

不同诱导条件对结晶产物形貌特征的影响

陈坚¹ 袁鹏^{1,2} 李川竹¹ 陶涛² 王凯军^{1*}

(1. 清华大学环境学院 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室 北京 100084;

2. 华中科技大学环境科学与工程学院 武汉 430074)

摘要 在流化床反应器中,以含铜废水为处理对象,重点考察了诱导条件改变对结晶系统运行效率及结晶产物形貌特征的影响。结果表明,进水 200 mg/L,进药比 $[\text{Cu}^{2+}] / [\text{CO}_3^{2-}]$ 1:1.2, pH 为 10.2 的条件下,铜离子去除率可接近 100%,诱导晶种表面平滑,诱导颗粒生长成致密杆状晶体结构,以碳酸盐为沉淀剂的诱导结晶系统依赖于体系的 pH,高 pH 体系下发生的共结晶现象是影响系统运行的主要原因;随着进药摩尔比的增加,结晶产物由短杆状向球状转化,晶体机械强度显著降低大量破碎,影响出水水质;进药比 1:1.2, pH 为 11 的条件下,含铜废水浓度为 500 mg/L 时,系统去除率可达 95% 以上,微晶产率低于 5%。

关键词 诱导结晶 晶貌特征 运行效率

中图分类号 X703 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2015)04-4721-06

Influence of different induced conditions on product characteristic by induced crystallization

Chen Jian¹ Yuan Peng^{1,2} Li Chuazhu¹ Taotao² Wang Kaijun^{1*}

(1. State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

2. School of Environmental Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract A fluidized bed reactor was employed to treat copper containing wastewater. The effect of induced conditions on system removal efficiency and the products characteristic was investigated. Results showed that approximate 100% copper removal efficiency could be achieved when the influent copper concentration was 200 mg/L, pH value was 10.2, the molar ratio of $[\text{Cu}^{2+}] / [\text{CO}_3^{2-}]$ was 1:1.2. Regular rod-like crystals can be obtained. Co-crystallization was able to account for a poor removal efficiency under the high pH value condition. With the increase of carbonate to copper molar ratio, the morphology of the crystals changed from the rod-like to spherical, the surface of copper pellets was broken which greatly influenced the effluent water quality. About 95% copper removal efficiency could be achieved when the influent copper concentration was 500 mg/L, pH value was 11, the molar ratio of $[\text{Cu}^{2+}] / [\text{CO}_3^{2-}]$ was 1:1.2. Fine productive rate was less than 5%.

Key words induced crystallization; crystal morphology; removal efficiency

我国重金属污染问题严峻,传统重金属处理技术存在一定局限,新方法和新技术亟待研究和开发。近年来,以诱导结晶为基础的处置技术将无害化与资源化结合,通过结晶过程及晶种的回收,在完成重金属污染物去除的同时能实现资源化处置,成为国际上的研究热点。目前,诱导结晶工艺在重金属处理领域的应用主要集中在结晶系统条件参数优化控制、反应器改造以及结晶机制探讨等内容,其中有效控制系统诱导条件,实现流化床结晶系统的稳定运行的相关研究开展最为广泛。有学者对碳酸盐体系下去除 Cu、Pb 和 Ni 等金属的控制条件开展了研究^[1-3]; van Hille R. P. 等^[4,5]以硫化钠为沉淀剂,对

进药比、重金属浓度和回流速率等因素对结晶系统的影响进行了探索。研究结果显示,系统参数(pH、进药摩尔比和进药浓度)主要通过改变过饱和指数影响系统运行,高过饱和度更有利于晶核产生,形成的大量微晶对诱导结晶系统稳定运行产生负面影

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21307072);国家“水体污染控制与治理”科技重大专项(2012ZX07205-002);国家“863”高技术发展研究计划(2011AA06090102)

