

陈坚,袁鹏,蔡思鑫,等. 碳酸盐体系中 pH 对 Cu^{2+} 诱导结晶过程的影响 [J]. 环境科学研究, 2015, 28(1): 96-102.

CHEN Jian, YUAN Peng, CAI Sixin, et al. Impacts of pH on the process of crystallization induced by copper in carbonate system [J]. Research of Environmental Sciences, 2015, 28(1): 96-102.

碳酸盐体系中 pH 对 Cu^{2+} 诱导结晶过程的影响

陈 坚¹, 袁 鹏^{1,2}, 蔡思鑫³, 陶 涛², 王凯军^{1*}

1. 清华大学环境学院环境, 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, 湖北 武汉 430074

3. 中国地质大学(北京) 水资源与环境学院, 北京 100083

摘要: 在流化床中, 以含 Cu^{2+} 废水为处理对象, 考察了碳酸盐体系中 pH 的改变对 Cu^{2+} 诱导结晶过程的影响. 结果表明: 当进水 $\rho(\text{Cu}^{2+})$ 为 200 mg/L、沉淀剂 pH 为 10.2 时, 经回流系统拦截, 微晶产率可降低 0.5% ~ 1.0%, Cu^{2+} 的去除率可达 99.0% 以上. 经 XRD(X 射线衍射) 分析表明, 结晶产物以碱式碳酸铜为主, 晶型呈短杆状, 尺寸较为均一; 当沉淀剂 pH 升至 12.2 时, Cu^{2+} 的去除率降至 95.0%, 系统出水结晶产物晶型特征不明显, 尺寸不均, XRD 结果显示为氢氧化铜、碱式碳酸铜、碳酸钙等混合结晶产物, 晶体衍射峰多存在宽化现象, 表明高 pH 下结晶产物晶化程度较低.

关键词: 碳酸盐系统; 诱导结晶; pH; 结晶产物

中图分类号: X705

文章编号: 1001-6929(2015)01-0096-07

文献标志码: A

DOI: 10.13198/j.issn.1001-6929.2015.01.13

Impacts of pH on the Process of Crystallization Induced by Copper in Carbonate System

CHEN Jian¹, YUAN Peng^{1,2}, CAI Sixin³, TAO Tao², 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

3. School of Water Resource and Environment, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China

Abstract: The crystallization process of copper removal by sodium carbonate was investigated in a seeded fluidized bed reactor. The influence of pH value of the precipitation agent on the copper conversion and removal efficiency was tested. The results indicated that 99.0% copper removal efficiency was achieved, while the fine generation efficiency was decreased by 0.5% ~ 1.0% under conditions of influent copper 200 mg/L, pH value of precipitation agent 10.2 and optimal recycle flow rate. The sizes of the fine particles were uniform and present as rod-like. The crystal was identified as basic copper carbonate by X-ray diffraction (XRD). With pH of the reagent increased to 12.2, the removal efficiency of copper decreased to 95.0% and the crystals showed unclear crystallization characteristics, low degree of crystallization and irregular size. The XRD results indicated the fine fraction were a mixture of copper hydroxide, basic copper carbonate and calcium carbonate.

Keywords: carbonate system; induced crystallization; pH; crystallization product

收稿日期: 2014-03-17

修订日期: 2014-04-02

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

作者简介: 陈坚(1981-), 男, 吉林长春人, 工程师, 博士, 主要从事环境修复、治理、水染控制化学研究, situchen@qq.com.

* 责任作者, 王凯军(1960-), 男, 山东定海人, 教授, 博士, 博导, 主要从事污水与污泥处理技术、环境技术管理体系研究, wkj@tsinghua.edu.cn

随着我国社会经济的快速发展, 重金属污染问题日益凸显^[1-3]. 近年来, 以诱导结晶工艺为基础的重金属处置技术将无害化与资源化相结合, 成为国际上的研究热点^[7-8].

与传统的沉淀工艺相比, 诱导结晶工艺可被精确控制, 以晶种生长的结晶过程代替大量化学污泥的产生^[9-12]. 结晶系统的稳定运行通常被认为与反应区形成的过饱和度密切相关^[7,13]. 过饱和度是体系中

结晶沉淀过程的热力学驱动力,体现了不同过饱和体系的潜在差别^[4]. 研究^[5-14]认为,高过饱和度条件下,均相成核过程中形成的大量微晶是系统去除效率下降的主要因素. Veeken 等^[7-13]利用库尔特颗粒计数器在线测定 ZnS 晶体的粒径生长变化,结果表明,随着过饱和度增加,晶体成核速率的增幅远大于大晶体的生长速率,导致微晶的大量产生.

