

doi: 10.3969/j.issn.1671-9492.2024.05.018

硫酸亚铁废液的综合回收利用

邵红雷^{1,2}, 董再蒸^{1,2}, 韩跃新¹, 张小龙^{1,2}

(1. 东北大学 资源与土木工程学院, 沈阳 110819;

2. 难采选铁矿资源高效开发利用技术国家地方联合工程研究中心, 沈阳 110819)

摘要: 在工业生产中每年都会产生大量的硫酸亚铁废液, 其中钢铁深加工过程的产出量最大。硫酸亚铁废液中含有硫酸, pH 值较低, 且含有铁、钴、镍、铝、铬等金属离子, 直接排放不仅浪费其中的金属资源, 还会对土壤和水体造成严重污染。综合回收硫酸亚铁废液对企业具有巨大的经济效益, 对社会具有一定的环境效益。目前主要的处理方法有中和处理法、化学沉淀法、结晶析出法、溶剂萃取法、微生物法等。针对不同生产过程产生的硫酸亚铁废液应采用相应的处理办法。由于中和处理法产生大量金属污泥、结晶析出法的产品市场需求低、溶剂萃取法处理能力低、微生物法处理周期长, 化学沉淀法是目前主要采用的回收方法。化学沉淀法操作简单、无需高性能设备, 但试验影响因素多, 产品性质波动大。硫酸亚铁废液回收产品主要被应用于颜料行业、水处理行业、磁性材料行业等。多数产品仅利用了废液的铁元素, 而硫酸和硫元素并未得到回收利用, 如何对废液进行综合回收是一个研究重点。由于硫酸亚铁废液中杂质元素含量较多, 对其进行提纯具有很大的难度, 所需生产成本也较高, 因此如何直接利用废液也是未来研究的主要方向。

关键词: 硫酸亚铁; 中和沉淀法; 化学沉淀法; 氧化铁颜料; 综合利用

中图分类号: TD926 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-9492(2024)05-0162-10

Comprehensive Recovery and Utilization of Ferrous Sulfate Waste Liquid

SHAO Honglei^{1,2}, DONG Zaizheng^{1,2}, HAN Yuexin^{1,2}, ZHANG Xiaolong^{1,2}

(1. School of Resource and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China;

2. National-Local Joint Engineering Research Center of High-efficient Exploitation Technology for Refractory Iron Ore Resources, Shenyang 110819, China)

Abstract: In industrial production, a large amount of ferrous sulfate waste liquid is produced every year, and the output of iron and steel deep processing process is the largest. Ferrous sulfate waste liquid contains sulfuric acid with low pH value and metal ions such as iron, cobalt, nickel, aluminum and chromium. Direct discharge not only wastes metal resources, but also causes serious pollution to soil and water. How to comprehensively recover ferrous sulfate waste liquid has great economic benefits for enterprises and certain environmental benefits for society. At present, the main treatment methods are neutralization treatment, chemical precipitation, crystallization precipitation, solvent extraction, microbial method and so on. According to the ferrous sulfate waste liquid produced in different production processes, corresponding treatment methods should be adopted. Because a large amount of metal sludge will be produced by neutralization method, the product market demand of crystallization precipitation method is low, the treatment capacity of solvent extraction method is low, and the treatment cycle of microbial method is long, so chemical precipitation method is the main recovery method at present. The chemical precipitation method is easy to operate and does not need high-performance equipment, but there are many influencing factors in the test and the product properties fluctuate greatly. From ferrous sulfate waste liquid recovered products are mainly used in pigment industry, water treatment industry, magnetic materials industry and so on. Most products only use iron in waste liquid, but sulfuric acid and sulfur are not

收稿日期: 2024-01-03

基金项目: 辽宁省科技创新平台建设项目

作者简介: 邵红雷(2000—), 男, 河南三门峡人, 硕士研究生, 主要从事矿物材料制备研究工作。

通信作者: 董再蒸(1984—), 男, 辽宁铁岭人, 博士, 高级实验师, 主要研究方向为矿物材料制备和难选矿产综合回收利用。

recovered. How to comprehensively recover waste liquid is a research focus. Because there are many impurity elements in ferrous sulfate waste liquid, it is very difficult to purify it, and the production cost is also high. Therefore, how to directly utilize the waste liquid is also the main research direction in the future.

Key words: ferrous sulfate; neutralization precipitation method; chemical precipitation method; iron oxide pigment; comprehensive utilization

在冶金过程中,铜冶炼渣、硫酸渣、铬铁矿渣等都含有大量有色金属和铁,冶炼渣在还原焙烧酸浸提取有色金属后,所剩余的溶液含有大量硫酸亚铁;在铜包覆粉末的生产过程中,一般用铁粉来置换硫酸铜进行化学镀,以及电路板生产和回收过程中会使用硫酸铁刻蚀铜电路板^[1],电镀刻蚀液中也含有大量硫酸亚铁;在钢铁及其深加工企业,会使用硫酸、盐酸或氢氟酸来清洗表面的氧化物及锈蚀物,以及在电镀精加工过程中^[2-3],都会产生硫酸亚铁废液;在矿石开采过程中,一些硫化矿(如黄铁矿、白铁矿、磁黄铁矿等)暴露在空气中,在微生物和水的作用下^[4]会产生酸性的硫酸亚铁废液。废液中含有硫酸及大量的有价金属离子,是一种宝贵的二次资源。硫酸亚铁废液如何合理地回收利用,对企业和社会具有重大的经济意义。国内外目前根据硫酸亚铁废液的特点,回收再利用的方法主要有:中和处理法、化学沉淀法、结晶析出法、溶剂萃取法、微生物法^[5-6]等,得到的产品主要用来生产铁系颜料、氧化铁粉体、硫酸亚铁晶体、聚合硫酸铁^[7-9]。

1 硫酸亚铁废液的回收方法

根据硫酸亚铁废液的来源及特点,目前主要的处理方法有:中和处理法、化学沉淀法、结晶析出法、溶剂萃取法、生物法等。

1.1 中和处理法

中和处理法是使用石灰、烧碱或赤泥等碱性物质对酸性硫酸亚铁进行中和处理,同时添加絮凝剂,促进金属阳离子形成沉淀或络合物,固液分离后可将废液直接排放。中和处理法主要用于处理酸性矿

