

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2024.01.014

# 砷酸铁@四氧化三铁磁性固砷材料的设计及稳定化研究

汪洋, 周开鸣

(山东师范大学 化学化工与材料科学学院, 功能化学品智能制造教育部工程研究中心, 济南 250014)

**摘要:** 目前工业中的固砷的方法主要是铁法固砷, 即使用稳定的晶型砷酸铁除砷固砷。为了对砷酸铁固砷进行优化研究, 使用惰性四氧化三铁对砷酸铁晶体进行包覆处理, 增强其耐酸碱能力, 实现稳定化固砷的目的。通过对不同反应 pH、铁砷摩尔比、反应温度所制备复合材料稳定性的研究, 确定最优化固砷条件。最后通过毒性浸出试验(TCLP)评估了四氧化三铁包覆后的磁性固砷材料在极端环境下的长期稳定性。结果表明: 使用四氧化三铁稳定化处理后的砷酸铁材料, 能够达到国家危废处理相关标准, 是合格的固砷材料。

**关键词:** 砷处理; 固砷材料; 砷酸铁; 稳定化处理

**中图分类号:** X758

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1007-7545(2024)01-0114-07

## Design and Stabilization Study of FeAsO<sub>4</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Magnetic Arsenic Immobilization Materials

WANG Yang, ZHOU Kaiming

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Engineering Research Center of Intelligent Manufacturing of Functional Chemicals, Ministry of Education, Shandong Normal University, Ji'nan 250014, China)

**Abstract:** At present, the method of arsenic immobilization in industry is mainly the iron method, that is, the stabilized crystalline FeAsO<sub>4</sub> is used for arsenic removal and immobilization. In order to optimize the stability of FeAsO<sub>4</sub>, inert Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> was used to coat the FeAsO<sub>4</sub> crystals to enhance their acid and alkali resistance and to achieve the purpose of stabilization of arsenic immobilization. The optimum conditions for arsenic immobilization were determined by studying the stability of the composites prepared by different reaction pH value, iron-arsenic molar ratio, and reaction temperatures. Finally, the long-term stability of the magnetic arsenic-immobilization materials in extreme environments was evaluated by toxicity leaching test (TCLP). The experimental results show that the ferric arsenate material stabilized with ferric tetraoxide can meet the relevant national standards for hazardous waste treatment and is a qualified arsenic immobilization material.

**Key words:** arsenic treatment; arsenic immobilization materials; iron arsenate; stabilization treatment

有色金属冶炼会产生一定数量的含砷废弃物, 造成的砷污染问题亟需解决<sup>[1]</sup>。目前砷污染的处理

流程主要为先除砷后固砷, 将砷从工业废弃物中分离出来后将其固化, 防止砷向土壤和水中扩散是最

收稿日期: 2023-09-01

基金项目: 山东省自然科学基金青年项目(ZR2021QB135)

作者简介: 汪洋(1987-), 男, 博士, 讲师

终的处理目的<sup>[2]</sup>。目前含砷废弃物的处理方式为先将砷溶于水,得到含砷溶液,然后采用化学沉淀法来处理含砷溶液,将砷转化为不溶性沉淀物<sup>[3]</sup>。而固砷就是在这一步的基础上,将游离的、不稳定的砷,经过处理后变为稳定的含砷化合物,使其能够在相对安全的条件下储存或填埋等。目前工业上常用的固砷方法主要有钙法固砷和铁法固砷,由于砷酸铁的稳定性和铁法固砷成为目前研究和应用的首选<sup>[4]</sup>。相对于砷酸钙,砷酸铁具有含砷量高、稳定性好和铁砷摩尔比低的优点。但在现实中,砷酸铁具有无定型和晶体两种形态,其晶体状态和结晶性对于稳定性有很大的影响<sup>[5]</sup>。在目前研究中,包覆结构的复合材料比单一材料具有更多的特性。在砷酸铁晶体的外层,使用惰性物质将其包裹,理论上能够进一步提高砷酸铁的稳定性和使其成为更优秀的固砷材料<sup>[6]</sup>。在本研究中,利用改良的高温氧化法制备大粒径的砷酸铁晶体,并选择惰性且具有磁性的四氧化三铁作为包覆材料,提高砷酸铁晶体的稳定性并赋予其磁性。研究了制备磁性复合材料的最优化条件,评估了其作为固砷材料的长期稳定性,而磁性也对于实际中的分离、运输等提供了便利<sup>[7]</sup>。