随着研究的深入,较多的证据显示,以流化床反应器为基础的诱导结晶过程与经典结晶理论存在差异. Van Hille 等^[9]研究显示,在相同的离子强度、饱和度条件下, Cu^{2+} 和 S^{2-} 含量所占比例的差异将对结晶产物的晶型、晶貌及晶体的成核和生长速率均产生显著影响,并导致微晶产率的差异. Van Hille 等^[10]利用硫化物除铜的试验结果表明,过饱和度并未与微晶产率呈正相关,指出仅以过饱和度评价硫化物诱导结晶过程存在缺陷,并将上述现象归结于硫化物系统的复杂性.

该研究以 Cu^{2+} 为目标污染物,利用 pH 改变碳酸盐结晶体系的过饱和度,考察过饱和度的变化对诱导结晶过程的影响. 研究重点分析在不同 pH 条件下 X_R (Cu^{2+} 去除率)、 X (Cu^{2+} 转化率)、 X_F (微晶产率) 的变化,对比考察不同条件下系统中结晶产物的性质特征、形貌差异,并进一步探讨结晶产物性质改变对 X_R 的影响.

1 材料与方法

1.1 试验设计

在室温 (24 ± 2) $^{\circ}\text{C}$ 下开展试验. 试验用流化床反应器结构见图 1. 反应器高 500 mm. 下部流化状态反应区高 400 mm,内径为 30 mm; 顶部沉淀区高 100 mm,内径为 90 mm. 以石英砂为晶种,静态填充高度为 100 mm. 停留时间为 30 min,模拟含 Cu^{2+} 废水及沉淀剂经由蠕动泵 (BT100-2J, 保定兰格恒流泵有限公司) 分别从底部水平进样口泵入反应器. 以 Na_2CO_3 溶液为沉淀剂, $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) : c(\text{Cu}^{2+})$ 控制在 1.2:1. 整个系统由顶部出水(下称 A 取样口),距顶部 130 mm 处设回流系统,回流液以一定速度从底部泵入反应器. 为使系统内晶种更好地处于流化状态,上升流速确定为 13 m/h.

在 A 取样口、反应区出水(下称 B 取样口)取样测试,考察反应器不同出水位置 X_R 、 X 、 X_F 的变化.

$$X = X_F + X_R = (C_{in} - C_{out,d}) / C_{in} \times 100\% \quad (1)$$

$$X_F = (C_{out,t} - C_{out,d}) / C_{in} \times 100\% \quad (2)$$

$$X_R = (C_{in} - C_{out,t}) / C_{in} \times 100\% \quad (3)$$

式中, C_{in} 、 $C_{out,t}$ 、 $C_{out,d}$ 分别为反应器进水、出水及过滤后出水中的 $\rho(\text{Cu}^{2+})$, mg/L.

利用 HCl、NaOH 调节沉淀剂的 pH,考察 pH 在 8.0 ~ 12.2 范围内流化床系统的诱导结晶过程. 计算不同 pH 下对体系中结晶产物过饱和指数的影响. 进水的 pH 调至 5.0 ~ 5.3,以避免 Cu^{2+} 与自来水中 CO_3^{2-} 及 OH^- 预先发生沉淀.

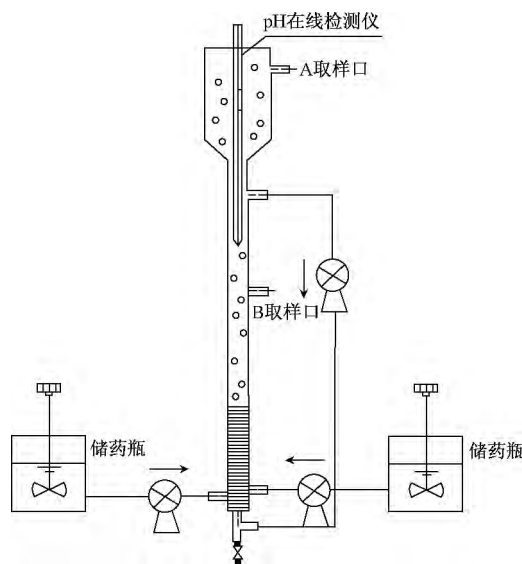


图1 反应器装置

Fig. 1 Schematic representation of the reactor

1.2 试验材料

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 Na_2CO_3 、 HNO_3 、HCl 等均为分析纯. 模拟含 Cu^{2+} 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均采用去离子水. 石英砂(粒径为 150 ~ 300 μm)先后用 15% 的 HNO_3 及去离子水进行清洗,去除杂质后风干备用.