山废水、印刷电路板废液等^[10],此类废液难以回收再利用,宜使用碱性物质对其直接中和,减少酸及金属离子对土壤和水体的破坏(图1)。

中和处理法需要消耗大量的碱性物质,针对不同浓度的硫酸亚铁废液宜使用不同的碱性物质来进行中和,以降低处理成本。李国卿等^[11]研究了熟石灰、NaOH、MgO、NaCO₃对酸性矿山废水中铁的去除,研究表明,在铁浓度较低时,使用熟石灰或MgO调节pH值在6.5~7.0进行中和处理所需成本较低,约为0.32元/t。使用工业产生的碱性废料,如赤泥、电石渣等来中和酸性的硫酸亚铁废液可以实现以“废”治“废”。VISNJA等^[12]使用氧化铝生产过程中产生的废碱和废污泥来中和印刷电路板废水,废污泥中含有铁和铝,可水解吸附废水中的重金属离子,将pH值调节至8.0后,铁、铜、COD的去除率分别为99.99%、99.997%、83.56%。

一步中和处理会产生大量的金属污泥,不仅浪费金属资源,也容易造成二次污染,分步中和不仅可以大幅减少污泥的产出,也可以使得部分金属资源得到回收利用。HERRERA等^[13]采用两步中和处理酸性矿山废水,第一步用MgO将pH值调节到4.5左右进行除铝,去除率为98.8%;第二步加入NaOH调节pH值至8.5,以形成Fe(OH)₂和Fe(OH)₃沉淀,铁的去除率为99.2%,与传统的石灰中和处理相比,两步中和处理可减少20%~80%的污泥。

郑雅杰等^[14]先使用石灰将酸性矿山废水的pH值调节至5.0,得到CaSO₄沉淀,可作为石膏生产原料;再使用NaOH将pH值调节至10.2,进行曝气处理,曝气流量为50 mL/min,铁、锰、锌去除率均达

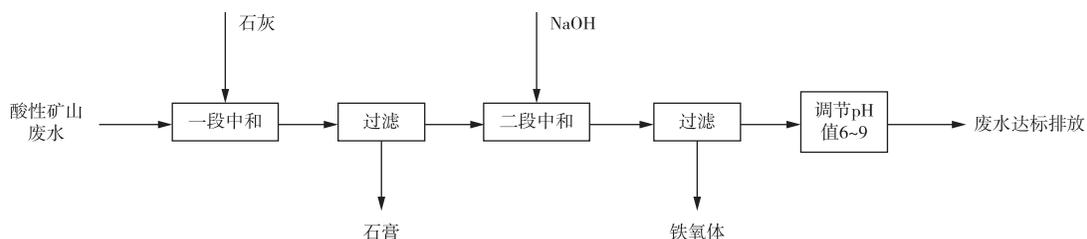


图1 两段中和处理法工艺流程^[14]

Fig. 1 Process flowsheet of two-stage neutralization treatment method^[14]

99.7%以上。MARKOVIC等^[15]采用两步中和一吸附法来处理酸性矿山废水,第一步使用石灰乳将pH值调节至4.0,加入聚丙烯酰胺絮凝,铁的去除率为99.7%,锌、铬、钴等金属元素随 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 共沉淀;第二步将pH值调节至7.0,铜的去除率可达99.5%,所得污泥中铜含量为1.2%,可通过酸浸、萃取、电解等方法提纯作为金属铜原料;再向滤液中加入壳聚糖来吸附锰,锰去除率可达90%,并且可以除去40%~50%的钙和硫酸根。

传统的中和处理法简单可行,无需高性能设备,可处理复杂组元废液,但是其中的金属离子和硫酸未得到资源化回收,且中和过程需要消耗大量的碱性物质,处理成本高,生成的金属污泥体积大、稳定性差、难以处理^[16],易造成二次污染。当废酸液与废碱生产企业相距较近时可考虑使用此方法进行中和处理,达到以废治废的目的。

1.2 化学沉淀法

化学沉淀法与中和处理法相似,但需要严格控制反应条件,从而实现金属离子的选择性沉淀,避免产生大量金属污泥。常用的碱性沉淀剂有NaOH、KOH、氨水等,而石灰、石灰乳等含钙沉淀剂易与 SO_4^{2-} 形成沉淀,导致金属离子沉淀难以分离提纯。当溶液中含有 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 等与 Fe^{2+} 性质相近的离子时,需要对 Fe^{2+} 进行氧化,以此来实现将铁与钴镍的分离,常用的氧化剂有空气、 H_2O_2 、 HNO_3 等。在反应的同时可加入絮凝剂(如聚丙烯酰胺)促进沉淀的生成,缩短反应时间^[17]。反应完成后进行固液分离,将滤液的pH值调节至中性后排放,将沉淀洗涤、脱水后进行后续处理。化学沉淀法的影响因素有很多,诸如初始离子浓度、 Fe^{2+} 与氧化剂的摩尔比、反应温度、反应pH值、沉淀剂种类、沉淀剂浓度、沉淀剂加入速率、搅拌强度等。

由于化学沉淀法的影响因素较多,若不严格控制反应条件,很难得到品位合格的产品。方晓宇^[18]使用硫酸烧渣酸浸液来制备氧化铁红,溶液初始 Fe^{2+} 浓度为1.75 mol/L,向溶液中加入0.875倍化学计量数的 H_2O_2 来氧化 Fe^{2+} ,再使用NaOH将pH值调节至5.8,在35℃下反应2.5h,得到 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀。使用稀NaOH溶液对沉淀进行洗涤以脱除 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 杂质。将洗涤后的产品在800℃下焙烧3.0h,最终得到铁回收率99.3%、纯度99.1%的鲜红色产品。SONMEZ等^[19]使用热浸镀锌废液制备 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$,在废液中加入化学计量1.8~2.0倍的 H_2O_2 对 Fe^{2+} 进行氧化,再加入NaOH调

节pH值至2.5,在室温下反应15min可得到针铁矿(FeOOH)沉淀,将沉淀在250℃下脱水30min,可得到 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 产品。

反应条件不仅会影响产品的品位与回收率,还对产品的形貌、粒径等有影响。

RYAN等^[20]使用酸性矿山废水研究了反应条件对氧化铁结晶形态的影响。先通过曝气处理,将矿井水中的 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ,在不同NaOH滴加速率下,产生的沉淀从无定型到弱结晶形态。当pH值较低时,成核速度慢,晶体会长大;当pH值较高会导致成核速度快,晶体团聚。而随着温度升高,反应速率会加快,颗粒快速成核。

当硫酸亚铁废液中 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Ca^{2+} 等杂质离子较多时,可先调节pH值将杂质离子除去以提高产品质量。CHEN等^[21]将硫酸酸洗废液加热至70℃,再使用10%的NaOH溶液将pH值调节至2.5~3.0,搅拌30min,除去 Al^{3+} 、 Ni^{2+} 等杂质离子。在纯化后的溶液中加入漂白粉尘水(主要为次氯酸钙和次氯酸钠)对 Fe^{2+} 进行氧化,在80℃的温度下缓缓加入10%的NaOH溶液将pH值调节至7.0~7.5,将沉淀过滤洗涤干燥后在750℃下焙烧2.0h可得到300nm左右的窄粒级超细 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉体。