收稿日期:2014-03-13;修订日期:2014-03-15

作者简介:陈坚(1981—),男,博士,主要从事环境修复/治理/水染控制化学方面的研究工作。E-mail: situchen@ qq. com

* 通讯联系人, E-mail: wkj@ tsinghua. edu. cn

响,而低过饱和度条件更易于非均相成核体系的产生,诱导晶体有效生长,使反应器实现高效去除。

随着研究的不断深入,有证据表明过饱和指数并非与实际微晶产率呈现想象中的正相关,van Hille R. P. 等^[4]研究表明,即使在相同的离子强度和饱和度条件下, Cu^{2+} 和 S^{2-} 的比例差异将对结晶产物成核生长和形貌特征产生显著影响,并导致系统处理效率的差异。Lewis A. E.^[6]认为,结晶产物的微溶性以及结晶过程的快速性将导致多种结晶过程共同起作用,仅以过饱和指数评估反应器运行状况存在缺陷。

本研究将通过不同诱导条件下,诱导晶体、出水微晶种类及形貌特征的变化反映流化床结晶系统的复杂环境,探讨反应器运行效率降低的限制性因素,并通过诱导条件,反应器运行效率及晶体形貌特征间的相关关系,进一步阐述诱导结晶机制。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

实验采用的主要药品的纯度均为分析纯,药品包括 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 Na_2CO_3 、 HNO_3 、 HCl 和 NaOH 等。模拟含铜废水及沉淀剂均由相应无机盐和自来水配制,仪器分析测试过程中用水均为去离子水。晶种为石英砂(150~300 μm)先后利用15%硝酸及去离子水对石英砂进行清洗,去除杂质后风干备用。

1.2 实验装置与测定方法

实验装置如图1所示,结晶反应器由有机玻璃制成,反应器高500 mm,下部流化状态反应区内径为30 mm,高400 mm,顶部沉淀区内径90 mm,高100 mm。流化区晶种(石英砂)静态填装高度为100 mm。诱导结晶速率较快,停留时间确定为30 min。由化学纯的 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 配置的模拟含铜废水(200 mg/L)和化学纯 Na_2CO_3 配置的不同浓度的

沉淀剂由底部采用蠕动泵入反应器(见表1),在流化床中反应以后由顶部出水,距顶部130 mm处设置回流系统,回流溶液以一定速度从底部泵入反应器,回流速度控制为13 m/h。

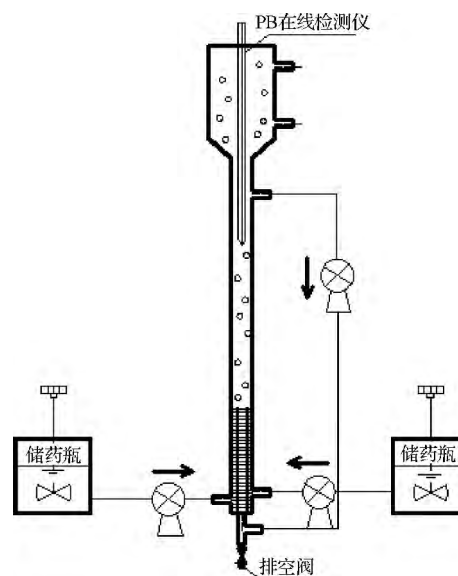


图1 反应器装置图

Fig. 1 Schematic of reactor

实验在室温下(24 ± 2) $^{\circ}\text{C}$ 下开展,以15d为周期,通过调节进水浓度、进药比(Cu^{2+} 和 CO_3^{2-} 的摩尔浓度比)以及沉淀剂pH等参数,考察上述条件变化对系统去除效率、诱导晶体发育及生长的影响。

液体样品利用注射器在出水口抽取获得。每次取样20 mL,其中10 mL直接利用15%硝酸酸化至 $\text{pH} < 2$ 贮藏备用,用于测定溶液中总铜浓度;其余样品经滤膜(0.22 μm)过滤后,再进行酸化,用于溶液溶解性铜的测定。酸化后样品中铜含量经稀释后利用原子吸收光谱仪(岛津AA-6300C)分析测试。水样pH由pH计(哈西HQ30d)测定。实验具体参数如表1所示。

表1 反应器运行条件
Table 1 Operation conditions

实验组编号	进水铜离子浓度(mg/L)	进药比($\text{Cu}^{2+}/\text{CO}_3^{2-}$)	沉淀剂 pH	上升流速(m/h)	停留时间(min)	沉淀剂
1	200	1:1.2	9.2	13	30	Na_2CO_3
2	200	1:1.2	10.2	13	30	Na_2CO_3
3	200	1:1.2	12.5	13	30	Na_2CO_3
4	200	1:2.4	10.2	13	30	Na_2CO_3
5	200	1:3.6	10.3	13	30	Na_2CO_3
6	500	1:1.2	11.1	13	30	Na_2CO_3
7	700	1:1.2	10.9	13	30	Na_2CO_3