1.3 样品分析方法

液体样品利用注射器在反应器 A、B 取样口处抽取. 每次取样 20 mL,其中 10 mL 直接用 15% 的 HNO_3 酸化至 $\text{pH} < 2.0$,测定溶液中 $\rho(\text{Cu}^{2+})$ ($C_{out,t}$);其余样品过 0.22 μm 滤膜后,再进行酸化,测定溶液中 $\rho(\text{Cu}^{2+})$ ($C_{out,d}$). $\rho(\text{Cu}^{2+})$ 采用原子吸收光谱仪(岛津 AA-6300C,日本)测定. pH 由 pH 仪(哈希 HQ30d,美国)测定. A 取样口水样经 0.22 μm 滤膜过滤后得到固相结晶产物,风干后贮藏备用. 固相结晶产物的晶貌特征通过扫描电镜(蔡司 Merlin Compact,德国)进行分析. 采用 X-ray diffraction analyzer(XRD)(理学 TTR III,日本)对固相产物进行物相分析,确定结晶产物的晶体种类.

2 结果与讨论

2.1 Cu^{2+} 的去除

图2为进水 $\rho(\text{Cu}^{2+})$ 为200 mg/L、沉淀剂pH为10.2时,A、B取样口水样 X_R 、 X 、 X_F 的变化。

在开始运行的1 h内,系统中产生蓝绿色沉淀。由图2(a)可见,此时 X_R 低于96.0%, X_F 达到5.0%,但 X 接近99.0%;随着系统的运行, X_R 不断提升,20 h后 X_R 可达99.0%以上, X 接近100%, X_F 平均值低于1.0%。以上结果表明,在反应器运行初期已实现了 Cu^{2+} 从液相向固相中的转移。开始阶段,由于微晶的产生,系统运行效率较低,20 h后系统运行效率提高。Aldaco等^[2]研究发现,随着运行时间的延长, X_R 显著提升,与该研究结果一致。在试验初期,新形成的晶体与诱晶载体界面存在较大错配度,导致产生的微晶不能较好地结晶于晶种表面;随着诱晶载体表面逐渐被结晶产物覆盖,其与诱晶载体

表面错配度逐渐减小,结晶产物能更好地结晶生长至载体表面,有效提高结晶工艺的 X_R 。

由图2(b)可见,B取样口水样中 X 同样接近100%,而 X_R 增加了0.5%~1.0%。在碳酸盐结晶体系中,由于沉淀区上升流速减缓,部分微晶发生沉降,沉淀区对 Cu^{2+} 的结晶去除具有一定作用。此外,回流系统也会对系统产生的微晶进行捕捉拦截,增加了微晶与晶种再次接触的几率^[2]。

研究^[23-25]认为,非均相成核是诱导结晶工艺的主要结晶机制。该研究中,结晶系统运行初期就已产生大量微晶,表明系统处于高过饱和状态,均相成核过程已经发生。随着时间延长,由于系统的运行条件维持不变,系统仍处于高过饱和状态,但 X_F 大幅降低,表明非均相成核不是诱导结晶系统的唯一有效机制,晶体自发成核后仍可以在诱晶载体表面有效结晶生长^[24]。

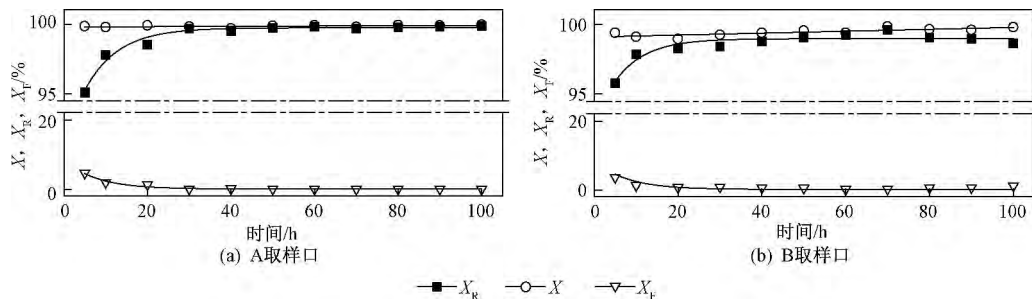


图2 A、B取样口出水 X 、 X_R 、 X_F 随时间的变化

Fig. 2 X , X_R , X_F of the effluent from sampling ports A and B as a function of time

2.2 沉淀剂pH改变对结晶过程的影响

图3为碳酸盐结晶系统中 X_R 、 X 及 $c(\text{CO}_3^{2-})/c(\text{C}_T)$ [C_T 为 Na_2CO_3 总投加量]随pH的变化情况,其中 X_R 、 X 间的差值可以体现系统中 X_F 的变化。由图3可见,pH<9.0时, X_R 、 X 均低于97.0%,随着pH升至10.0~11.0, X_R 升至100%, X_F 低于0.5%,此时系统出水pH在7.0~9.0之间;pH进一步提高至12.0, X_F 迅速升至5.0%,出水水质变差。