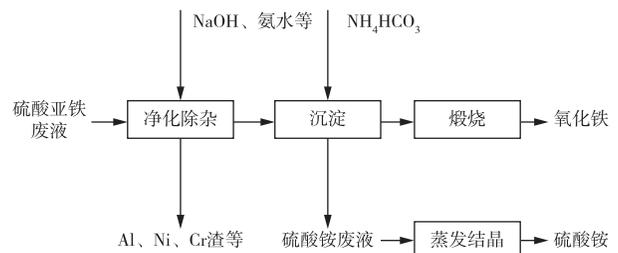


图2 盐沉淀法工艺流程

Fig. 2 Process flowsheet of salt precipitation method

除碱性沉淀剂外,酸性沉淀剂(如草酸、磷酸等)、盐类沉淀剂(如草酸盐、碳酸盐、磷酸盐等)也可用于回收硫酸亚铁废液中的金属阳离子。草酸、草酸盐、碳酸盐易与 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 等离子生成沉淀^[22],磷酸、磷酸盐易与 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 等离子形成沉淀。山西大学等^[23]以不锈钢硫酸酸洗废液为原料,先在-5~0℃下对溶液进行结晶提纯,结晶母液则可作为硫酸循环使用。将结晶固体在纯水中溶解后,在40℃下搅拌加入饱和草酸钠溶液,反应1.5h,离心分离后可得到粉状草酸亚铁晶体。傅开彬等^[24]使用硫铁矿烧渣酸浸液,溶液中 Fe^{2+} 浓度31.55 g/L,使用浓氨水和 NH_4HCO_3 沉铁得到 FeCO_3 沉淀,沉淀率可达91.28%,沉淀在800℃下焙烧1.0h

可得到纯度 98.76% 的氧化铁红产品(图 2)。

化学沉淀法操作简单、无需高性能设备,且与中和处理法相比,能使不同金属阳离子选择性生成沉淀,可高识别性回收多元体系的各种金属离子,并将其转变为高附加值产品。但化学沉淀法对高效氧化剂和沉淀剂需求大,且反应影响因素较多,产品质量波动大,实际生产条件的控制具有一定难度。

1.3 结晶析出法

结晶析出法主要包括蒸发结晶和低温浓缩结晶。相较于蒸发结晶,低温结晶对设备的腐蚀较小,耗能较低,使用较为广泛。硫酸亚铁的溶解度会随着温度的变化而变化,在低于 60 °C 时,硫酸亚铁的溶解度会随着温度的下降而下降,降低温度可使硫

酸亚铁晶体析出^[25]。另外,硫酸亚铁的溶解度也随着溶液中硫酸浓度的增高而降低。结晶析出法主要用于处理硫酸亚铁含量较高的硫酸酸洗废液。王光华等^[26]使用加酸冻结结晶法对硫酸酸洗废液进行处理,酸洗废液中硫酸的质量分数为 20%,在 0 °C 下对酸洗废液进行结晶处理,硫酸亚铁结晶率为 61%~68%,其中得到的结晶产品中,FeSO₄·7H₂O 质量分数达到 95% 以上(图 3)。宁波绿矾环保科技有限公司等^[27]提出了一种通过加酸冷却结晶从酸洗废液中提纯 FeSO₄·7H₂O 的技术,先过滤除去废液中的杂质,再配酸使得废液中硫酸浓度 20%~25%,将废液降低至 -10~-8 °C,冷却 1.0~3.0 h,用生物膜分离结晶产品,FeSO₄·7H₂O 纯度可达 98.5%。

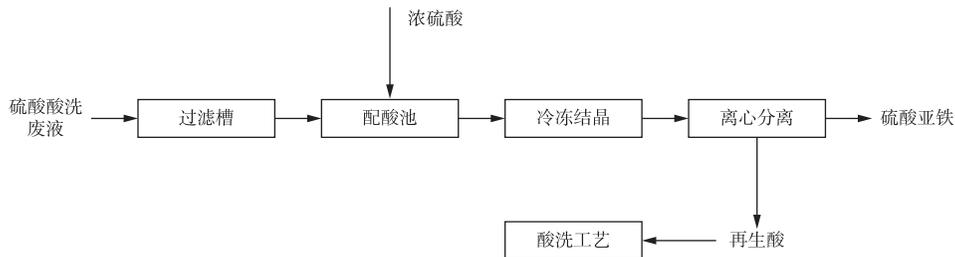


图 3 加酸冻结结晶法工艺流程^[26]

Fig. 3 Process flowsheet of acid-added frozen crystallization method^[26]

与蒸发结晶相比,低温结晶操作更加简单,投资成本低,无需加热,对设备的耐腐蚀性要求低,在回收硫酸亚铁的同时也实现了废酸的循环使用。但结晶法回收的大多为水合硫酸亚铁产品,市场对此类产品的需求量不大,且生产周期长,蒸发和冷凝过程能耗都比较高,仅适合于中型企业生产。

1.4 溶剂萃取法

溶剂萃取法是利用溶质在两种互不相溶的液相之间分配系数不同来实现液体混合物的分离或提纯(图 4)。它能够从溶液中有识别性地回收有价金属,并获取浓缩和纯化的溶液。常用的萃取剂有碱性萃取剂季胺、叔胺;中性萃取剂三正辛基氧化膦(TOPO)、磷酸三丁酯(TBP);酸性萃取剂 CYANEX 272、DEHPA、LIX-84 等^[28]。

相较于萃取游离的 Fe²⁺,硫酸和 Fe³⁺ 的萃取更易实现。AGRAWAL 等^[29]使用 Cyanex923(三烷基氧化膦,TRPO)来萃取硫酸酸洗废液中的废硫酸,萃取完成后在萃余液中加入 1.3 倍化学计量数的稀硝酸,加热搅拌 2.0 h 对 Fe²⁺ 进行氧化。将氧化后的溶液稀释,并加入 15% 的氨水调节 pH 值至 2.0,将得到的氢氧化物料浆在 165 °C 条件下水热转化 2.0 h,过滤后用蒸馏水和丙酮洗涤,最后在 60 °C