系统去除效率 X_R , 微晶产率 X_F 通过以下公式计算:

$$X_R = \frac{C_{in} - C_{out\ total}}{C_{in}} \quad (1)$$

$$X_F = \frac{C_{out\ total} - C_{out\ dissolved}}{C_{in}} \quad (2)$$

式中: C_{in} 为反应器底部铜离子的进水浓度 (mg/L), $C_{out\ dissolved}$ 为反应器出水中溶解性铜离子浓度 (mg/L), $C_{out\ total}$ 为反应器出水中总铜浓度 (mg/L)。

反应器运行 15 d 后, 对第 1、3、5 和 7 组实验中的诱导晶种、出水中固相结晶产物取样。利用扫描电镜及 X 射线能谱 (SEM-EDS, 日立 S4800 冷场发射扫描电镜) 对不同诱导条件下形成的固相产物开展进一步分析。

2 结果与讨论

2.1 pH 对结晶系统影响研究

图 2 为进水浓度 200 mg/L, 低进药比 1:1.2 ($Cu^{2+}:CO_3^{2-}$) 的条件下 (实验 1-3), 结晶系统铜离子的去除效率 (X_R) 及微晶产率 (X_F) 随 pH 的变化情况。结果显示, 反应器在上述条件下运行 (15 d) 较为稳定, 但随 pH 条件的改变, 呈现一定差异。沉淀剂 pH=9.2 时, 系统去除效率略高于 90%, pH 上升至 10.2, 铜离子去除率可接近 100%, 随着 pH 继续升高, 系统去除效率呈显著下降趋势。上述体系微晶产率变化显示, 较低 pH 条件下, 系统微晶产率低于 2%, 表明铜离子未全部向固相转化。系统中碳酸根的活度受控于体系的 pH, 低 pH 条件下, 碳酸根活度较低, 体系中沉淀结晶过程的不完全, 反应器去除效率略低。随着系统 pH 的提高 (pH = 10.2), 碳酸根离子活度占总碳比例显著上升, 反应

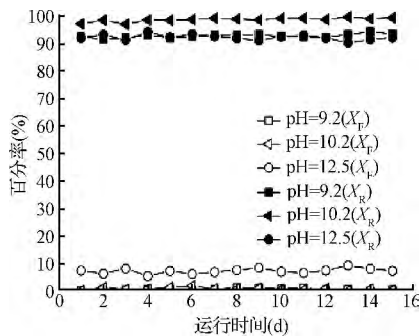


图 2 不同 pH 条件下, X_F 、 X_R 随时间的变化
Fig. 2 Fines fraction (X_F) and reactor efficiency (X_R) as a function of time under different pH conditions

器实现高效去除。需注意的是, 当沉淀剂 pH 提高至 12.5 时, 系统微晶产率增加至 8% ~ 10%, 从而导致系统出水效率再次降低至 90%。

上述研究中, 最佳 pH 运行条件下 (pH = 10.2) 结晶产物 (诱导晶体和出水微晶) 整体呈现草绿色, 扫描电镜照片显示 (图 3(a)), 晶种表面光滑、致密, 铜离子在晶种表面实现有效结晶。进一步的放大结果可以看出, 诱导晶体表面主要以短杆状晶体为主 (图 3(b)), 尺度大小较为均一, 在 300 ~ 700 nm 之间。Veeken A. H. M. 等^[7]认为, 自发成核晶体通常易随出水流出, 降低系统运行效率。而图 3(b) 所示, 在一个稳定成熟的诱导结晶系统中, 即使形成尺度极小的晶体也可以有效实现结晶过程。出水中微晶的电镜表明 (图 3(c)), 其同样仍以短杆状结晶产物为主, 不过尺度远大于 500 nm, 甚至可达几个微米。能谱分析结果显示 (见表 2), 诱导晶体中 C、O 和 Cu 各元素组成比例分别为 24.68%、53.12% 和 22.2%, 与出水微晶的元素组成 25.61%、53.39% 和 20.72% 基本一致, 且与文献中的报道的碱式碳酸铜能谱分析结果吻合^[8], 表明上述条件下在晶种表面形成的杆状诱导晶体与出水微晶具有同源性, 且主要以碱式碳酸铜为主, 出水微晶部分源于晶种间碰撞、磨损产生的碎片^[9]。