Pattersons等^[26]通过理论分析及试验验证,探索了不同pH范围内碳酸盐沉淀体系中沉淀类型的变化认为,系统pH在8.5~9.5之间时,体系以碳酸盐沉淀为主;随着pH的上升,碳酸盐矿物溶解,系统转为氢氧化物沉淀为主导。需指出的是,上述研究中重金属废液通过滴入沉淀剂中进行沉淀,沉淀前、后体系pH无明显变化。Guillard^[27]利用流化床研究碱性物质对重金属Ni去除的影响,结果表明,在系统pH提高过程中,Ni的结晶沉淀经历从以碳酸盐沉淀为

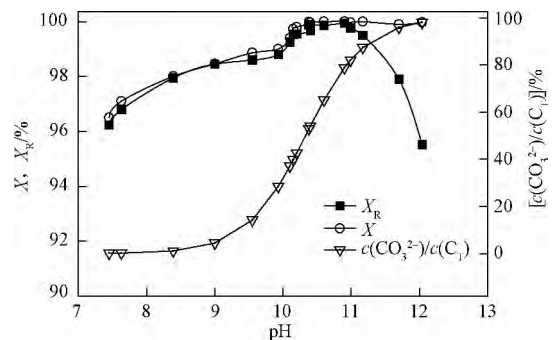


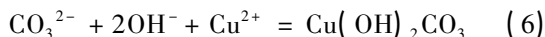
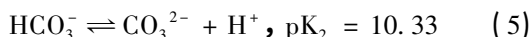
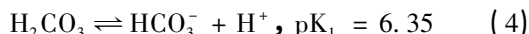
图3 碳酸盐系统 X 、 X_R 、 $c(\text{CO}_3^{2-})/c(\text{C}_T)$ 随pH的变化

Fig. 3 X , X_R , $c(\text{CO}_3^{2-})/c(\text{C}_T)$ in the carbonate system as a function of pH

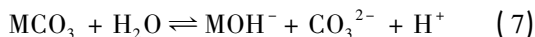
主导到以氢氧化物沉淀为主导的过程,Ni离子的去除率则经历了先升后降的过程。该研究中 Cu^{2+} 的去除过程与上述研究结果基本相符。

研究^[7,23]认为, Cu^{2+} 在碳酸盐体系下形成的是碳

酸铜结晶,而实际水溶液环境下碳酸铜并不存在,结晶产物则是碳酸铜和氢氧化铜以一定比例形成碱式碳酸铜. 由图3可见,随 pH 的上升,系统内平衡(见式(4)~(6))向右移动, CO_3^{2-} 活度增加. 当 pH 由 9.0 升至 11.0 时, $c(\text{CO}_3^{2-})/c(\text{C}_\text{T})$ 从 7% 升至 80%, 此时系统的 X_R 也达到最高. 可见,伴随着系统中化学平衡的快速移动,诱导结晶过程得以实现.



与硫化物结晶不同,碳酸盐结晶产物溶度积常数较大, CO_3^{2-} 需达到一定活度, Cu^{2+} 才能被有效去除. 因此,碳酸盐系统诱导结晶过程更依赖于体系 pH 的变化. 但当沉淀剂 pH 升至 11.0 以后, X_R 迅速下降,此时体系内存在如式(7)(8)的反应,碳酸盐矿物发生溶解,体系向氢氧化物沉淀转移^[2],氢氧化物容易形成絮体,不易结晶在晶种表面,导致系统运行效率降低^[2].



2.3 沉淀系统过饱和指数

过饱和度取决于反应离子的活度及其乘积. 一般难溶物水溶液的过饱和指数(S)的计算公式^[2]:

$$S = (\text{IAP}/K_\text{sp})^{1/v} \quad (9)$$

式中,IAP 是溶液中各离子的活度积, K_sp 为难溶盐的溶度积常数, v 为难溶盐化学式离子数.

该研究对系统中可能存在的主要结晶产物——碱式碳酸铜、氢氧化铜的过饱和指数进行了计算,结果如图4所示. 由图4可见,随着系统 pH 的改变,碱式碳酸铜过饱和指数在 $30.60 \sim 2.96 \times 10^3$ 之间变动,氢氧化铜过饱和指数在 $133.07 \sim 1.28 \times 10^4$ 之间变动. 以上结果显示,随着 pH 的提高,系统处于均相成核过程. 研究^[29-31]认为,高过饱和条件下,均相成核过程中形成的大量微晶是影响 Cu^{2+} 去除率的主要因素,体系中的 X_F 可随过饱和指数变化呈几何级数增加. Aldaco 等^[2]利用 Ca^{2+} 去除 F^- 的试验显示, $\rho(\text{F}^-)$ 为 100 mg/L 时, X_F 为 8%; $\rho(\text{F}^-)$ 为 300 mg/L 时, X_F 达 51%.

