doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2023.09.009

臭葱石法沉砷及井下充填材料制备

郑天昊[1],金哲男[1],董准勤[2],潘裕霖[1],徐豪政[1]

(1. 东北大学 多金属共生矿生态化冶金教育部重点实验室,沈阳 110819;
2. 山东恒邦冶炼股份有限公司,山东 烟台 264109)

摘要:针对常规化学沉淀法处理工业含砷废水后得到的含砷固废物稳定性差且无法有效处理的问题,采用臭葱石法处理含砷废水,并进行了以含砷固废物制备井下充填材料的研究。结果表明:在初始 pH=2、铁砷摩尔比 1.2、反应温度 95 ℃、反应时间 7 h 的最佳条件下,砷的沉淀率为 85.07%,所得沉淀物颜色为浅绿色,其中砷含量 30.4%、铁含量 22.7%,毒性浸出砷浓度为 4.33 mg/L。在灰砂比 1∶6、料浆浓度 65%的最佳条件下,臭葱石的添加量为 7%,充填体养护 3 天后的强度达到 1.12 MPa,料浆坍落度约为 25.3 cm,满足井下填充要求。充填体毒性浸出砷浓度为 1.4 mg/L,满足排放标准。

关键词:含砷废水;臭葱石;充填材料
中图分类号:X758 **文献标志码**:A **文章编号**:1007-7545(2023)09-0076-06

Arsenic Precipitation by Scorodite Method and Preparation of Underground Filling Materials

ZHENG Tianhao[1], JIN Zhenan[1], DONG Zhunqin[2], PAN Yulin[1], XU Haozheng[1]
(1. Key Laboratory of Ecological Metallurgy of Polymetallic Symbiotic Ore, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China;
2. Shandong Hengbang Smelting Co., Ltd., Yantai 264109, Shandong, China)

Abstract: Aiming at the problem that the arsenic-containing solid waste obtained after treating industrial arsenic-containing wastewater by conventional chemical precipitation method has poor stability and cannot be effectively treated, the arsenic-containing wastewater was treated by scorodite method. The preparation of underground filling materials from arsenic-containing solid waste was studied. The results show that the precipitation rate of arsenic is 85.07% under the optimum conditions including initial pH value of 2, molar ratio of iron to arsenic of 1.2, reaction temperature of 95 ℃, and reaction time of 7 h. The color of the obtained precipitate is light green, in which the arsenic content is 30.4% and the iron content is 22.7%, and the toxic leaching arsenic concentration is 4.33 mg/L. Under the optimum conditions of lime-sand ratio of 1∶6, slurry concentration of 65%, and scorodite addition of 7%, the strength of the filling body reaches 1.12 MPa after three days of curing, and the slump of the slurry is about 25.3 cm, which meets the requirements of underground filling. The toxic leaching arsenic concentration of the filling body is 1.4 mg/L, which meets the discharge standard.

Key words: arsenic-containing wastewater; scorodite; filling material

收稿日期:2023-04-12
基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFC1902004)
作者简介:郑天昊(1997-),男,硕士研究生;**通信作者**:金哲男(1970-),男,博士,教授,博士生导师

砷是一种剧毒元素,可以对环境和人类健康造成巨大威胁[1],然而随着我国有色冶金产业的不断壮大,对原料的需求也随之增加,造成原料紧缺,含砷原料比例不断增加,砷元素则在各类有色冶炼过程中大量进入到废水和烟尘中[2-4],导致废水中的砷含量越来越大,目前工业上主流的含砷废水处理方法如硫化法、石灰法、石灰铁盐法等产生的沉砷物不稳定且都无法有效处理[5-9],经长期存放会有一定的流失现象,易产生二次污染[10-11],臭葱石则是目前公认的最佳固砷矿物,其稳定性高,含砷量高,溶解度和浸出毒性均较低,是适合长期储存的含砷载体[12-14]。

本文以铜冶炼含砷废水为研究对象,采用常压臭葱石法处理,并将得到的臭葱石制成填充到矿井用的充填材料,进而实现冶金工业产生的砷的永久安全处置,对冶金工业的绿色可持续发展具有重要意义。