## 1 试验材料和方法

### 1.1 材料

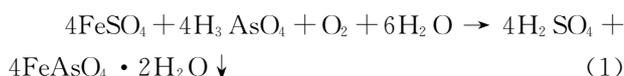
砷源使用湖南某有色金属冶炼企业的高砷烟灰浸出液,经过量过氧化氢处理后,其中五价砷浓度为26.85 g/L, pH为4.5。试验所需化学药剂有七水合硫酸亚铁( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )、六水合三氯化铁( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、硫酸、氧气、氨水、氢氧化钠、冰醋酸( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )、乙酸钠( $\text{CH}_3\text{COONa}$ )和磷酸氢二钠( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ),均为分析纯。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 砷酸铁的合成

首先使用去离子水稀释砷浸出液,配置成砷浓度为20 g/L的溶液,将溶液置于1 L的三口瓶中;保持搅拌,然后缓慢加入27.2 mL的98%浓 $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,使溶液中的 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 浓度达到1 mol/L;按照Fe/As摩尔比1:1.5称量55.60 g  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 加入到溶液中,保持强搅拌溶解;将三口瓶放入油浴锅中加热,搅拌保持1 000 r/min;待反应溶液达到95 ℃时,向溶液内通入高纯 $\text{O}_2$ ,流速为2 L/min;反应10 h后停止搅拌与通氧,密封三口瓶,保持95 ℃静置48 h。结束待溶液冷却后,使用去离子水过滤洗涤,在烘箱

中60 ℃下干燥后得到砷酸铁。反应方程式如下:



#### 1.2.2 砷酸铁@四氧化三铁(S@F)磁性固砷材料的合成

称量一定量上述合成的砷酸铁倒入500 mL单口烧瓶中,加入300 mL去离子水,并使用氮气保护溶液,称量一定量的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入烧瓶中,搅拌溶解。 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 中铁离子总和( $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ )与砷酸铁的摩尔比分别为1%、3%、5%、7%和9%。 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比为1:2。在不同初始反应温度(30、40、50、60和70 ℃)下用氮气保护溶液,将 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 滴入溶液至规定的pH(7、8、9、10和11)。反应35 min后使用去离子水洗涤、过滤,使用烘箱60 ℃烘干后得到砷酸铁@四氧化三铁(S@F)磁性固砷材料。反应方程式如下:



#### 1.2.3 毒性浸出试验

通过毒性浸出试验来评估所制备磁性固砷材料的浸出稳定性<sup>[8]</sup>。

pH=4.93 浸出液的配制:将5.7 mL的 $\text{CH}_3\text{COOH}$ 和64.3 mL的NaOH溶液(1 mol/L)依次加入500 mL去离子水中,然后定容稀释至1 L,达到pH=4.93±0.05。

pH=9.30 浸出液的配制:将1 mol/L NaOH溶液逐滴添加到0.025 mol/L  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 溶液中,直到pH达到9.30±0.05。

毒性浸出试验:将测试样品加入提取瓶中,按照液固比20 mL/g加入相应pH的浸出液。盖紧瓶盖后固定在翻转振荡器上,转速为(30±2) r/min,室温下振荡18 h后,停止振荡,取浸出液,使用孔径为0.8 μm的滤膜过滤。最后滤液使用ICP测试其中的砷含量。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 S@F的合成条件优化

#### 2.1.1 反应pH对S@F磁性固砷材料稳定性的影响

在制备S@F磁性固砷材料的过程中,对制备过程中的溶液pH、Fe/FeAsO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O用量、温度等不同条件进行优化,从而使S@F磁性固砷材料能够具有较好的稳定性。首先对制备过程中的pH进行优化,观察制备pH为7、8、9、10、11时对S@F磁性固砷材料的影响,固定试验条件:Fe/FeAsO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O摩

尔比 9%、反应温度 30 ℃。

在 pH=4.93 的醋酸酸性溶液与 pH=9.30 的磷酸氢二钠-氢氧化钠碱性溶液中进行毒性浸出测试,在浸出 18 h 后,观察 S@F 磁性固砷材料在酸碱浸出液中的浸出砷含量,其浸出效果如表 1 所示。从表 1 可以看出,在酸性溶液中进行浸出时,制备条件为 pH=7 与 pH=8 的 S@F 磁性固砷材料均没有检出 As,说明此时材料具有较好的稳定性。当制备 pH>8 时,浸出液中的砷含量随着制备 pH 的升高而升高,说明制备过程中的 pH 的升高会使所制备的 S@F 磁性固砷材料稳定性下降。此外,不同 pH 制备条件的 S@F 均满足国家标准中要求的砷浸出标准低于 5 mg/L。说明 S@F 在酸性环境中具有较好的稳定性。当制备 pH>8 时,S@F 产物的毒性浸出试验浸出液中砷含量均高于 pH=7 或 8 时制备的产物。对比未进行包覆的砷酸铁可以看出,在 pH=7 与 pH=8 的条件下均有较好的固砷效果。在后续的长期毒性浸出试验中发现 pH=8 时的固砷效果优于 pH=7,因此 pH=8 是 S@F 磁性固砷材料合成的最佳条件,后续确定其他最佳制备条件时选择初始 pH=8 的条件下进行。

