157.

[13] Liendo M A, Hidalgo G E N, Sampaio C H, et al. Synthesis of ZVI particles for acid mine drainage reactive barriers: Experimental and theoretical evaluation [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2012, 1(2): 75-79.

[14] 刘静,顾天航,王伟,等. 纳米零价铁在水相反应中的

表面化学和晶相转化[J]. 化学学报, 2019, 77(2): 121-129.

[15] Vollprecht D, Krois L M, Sedlazeck K P, et al. Removal of critical metals from waste water by zero-valent iron[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 208: 1409-1420.

[16] Wu Yang, Guan C Y, Griswold N, et al. Zero-valent iron-based technologies for removal of heavy metal (loid)s and organic pollutants from the aquatic environment: Recent advances and perspectives [J/OL]. Journal of Cleaner Production, 2020, 277: 123478. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123478.

[17] Verma Y, Verma A, Bhaskaralingam A, et al. Application of zero-valent iron and its derivatives in the removal of toxic metal ions from groundwater[J/OL]. Water, 2025, 17(10): 1524. https://doi.org/10.3390/w17101524.

[18] 李萌晓,赵林,陈达颖,等. 硫酸盐还原菌处理酸性矿山废水的研究进展[J]. 应用化工, 2023, 52(12): 3439-3443, 3448.

[19] Hu Xiaobing, Lin Biaosheng, Gao Fengqing. Enhanced biotreatment of acid mine drainage in the presence of zero-valent iron and zero-valent copper [J]. Journal of Water Reuse and Desalination, 2018, 8(4): 447-454.

[20] Xin Yao, Yong Kang, Lee D J, et al. Bioaugmented sulfate reduction using enriched anaerobic microflora in the presence of zero valent iron[J]. Chemosphere, 2008, 73(9): 1436-1441.

[21] Wang Xianjun, Di Junzhen, Liang Bing, et al. Study on treatment of acid mine drainage by nano zero-valent iron synergistic with SRB immobilized particles[J]. Environmental Engineering Research, 2021, 26(5): 1-13.

[22] Dong Yanrong, Gao Ziqing, Di Junzhen, et al. Study on the effectiveness of sulfate-reducing bacteria to remove Pb(Ⅱ) and Zn(Ⅱ) in tailings and acid mine drainage[J/OL]. Frontiers in Microbiology, 2024, 15(6):5486. https://doi.org/10.3390/su15065486.

[23] Delgado J, Lozano O, Ayala D, et al. Geochemistry and mineralogy of precipitates from passive treatment of acid mine drainage: Implications for future management strategies[J/OL]. Minerals, 2025, 15(1): 15. https://doi.org/10.3390/min15010015.

[24] Oliveira M S F, Aassila O, Fonseca A M, et al. Acid mine drainage precipitates from mining effluents as adsorbents of organic pollutants for water treatment [J/OL]. Molecules, 2024, 29(15): 3521. https://doi.org/10.3390/molecules29153521.

[25] Liu Xinyi, Liu Yahui, Huang Xinrui, et al. Advances in selective recovery and resource utilization of iron, manganese and copper from acid mine drainage[J/OL]. Current Pollution Reports, 2025, 11(1): 59. https://doi.org/10.1007/s40726-025-00387-1.

[26] Pan Zibin, Dang Zhi, Chen Zuliang. Recent advances made in the synthesis of nanomaterials/nanoparticles combined with AMD treatment/resource recycling: A review[J/OL]. Journal of Cleaner Production, 2025, 492: 144914. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2025.144914.

[27] Mahlohla M B, Masindi V, Muedi K L, et al. Resource recovery and water reclamation from acid mine drainage: Market analysis, industry trends, and future research directions[J/OL]. Desalination and Water Treatment, 2026, 325: 101632. https://doi.org/10.1016/j.dwt.2026.101632.

[28] Bae S, Collins R N, Waite T D, et al. Advances in surface passivation of nanoscale zerovalent iron: A critical review[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(21): 12010-12025.

[29] Igarashi T, Herrera P S, Uchiyama H, et al. The two-step neutralization ferrite-formation process for sustainable acid mine drainage treatment: Removal of copper, zinc and arsenic, and the influence of coexisting ions on ferritization[J/OL]. Science of The Total Environment, 2020, 715: 136877. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136877.