下再干燥 20.0 h,所得到的氧化铁产品纯度 99.6%,硫酸根含量 0.029%,平均粒径 800 nm,可作为软铁氧体材料。

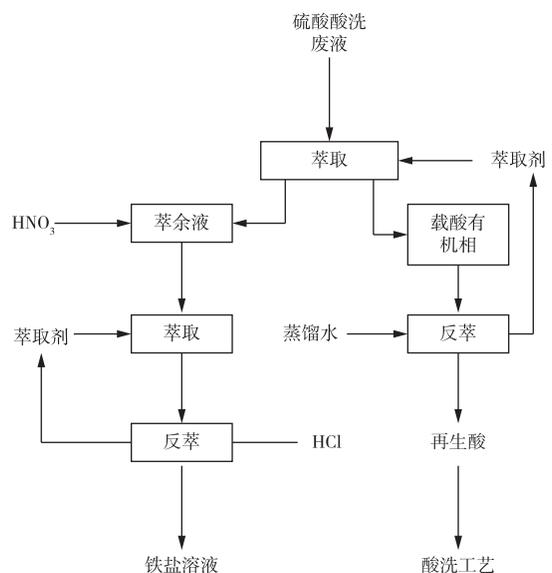


图 4 溶剂萃取法工艺流程

Fig. 4 Process flowsheet of solvent extraction method

AGRAWAL 等^[30]使用 35% 的三辛醇萃取硫酸,并添加 10% 的异癸醇作为相改性剂,以煤油为稀释剂。在萃取温度 60 °C、萃取时间 5.0 min、O/A

比 2 : 1 得条件下可萃取 90% 的硫酸。使用稀硝酸对萃余液中的硫酸亚铁进行氧化,再使用 40% 的二磷酸酯(2-乙基己基)和 40% 的甲基异丁基酮协同萃取 Fe^{3+} ,在 O/A 比 2 : 1、温度 30℃、混合时间 5.0 min 的条件下可萃取铁,再使用盐酸进行反萃,铁回收率可达 80%。

溶剂萃取法是一种物理方法,其工艺流程简单、易于操作,生产成本低,但易受到萃取剂种类、萃取温度、萃取 pH 值、相比等因素影响,也存在反萃后的相分离较难、处理能力较低、萃取剂毒害性大、萃取剂失活难处理等问题。

1.5 微生物法

针对空气氧化 Fe^{2+} 速率慢,而 H_2O_2 、 HNO_3 、 NaClO 等强效氧化剂成本较高的问题,有部分学者提出利用微生物来氧化 Fe^{2+} (图 5)。YASUHIRO 等^[31]使用嗜酸嗜热性的布氏酸菌将酸洗废液中的 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ,首先将酸洗废液稀释 10 倍左右,在 65℃ 的条件下,微生物可以在 24.0 h 内完全氧化废液中的 Fe^{2+} 。使用羧酸类萃取剂对 Fe^{3+} 和 Ni^{2+} 进行萃取,将萃取得到的羧酸盐溶液在 190℃、1.3 MPa 的条件下水解得到 31 nm 的镍铁氧化物纳米颗粒。在无水的条件下,245℃、0.45 MPa 的条件下加热羧酸盐,可制备得到 48 nm 的磁铁矿颗粒。

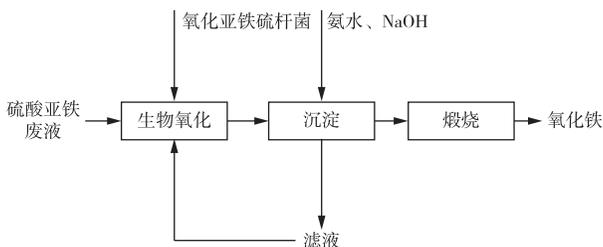


图 5 微生物法工艺流程

Fig. 5 Process flowsheet of microbial method

LIU 等^[32]研究了 CaO 对嗜酸性氧化亚铁硫杆菌氧化酸性矿山废水中 Fe^{2+} 的影响,当 $\text{pH} < 4$ 时, Fe^{2+} 主要被氧化亚铁硫杆菌氧化,当 $\text{pH} > 6$ 时,主要被 O_2 氧化。在 $\text{pH} < 1.33$ 的氧化过程过,添加 ≤ 3.11 g/L 的 CaO 时, Fe^{2+} 的氧化和沉淀会急剧增加,而当 $\text{pH} > 5.11$ 时,氧化亚铁硫杆菌的活性受到抑制,氧化速率降低。

生物氧化可以在较低的 pH 值下进行,无需高温高压,极大地节约了成本,且处理过程对环境影响小,不会产生二次污染,是一种高效、节能、绿色的新型处理方法。但是微生物的培养与驯化是一个漫长的过程,微生物的氧化速率也比较慢,生产周期长。

2 回收产品的综合利用

2.1 在颜料中的应用

铁系颜料是仅次于钛白的第二大无机颜料,主要包括氧化铁红(Fe_2O_3)、氧化铁黄(FeOOH)、氧化铁黑(Fe_3O_4)等。因铁系颜料化学稳定性强,耐光性好、无毒、抗腐蚀、成本低等特点,被广泛应用于建筑涂料、橡胶塑料、皮革、光学设备等行业^[33]。据统计,合成氧化物颜料占颜料市场的 60% 以上^[34],使用硫酸亚铁副产物为原料制备氧化铁颜料,是目前利用硫酸亚铁废液的主要途径。不仅降低了生产成本,也为硫酸亚铁的资源化利用提供了道路,减轻了环境污染压力。

2.1.1 氧化铁红

氧化铁红的耐热性极好,且对紫外线也具有很强的吸收能力,因而能有力地保护涂料基料免受紫外线的破坏。使用硫酸亚铁废液制备氧化铁红一般有干法和湿法两种工艺。LIU 等^[35]使用微波直接煅烧结晶后 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 固体来制备氧化铁红粉末。研究表明,在 850℃ 下所得到的产品,其 S 和 P 含量小于 0.5% 和 0.2%,平均粒径 10.45 μm ,为一级氧化铁产品。YU 等^[36]研究了微波煅烧和马弗炉煅烧的区别,均以 20℃/min 的升温速率对 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 进行煅烧,达到预设温度后再煅烧 20 min,研究发现在 850℃ 条件下,微波加热仅有 0.12% 的硫残留,而传统加热则有 4.9% 的硫残留;微波加热下氧化铁的平均粒径为 1.3~2.1 μm ,而传统加热方式为 17.58 μm 。

直接煅烧分解耗能较高,且所得到的产品粒度难以控制,纯度不高,煅烧过程中还会产生 SO_2 等有害气体难以处理,因此研究人员多采用湿法制备氧化铁红。杜蓉娟等^[37]使用硫酸酸洗废液,通过 NH_4HCO_3 沉淀制得纯度为 99.3% 的氧化铁红,颗粒为球形,粒径约 0.2 μm ,符合《工业氧化铁》优等品标准。使用 NH_4HCO_3 为沉淀剂不仅使得铁资源被回收利用,反应所产生的硫酸铵通过结晶提纯也可作为肥料使用。