1　试验部分

1.1　试验原料

含砷废水取自山东某炼铜企业,其化学组成为:H^+ 0.2 mol/L、As 20 g/L、As^{3+} 14 g/L、Cu 0.5 g/L、Zn 0.4 g/L、Fe 0.03 g/L、Sb 0.03 g/L。可以看出,含砷废水的砷浓度为 20 g/L,废水中还含有少量铜,锌,锑等杂质元素,成分较为复杂,废水中的 H^+ 浓度为 0.2 mol/L。

尾砂取自山东某企业,是黄金矿选矿以后的尾矿,呈褐色粉末状,少部分为块状。采用 X 射线荧光光谱(XRF)分析尾砂中的主要化学成分为(%):K_2O 5.60、Na_2O 1.19、Al_2O_3 12.43、SiO_2 66.62、MgO 1.80、TiO_2 0.36、CaO 3.00、Fe_2O_3 4.11、MnO 0.12、CO_2 4.97。可以看出,尾砂的主要成分为 SiO_2、Al_2O_3、K_2O、CaO、Fe_2O_3。

试验所用凝胶材料呈灰色粉末状,主要由石膏、水泥、矿渣、石灰、芒硝等组成,主要化学成分为(%):SiO_2 30、CaO 25、$CaSO_4$ 15、MgO 12、Al_2O_3 6、Na_2SO_4 0.8、FeO 4、$3CaO \cdot SiO_2$ 3、$2CaO \cdot SiO_2$ 2、$3CaO \cdot Al_2O_3$ 1.2、TiO_2 1。可以看出,凝胶材料的主要成分为 SiO_2、CaO、$CaSO_4$、MgO。

1.2　试验原理及研究方法

以铁盐为沉砷剂,通过在常压下控制过饱和度,实现 Fe^{3+} 与 AsO_4^{3-} 反应,最终形成结晶良好、浸出毒性低、利于储存的臭葱石晶体。具体步骤如下:取 200 mL 含砷溶液于烧杯中,加入过量双氧水将三价砷全部氧化为五价砷,然后加入 1 mol/L NaOH 溶液或浓硫酸将含砷溶液初始 pH 调节到预定值,随后将含砷溶液放在预先设定好温度的油浴锅中,并用温度计测量温度,待溶液温度达到预定值后,打开搅拌器,一边搅拌一边缓慢加入硫酸铁,硫酸铁溶解后,加入 1 mol/L NaOH 溶液至含砷溶液出现浑浊,然后加入 3～5 滴浓硫酸至浑浊消失,此时溶液处于臭葱石沉淀形成的临界状态,在此状态下搅拌反应,反应结束后,将溶液冷却至室温,过滤,记录滤液体积,并用去离子水洗涤 3 次,将滤渣于烘箱中 60 ℃烘干 12 h 以上至恒重,然后称重并检测渣中砷含量和铁含量。

依据试验配比称量好尾砂、凝胶材料、臭葱石,并依据试验料浆浓度称量好水,然后将尾砂、凝胶材料、臭葱石、水放入灰砂胶结搅拌器中,人工充分搅拌均匀,再打开搅拌器搅拌 3～5 min,形成均匀充填料浆,将搅拌好的充填料浆倒入 40 mm×40 mm×40 mm 的三联模具中,为保证试块的尺寸标准,待料浆自然沉降后多次添加料浆,使最终沉降后的料浆灌满模具略有盈余,模具浇注满后,让其自然沉降,待初凝后将试块表面刮平,试块初步自立后,进行脱模,随后放入恒温恒湿养护箱中在温度 30 ℃、湿度 95%条件下养护 3 d,养护结束后,用压力试验机测定其单轴抗压强度。

2　试验结果与讨论

2.1　臭葱石法沉砷试验

2.1.1　铁砷摩尔比的影响

在 As 浓度 20 g/L、初始 pH＝1.6、反应时间 7 h、反应温度 95 ℃的条件下,控制铁砷摩尔比分别为 0.8、1.0、1.2、1.5、2.0,砷的沉淀率如图 1 所示。由图 1 可以看出,铁砷摩尔比对沉砷效果影响显著,随着铁砷摩尔比的增加,溶液的沉砷率呈先增加后减小的趋势,铁砷摩尔比由 0.8 增加到 1.2 时,溶液的沉砷率大大提高,由 52.09%提高到了 74.69%,说明铁砷摩尔比低于 1.2 时,铁的浓度不足以将砷完全反应,到当铁砷摩尔比由 1.2 增加到 1.5 时,沉砷率的有略微下降,说明此时的铁已经过量,过量的铁并不会对沉砷率有任何促进效果,当铁砷摩尔比由 1.5 增加到 2.0 时,溶液的沉砷率下降,说明过量的铁对臭葱石的合成有抑制作用。原因是铁浓度过高溶液中会形成亚稳态铁矾物相,这些物相会干扰臭葱石晶体的形成[15-16],另一方面,由于试验过程中需要控制过饱和度来合成臭葱石,此时如果铁浓度过高,可能会形成氢氧化铁胶体,由于其具有吸附作用会吸附砷共沉淀,不利于臭葱石晶体的形成,最终由试验结果得出最佳铁砷摩尔比为 1.2。