表 2 诱导晶体和出水微晶元素相对百分含量

Table 2 Analysis of components of elements from crystal products (%)					
实验编号	晶种				
	C	O	Cu	Ca	Mg
1	24.68	53.12	22.20	0.00	0.00
3	22.27	29.71	45.93	2.10	0.00
5	24.25	53.77	20.07	1.90	0.00
7	19.67	64.13	16.20	0.00	0.00
实验编号	微晶				
	C	O	Cu	Ca	Mg
1	25.61	53.39	20.72	0.00	0.00
3	25.89	58.89	6.29	5.25	3.42
5	21.43	58.60	17.86	2.11	0.00
7	29.54	52.03	17.90	0.00	0.00

当 pH 提高至 12.5 时, 系统处理效率下降。随着 pH 的提高, 系统中碱式碳酸铜的过饱和指数提高 2 ~ 3 个数量级。Veeken A. 等^[10], Lewis A. 等^[11] 将微晶产率的上升归因于系统的过饱和指数提高。在高 pH 的条件下, 系统中主要结晶产物向氢氧化

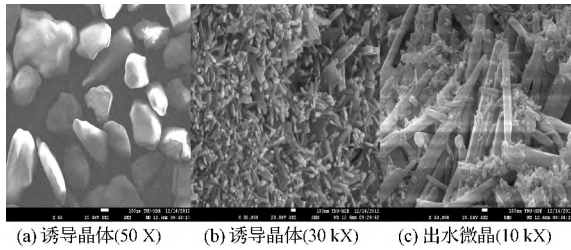


图3 200 mg/L, 1:1.2 (Cu²⁺:CO₃²⁻)、pH = 10.2 条件下结晶产物电镜图片

Fig. 3 SEM view of crystal products when influent Cu²⁺ = 200 mg/L, [CO₃²⁻]/[Cu²⁺] molar ratio = 1.2 pH = 10.2)

物转化,而氢氧化铜不易结晶沉淀,从而影响系统出水。本研究电镜结果显示(见图4(a)和(b)),高pH条件下,诱导晶种表面形貌趋于复杂,除了杆状晶体,还存在大量的块状晶体,以及不规则晶体,且尺度不均,较大的晶体可达到4~5 μm。出水中微晶(图4(c))则主要以块状和片状为主,晶型不完整,结晶程度较低,尺度从几百个纳米到几个微米。其复杂的形貌特征也预示着此条件下,诱导体系内发生了复杂的反应过程。

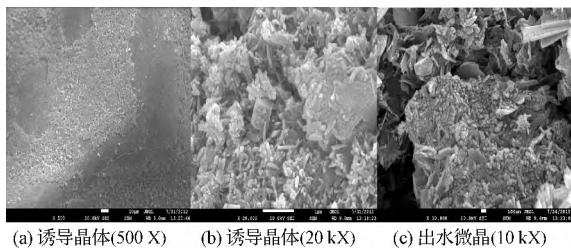


图4 200 mg/L, 1:1.2 (Cu²⁺:CO₃²⁻)、pH = 12.5 条件下结晶产物电镜图片

Fig. 4 SEM view of crystal products when influent Cu²⁺ = 200 mg/L, [CO₃²⁻]/[Cu²⁺] molar ratio = 1.2 pH = 12.5)

能谱结果显示(见表2), pH = 12.5 时,晶种与出水微晶元素组成的差异显著,其中出水微晶中Cu元素较晶种所占比例显著下降,Ca和Mg元素的比例显著上升,氧元素比例的大幅提高,表明在出水的微晶中可能形成有碳酸钙、碳酸镁以及氢氧化铜等多种结晶产物,因上述产物与晶种表面诱导晶体间错配度较高,在流化床体系难以有效结晶到晶种表面,从而导致系统铜离子去除效率的降低。Lewis A. 等^[12]指出,由于结晶产物的微溶性以及结晶过程的快速性导致了多种结晶机理共同起作用。可见高pH体系下,共结晶现象是影响系统运行稳定性