该研究中,碳酸盐系统的过饱和指数随 pH 升高,变化了 3 个数量级,但 $\rho(\text{微晶})$ 的变化却不超过 1 个数量级,并且均低于 10 mg/L. Costodes 等^[2]对 $\text{Ni-CO}_3\text{-OH}$ 系统中不同时间内粒径分配特征的研究显示,微晶不仅可以聚集,还可以直接生长在石英砂

表面. 可见,均相成核形成的大量微晶可通过在晶种表面的聚集生长过程去除. Costodes 等^[2]还指出,在流化床反应器中,不仅细小微粒可以生长在石英砂表面,微晶聚集后形成的大颗粒也可再生长在石英砂表面^[2]. 微晶的聚集以及小颗粒在晶种表面的生长可能与奥斯特瓦尔德熟化作用相关^[2].

值得注意的是,随着 pH 的提高,氢氧化铜过饱和指数的上升速率远高于碱式碳酸铜,预示高 pH 条件下,除碱式碳酸铜外,系统还将生成氢氧化铜. 当不同晶面间的错配度较大时,不同的结晶产物难以同时生长到晶种表面,这也将导致部分晶体随出水流出, Cu^{2+} 去除率大幅下降.

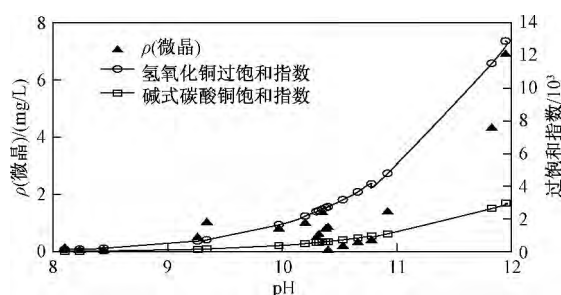


图4 $\rho(\text{微晶})$ 及产物过饱和指数随 pH 的变化

Fig. 4 Changes of microcrystalline content and super-saturation index as a function of pH

2.4 碳酸盐系统固相产物分析

由图5可见,pH 为 10.2 时,固相产物主要以碱式碳酸铜(JCPD75-1163)为主,并含有少量的方解石(JCPD47-1743),此时, X_R 接近 100%, X_F 极低;当 pH 为 12.2 时, X_R 较低, X_F 上升(见图2),碱式碳酸铜衍射峰显著降低,固相微晶中除了存在方解石衍射峰

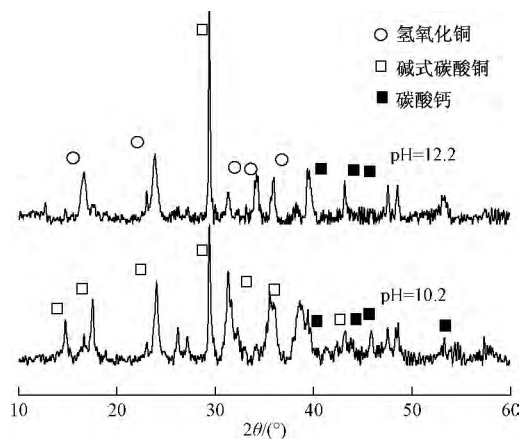


图5 碳酸盐系统回流水固相产物 XRD 衍射图

Fig. 5 XRD diagram of the solid product of recirculation effluent from the carbonate system

(JCPD47-1743), 霏石衍射峰(JCPD75-2230), 还现较强的氢氧化铜衍射峰(JCPD80-0656). 上述衍射峰较为宽化, 晶体发育尚不完整, 晶化程度较低. 综上, 随着沉淀剂 pH 的升高, 碳酸盐结晶系统将从单一的结晶体系转变为多种类型晶体共存的竞争结晶体系.

由图 6 可见, pH 为 10.2 时, 结晶产物主要为短杆状, 尺度较为均一, 在 300 ~ 700 nm 之间, 有利于系统长期稳定运行. 出水微晶同样主要以短杆状晶体为主, XRD 衍射结果显示为碱式碳酸铜, 其来源应为晶种间的相互碰撞的碎屑以及均相成核产生的细小微晶; 晶体尺寸较为均一, 在 1 μm 左右, 并含有少量

块状晶体. 可见, 当系统稳定时, 结晶产物种类单一, 尺寸较为均匀, 反应器去除效率高.