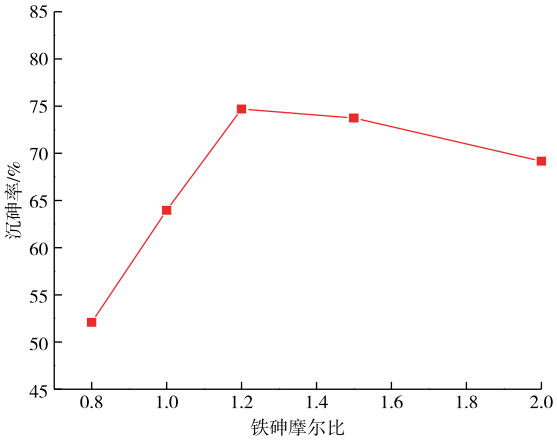

图 1 铁砷摩尔比试验结果

Fig. 1 Experimental results of molar ratio of iron to arsenic

2.1.2 初始 pH 的影响

在 As 浓度 20 g/L、铁砷摩尔比 1.2、反应时间 7 h、反应温度 95 ℃的条件下,控制初始 pH 分别为 0.8、1.0、1.2、1.4、1.6、2.0、2.5,砷的沉淀率如图 2 所示。由图 2 可以看出,溶液初始 pH 对沉砷效果影响显著,随着初始 pH 的升高,溶液的沉砷率也逐渐增大,当初始 pH=0.8 时,溶液的沉砷率仅为 60.71%,说明过低的初始 pH 不会加速臭葱石的合成,当初始 pH 适当增加后,除砷率便会很快上升,但在 pH=1.2 后增幅出现相对缓慢,在最佳点 pH=2.0 时,除砷率为 79.38%,与 pH=0.8 相比,除砷率增加了将近 20 个百分点,但初始 pH 不宜过高,因为臭葱石稳定区间在 pH<2.3,若 pH 高于此区间会有氢氧化铁杂质产生[17],同时溶液中铁也会开始水解,导致副反应发生,形成大量铁矾等亚稳态物相,抑制臭葱石的形成,影响沉砷渣的稳定性。

2.1.3 反应温度的影响

在 As 浓度 20 g/L、铁砷摩尔比 1.2、初始 pH=2、反应时间 7 h 的条件下,控制反应温度分别为 70、80、85、90、95 ℃,砷的沉淀率如图 3 所示。由图 3 可以看出,反应温度对沉砷效果影响显著,随着反应温度的升高,溶液的沉砷率也会迅速增大,反应温度由 70 ℃升至 80 ℃时,沉砷率的增加相对缓慢,80~95 ℃时,沉砷率的增加幅度很大。说明温度是臭葱石合成的重要因素,低温条件不利于晶体物质的生成,溶液内只能生成无定形态的臭葱石前驱体 $FeAsO_4 \cdot (2+x)H_2O(0<x<1)$[18-19],继续提高反应温度,无定形态的臭葱石前驱体才会转化为具有晶体结构的臭葱石,臭葱石结晶才会更好,生成的臭葱石也会更稳定;另一方面,温度升高,溶液中三价铁离子过饱和度升高,形核速率大大提高,沉砷率则大大提高,因此,反应温度是生成高稳定性臭葱石和提高沉砷率的至关重要因素,且考虑到工业处理成本的因素,温度不易太高,本文最佳反应温度选为 95 ℃。