[30] Mangayayam M C, Alonso de Linaje V, Dideriksen K, et al. Effects of common groundwater ions on the transformation and reactivity of sulfidized nanoscale zerovalent iron[J/OL]. Chemosphere, 2020, 249: 126137. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126137.

[31] Wilkin R T, Mcneil M S. Laboratory evaluation of zero-valent iron to treat water impacted by acid mine drainage[J]. Chemosphere, 2003, 53(7): 715-725.

[32] Deng Hao, Mi Shuyan, Tian Chen, et al. Selective and enhanced recovery of Pb and Zn from mixed polymetallic sulfide minerals: Synergism of oxidative-acid leaching[J/OL]. Surfaces and Interfaces, 2025, 59: 105893. https://doi.org/10.1016/j.surfin.2025.105893.

[33] An Wenbo, Hu Xuechun, Chen He, et al. Experimental study on the treatment of AMD by SRB immobilized particles containing "active iron" system [J/OL]. PLOS ONE, 2023, 18(12): e0295616. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0295616.

[34] Vollprecht D, Plessl K, Neuhold S, et al. Recovery of molybdenum, chromium, tungsten, copper, silver, and zinc from industrial waste waters using zero-valent iron and tailored beneficiation processes [J/OL]. Processes, 2020, 8(3): 279. https://doi.org/10.3390/pr8030279.

[35] Zapater D, Kulkarni S R, Wery F, et al. Multifunctional fluidized bed reactors for process intensification [J/OL]. Progress in Energy and Combustion Science, 2024, 105: 101176. https://doi.org/10.1016/j.pecs.2024.101176.

[36] Li Xiaoxu, Sheng Anxu, Ding Yuefei, et al. A model towards understanding stabilities and crystallization pathways of iron (oxyhydr) oxides in redox-dynamic environments[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2022, 336: 92-103.

[37] Gibert O, Cortina J L, de Pablo J, et al. Performance of a field-scale permeable reactive barrier based on organic substrate and zero-valent iron for in situ remediation of acid mine drainage[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2013, 20(11): 7854-7862.

[38] Qi Yueming, Zhou Pei , Jiang Dan, et al. Simulated study of a multi-stage permeable reactive barrier for in-situ AMD treatment of a closed high-sulfur coal mine [J]. Mine Water and the Environment, 2025, 44(3): 676-693.

[39] 李存增,彭阳,周磊,等. 铀矿采冶放射性废水治理技术研究进展[J]. 铀矿冶, 2025, 44(2): 151-160.

[40] 牛洁,徐乐昌, 王扬. PRB零价铁材料处理低浓度含铀废水失效影响因素及机理初探[J]. 铀矿冶, 2022, 41(2): 169-176.

[41] Wang Yu, Wang Chunrong, Feng Rongfei, et al. A review of passive acid mine drainage treatment by PRB and LPB: From design, testing, to construction [J/OL]. Environmental Research, 2024, 251: 118545. https://doi. org/10.1016/j. envres. 2024. 118545.

[42] Yuan Luzi, Li Jiale, Wang Xuchan, et al. Preparation of iron composite filler for PRB technology and its application in the removal of toxic metals(loids) from groundwater [J/OL]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12 (3) : 112570. https://doi. org/10. 1016/ j. jece. 2024. 112570.

[43] Tuncay G, Yuksekdag A, Mutlu B K, et al. A review of greener approaches for rare earth elements recovery from mineral wastes[J/OL]. Environmental Pollution, 2024, 357: 124379. https://doi. org/10.1016/j. envpol. 2024. 124379.

[44] Zhang Wencai, Noble A, Yang Xinbo, et al. A comprehensive review of rare earth elements recovery from coal-related materials[J/OL]. Minerals, 2020, 10(5): 451. https://doi. org/10. 3390/min10050451.

[45] Ayala-Parra P, Sierra-Alvarez R, Field J A. Treatment of acid rock drainage using a sulfate-reducing bioreactor with zero-valent iron [J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 308: 97-105.

[46] Yu Peng, Tan Juan, Zhuang Ronghao, et al. Valorization of heavy metals enriched ALB adsorbents as effective ZnS-CdS/C photocatalysts for antibiotics removal [J/OL]. Journal of Alloys and Compounds, 2024, 1002: 175447. https://doi. org/10.1016/j. jallcom. 2024. 175447.