2.1.2 氧化铁黄

氧化铁黄又名羟基氧化铁、针铁矿,粒径一般在 2 μm 以下,具有较好的遮盖力,耐光性强,但其热稳定性较差。由于其水合程度不同,使其晶型和物理性质存在差异,主要有 α 、 β 、 γ 、 δ - FeOOH 四种^[38],可以呈现出浅黄到深黄的色相差异。硫酸亚铁副产物制备氧化铁黄的方法主要为空气氧化法。苗晨华^[39]

提出了一种使用酸洗废液制备氧化铁黄的方法,在酸洗废液中加入 NH_4HCO_3 进行反应,控制反应 pH 值为 5.0~7.0 得到 FeCO_3 沉淀,再向 FeSO_4 溶液中加入 NaOH ,在 25~30 °C 下反应 13.0~15.0 h 得到铁黄晶种,最后在铁黄晶种中加入 5 倍(摩尔比)的 FeCO_3 ,保持 pH 值 3.0~4.0,并通入空气曝气,在 85~95 °C 下反应得到氧化铁黄,所得产品与标准氧化铁黄颜色相同。

2.1.3 氧化铁黑

氧化铁黑具有饱和的蓝墨光黑色,拥有优良的遮盖力和着色力,被广泛应用于油墨行业,也可用于水泥着色^[40]。硫酸亚铁副产物制备氧化铁黑的方法主要为共沉淀法。杨柳等^[41]以铬铁酸浸液为原料,使用氨水和空气氧化制备得到四氧化三铁含量 97.2%、吸油率 23%、悬浮水溶液 pH 值 7.0、105 °C 挥发物占 0.9%、相对着色力 110% 的氧化铁黑产品,与国产 722 氧化铁黑产品质量相当。孙智辉^[42]使用硫铁矿烧渣酸浸液,在溶液中通入 NaOH 生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀,在空气氧化下可制备得到四氧化三铁含量 97.65%、悬浮水溶液 pH 值 6.9、105 °C 挥发物占 0.3% 的氧化铁黑产品,产品符合国家标准。

2.2 在水处理中的应用

由于硫酸亚铁废液中所含杂质较多,提纯较为困难,且生产成本较高。而 Fe^{2+} 具有还原性且 Fe^{3+} 极易水解产生絮状沉淀,因此可用于脱除废水中的高价金属离子^[43]并吸附重金属和悬浮物,同时还可以对废水进行脱色处理,对电镀废水、油墨废水、印染废水^[44]等都有较好的处理效果。由于铁元素对人体危害小,还可应用于生活用水、饮用水的处理中,以此实现对废液中硫酸亚铁的资源化利用,具有一定的经济效益与环境效益。

2.2.1 用作还原剂

硫酸亚铁具有还原性,可用于还原废水中的高价金属离子,反应产生的 Fe^{3+} 极易水解生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体,可吸附脱除重金属。ORESCANIN 等^[45]使用硫酸亚铁废液和木材粉煤灰对电镀废水进行处理, Fe^{2+} 将 Cr^{6+} 还原为 Cr^{3+} 。而粉煤灰中含有碱和碱土金属碳酸盐,可提高溶液的 pH 值。在最终 pH 值为 11.0 的条件下, Fe^{3+} 生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体,对铜、锌的脱除率分别为 97.50% 和 99.973%。相较于传统使用亚硫酸盐、钠碱和聚丙烯酰胺,该方法直接使用废弃硫酸亚铁和木材粉煤灰,原料无需预先处理,极大地降低了成本。硫酸亚铁兼具还原和絮凝作用,无需多级反应池,技术更加简单,占地面积更

小。但该工艺会产生大量金属污泥,难以处理。所有金属元素也都未得到回收,造成了资源的浪费。

2.2.2 用于制备无机絮凝剂

聚合硫酸铁(PFS)是一种无机高分子絮凝剂,因具有水解速度快、絮凝体密度大、使用 pH 值范围宽(4~10)、无毒害、价格低廉等特点,被广泛用于饮用水、生活污水、工业废水的处理^[46]。谢蔚嵩^[47]使用硫酸酸洗废液,以 NaClO_3 为氧化剂来制备液体 PFS,原料投加比为 $\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{SO}_4 : \text{NaClO}_3 = 1 : 0.2 : 0.2$ (摩尔比),利用反应过程产生的热量可在常温常压下直接制备产品,产品盐基度 18.5%。通过絮凝试验,所得产品对造纸废水中的 COD 去除率可达 51.2%,脱色率 60% 以上,去浊率 80% 以上。此外国内外学者还研究了 PFS 的改性产品,如 ZHENG 等^[48]使用 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和工业氧化铝为原料,通过直接氧化制备得到聚合硫酸铁铝(PAFS),PAFS 对浊度和叶绿素 a 的去除率分别为 92.8%、95.3%;郑怀礼等^[49]在 PFS 中引入磷酸盐得到复合絮凝剂聚磷硫酸铁(PPFS);WEI 等^[50]引入硫酸锌制备得到聚硫酸铁锌(PFZS);LU 等^[51]使用硫酸亚铁和聚硅酸盐制备出聚硅硫酸铁(PFSSo)等。以硫酸亚铁废液为原料制备聚合硫酸铁的工艺简单,有效降低了成本,资源化利用了铁元素和硫元素,具有较高经济价值。

2.2.3 用于制备吸附材料

人为活动导致土壤和水体中的重金属及有机污染物越来越多,吸附是一种易于操作、简单高效的处理方法。ZHANG 等^[52]以净化过的酸洗废液为原料,使用 KMnO_4 来氧化 Fe^{2+} ,用 NaOH 控制 pH 值在 7.0~8.0,搅拌 2.0 h 后在 25 °C 下陈化 24.0 h,将沉淀洗涤后在 80 °C 烘箱中干燥。所得到的铁-锰氧化物固体可吸附砷和镉,吸附量分别为 95.24、147.1 mg/g。

纳米铁粉比表面积大、活性高、无毒害,可有效降解多种有机物和重金属,在降解持久性有机物方面具有巨大潜力。FANG 等^[53]以硫酸酸洗废液为原料,在氮气气氛下加入 NaBH_4 制备得到纳米铁粉,该产品可用于来除去水中或四氢呋喃中的多溴联苯醚,在一定条件下去除率可达 90% 以上。

生物炭也是一种使用广泛的吸附材料,其具有价格低、效率高、无毒害的优点。将磁性材料添加至生物炭中不仅可以赋予生物炭可回收再生的能力,还可以增强其对部分有机污染物的吸附能力。YI 等^[54]以酸洗废液和稻草为原料,采用浸渍-热解法制