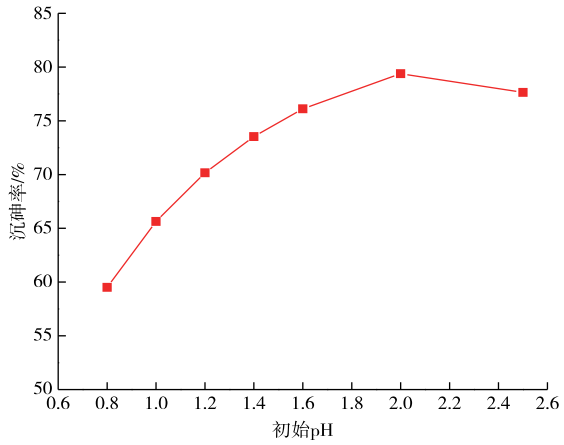

图 2 初始 pH 试验结果

Fig. 2 Experimental results of initial pH value

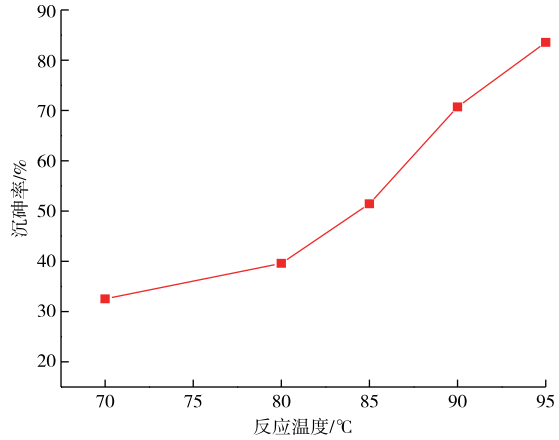

图 3 反应温度试验结果

Fig. 3 Experimental results of reaction temperature

2.1.4 最优条件验证试验

进行三组的最优条件验证试验,控制试验条件为:As 浓度 20 g/L、铁砷摩尔比 1.2、初始 pH=2、反应时间 7 h、反应温度 95 ℃,沉砷率及沉砷渣结果如表 1 所示。由表 1 可以看出,在最佳条件下,沉砷率的平均值为 85.07%,沉砷渣中的砷、铁含量分别为 30.4%、22.7%,渣中铁砷摩尔比为 1.0,是臭葱石的经典结构,且沉砷渣颜色为浅绿色,是臭葱石的代表性颜色,可见,在最佳条件下,产物基本为臭葱石。

表 1　最优条件验证试验结果

Table 1　Experimental results of optimal condition verification

序号	沉砷率/%	渣中砷含量/%	渣中铁含量/%	渣中铁砷摩尔比	沉砷渣颜色
1	84.31	30.4	22.9	1.01	浅绿色
2	85.64	30.6	22.5	0.99	浅绿色
3	85.25	30.2	22.8	1.01	浅绿色
平均	85.07	30.4	22.7	1.00	浅绿色

2.1.5　沉砷渣 XRD 分析

对最佳条件下得到的沉砷渣进行 X 射线衍射分析，结果如图 4 所示。由图 4 可以看出，渣中主要成分为 $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$(臭葱石)，以及非常少量的臭葱石前驱体 $FeAsO_4 \cdot xH_2O$，通过 XRD 谱可以进一步说明，沉砷渣基本为臭葱石。

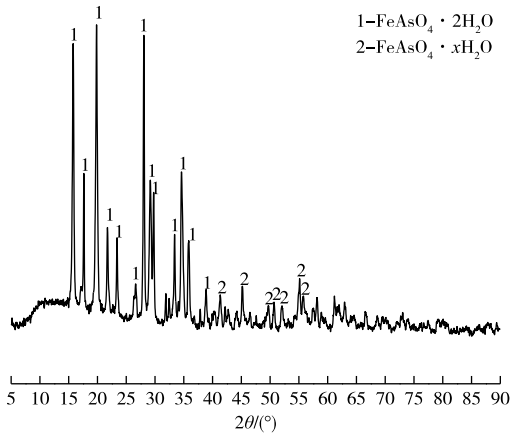

图 4　沉砷渣 XRD 谱

Fig. 4　XRD pattern of arsenic precipitation slag

2.1.6　毒性浸出试验

对最佳条件下的沉砷渣进行了毒性浸出试验，主要参考《危险废物鉴别标准-浸出毒性鉴别》(GB 5085.3—2007)，在此标准中，砷的毒性浸出值需小于 5 mg/L。