表 1 不同反应溶液初始 pH 制备 S@F 材料的毒性浸出试验浸出液砷浓度

Table 1 Arsenic concentration in leaching solution of toxic leaching test of S@F prepared by different initial

pH value of reaction solution		/(mg · L <sup>-1</sup> )
初始反应 pH	pH=4.93 毒性浸出液	pH=9.30 毒性浸出液
砷酸铁	0.671	3.754
7	0	0
8	0	0
9	0.354	6.091
10	0.967	3.194
11	1.258	7.031

### 2.1.2 Fe/FeAsO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O 用量对 S@F 磁性固砷材料稳定性的影响

在确定了最佳反应 pH 后,进一步观察 Fe/FeAsO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O 用量在 1%、3%、5%、7%、9% 条件下所获得的具有磁性固砷的 S@F 的稳定性,制备条件:初始反应 pH=8、反应温度 30 ℃。在 pH=4.93 的酸性溶液与 pH=9.30 的碱性溶液中对获得的样品震荡浸出 18 h,对浸出液中的含砷量进行检测,从而对所制备样品的稳定性进行评价,结果如表 2 所示。从表 2 可以看出,在酸性浸出环境下,不同 Fe/FeAsO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O 用量所制备的 S@F 均有较好的稳定性,在浸出液中未检出砷。在酸性浸

出环境下,浸出液中砷含量随着 Fe/FeAsO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O 用量的上升而下降,当 Fe/FeAsO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O 用量摩尔比例为 9% 时,浸出液中未检出砷;这代表 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 壳层将砷酸铁完全包覆,因此 FeAsO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O 中的砷被固定,不会进入到浸出液中。因此,选择 Fe/FeAsO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O 用量摩尔比例为 9% 作为制备 S@F 磁性固砷材料的最佳用量。

表 2 不同初始 Fe/FeAsO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O 摩尔比制备 S@F 材料的毒性浸出试验浸出液砷浓度

Table 2 Arsenic concentration in leaching solution of toxic leaching test of S@F prepared under different initial Fe/FeAsO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O molar ratio

		/(mg · L <sup>-1</sup> )	
Fe/FeAsO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O 摩尔比/%	pH=4.93 毒性浸出液	pH=9.30 毒性浸出液	
砷酸铁	0.671	3.754	
1	0	0.862	
3	0	0.533	
5	0	0.237	
7	0	0.113	
9	0	0	

### 2.1.3 反应温度对 S@F 磁性固砷材料稳定性的影响

最后,对制备过程中的反应温度进行优化(Fe/FeAsO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O 摩尔比 9%、初始反应 pH=8),观察制备温度分别为 30、40、50、60、70 ℃ 条件下所获得的 S@F 磁性固砷材料的稳定性。在 pH=4.93 与 pH=9.30 酸碱性溶液中分别进行震荡浸出,18 h 后,测试 S@F 磁性固砷材料在酸碱浸出液中的浸出砷含量,结果如表 3 所示。从表 3 可以看出,在 pH=4.93 的醋酸酸性浸出环境中,浸出液中的砷含量随着制备温度的上升而上升。在反应温度为 30 ℃ 时所制备材料的毒性浸出液中未检出砷,在反应温度为 70 ℃ 时所制备材料毒性浸出液中的砷含量达到最高,为 1.883 mg/L。这说明随着制备温度上升,所获得的 S@F 磁性固砷材料稳定性下降。在 pH=9.30 的氢氧化钠碱性浸出环境中,S@F 磁性固砷材料稳定性也同样随着制备温度的上升而稳定性降低。在反应温度为 70 ℃ 时所得材料毒性浸出液中的砷含量达到了 5.793 mg/L,高于国家标准要求的砷含量(5 mg/L)。这是由于当反应温度升高时,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的生成速率随之增高,当温度达到 50 ℃ 以上时,溶液中快速生成的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 颗粒没有足够的时间有效地在砷酸铁晶体表面沉积,它们会在溶液中团聚,最终无法在砷酸铁晶体表面形成包覆外壳。综上所述,在制备过程中选择制备温度为 30 ℃ 时,

反应速率适合生成的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒在晶体表面沉积形成包覆层,此条件下所制备的 S@F 磁性固砷材料具有较好的稳定性。