备磁性生物炭,将预处理过的稻草添加到稀释后的酸洗废液中浸泡 12.0 h。将所得固体干燥后以 20 °C/min 的速率在氮气气氛下加热至 500 °C,将所得到的产品研磨、筛分(0.15 mm 筛)。试验表明,该产品对废水中的结晶紫吸附率可达 96% 以上。

利用硫酸亚铁废液制备高附加值的吸附材料,可大大降低生产成本,减轻环境压力。但吸附材料的制造工艺一般较复杂,很难在工业流程中形成产业。

2.2.4 用于制备芬顿试剂

芬顿反应是使用 Fe^{2+} 催化 H_2O_2 来产生羟基自由基,由于羟基自由基具有很强的氧化性,因此被广泛用于污水处理、肿瘤治疗、有机物降解等^[55-56]。SHRIVASTAVA 等^[57]以酸洗废液为廉价原料来制备芬顿试剂,将酸洗废液和过氧化氢以化学计量 1:7 的比例加入到含活性蓝 4(RB4)和活性橙 16(RO16)废染料中,使用硫酸将 pH 值调节为 3.5~4.0 进行降解反应。将反应后的溶液 pH 值调节至 7.0,以除去可溶性铁离子,试验表明其可有效降解 RB4 和 RO16,脱除率分别可达 90% 和 97% 左右,同时 COD 的脱除率可达 62%。试剂级硫酸亚铁的价格约为 35 元/kg,以酸洗废液为原料不仅省去了硫酸亚铁的成本,还减轻了废液对环境的污染。

2.3 用于制备磁性材料

纳米级尖晶石结构的铁氧体材料具有独特的结构和性能,优异的磁性和热稳定性,被广泛应用于光催化、传感器、吸附、生物医药等领域^[58]。硫酸亚铁废液制备铁氧体材料主要采用水热法和共沉淀法,LOPEZ 等^[59]使用酸洗废液为原料,采用共沉淀法在低温下制备得到纳米级 ZnFe_2O_4 粉体材料。首先使用嗜酸性氧化亚铁硫杆菌对废液中的 Fe^{2+} 进行氧化,再加入 0.5 倍(摩尔比)的 ZnO 控制 pH=10.5,在室温下用正丁胺溶液共沉淀 1.0 h。所得材料在不同煅烧温度下可呈现出不同的理化特性,由于该材料比表面积大、粒度小,可用于作高效的吸附材料。铁氧体材料多由试剂级硫酸亚铁和其他材料在高温下合成,采用酸洗废液在低温条件下合成铁氧体材料可大幅度降低成本,但合成工艺较为复杂,很难实现工业化生产。

3 结论

1)硫酸亚铁废液主要来源为钢铁硫酸酸洗和矿山废水,其次还包括冶炼渣还原酸浸液和电镀刻蚀废液,其中含有大量硫酸和金属离子,直接排放不仅

严重污染土壤和水源,还会造成资源的浪费。

2)针对不同的废液产出途径宜采用不同的处理方式。对于电镀刻蚀液、矿山废水等难回收的硫酸亚铁废液主要采用中和处理法或微生物法,中和和处理操作简单,可最大限度降低酸性矿山废水对环境的破坏,但生成的大量金属污泥难以处理。微生物法成本低,对环境友好,但微生物驯化慢,生产周期长。

3)酸洗废液、冶炼渣酸浸液等金属含量高、回收价值大、易收集的硫酸亚铁废液宜采用化学沉淀法、结晶析出法、溶剂萃取法进行处理。化学沉淀操作简单,无需高性能设备,但药剂消耗大、影响因素多,产品质量波动大。结晶析出法为物理方法,低温结晶无需加热,对设备耐腐蚀性要求低,但所得产品多为水合硫酸亚铁产品,工业需求量小,难以形成产业发展。溶剂萃取法操作简单、生产成本低,可综合回收金属资源和硫酸,但萃取剂大多具有毒性,且萃取剂生活难处理。

4)目前针对回收产品主要是在颜料行业得到了大范围应用,在水处理、磁性材料等领域也具有良好应用前景。如何同时利用废液中的硫酸、铁元素、硫元素,而不产生新污染源是一个较难实现的课题。同时,如何实现硫酸亚铁废液的工业化直接利用,而不经加工提纯,实现以“废”治“废”,具有重要研究意义。

参考文献

- [1] SETHURAJAN M, VAN HULLEBUSCH E D. Leaching and selective recovery of Cu from printed circuit boards[J]. *Metals*, 2019, 9(10):1034. DOI:10.3390/met9101034.
- [2] GRAZIA L. Recovery of metal sulphates and hydrochloric acid from spent pickling liquors [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 129:417-426.
- [3] AGRAWAL A, SAHU K K. An overview of the recovery of acid from spent acidic solutions from steel and electroplating industries[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 171(1/2/3):61-75.
- [4] 董博文,夏国进,谢洪珍,等.生物法回收利用高铁含铜酸性废水的研究[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2013(6):48-51.
DONG Bowen, XIA Guojin, XIE Hongzhen, et al. Research on biological recycling the acidic wastewater containing copper and high iron[J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, 2013(6):48-51.
- [5] YU W, PENG Y L, ZHENG Y J. Recovery of magnetite from $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ waste slag by co-precipitation