[47] Chen Jinyang, Gan Li, Han Yonghe, et al. Ferrous sulfide nanoparticles can be biosynthesized by sulfate-reducing bacteria: Synthesis, characterization and removal of heavy metals from acid mine drainage[J/OL]. Journal of Hazardous Materials, 2024, 466: 133622. https://doi. org/10.1016/j. jhazmat. 2024. 133622.

[48] 周立祥. 生物矿化:构建酸性矿山废水新型被动处理系统的新方法[J]. 化学学报, 2017, 75(6): 552-559.

[49] Wu Chenxu, Qi Chuanren, Zhai Guanghao, et al. Zero-valent iron to advance anaerobic membrane bioreactors for wastewater treatment and reuse: A critical review[J/OL]. Environmental Technology & Innovation, 2023, 32: 103394. https://doi. org/10.1016/ j. eti. 2023. 103394.

[50] Tian Tian, Yu Hanqing. Iron-assisted biological wastewater treatment: Synergistic effect between iron and microbes [J/OL]. Biotechnology Advances, 2020, 44: 107610. https://doi. org/10.1016/j. biotechadv. 2020. 107610.

[51] Song Yongfei, Yang Linlin, Wang Heyu, et al. The coupling reaction of Fe^{2+} bio-oxidation and resulting Fe^{3+} hydrolysis drastically improve the formation of iron hydroxysulfate minerals in AMD [J]. Environmental Technology,2021,42(15):2325-2334.

[52] Crane R A, Sapsford D J. Towards "precision mining" of wastewater: Selective recovery of Cu from acid mine drainage onto diatomite supported nanoscale zerovalent iron particles [J]. Chemosphere, 2018, 202: 339-348.

[53] Crane R A, Sapsford D J. Selective formation of copper nanoparticles from acid mine drainage using nanoscale zerovalent iron particles [J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 347: 252-265.

[54] Hu Xiaohong, Chen Chaohuang, Chen Du, et al. Lattice engineered nanoscale Fe0 for selective reductions [J]. Nature Water, 2024, 2(1): 84-92.

[55] 陈浈文,袁永强,郑媛,等. 生物成因施氏矿物与黄钾铁矾复合矿物高效去除AMD中As(V):吸附行为与机制[J]. 矿物岩石地球化学通报,2025,44(6):1-13.

[56] Ye Yin, Jin Jian, Han Wei, et al. Spontaneous electrochemical uranium extraction from wastewater with net electrical energy production [J]. Nature Water, 2023, 1(10):887-898.

[57] 邹景兰,练紫欣, 滑熠龙. 纳米零价铁氮掺杂碳纳米纤维电化学脉冲法分离废水中的铀[J]. 离子交换与吸附, 2025, 41(3): 181-189.

[58] Liu Mingyue, Chen Gang, Xu Linli, et al. Environmental remediation approaches by nanoscale zero valent iron (nZVI) based on its reductivity: A review[J]. RSC Advances, 2024, 14(29): 21118-21138.

[59] 施卜银,王卓玉. 基于纳米复合材料的高效吸附剂在污水深度处理中的研究进展[J]. 宁夏大学学报(自然科学版中英文),2026,47(2):185-192.

[60] Xu Nuo, Zhang Xin, Guo Pucan, et al. Biological self-protection inspired engineering of nanomaterials to construct a robust bio-nano system for environmental applications [J/OL]. Science Advances, 2024, 10 (38): eadp2179. https://doi. org/10.1126/sciadv. adp2179.

[61] Shi Xingdong, Wei Wei, Wu Lan, et al. Zero-valent iron mediated biological wastewater and sludge treatment [J/OL]. Chemical Engineering Journal, 2021, 426: 130821. https://doi. org/10.1016/j. cej. 2021. 130821.

[62] Zhang Jingxin, Qu Yiyuan, Qi Qiuxian, et al. The bio-chemical cycle of iron and the function induced by ZVI addition in anaerobic digestion: A review [J/OL]. Water Research, 2020, 186: 116405. https://doi. org/10.1016/j. watres. 2020. 116405.

[63] Yang Yanduo, Zhan Chungeng, Li Yu, et al. In-situ reactivation and reuse of micronsized sulfidated zero-valent iron using SRB-enriched culture: A sustainable PRB technology[J/OL]. Water Research, 2024,253: 121270. https://doi. org/10.1016/j. watres. 2024. 121270.