具体步骤为：在 500 mL 的去离子水中，添加 11.4 mL 的冰醋酸，充分混合后，再添加 128.6 mL 的氢氧化钠溶液，并将其定容到 2 L。此时，溶液的 pH 将处于 4.93±0.05，取适量样品后，按液固比 20∶1 加入浸提剂，然后固定于恒温振荡箱上，振荡频率(30±2)次/min、振荡时间(18±2) h、振荡温度(23±2) ℃，最佳条件下毒性浸出试验浸出砷浓度分别为 4.28、4.39、4.33 mg/L，平均值为 4.33 mg/L，达到国家废弃物排放标准(GB 5085.3—2007)。

2.2　充填材料制备试验

制备的充填材料要满足一定的单轴抗压强度和流动性。目前国内井下充填材料要求在恒温恒湿养护箱中养护 3 d 后的单轴抗压强度大于 1 MPa，以此来满足充填材料用以井下填充的强度标准。充填料浆的流动性一般用坍落度来衡量，坍落度要大于 10 cm，工业上被称为流动砼，流动砼要满足井下充填的流动性需要[20]。在充填材料制备过程中，影响单轴抗压强度和流动性的主要因素有灰砂比、料浆浓度、臭葱石添加量，本研究的目的是在能保证充填材料抗压强度和流动度符合填充标准的前提下，确定臭葱石的最大添加量。

2.2.1　料浆浓度对流动性的影响

充填材料的流动性是该材料能否顺利应用实际的关键，影响充填材料流动性的主要因素是料浆浓度，充填材料流动性随料浆浓度的变化如图 5 所示。由图 5 可以看出，随着料浆浓度的增大，充填材料的坍落度也逐渐降低，即充填材料的流动度逐渐降低，料浆浓度在 63%～69%时，坍落度的降低相对较慢，料浆浓度大于 69%后，坍落度下降迅速。为了保证充填材料的流动性满足填充需要，后续试验选择料浆浓度在 63%～66%。

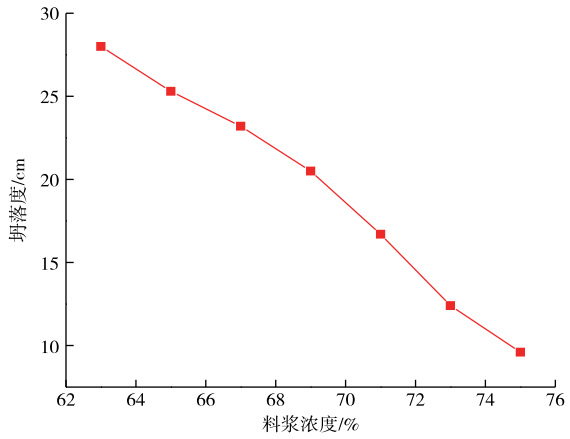

图 5　料浆浓度对流动性的影响

Fig. 5　Effects of slurry concentration on fluidity

2.2.2　各因素对抗压强度的影响

为探究各影响因素对充填材料抗压强度的影响，设计了三因素、四水平的正交试验，正交因素水平表如表 2 所示，正交试验结果与极差分析如表 3 所示。

表 2　正交试验因素水平表

Table 2　Orthogonal factor level table

水平	灰砂比	料浆浓度/%	臭葱石添加量/%
1	1∶6	63	5
2	1∶7	64	6
3	1∶8	65	7
4	1∶9	66	8

表 3 正交试验结果及极差分析

Table 3 Orthogonal experimental results

试验号	灰砂比	料浆浓度/%	臭葱石添加量/%	单轴抗压强度/MPa
1	1∶6	63	5	1.04
2	1∶6	64	6	1.09
3	1∶6	65	7	1.14
4	1∶6	66	8	0.98
5	1∶7	63	6	0.82
6	1∶7	64	5	1.05
7	1∶7	65	8	0.93
8	1∶7	66	7	1.06
9	1∶8	63	7	0.48
10	1∶8	64	8	0.53
11	1∶8	65	5	0.93
12	1∶8	66	6	0.92
13	1∶9	63	8	0.18
14	1∶9	64	7	0.35
15	1∶9	65	6	0.58
16	1∶9	66	5	0.59
k_1	1.06	0.63	0.90	
k_2	0.97	0.76	0.85	主次关系为：灰砂比>料浆浓度>臭葱石添加量
k_3	0.72	0.90	0.76	
k_4	0.43	0.89	0.66	
R	0.64	0.27	0.23	