表 3 不同反应温度制备 S@F 材料的  
毒性浸出试验浸出液砷浓度

Table 3 Arsenic concentration in leaching solution of  
toxic leaching test of S@F prepared under different

反应温度/℃	reaction temperature / (mg · L <sup>-1</sup> )	
	pH=4.93 毒性浸出液	pH=9.30 毒性浸出液
砷酸铁	0.671	3.754
30	0	0
40	0	0.835
50	0.472	1.956
60	0.951	3.434
70	1.883	5.793

## 2.2 最优条件下制备的 S@F 的固砷稳定性评价

### 2.2.1 最优条件下制备的 S@F 包覆材料的表征

在最优的反应 pH = 8, 反应温度 30 ℃,  $\text{Fe}/\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  用量摩尔比例为 9% 的制备条件下获得的磁性固砷材料,通过 XRD, XPS 与拉曼光谱对其进行物相表征,从而确定其物质组成与结构,结果如

图 1 所示。通过 XRD 分析可以看出(图 1(a)),制备的样品在  $2\theta = 15.8^\circ$ 、 $19.8^\circ$ 、 $28.0^\circ$ 、 $29.1^\circ$ 、 $30.2^\circ$ 、 $35.5^\circ$  和  $62.6^\circ$  处出现了特征峰。其中,  $2\theta = 19.8^\circ$ 、 $28.0^\circ$ 、 $15.8^\circ$  和  $29.1^\circ$  处的特征峰与砷酸铁主峰相符合<sup>[9]</sup>。对照  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的标准卡片(JCPDS No. 65-3107)可知,  $2\theta = 35.5^\circ$ 、 $62.6^\circ$  和  $30.2^\circ$  处的特征峰与标准卡片相符合<sup>[10]</sup>。因此 XRD 表征可以证明  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  壳层被成功合成。通过 XPS 进一步对合成产物的元素进行验证,从图 1(b)中可以看出,位于 722.0 eV 与 709.0 eV 处的特征峰可被归属于  $\text{Fe } 2p_{1/2}$  与  $\text{Fe } 2p_{3/2}$  峰,结合能位于 709.0 eV 的  $\text{Fe } 2p_{3/2}$  表示其中含有  $\text{Fe}^{2+}$  (二价铁位于  $\sim 708.6$  eV),  $\text{Fe } 2p$  光谱的特征峰与先前关于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的报道相对应<sup>[11]</sup>。进一步对制备样品进行拉曼分析,从图 1(c)可以看出,图中有 4 个强特征峰在  $\sim 799$ 、 $\sim 889$ 、 $\sim 180$ 、 $\sim 421$   $\text{cm}^{-1}$  处出现,同时,在  $\sim 135$ 、 $\sim 243$ 、 $\sim 291$ 、 $\sim 378$   $\text{cm}^{-1}$  处出现了弱特征峰。这些特征峰与砷酸铁的拉曼特征峰相符合<sup>[12-14]</sup>。而在  $\sim 331$ 、 $\sim 524$ 、 $\sim 670$   $\text{cm}^{-1}$  处的峰代表了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的存在<sup>[15]</sup>。由上述物相表征可以看出,样品由砷酸铁与  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  两种化合物组成。