当 pH 升至 12.2 时(见图 7), 结晶产物及出水微晶形貌产生显著变化. 结晶产物表面形貌趋于复杂, 除杆状晶体外, 还存在大量的块状晶体及不规则晶体, 并且尺度不均, 较大的晶体可达到 4 ~ 5 μm , 不利于系统长期稳定运行. 出水微晶中同样存在片状、杆状以及块状等多种晶型, 尺寸不均, 这与 XRD 衍射结果中发现的多种晶体结构密切相关. 由于系统形成的氢氧化铜、碳酸钙、碱式碳酸铜等晶体间错配度存在显著差异, 因此多种晶体共存下的竞争结晶显著影响了结晶系统的出水水质.

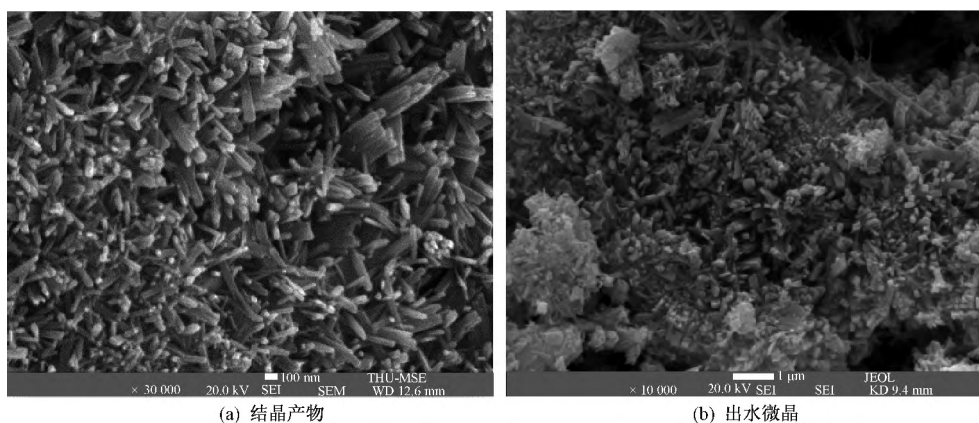


图 6 pH 为 10.2 时固相产物 SEM 图

Fig. 6 SEM of the solid product in the system as pH of 10.2

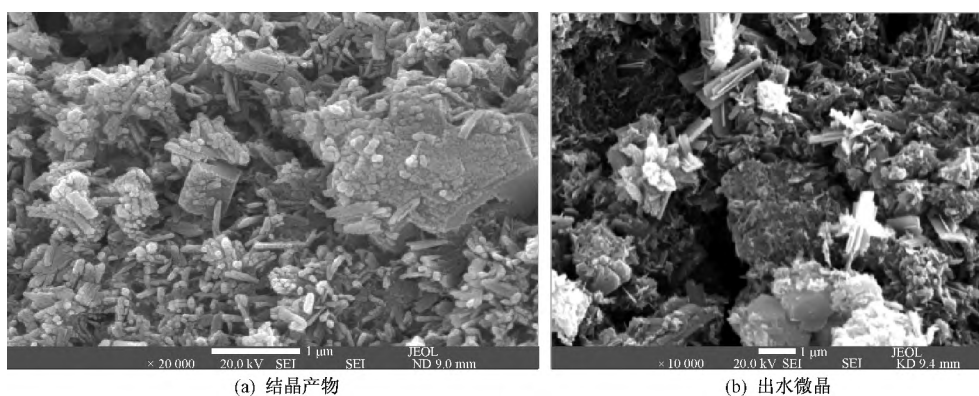


图 7 pH 为 12.2 时固相产物 SEM 图

Fig. 7 SEM of the solid product in the system as pH of 12.2

3 结论

a) 在碳酸盐结晶系统中, Cu^{2+} 去除率受控于体系的 pH, 当进水 $\rho(\text{Cu}^{2+})$ 为 200 mg/L、系统 pH 为 10.2 时, 结晶系统发生均相成核过程, 但产生的微晶依然可以有效结晶于晶种表面, Cu^{2+} 去除率可达 99.0% 以上, 结晶产物以碱式碳酸铜为主, 晶型成短

杆状, 尺寸较为均一.

b) 随着沉淀剂 pH 的提高, 氢氧化铜过饱和指数显著上升, 系统从以碱式碳酸铜结晶为主导向多种结晶产物共存的体系转变, 进水 $\rho(\text{Cu}^{2+})$ 为 200 mg/L、系统 pH 为 12.2 时, 结晶产物以氢氧化铜、碱式碳酸铜、碳酸钙等为主, 晶体衍射峰多存在宽化现象, 晶化

程度较低,晶貌特征也较为复杂. 此时多种晶体共存发生竞争结晶, X_R 降至 95.0%.

c) 流化床系统内诱导结晶过程复杂,多种诱导结晶机制共存. 仅通过过饱和指数无法准确评价系统内部结晶过程,系统的出水水质与固相结晶产物的种类、性质、机械强度,微晶尺寸,回流系统效率等因素均密切相关.