[64] Puyol D, Flores-Alsina X, Segura Y, et al. Exploring the effects of ZVI addition on resource recovery in the anaerobic digestion process [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 335: 703-711.

[65] Ma Cheng, Zhang Qi. Selective adsorption behavior of ion-imprinted magnetic chitosan beads for removal of Cu (II) ions from aqueous solution [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering,2021,39:103-111.

[66] Sahoo P K, Tripathy S, Equeenuddin S M, et al. Geochemical characteristics of coal mine discharge vis-à-vis behavior of rare earth elements at jaintia hills coalfield, Northeastern India [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2012, 112: 235-243.

[67] 谢义曦,吴攀,李学先,等. 分级化学沉淀法从酸性矿山废水中回收稀土元素试验研究[J]. 中国稀土学报, 2024, 42(2): 360-370.

[68] Ulatowska J, Stala Ł, Polowczyk I. Comparison of Cr (VI) adsorption using synthetic schwertmannite obtained by Fe^{3+} hydrolysis and Fe^{2+} oxidation: Kinetics, isotherms and adsorption mechanism [J]. International Journal of Molecular Sciences, 2021, 22 (15):8175. https://doi. org/10.3390/ijms22158175.

[69] Xiong Huixin, Li Shiqing, Wang Shuyue, et al. Phosphate adsorptions by chem-/bio-synthesized schwertmannites and akaganéites [J]. Materials Chemistry and Physics, 2023, 305: 127966. https://doi. org/10.1016/j. matchemphys. 2023. 127966.

[70] Luo Hong, Zeng Yifeng, He Dongqin, et al. Application of iron-based materials in heterogeneous advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review[J/OL]. Chemical Engineering Journal, 2021, 407: 127191. https://doi. org/10.1016/j. cej. 2020. 127191.

[71] Tan Xiao, Liu Jiahao, Liu Meng, et al. Arsenic removal and stabilization behavior of schwertmannite@BC (sch@BC) in contaminated dual media (water/soil): Via sulfate exchange and chemical complexation [J/OL]. Environmental Pollution, 2023, 325: 121431 https://doi. org/10.1016/j. envpol. 2023. 121431.

[72] Nguyen T H, Nguyen T V, Vigneswaran S, et al. A review of theoretical knowledge and practical applications of iron-based adsorbents for removing arsenic from water [J/OL]. Minerals, 2023, 13(6): 741. https://doi. org/10.3390/min13060741.

[73] Sharma V, Yan Ruixin, Feng Xiuping, et al. Removal of toxic metals using iron sulfide particles: A brief overview of modifications and mechanisms [J/OL]. Chemosphere, 2024, 346: 140631. https://doi. org/10.1016/j. chemosphere. 2023. 140631.

[74] Zhang Junjie, Liu Bo, Zhang Shengen. A review of glass ceramic foams prepared from solid wastes: Processing, heavy-metal solidification and volatilization, applications [J/OL]. Science of The Total Environment, 2021, 781: 146727. https://doi. org/10.1016/j. scitotenv. 2021. 146727.

[75] Dong Runrun, Yu Huixian, Lu Jing. Progress and prospect of solid waste utilization in construction industry: A bibliometric analysis based on CiteSpace and VOSviewer [J/OL]. Buildings, 2025, 15(7): 1044. https://doi. org/10.3390/buildings15071044.

[76] 张延年,朱德斌,李雪萌,等. 多固废超高性能混凝土性能及微观结构研究[J]. 非金属矿,2024,47(2): 85-88.

[77] 谭波,蒙琼宗,刘敬霜,等. 固废基矿物掺合料在快硬硫铝酸水泥中的应用研究[J]. 武汉理工大学学报, 2023, 45(12):22-27.

[78] Nehdi M, Hayek M. Behavior of blended cement mortars exposed to sulfate solutions cycling in relative humidity [J]. Cement and Concrete Research, 2005, 35(4): 731-742.

[79] Glasser F P, Marchand J, Samson E. Durability of concrete: Degradation phenomena involving detrimental chemical reactions [J]. Cement and Concrete Research, 2008, 38(2): 226-246.

[80] 李康丽,卢晓磊,朱江,等. 工业固废中重金属离子浸出与固化/稳定化[J]. 硅酸盐通报, 2025, 44(8): 2856-2872.