通过极差分析结果可以看出，灰砂比、料浆浓度、臭葱石添加量三个影响因素的极差分别为 0.64、0.27、0.23，影响因素的主次关系为：灰砂比>料浆浓度>臭葱石添加量。随着灰砂比的降低，充填材料的抗压强度也直线下降，因此制备充填材料的最佳灰砂比为 1∶6；随着料浆浓度的升高，抗压强度呈先增大后减小的趋势，料浆浓度由 63%升至 65%时，抗压强度由 0.63 MPa 提高到 0.9 MPa，料浆浓度由 65%升至 66%时，抗压强度略有降低，因此，制备充填材料的最佳料浆浓度为 65%。

通过正交结果表可以得出，在最佳条件下，臭葱石的最大添加量可以达到 7%，此时充填材料的单轴抗压强度为 1.14 MPa，满足了用以井下填充的强度标准。

2.2.3 最优条件验证试验

在最佳灰砂比 1∶6、最佳料浆浓度 65%条件下、控制臭葱石添加量为 7%、养护期为 3 d，进行 3 次验证试验，结果表明，在最佳条件下，单轴抗压强度分别为 1.09、1.12、1.15 MPa，平均值为 1.12 MPa，大于 1 MPa 的标准，满足井下充填的抗压强度需要。

2.2.4 毒性浸出试验

对灰砂比 1∶6、料浆浓度 65%、臭葱石添加量 7%的条件下制备的充填材料进行了毒性浸出试验，试验参考《危险废物鉴别标准-浸出毒性鉴别》(GB 5085.3—2007)，3 次毒性浸出试验浸出砷浓度分别为 1.45、1.36、1.39 mg/L，平均值为 1.4 mg/L，达到国家废弃物排放标准。

3 结论

1)采用常压法控制过饱和度合成臭葱石的最佳条件为：铁砷摩尔比 1.2、初始 pH=2、反应温度 95 ℃、反应时间 7 h，在此条件下沉砷率为 85.07%，所得沉淀物颜色为浅绿色，其中砷含量 30.4%、铁含量 22.7%，沉砷渣毒性浸出砷浓度为 4.33 mg/L，符合国家废弃物排放标准。

2)将处理含砷废水后得到的臭葱石制备为井下充填材料，对 63%～66%料浆浓度下制备的充填材料坍落度为 25.3 cm，满足井下充填流动性需要。充填材料抗压强度正交试验结果表明，在灰砂比 1∶6、最佳料浆浓度 65%的条件下，臭葱石添加量可以达到 7%，养护 3 d 的单轴抗压强度强度为 1.12 MPa，满足井下充填抗压强度需要。充填材料毒性浸出砷浓度为 1.4 mg/L，符合国家废弃物排放标准。

3)将废液中的砷以臭葱石的形式沉淀下来，并将臭葱石按一定比例配入到井下充填矿浆中，可实现砷的安全稳定处置，为冶金工业砷的开路排放提供了新的出路。

参考文献

[1] 王健，王芳. 化学法处理冶金工业含砷废水现状及进展[J]. 世界有色金属，2020(6)：26-27，30.
WANG J，WANG F. Present situation and development of chemical treatment of arsenic containing wastewater in metallurgical industry[J]. World Nonferrous Metals，2020(6)：26-27，30.

[2] 廖家隆，张喆秋，陈丽杰，等. 含砷废水处理研究进展[J]. 有色金属科学与工程，2018，9(1)：86-91.
LIAO J L，ZHANG Z Q，CHEN L J，et al. Research progress of arsenic-containing wastewater treatment[J]. Nonferrous Metal Science and Engineering，2018，9(1)：86-91.

[3] 李春娥. 含砷废水处理研究进展[J]. 绿色科技，2014(5)：190-192.
LI C E. Research progress of the treatment of As-containing wastewater[J]. Green Technology，2014(5)：190-192.

[4] 胡斌. 有色金属行业含砷废弃物处置技术的研究进展[J]. 化工环保，2014，34(2)：114-118.
HU B. Research progresses in disposal technologies of

arsenic-containing wastes in nonferrous metals industry[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2014, 34(2): 114-118.

[5] 许小燕,曾玲,肖圣雄,等.高砷污酸处理技术的改进[J].湘南学院学报,2013,34(2):122-125.
XU X Y, ZENG L, XIAO S X, et al. Improvement of the technique to the process of high-arsenic waste acid[J]. Journal of Xiangnan University, 2013, 34(2): 122-125.