的重要原因。熊娅等^[13]的研究显示,高pH条件下,形成钙镁沉淀的共结晶现象也是反应器运行效率降低的重要原因。

2.2 不同进药比条件对结晶系统影响研究

图5为进水200 mg/L浓度下,pH = 10.2改变不同进药比条件(实验2、4、5),系统运行效率及微晶产率结果。由图5可知,进药比条件对系统的运行影响显著,当进药摩尔比(Cu²⁺:CO₃²⁻)从1:1.2提高至1:2.4,系统去除效率下降到85%以下,系统微晶产率接近15%,随着进药比的进一步投加(1:3.6),系统运行效率降低至70%,微晶产率达到30%。

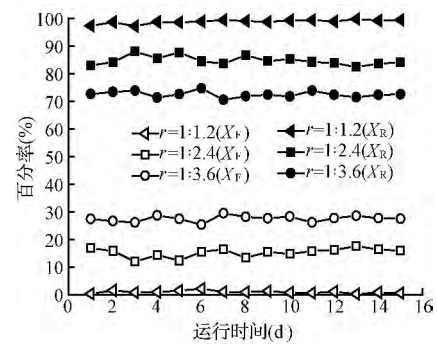


图5 不同进药比条件下, X_F、X_R 随时间变化曲线
Fig. 5 Fines fraction (X_F) and reactor efficiency (X_R) as a function of time under different [CO₃²⁻]/[Cu²⁺] molar ratio conditions

图6为高进药比(1:3.6)条件下晶种及出水微晶的电镜图片。如图6(a)所示,晶种表面较为平滑、致密,但出现明显裂痕。放大5万倍结果显示(图6(b)),晶体微观呈球形,晶体尺度仅几十个纳米左右。Veeken A. H. M. 等^[7]研究认为,随着系统饱和度的提高,晶核的生长速率将快于晶体的生长速率,体系更有利于晶核的产生。本研究中,高饱和度条件下,大量小尺度微晶实现聚集生长,宏观则显示为菜花状结构。Costodes V. C. T. 等^[3]对Ni—CO₃—OH系统的结晶过程研究指出,晶体成核后在诱导晶种表面结晶生长这一过程也是诱导结晶系统内的重要机制。出水固相结晶产物的电镜结果显示(图6(c)),其主要以块状碎片为主,宏观结构超过100 μm,表明其并非直接源于体系中自发成核产生的大量微晶。放大结果显示,上述碎片微观仍呈现为球形的晶体结构,与诱导晶种表面形态相同。能谱数据结果(表2)进一步证实,晶种与微晶的元素组成虽存在一定差异,但差异较小,显示了一定的

同源性。结果同时显示高进药比条件下,晶种和出水微晶中出现了少量的钙、镁的共沉淀现象。

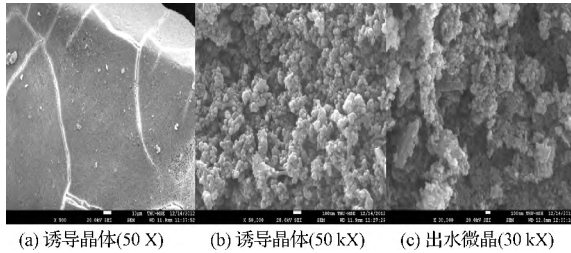


图 6 200 mg/L、1:3.6 (Cu²⁺:CO₃²⁻)、pH = 10.2 条件下结晶产物电镜图片

Fig. 6 SEM view of crystal products (Influent Cu²⁺ = 200 mg/L, [CO₃²⁻]/[Cu²⁺] molar ratio = 3.6 pH = 10.2)

Aldaco R. 等^[14]指出,晶种间的摩擦、碰撞是影响反应器效率的重要原因。当形成的晶体机械强度较低时,在高速的回流水的冲刷下,结晶产物易发生破碎,导致微晶产率提高。本研究中,高进药比条件下形成的球状微晶结构机械强度较低,在流化状态更易于破碎,从而显著影响了系统的稳定性。

2.3 不同进药浓度对结晶系统影响研究

进药浓度是评价系统去除重金属能力重要指标,也是影响诱导结晶系统稳定运行的重要参数,本研究对比考察了低进药比 1:1.2 (Cu²⁺:CO₃²⁻) 的条件下,不同进水浓度下(200、500 和 700 mg/L)系统的运行状况。