[81] Zhang Xiaoxuan, Zhao Jialing, Yu Qianqian, et al. Double-edged effect of frequent freeze-thaw on the stability of zero-valent iron after heavy metal remediation [J/OL]. Journal of Hazardous Materials, 2024, 465: 132977. https://doi. org/10.1016/j. jhazmat. 2023. 132977.

[82] Liu Qin, Wang Xiaona, Gao Ming, et al. Heavy metal leaching behaviour and long-term environmental

risk assessment of cement-solidified municipal solid waste incineration fly ash in sanitary landfill[J/OL]. Chemosphere, 2022, 300: 134571. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134571.

[83] Wang Yitian, Hu Yang, Xue Cheng, et al. Risk assessment of lead and cadmium leaching from solidified/stabilized MSWI fly ash under long-term landfill simulation test[J/OL]. Science of The Total Environment, 2022, 816: 151555. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151555.

[84] Liu Jingjing, Wu Dongbiao, Tan Xiaohui, et al. Review of the interactions between conventional cementitious materials and heavy metal ions in stabilization/solidification processing[J/OL]. Materials, 2023, 16(9): 3444. https://doi.org/10.3390/ma16093444.

[85] Li Weihua, Sun Yingjie, Huang Yaomin, et al. Evaluation of chemical speciation and environmental risk levels of heavy metals during varied acid corrosion conditions for raw and solidified/stabilized MSWI fly ash[J]. Waste Management, 2019, 87: 407-416.

[86] Tian Qingqing, Zhao Wenhao, Guo Lei, et al. Effect of industrial sludge particle size on the performance of baking-free sludge bricks[J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2023, 73(10): 750-759.

[87] Li Shaolin, Li Lei, Zhang Weixian. Nanoscale zero-valent iron (nZVI) for heavy metal wastewater treatment: A perspective [J]. Engineering, 2024, 36: 16-20.

[88] Akinwekomi V, Maree J P, Masindi V, et al. Beneficiation of acid mine drainage (AMD): A viable option for the synthesis of goethite, hematite, magnetite, and gypsum: Gearing towards a circular economy concept [J/OL]. Minerals Engineering, 2020, 148: 106204. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106204.

[89] Saha S, Sinha A. Review on treatment of acid mine drainage with waste materials: A novel approach[J]. Global NEST Journal, 2018, 20(3): 512-528.

[90] Chitransh S, Mondal P. Innovative approach to industrial waste utilization for acid mine drainage remediation and spent material reuse: A cost-effective circular economy approach [J/OL]. Journal of Environmental Management, 2025, 382: 125410. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2025.125410.

Research Progress on the Resource Utilization of Solid Products from Zero-Valent Iron Treatment of Acidic Mine Wastewater

TANG Linjun[1,2], *XIAO Rui*[1,2*], *LIU Jiaoyang*[1,2,3], *JIANG Guoping*[1,2,4], *ZHOU Lei*[1,2], *XU Lechang*[1,2], *NIU Jie*[1,2], *HU Penghua*[1,2]

(1. Beijing Research Institute of Chemical Engineering and Metallurgy, Beijing 101149, China;
2. China Nuclear Mining Science and Technology Corporation, Beijing 101149, China;
3. China University of Geosciences College for Elite Engineers, Wuhan 430074, China;
4. School of Resource Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Acidic mine drainage (AMD) contains elevated levels of heavy metals and sulfates, posing severe threats to the ecological environment and human health. Zero-valent iron (ZVI), recognized for its low cost, high reactivity, and broad applicability, has been extensively employed int the remediation of AMD in both research and practical engineering contexts. However, current studies predominantly concentrate on the efficiency of pollutant removal, with inadequate attention given to the recovery and resource utilization of solid products generated post-reaction, which constrains the sustainable application of this material in engineering practices. This paper presents a comparative analysis of the operational characteristics and product formation patterns of the operational characteristics and product formation patterns of ZVI across three typical engineering systems: active fluidized bed reactors, passive permeable reactive walls, and bio-coupled systems. It assesses the morphological distribution of solid products, the feasibility of their recovery and separation under various engineering conditions, and proposes hierarchical resource utilization strategies based on phase composition and elemental occurrence of the products. Finally, it offers technical pathways and development recommendations aimed at transitioning AMD remediation from "end-of-pipe treatment" to "resource recovery and circular utilization."

Key words: acid mine drainage; zero-valent iron; iron-based byproducts; environmental stability; resource utilization

（责任编辑　高继红）