[6] 吴妍.工业含砷废水的处理技术进展[J].电大理工,2012(4):7-8.
WU Y. Progress in treatment technology of industrial arsenic-containing wastewater[J]. Study of Science and Engineering at RTVU, 2012(4): 7-8.

[7] 赵金艳,王金生,郑骥.含砷废水、废渣的处理处置技术现状[J].北京师范大学学报(自然科学版),2012,48(3):287-291.
ZHAO J Y, WANG J S, ZHENG J. Treatment and disposal technologies of arsenic waste water and residue[J]. Journal of Beijing Normal University (Natural Science Edition), 2012, 48(3): 287-291.

[8] 王雷,张俊峰,解维平,等.硫化法处理含砷废水的响应曲面优化研究[J].中国有色冶金,2022,51(4):115-122.
WANG L, ZHANG J F, XIE W P, et al. Research on response surface optimization of arsenic-containing wastewater treatment by sulfidization[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2022, 51(4): 115-122.

[9] 胡斌,杨天足,刘伟锋,等.采用硫化沉淀法从酸性废水中除砷及其水热成矿稳定化(英文)[J].Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2019, 29(11): 2411-2421.
HU B, YANG T Z, LIU W F, et al. Arsenic removal from acidic wastewater by sulfide precipitation and its hydrothermal mineralization stabilization[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2019, 29(11): 2411-2421.

[10] 张明琴,周新涛,罗中秋,等.石灰-铁盐法处理工业含砷废水研究进展[J].硅酸盐通报,2016,35(8):2447-2453.
ZHANG M Q, ZHOU X T, LUO Z Q, et al. Treatment of arsenic-bearing industrial wastewater by lime-ferric salt method[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2016, 35(8): 2447-2453.

[11] 巫瑞中.石灰-铁盐法处理含重金属及砷工业废水[J].江西理工大学学报,2006,27(3):58-61.
WU R Z. Industrial wastewater containing heavy metal and arsenic was treated by lime-iron salt technology[J]. Journal of Jiangxi University of Science and Technology, 2006, 27(3): 58-61.

[12] 王长印.常压体系下溶液过饱和度对臭葱石合成的影响研究[D].昆明:昆明理工大学,2020.
WANG C Y. Study on the influence of solution supersaturation on the synthesis of scorpionite under atmospheric pressure[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2020.

[13] 张俊.含砷废水水热臭葱石法沉砷行为及物相转化研究[D].昆明:昆明理工大学,2019.
ZHANG J. Study on arsenic precipitation behavior and phase transformation of arsenic-containing wastewater by hydrothermal method[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2019.

[14] 邓戈,罗劲松,李存兄,等.水热臭葱石固砷过程 Na^+ 和 K^+ 的影响[J].有色金属(冶炼部分),2023(3):1-7.
DENG G, LUO J S, LI C X, et al. Effect of Na^+ and K^+ on hydrothermal arsenic solidization by scorodite[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2023(3): 1-7.

[15] 余自秀.含砷铁溶液水热法臭葱石沉砷研究[D].昆明:昆明理工大学,2017.
YU Z X. Study on arsenic deposition by hydrothermal method from scorpion in arsenic-bearing iron solution[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2017.

[16] 张雪凯.常压条件下臭葱石合成过程热力学及动力学研究[D].赣州:江西理工大学,2016.
ZHANG X K. Study on thermodynamics and kinetics of synthesis process of scorodite under atmospheric pressure[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2016.

[17] 熊珊.含砷废液臭葱石沉砷研究[D].长沙:中南大学,2012.
XIONG S. Study on arsenic precipitation from waste liquid containing arsenic[D]. Changsha: Central South University, 2012.

[18] FUJITA T, TAGUCHI R, ABUMIYA W, et al. Novel atmospheric scorodite synthesis by oxidation of ferrous sulfate solution. Part II: effect of temperature and air[J]. Hydrometallurgy, 2008, 90(2/3/4): 85-91.

[19] FUJITA T, TAGUCHI R, ABUMIYA W, et al. Novel atmospheric scorodite synthesis by oxidation of ferrous sulfate solution. Part I[J]. Hydrometallurgy, 2008, 90(2/3/4): 92-102.

[20] 赵鑫.黄金尾矿基井下胶结充填材料力学性质研究[D].阜新:辽宁工程技术大学,2021.
ZHAO X. Study on mechanical properties of underground cemented filling materials based on gold tailings[D]. Fuxin: Liaoning Project Technology University, 2021.