参考文献(References):

- [1] 王帅,胡恭任,于瑞莲,等. 九龙江河口表层沉积物中重金属污染评价及来源 [J]. 环境科学研究,2014,27(10):1110-1118.
WANG Shuai, HU Gongren, YU Ruilian, *et al.* Pollution assessment and source analysis of heavy metals in surface sediments from Jiulong River Estuary [J]. Research of Environmental Sciences, 2014, 27(10): 1110-1118.
- [2] 张彦,卢学强,刘红磊,等. 渤海湾天津段表层沉积物重金属分布特征及其来源解析 [J]. 环境科学研究,2014,27(6):608-614.
ZHANG Yan, LU Xueqiang, LIU Honglei, *et al.* Distribution characteristics and source identification of heavy metals in surface sediments of Bohai Bay near Tianjin [J]. Research of Environmental Sciences, 2014, 27(6): 608-614.
- [3] 许延娜,牛明雷,张晓云. 我国重金属污染来源及污染现状概述 [J]. 资源节约与环保,2013(2):55-56.
- [4] 吴文成,任露陆,蔡信德,等. 茅尾海沉积物重金属空间分布特征与生态风险 [J]. 环境科学研究,2014,27(2):147-156.
WU Wencheng, REN Lulu, CAI Xinde, *et al.* Spatial pattern and ecological risk of heavy metals in sediments from Maowei Sea, Southern China [J]. Research of Environmental Sciences, 2014, 27(2): 147-156.
- [5] 游勇,鞠荣. 重金属对食品的污染及其危害 [J]. 环境,2007(2):102-103.
- [6] 何文鸣,吴峰,张昌盛,等. 河岸带土壤重金属元素的污染及危害评价 [J]. 生态学杂志,2011,30(9):1993-2001.
HE Wenming, WU Feng, ZHANG Changsheng, *et al.* Heavy metal pollution and its ecological risk assessment of riparian soils [J]. Chinese Journal of Ecology, 2011, 30(9): 1993-2001.
- [7] ZHOU Ping, HUANG Junchang, LI A W F, *et al.* Heavy metal removal from wastewater in fluidized bed reactor [J]. Water Research, 1999, 33(8): 1918-1924.
- [8] VILLA-GOMEZ D, ABABNEH H, PAPIRIO S, *et al.* Effect of sulfide concentration on the location of the metal precipitates in inversed fluidized bed reactors [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 192(1): 200-207.
- [9] 阎中,熊娅,王凯军,等. 诱导结晶工艺处理含铜废水 [J]. 化工学报,2009,60(10):2603-2608.
YAN Zhong, XIONG Ya, WANG Kaijun, *et al.* Copper removal by induced crystallization from copper-containing wastewater [J]. CIESC Journal, 2009, 60(10): 2603-2608.
- [10] 王凯军,熊娅,阎中. 结晶工艺在废水处理领域的应用与发展 [J]. 环境工程学报,2010,4(1):1-6.
WANG Kaijun, XIONG Ya, YAN Zhong. Application and development of crystallization in wastewater treatment [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2010, 4(1): 1-6.
- [11] BATTISTONI P, PAVAN P, CECCHI F, *et al.* Phosphorus removal from a real anaerobic supernatant by struvite crystallization [J]. Water Research, 2001, 35(9): 2167-2178.
- [12] BATTISTONI P, PRISCIANDARO M, *et al.* Struvite crystallization: a feasible and reliable way to fix phosphorus in anaerobic supernatants [J]. Water Research, 2000, 34(11): 3033-3041.
- [13] 孙杰,赵晖,邓南圣. 无害化诱导结晶新工艺处理重金属废水 [J]. 水处理技术,2006(9):63-65.
- [14] CHIEN W C, TAI C Y. Heterogeneous nucleation rate of calcium carbonate derived from induction period [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007, 46(20): 6435-6441.
- [15] 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 [J]. 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 [J]. Environmental Science, 2011, 32(10): 2961-2965.
- [16] GAREA A G U E, ALDACO R, IRABIEN A. Improvement of calcium fluoride crystallization by means of the reduction of fines formation [J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 154(1/2/3): 231-235.
- [17] VEEKEN A, VAN DER MARK A. Selective precipitation of heavy metals as controlled by a sulfide-selective electrode [J]. Separation Science and Technology, 2003, 38(1): 1-19.
- [18] VEEKEN A, POL L. Control of the sulfide (S^{2-}) concentration for optimal zinc removal by sulfide precipitation in a continuously stirred tank reactor [J]. Water Research, 2003, 37(15): 3709-3717.
- [19] VAN HILLE R, FOSTER T, STOREY A, *et al.* Heavy metal precipitation by sulphide and bicarbonate: evaluating methods to predict anaerobic digester overflow performance [C] // Proceedings of the South African institute of chemical engineers conference. Sun City: The South African Institute of Chemical Engineers, 2003: 129-132.
- [20] VAN HILLE R P, PETERSON K A, LEWIS A E. Copper sulphide precipitation in a fluidized bed reactor [J]. Chemical Engineering Science, 2005, 60(10): 2571-2578.
- [21] ALDACO R, IRABIEN A, LUIS P, *et al.* Fluidized bed reactor for fluoride removal [J]. Chemical Engineering Journal, 2005, 107(1/2/3): 113-117.
- [22] ALDACO R, IRABIEN A. Calcium fluoride recovery from fluoride wastewater in a fluidized bed reactor [J]. Water Research, 2007, 41(4): 810-818.
- [23] LEE C, YANG W, HSIEH C, *et al.* Removal of $\text{Cu}(\text{II})$ from aqueous solution in a fluidized-bed reactor [J]. Chemosphere, 2004, 57(9): 1173-1180.
- [24] COSTODES V C T, LEWIS A E. Reactive crystallization of nickel hydroxy-carbonate in fluidized-bed reactor: fines production and