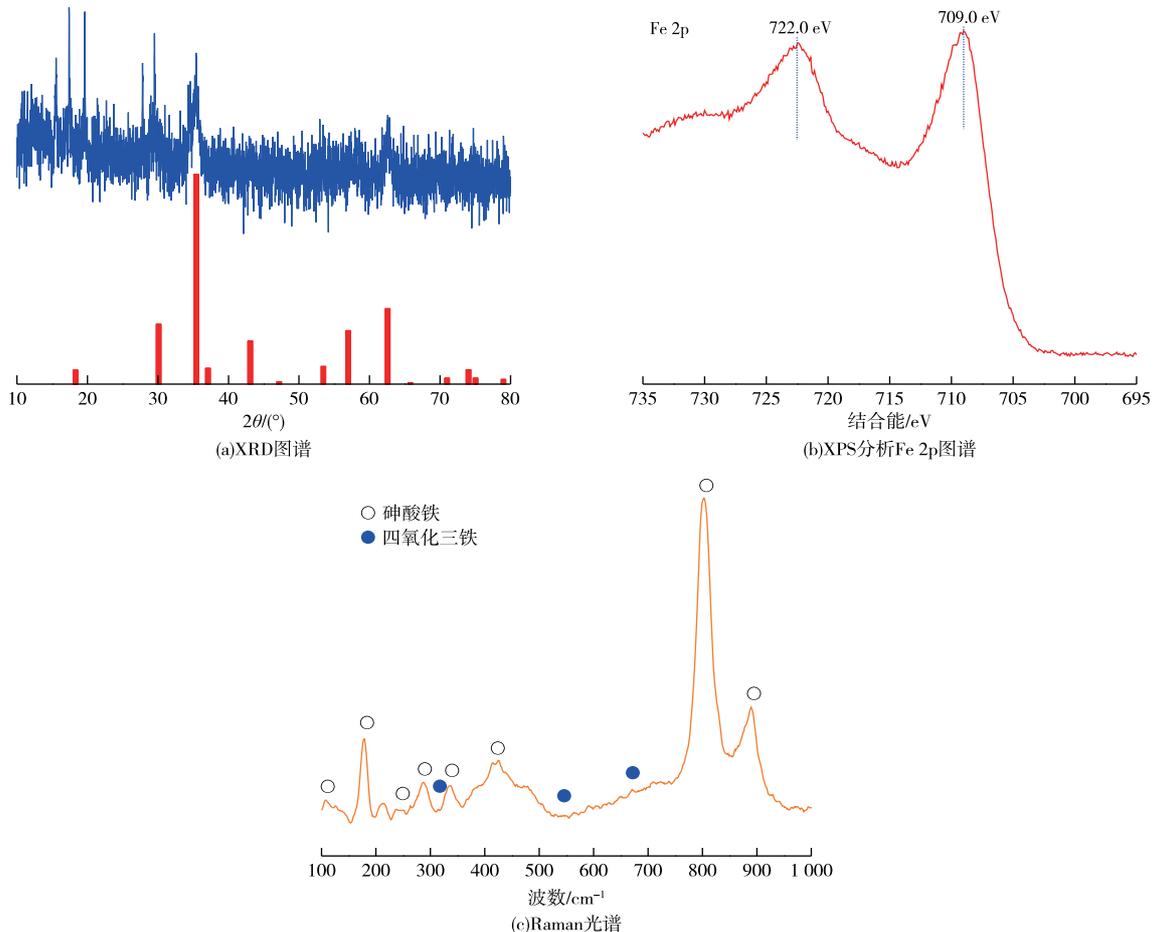


图 1 最优条件下制备的 S@F 材料的表征结果

Fig. 1 Characterization results of S@F material prepared under optimal conditions

### 2.2.2 S@F的形貌分析

通过扫描电镜对所合成的S@F磁性固砷材料进行了形貌分析。如图2所示,所合成的砷酸铁晶体为索形大颗粒,其长度约100  $\mu\text{m}$ 左右,直径50  $\mu\text{m}$ 左右。其表面明显可以看出为非光滑的,通过扫描电镜放大拍摄晶体颗粒表面,发现其