- method with calcium hydroxide as precipitant [J]. Journal of Central South University, 2017, 24 (1): 62-70.
- [6] GAZQUEZ M J, CONTRERAS M, PEREZ-MORENO S M, et al. A review of the commercial uses of sulphate minerals from the titanium dioxide pigment industry: the case of huelva (spain) [J]. Minerals, 2021, 11(6):575.
- [7] 纪利春. 硫酸法钛白副产物绿矾的资源化利用现状[J]. 无机盐工业, 2020, 52(5):11-17.
JI Lichun. Present status of resource utilization of by-product green vitriol from titanium dioxide production by sulfuric acid method [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2020, 52(5):11-17.
- [8] HUANG P, JIANG B, ZHANG Z, et al. Recycling sulfur and iron resources in the waste ferrous sulfate[J]. J Therm Anal Calorim, 2015, 119:2229-2237.
- [9] MATEI E, PREDESCU A M, SAULEAN A A, et al. Ferrous industrial wastes-valuable resources for water and wastewater decontamination [J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2022, 19(21):13951.
- [10] KEBEDE K K, TITUS A M M, BHEKIE B M. Acid mine drainage: prevention, treatment options, and resource recovery; a review [J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 151:475-493.
- [11] 李国卿, 周海燕, 戴向荣, 等. 不同铁浓度的含酸矿井水的中和沉淀试验[J]. 化工管理, 2021(14):75-76, 177.
LI Guoqing, ZHOU Haiyan, DAI Xiangrong, et al. Study on the neutralization precipitation of acid mine drainage with different iron concentrations[J]. Chemical Enterprise Management, 2021(14):75-76, 177.
- [12] VISNJA O, ROBERT K, IVAN H, et al. Neutralization/purification of the wastewaters from printed circuit boards production using waste by-products [J]. Journal of Environmental Science and Health, Part A, 2014, 49(5):540-544.
- [13] HERRERA P, UCHIYAMA H, IGARASHI T, et al. Treatment of acid mine drainage through a ferrite formation process in central Hokkaido, Japan; evaluation of dissolved silica and aluminium interference in ferrite formation [J]. Minerals Engineering, 2007, 20(13):1255-1260.
- [14] 郑雅杰, 彭映林, 李长虹. 二段中和法处理酸性矿山废水[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2011, 42(5): 1215-1219.
ZHENG Yajie, PENG Yinglin, LI Changhong. Treatment of acid mine drainage by two-step neutralization[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2011, 42(5):1215-1219.
- [15] MARKOVIC R, BESSHO M, MASUDA N, et al. New Approach of metals removal from acid mine drainage[J]. Applied Sciences, 2020, 10(17):5925.
- [16] PEPE H S, HIROYUKI U, TOSHIFUMI I, et al. Acid mine drainage treatment through a two-step neutralization ferrite-formation process in northern Japan: Physical and chemical characterization of the sludge [J]. Minerals Engineering, 2007, 20 (14): 1309-1314.
- [17] 李文杰, 赵青, 刘承军, 等. 不锈钢酸洗废液资源化研究现状[J]. 湿法冶金, 2022, 41(6):484-492.
LI Wenjie, ZHAO Qing, LIU Chengjun, et al. Research status on recycling of resource in stainless steel spent pickling liquors [J]. Hydrometallurgy, 2022, 41 (6): 484-492.
- [18] 方晓宇. 硫酸烧渣制备氧化铁红/三氯化铁的工艺条件研究[D]. 安徽:合肥工业大学, 2019.
FANG Xiaoyu. The process diagram of preparation of iron oxide red or ferric chloride from pyrite cinder[D]. Anhui: Hefei University of Technology, 2019.
- [19] SONMEZ S, AKTAS S, AÇMA E. A study on the treatment of wastes in hot dip galvanizing plants[J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 2003, 42 (3): 289-300.
- [20] RYAN M J, KNEY A D, CARLEY T L. A study of selective precipitation techniques used to recover refined iron oxide pigments for the production of paint from a synthetic acid mine drainage solution [J]. Applied Geochemistry, 2017, 79:27-35.
- [21] CHEN L, ZU X, LI D, et al. Synthesis of alpha Fe₂O₃ superfine powders with steel pickling waste water and dust water in the production of bleaching powder[M]. Matec Web Conf., 2016, 67: 05024. DOI: 10. 1051/ mateconf/201667050 24.
- [22] ASTUTI W, NURJAMAN F, MUFAKHIR F R, et al. A novel method: nickel and cobalt extraction from citric acid leaching solution of nickel laterite ores using oxalate precipitation[J]. Minerals Engineering, 2023, 191:107982. DOI:10.1016/j.mineng.2022.107982.
- [23] 山西大学. 热轧铬不锈钢盘条硫酸法酸洗废液处理方法:CN201310187344. 3[P]. 2013-09-04.
Shanxi University. Treatment method of waste liquor from sulfuric acid pickling of hot rolled chromium stainless steel wire rod:CN201310187344. 3[P]. 2013-09-04.
- [24] 傅开彬, 焦宇, 徐信, 等. 山东某硫铁矿烧渣硫酸浸出液制备铁红工艺研究[J]. 应用化工, 2018, 47(2): 293-295.

- FU Kaibin, JIAO Yu, XU Xin, et al. Preparation of iron oxide red from sulfuric acid solution of a pyrite cinder from Shandong province [J]. Applied Chemical Industry, 2018, 47(2): 293-295.
- [25] 何铁林. 水处理化学品手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 51.
HE Tielin. Handbook of water treatment chemistry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2000: 51.
- [26] 王光华, 查振林, 李健, 等. 钢铁工业硫酸酸洗废液的处理[J]. 工业安全与环保, 2009, 35(8): 13-15.
WANG Guanghua, ZHA Zhenlin, LI Jian, et al. Treatment of waste steel-pickling sulphuric acid [J]. Industrial Safety and Environmental Protection, 2009, 35(8): 13-15.
- [27] 宁波绿矾环保科技有限公司. 一种酸洗废水的处理工艺及系统: CN201610298 649. 5 [P]. 2021-02-05.
Ningbo Green Alum Environmental Protection Technology Co. Ltd. Treatment process and system of pickling wastewater: CN201610298 649. 5 [P]. 2021-02-05.
- [28] DEVI A, SINGHAL A, GUPTA R, et al. A study on treatment methods of spent pickling liquor generated by pickling process of steel [J]. Clean Technology and Environment Policy, 2014, 16: 1515-1527.
- [29] AGRAWAL A, SAHU K. Value addition to sulfate waste pickle liquor of steel industry using hydrometallurgical processes [J]. Metallurgical and Materials Transaction B, 2009, 40: 877-885.
- [30] AGRAWAL A, KUMARI S, RAY B C, et al. Extraction of acid and iron values from sulphate waste pickle liquor of a steel industry by solvent extraction route [J]. Hydrometallurgy, 2007, 88(1/2/3/4): 56-66.
- [31] YASUHIRO K, TOSHIYUKI N, KAZUNARI M. A new synthesis route from spent sulfuric acid pickling solution to ferrite nanoparticles [J]. Hydrometallurgy, 2004, 74(1/2): 57-65.
- [32] LIU F W, ZHOU J, JIN T J, et al. Effect of calcium oxide on the efficiency of ferrous ion oxidation and total iron precipitation during ferrous ion oxidation in simulated acid mine drainage treatment with inoculation of Acidithiobacillus ferrooxidans [J]. Water Science and Technology, 2016, 73(6): 1442-1453.
- [33] LI D X, GAO G L, MENG F L, et al. Preparation of nano-iron oxide red pigment powders by use of cyanided tailings [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 155(1/2): 369-377.
- [34] ALMEIDA V, LIMA N, SCHNEIDER I. Simplified hydrometallurgical route for the synthesis of silica-free hematite from iron ore tailings [J]. Minerals Engineering, 2023. DOI: 10. 1016/j. mineng. 2023. 108140.
- [35] LIU B G, YU Y T, PENG J H, et al. Preparation of microsized hematite powder from ferrous sulfate via microwave calcination [J]. Journal of Central South University, 2017. DOI: 10. 1007/s11771-017-3579-5.
- [36] YU Y, PENG J, LIU B, et al. Investigation on preparation of micro-sized hematite powder from hydrous ferrous sulfate using microwave and conventional heating [J]. High Temperature Materials and Processes, 2013, 32(3): 303-308.
- [37] 杜蓉娟, 衣守志, 陈琛. 酸洗废液制备高纯氧化铁红 [J]. 化工环保, 2012, 32(5): 448-451.
DU Rongjuan, YI Shouzh, CHEN Chen. Preparation of high-purity iron oxide red from pickling waste liquor [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2012, 32(5): 448-451.
- [38] PANG G X, CHEN J, ZHU Z L, et al. Microstructure and heat resistance of coated yellow iron oxide pigment [J]. Journal of Inorganic Materials, 2016, 31(1): 75-80.
- [39] 苗晨华. 酸洗漂洗废水制备氧化铁黄的方法: CN202110765556. X [P]. 2021-08-20.
MIAO Chenhua. Method for preparing iron oxide yellow from pickling and rinsing wastewater: CN202110765556. X [P]. 2021-08-20.
- [40] SHEN L, QIAO Y, GUO Y, et al. Preparation of nanometer-sized black iron oxide pigment by recycling of blast furnace flue dust [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 177(1/2/3): 495-500.
- [41] 杨柳, 张洋, 乔珊, 等. 铬铁酸浸液除铁过程的草酸亚铁回收及铁黑颜料制备 [J]. 过程工程学报, 2016, 16(2): 317-322.
YANG Liu, ZHANG Yang, QIAO Shan, et al. Recovery of ferrous oxalate from iron removal process of ferrochrome acid leaching solution and preparation of iron oxide black pigment [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2016, 16(2): 317-322.
- [42] 孙智辉. 硫铁矿烧渣制备纳米氧化铁黑研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2006.
SUN Zhihui. Study on preparation of nanometer iron oxide black from pyrite cinder [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2006.
- [43] 吴斌, 王军, 刘成龙. 新疆某选厂选矿废水处理及回用试验研究 [J]. 有色金属(选矿部分), 2019(4): 16-21.
WU Bin, WANG Jun, LIU Chenglong. Study on treating and recycling of dressing wastewater from a plant of Xinjiang [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2019(4): 16-21.