- column design [J]. Chemical Engineering Science, 2006, 61(5): 1377-1385.
- [25] ALDACO R, GAREA A. Particle growth kinetics of calcium fluoride in a fluidized bed reactor [J]. Chemical Engineering Science, 2007, 62(11): 2958-2966.
- [26] PATTERSON J W, ALLEN H E, SCALA J J, *et al.* Carbonate precipitation for heavy metals pollutants [J]. Water Pollution Control Federation, 1977, 49(12): 2397-2410.
- [27] GUILLARD D. Nickel carbonate precipitation in a fluidized-bed reactor [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2001, 40(23): 5564-5569.
- [28] ALDACO R, IRABIEN A. Fluoride recovery in a fluidized bed: crystallization of calcium fluoride on silica sand [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006, 45(2): 796-802.
- [29] ALDACO R, GAREA A. Modeling of particle growth: application to water treatment in a fluidized bed reactor [J]. Chemical Engineering Journal, 2007, 134(1/2/3): 66-71.
- [30] LEWIS A E. Review of metal sulphide precipitation [J]. Hydrometallurgy, 2010, 104(2): 222-234.
- [31] MOKONE T P, VAN HILLE R P. Metal sulphides from wastewater: assessing the impact of supersaturation control strategies [J]. Water Research, 2012, 46(7): 2088-2100.
- [32] LUTHER G W, RICKARD D T, THEBERGE S, *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 [J]. Environmental Science & Technology, 1996, 30(2): 671-679.
- (责任编辑: 郑朔方)

欢迎订阅 2015 年《环境科学研究》

《环境科学研究》是由中华人民共和国环境保护部主管, 中国环境科学研究院主办的综合性学术期刊, 为中文核心期刊、中国科技核心期刊以及 RCCSE 中国权威学术期刊等。本刊主要刊登环境科学领域的新成果、新技术、新方法, 环境管理的新理论、新经验, 以及反映环保领域热点问题的学术论文, 并通过特别约稿及时讨论环境重大问题及重要学术理论; 为相关政府机构、研究及教育部门、企业、各类环保团体、环保科技人员、管理干部、高等院校师生服务。

本刊为月刊, 大 16 开, 每月 25 日出版, 刊物用纸考究、印刷精美。2015 年每期定价为 40 元, 全年定价 480 元。欢迎国内读者到当地邮局订阅, 邮发代号为 82-384; 国外由中国国际图书贸易总公司发行, 发行代号为 DK11025。读者亦可向编辑部直接订阅(免邮费), 需要 2014 年及以前的刊物或者 2006 年前的合订本的读者请与编辑部联系。

联系地址: 北京朝阳区安外北苑大羊坊 8 号院

邮政编码: 100012

收件人: 《环境科学研究》编辑部

联系电话: (010) 84915128

传真: (010) 84914869

E-mail: hjkxyj@vip.163.com

期刊网站: <http://www.hjkxyj.org.cn>