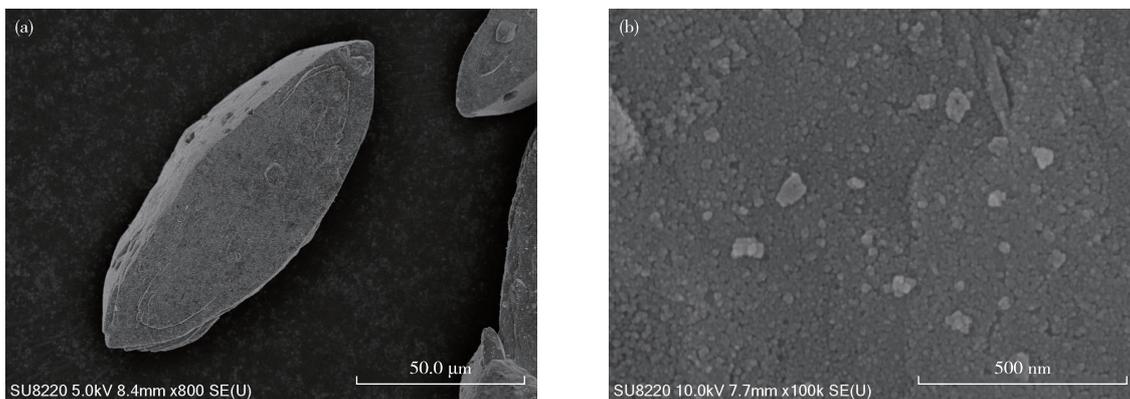


图2 S@F的SEM形貌

Fig. 2 SEM images of S@F

### 2.2.3 S@F的振动样品磁强计(VSM)测试分析

由于 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的磁性可以赋予包覆后的S@F磁性固砷材料易于成形、分离的特性。故对制备过程 $\text{Fe}/\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 用量摩尔比例为1%、5%、9%获得的S@F材料进行了VSM磁性测试,结果如图3所示。从图3可以看出,未包覆的砷酸铁晶体与 $\text{Fe}/\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 用量1%的S@F磁性固砷材料两者的磁性均较为微弱,且均呈现顺磁性,其矫顽力分别为67.0 mA/m与11.6 mA/m; $\text{Fe}/\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 用量5%的S@F材料呈现铁磁性和顺磁性共存的状态,基本不会饱和,无法确定饱和磁化强度,矫顽力几乎为0; $\text{Fe}/\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 用量9%的S@F材料显示出了铁磁性,其饱和磁化强度为27 emu/g,矫顽力为4.4 mA/m。因此,随着在制备过程中 $\text{Fe}/\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 用量的上升,造成了 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 包覆量的上升,从而导致S@F材料的磁性随之上升,材料的磁性由顺磁性向铁磁性转换。由于砷酸铁晶体含有 $\text{Fe}-\text{O}$ 键,故而可以对外表现出顺磁性;随着 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 量的上升以及 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 粒径的增长,S@F材料表现出了明显的铁磁性,此时的S@F材料可以成功被磁铁吸附。在实验室中使用普通磁铁对 $\text{Fe}/\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 用量9%的S@F磁性固砷材料进行吸附,可以很容易地将其全部吸附到磁铁上。这种铁磁性质的表现,为其作为固砷材料的分离、转移、运输和储存提供了很大的便利性,具有非常重要的潜在应用价值。

表面为直径约10  $\mu\text{m}$ 的小颗粒组成。这与设想的使用 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 包覆砷酸铁晶体一致,利用 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 具有耐酸碱的高稳定性,通过其对砷酸铁晶体的外包裹,进一步提高固砷材料的稳定性;并且赋予S@F固砷材料额外的磁性,方便在后续处理过程中的分离、运输等应用。

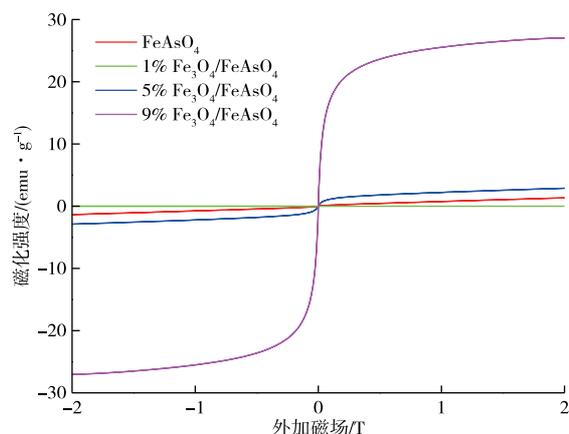


图3 未包覆的砷酸铁和1%、5%、9%包覆量的S@F的VSM测试结果

Fig. 3 The VSM results for uncoated iron arsenate and 1%, 5%, 9% coated quantities of S@F

### 2.2.4 S@F包覆材料的长期稳定性测试

为了评价S@F磁性固砷材料固砷的长期稳定性,以未包覆的砷酸铁晶体作为对照,对不同制备pH(7、8、9、10)条件下获得的S@F磁性固砷材料进行了长期浸出试验,其结果如图4所示。毒性浸出试验中,酸性浸出液为 $\text{pH}=4.93 \pm 0.05$ 的醋酸溶液,碱性浸出液为 $\text{pH}=9.30 \pm 0.05$ 的磷酸氢二钠-氢氧化钠溶液,首先在这两种环境中对S@F磁性固砷材料浸出20 d内的毒性浸出液中的含砷量

进行评价。在实际环境中,S@F磁性固砷材料可能会面临某些极端环境的考验,例如酸雨的pH为5.60左右,而如果受到某些工业废水的影响,有可能会处于pH为4.5的环境<sup>[16]</sup>。因此,在pH=4.00±0.05的乙酸-乙酸钠毒性浸出液中,进一步评价了制备pH=7与pH=8这两种最为稳定的S@F磁性固砷材料在浸出20 d的砷浸出量。这个浸出环境已经能够满足现实状况中绝大多数的填埋环境,能够评价在实际应用中S@F磁性固砷材料面对极端环境时的稳定性。

测试不同反应pH下制备的S@F磁性固砷材料在pH=4.93的酸性溶液中浸出20 d的稳定性(图4(a)),pH=7条件下制备的S@F浸出液中的砷含量分别为0.29 mg/L;而反应条件pH=8制备的S@F浸出20 d后,浸出液中未检测到砷。而未包覆的砷酸铁晶体在pH=4.93的酸性浸出液中