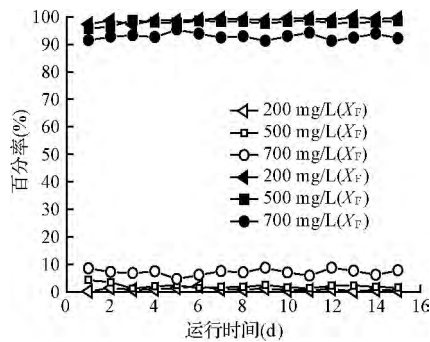


图 7 不同进药浓度体系 X_F、X_R 随时间变化曲线
进药比 1:1.2 (Cu²⁺:CO₃²⁻)

Fig. 7 Fines fraction (X_F) and reactor efficiency (X_R) as a function of time under different influent concentrations ([Cu²⁺]/[CO₃²⁻] molar ratio = 1:1.2)

由图 7 可知,随着进水浓度提高,反应器依然获得的较高的去除效率(实验 6-7),在进水浓度 500 mg/L 下,铜离子的去除率一直维持在 95% 以上,而

微晶产率始终低于 5%。当进水浓度上升至 700 mg/L,诱导结晶系统也可以维持 90% 的高效去除率。在上述条件下,铜离子与沉淀剂浓度的同时提高,系统过饱和指数显著上升,但系统仍实现了稳定运行。以上结果显示高过饱和度下形成的均向成核体系可以在以流化床为基础的诱导结晶工艺中实现有效结晶。

电镜结果显示(图 8(a)),晶种表面光滑致密,无明显裂痕,放大 3 万倍可显示(图 8(b))形成的诱导晶体为细小针状晶体、紧密堆积形成放射性簇状,晶型较为单一。当结晶体系反应速率较快,易形成针状结晶,在高过饱和体系下,系统的结晶速率大幅提高,诱导晶体也从短杆状向针状转变。此外,晶种表面存在大面积擦痕,表明流化过程中晶种间的摩擦作用十分强烈,并使得晶种表面趋于平滑。图 8(c)为系统出水中微晶形貌,晶体呈明显球状,由短杆状晶体构成,尺度可达 7~8 μm,远大于诱导晶种表面的微晶尺度,该晶体用酸溶解无石英砂晶核,表明其为自发成核生长结果。实验显示,此类晶体大部分仍留在反应器中,因质量较轻,悬浮于石英砂晶种顶部,并可作为晶核实现二次结晶。Luther G. W. 等^[15]指出,结晶体系中存在小晶体不断溶解形成大晶体的过程,并认为这一过程与奥斯特瓦尔德熟化过程相关,由此过程带来的二次成核过程是流化床反应器中铜离子实现有效去除的重要过程。

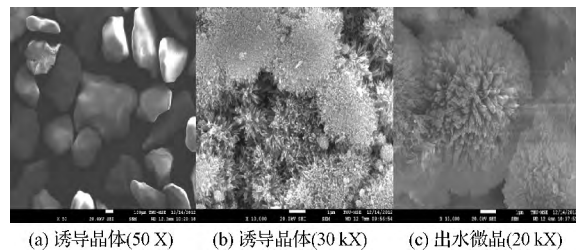


图 8 500 mg/L、1:1.2 (Cu²⁺:CO₃²⁻)、pH = 10.9 条件下结晶产物电镜图片

Fig. 8 SEM view of crystal products (influent Cu²⁺ = 500 mg/L, [CO₃²⁻]/[Cu²⁺] molar ratio = 1.2, pH = 10.9)

能谱数据显示(表 2),出水微晶与诱导晶种表面的元素比例与碱式碳酸铜相当,表明此条件下形成的结晶产物仍以碱式碳酸铜为主,且没有钙、镁等离子的共沉淀作用。

3 结 论

(1) 不同的诱导条件下,诱导结晶系统的运行

效率存在差异,依靠体系过饱和程度评价系统效率存在缺陷,利用诱导晶体、出水微晶类型及形貌特征的变化可有效反映流化床系统的复杂环境,揭示影响系统的限制性因素。

(2) 以碳酸盐为沉淀剂的诱导结晶系统依赖于体系的 pH,高 pH 条件下,以碱式碳酸铜结晶为主导的系统将向氢氧化铜、碳酸钙、碳酸镁等的共结晶系统转变,影响系统稳定运行。