- [44] 李威. 强化硫酸亚铁混凝去除印染废水中锑污染研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2019.
LI Wei. Study on removal of antimony pollution from dyeing wastewater by enhanced coagulation based on ferrous sulfate [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2019.
- [45] ORESCANIN V, MIKELIC L, LULIC S, et al. Purification of electroplating wastewaters utilizing waste by-product ferrous sulfate and wood fly ash[J]. Journal of Environmental Science and Health, Part A, 2004, 39(9): 2437-2446.
- [46] 曹学锋, 吴江求, 孟祥松, 等. 降低湖南某多金属矿选矿废水 COD 试验研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2019(1): 67-72.
CAO Xuefeng, WU Jiangqiu, MENG Xiangsong, et al. Study on reducing wastewater COD on polymetallic mineral processing plant in Hunan [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2019(1): 67-72.
- [47] 谢蔚嵩. 利用钢铁酸洗废液制备絮凝剂及其应用的研究[D]. 成都: 四川大学, 2006.
XIE Weisong. Research of making coagulant by steel-pickling waste liquor and its utilization [D]. Chengdu: Sichuan University, 2006.
- [48] ZHENG H L, JIANG Z Z, ZHU J R, et al. Study on structural characterization and algae-removing efficiency of polymeric aluminum ferric sulfate (PAFS) [J]. Desalination and Water Treatment, 2013, 51: (28/29/30): 5674-5681.
- [49] 郑怀礼, 焦世珺, 何强, 等. 聚磷酸铁复合絮凝剂中铁的形态分布研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(2): 551-554.
ZHENG Huaili, JIAO Shijun, HE Qiang, et al. Study of ferric species distribution in polymeric phosphate ferric sulfate (ppfs) [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2011, 31(2): 551-554.
- [50] WEI Y X, DONG X Z, DING A M, et al. Characterization and coagulation-flocculation behavior of an inorganic polymer coagulant-poly-ferric-zinc-sulfate [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2016, 58: 351-356.
- [51] LU D, ZHANG Y, ZHOU J. Properties and coagulation behaviour of polyferric silicate sulphate by different preparation [J]. Asian Journal of Chemistry, 2013, 25(15): 8383-8387.
- [52] ZHANG L, LI R, ZHOU L, et al. Recycling the steel pickling waste liquor to produce a low-cost material for immobilization of heavy metals (loid)-ScienceDirect [J]. Environment Technology & Innovation, 2021, 24: 10200. DOI: 10.1016/j.eti.2021.102001.
- [53] FANG Z Q, QIU X H, CHEN J H, et al. Degradation of the polybrominated diphenyl ethers by nanoscale zero-valent metallic particles prepared from steel pickling waste liquor [J]. Desalination, 2011, 267(1): 34-41.
- [54] YI Y, TU G, YING G, et al. Magnetic biochar derived from rice straw and stainless steel pickling waste liquor for highly efficient adsorption of crystal violet [J]. Bioresource Technology, 2021, 341: 125743. DOI: 10.1016/j.biortech.2021.125743.
- [55] QI J J, JIANG G Y, WAN Y Q, et al. Nanomaterials-modulated fenton reactions: strategies, chemodynamic therapy and future trends [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 466: 142960. DOI: 10.1016/j.cej.2023.142960.
- [56] 许道刚, 韩海生, 孟祥松, 等. 湖南柿竹园多金属矿选矿废水处理试验研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2023(1): 51-56.
XU Daogang, HAN Haisheng, MENG Xiangsong, et al. Experimental study on treatment of ore dressing wastewater from shizhuyuan polymetallic mine in Hunan [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2023(1): 51-56.
- [57] SHRIVASTAVA S, RAO S N. Pickling waste as an inexpensive iron source for fenton oxidation of synthetic dye bath waste [J]. Clean: Soil Air Water, 2011, 39: 996-1000.
- [58] GAO J M, DU Z Y, MA S J, et al. High-efficiency leaching of valuable metals from saprolite laterite ore using pickling waste liquor for synthesis of spinel-type ferrites MFe_2O_4 with excellent magnetic properties [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2021, 10: 988-1001.
- [59] LOPEZ F A, LOPEZ-DELGADO A, MARTIN DE VIDALES J L, et al. Synthesis of nanocrystalline zinc ferrite powders from sulphuric pickling waste water [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1998, 265 (1/2): 291-296.

(本文编辑 汪东芳)