浸出20 d的砷浓度为9.70 mg/L。这说明pH=7与pH=8条件下制备的S@F材料稳定性很好,其具有保护性的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 外壳能够成功隔绝内部砷酸铁晶体核与外部酸性溶液的接触,从而使酸性条件下砷不会被释放出来。

当未包覆的砷酸铁晶体与S@F磁性固砷材料在pH=9.30的碱性溶液中浸出20 d后(图4(b)),可以看到未包覆的材料其浸出液中的砷含量高达42.43 mg/L。这是砷酸铁晶体在碱性溶液中发生了水解而导致的。包覆处理可以使砷的浸出量大幅度降低,在pH=7条件下制备的S@F浸出液中的砷含量为1.53 mg/L;pH=8条件下制备的S@F浸出液中依然未检测到砷。因此,pH=7与pH=8条件下制备的S@F材料在碱性条件下也具有较好的稳定性,这是由具有保护性的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 外壳在弱碱性环境中是化学惰性而导致的。

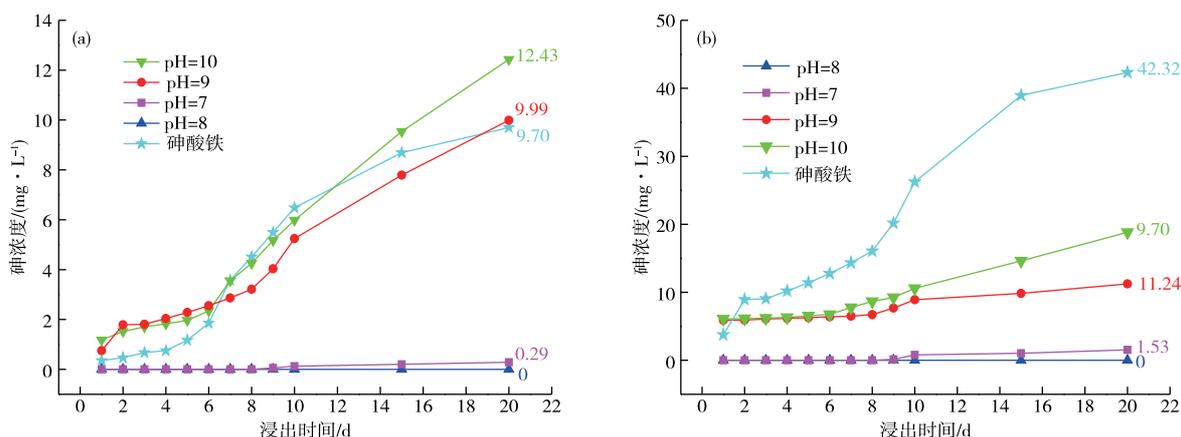


图4 不同pH制备的S@F( $\text{Fe}/\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}=9\%$ , $30^\circ\text{C}$ )在pH=4.93(a)和pH=9.30(b)的浸出液中浸出20 d后的砷浓度

Fig. 4 Leaching concentrations of arsenic of S@F prepared at different pH values ( $\text{Fe}/\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}=9\%$ , $30^\circ\text{C}$ ) after 20 days leaching in solutions of pH=4.93(a) and pH=9.30(b)

### 3 结论

1) S@F磁性固砷材料的最佳合成条件:反应pH=8、反应温度 $30^\circ\text{C}$ 、 $\text{Fe}/\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 用量摩尔比例9%。S@F磁性固砷材料XRD、SEM、XPS、Raman等表征结果表明:砷酸铁晶体成功被 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 颗粒构成的壳层包覆。惰性的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 外壳可以阻止砷酸铁内核被外部环境腐蚀,并且使整体材料具有了铁磁性,能够被磁铁轻易吸附。磁性使S@F作为固砷材料便于分离、转移、运输和储存。

2) 在pH=4.93与pH=9.30的酸碱性溶液中,分别对S@F磁性固砷材料进行了为期20天的长期

毒性浸出试验,结果表明:S@F磁性固砷材料在较宽pH范围内有出色的稳定性,特别是具有优秀的耐酸稳定性。在反应pH=8的条件下制备的S@F在不同pH下浸出20 d后,浸出液中均未检测到砷。因此,S@F材料的耐腐蚀能力能够应对绝大多数酸性自然环境,作为一种新型固砷材料具有潜在的应用前景。

### 参考文献

- [1] 王妍.我国有色金属冶炼行业废水污染防治的现状与对策[J].有色金属(冶炼部分),2023(5):145-150.  
WANG Y. Current situation and countermeasures of wastewater pollution prevention in nonferrous metals