(3) 随着进药摩尔比的增加,200 mg/L 进水浓度下,系统出水效率下降至 70%,电镜及能谱结果分析显示,高进药比(1:3.6)下,结晶产物微观成小球状,宏观上表现为菜花状,其机械强度低,易于破碎脱落,是结晶系统效率大幅下降的主要原因。

(4) 经条件控制优化,500 mg/L 含铜废水可实现去除率 95% 以上,微晶产率低于 5%,诱导晶种表面致密,平滑,诱导晶体紧密堆积形成放射性簇状,自发成核的晶体有效生长,实现二次成核。形成的结晶产物仍以碱式碳酸铜为主,且没有钙、镁等离子的共沉淀作用。

参考文献

- [1] Zhou P., Huang J. C., Li A. W. F., et al. Heavy metal removal from wastewater in fluidized bed reactor. *Water Research* **1999**, 33(8): 1918-1924
- [2] Lee C. I., Yang Wanfa, Hsieh C. I. Removal of Cu(II) from aqueous solution in a fluidized-bed reactor. *Chemosphere*, **2004**, 57(9): 1173-1180
- [3] Costodes V. C. T., Lewis A. E. Reactive crystallization of nickel hydroxy-carbonate in fluidized-bed reactor: Fines production and column design. *Chemical Engineering Science* **2006**, 61(5): 1377-1385
- [4] van Hille R. P., Peterson K. A., Lewis A. E. Copper sulphide precipitation in a fluidised bed reactor. *Chemical Engineering Science* **2005**, 60(10): 2571-2578
- [5] Mokone T. P., van Hille R. P., Lewis A. E. Metal sulphides from wastewater: Assessing the impact of supersaturation control strategies. *Water Research* **2012**, 46(7): 2088-2100
- [6] Lewis A. E. Review of metal sulphide precipitation. *Hydrometallurgy* **2010**, 104(2): 222-234
- [7] Veeken A. H. M., Akoto L., Pol L. W. H., et al. Control of the sulfide (S^{2-}) concentration for optimal zinc removal by sulfide precipitation in a continuously stirred tank reactor. *Water Research* **2003**, 37(15): 3709-3717
- [8] 熊娅,王凯军,阎中. 诱导结晶工艺中诱晶载体的选择与改性. *环境工程学报* **2013**, 7(1): 42-46
Xiong Ya, Wang Kaijun, Yan Zhong. Selection and modification of seed crystals in induced crystallization process. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, **2013**, 7(1): 42-46 (in Chinese)
- [9] Aldaco R., Garea A., Irabien A. Calcium fluoride recovery from fluoride wastewater in a fluidized bed reactor. *Water Research* **2007**, 41(4): 810-818
- [10] Aldaco R., Garea A., Irabien A. Fluoride recovery in a fluidized bed: Crystallization of calcium fluoride on silica sand. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2006**, 45(2): 796-802
- [11] Veeken A., de Vries S., Van der Mark A., et al. Selective precipitation of heavy metals as controlled by a sulfide-selective electrode. *Separation Science and Technology*, **2003**, 38(1): 1-19
- [12] Lewis A., van Hille R. An exploration into the sulphide precipitation method and its effect on metal sulphide removal. *Hydrometallurgy* **2006**, 81(3-4): 197-204
- [13] 熊娅,阎中,张国臣,等. 成核方式对诱导结晶工艺处理含铜废水的影响. *环境科学* **2011**, 32(10): 2961-2965
Xiong Ya, Yan Zhong, Zhang Guochen, et al. Effect of nucleation modes on the induced crystallization process for copper contained wastewater treatment. *Environmental Science* **2011**, 32(10): 2961-2965 (in Chinese)
- [14] Aldaco R., Garea A., Irabien A. Particle growth kinetics of calcium fluoride in a fluidized bed reactor. *Chemical Engineering Science* **2007**, 62(11): 2958-2966
- [15] Luther G. W., Rickard D. T., Theberge S. T., et al. Determination of metal (bi) sulfide stability constants of Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , and Zn^{2+} by voltammetric methods. *Environmental Science & Technology*, **1996**, 30(2): 671-679