- smelting industry in China[J]. *Nonferrous Metal(Extractive Metallurgy)*, 2023(5):145-150.
- [2] 陈海君,谢海云,晋艳玲,等.高砷铜矿湿法脱砷及砷固化工艺研究进展[J]. *矿冶*, 2023,32(3):114-123.  
CHEN H J, XIE H Y, JIN Y L, et al. Research progress of wet arsenic removal and arsenic solidification process of high arsenic copper ore[J]. *Mining and Metallurgy*, 2023,32(3):114-123.
- [3] 郑天昊,金哲男,董准勤,等.臭葱石法沉砷及井下充填材料制备[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2023(9):76-81.  
ZHENG T H, JIN Z N, DONG Z Q, et al. Arsenic precipitation by scorodite method and preparation of underground filling materials [J]. *Nonferrous Metal (Extractive Metallurgy)*, 2023(9):76-81.
- [4] 孙旭,李旻廷,袁松,等.常压臭葱石沉砷过程铜离子对晶形、组分及稳定性的影响[J]. *有色金属工程*, 2022, 12(7):97-108.  
SUN X, LI M T, YUAN S, et al. Effect of copper ion on crystal form, composition and stability during arsenic precipitation of scorodite at atmospheric pressure[J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2022, 12(7):97-108.
- [5] 苏瑞,祁宝川,赵丽红,等.离子强度对臭葱石结晶和固砷效率的影响研究[J]. *应用化工*, 2022, 51(11): 3207-3211, 3216.  
SU R, QI B C, ZHAO L H, et al. Study on the effect of ionic strength on the crystallization process of scorodite and fixation of arsenic[J]. *Applied Chemical Industry*, 2022, 51(11): 3207-3211, 3216.
- [6] 何学敏,钟伟,都有为.核壳结构磁性复合纳米材料的可控合成与性能[J]. *物理学报*, 2018, 67(22):9-28.  
HE X M, ZHONG W, DU Y W. Controllable synthesis and performance of magnetic nanocomposites with core/shell structure [J]. *Acta Physica Sinica*, 2018, 67(22):9-28.
- [7] 朱向阳,倪善,毕秦岭,等.铁氧体磁性纳米催化剂的制备及其在资源能源领域的应用[J]. *化学进展*, 2019, 31(增刊1):381-393.  
ZHU X Y, NI S, BI Q L, et al. Preparation of ferrite magnetic nano-catalysts and their applications in the field of resources and energy[J]. *Progress in Chemistry*, 2019, 31(Suppl. 1):381-393.
- [8] 杨厅,孙云龙,章红科,等.臭葱石的合成及其工艺应用研究进展[J]. *铜业工程*, 2023(2):164-176.  
YANG T, SUN Y L, ZHANG H K, et al. Research progress on synthesis and process application of scorodite[J]. *Copper Engineering*, 2023(2):164-176.
- [9] BAGHURST D R, BARRETT J, COLEYS HAW E E, et al. Microwave techniques for the synthesis and deuteration of minerals, with particular reference to scorodite,  $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Mineralogical Magazine*, 1996, 60:821-828.
- [10] TONG G X, WU W H, GUAN J G, et al. Synthesis and characterization of nanosized urchin-like  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ : microwave electromagnetic and absorbing properties[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509(11):4320-4326.
- [11] HU C Q, GAO Z H, YANG X R. Fabrication and magnetic properties of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  octahedra[J]. *Chemical Physics Letters*, 2006, 429(4/5/6):513-517.
- [12] COLEYS HAW E E, GRIFFITH W P, BOWELL R J. Fourier-transform Raman spectroscopy of minerals[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 1994, 50(11):1909-1918.
- [13] FILIPPI M, MACHOVIĆ V, DRAHOTA P, et al. Raman microspectroscopy as a valuable additional method to X-ray diffraction and electron microscope/microprobe analysis in the study of iron arsenates in environmental samples [J]. *Applied Spectroscopy*, 2009, 63(6):621-626.
- [14] DAS S, HENDRY M J. Application of Raman spectroscopy to identify iron minerals commonly found in mine wastes[J]. *Chemical Geology*, 2011, 290(3/4): 101-108.
- [15] MURALIGANTH T, MURUGAN A V, MANTHIRAM A. Facile synthesis of carbon-decorated single-crystalline  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanowires and their application as high performance anode in lithium ion batteries [J]. *Chemical Communications*, 2009, 47:7360-7362.
- [16] ZHANG X Y, JIANG H, JIN J X, et al. Analysis of acid rain patterns in northeastern China using a decision tree method[J]. *Atmospheric Environment*, 2012, 46:590-596.