

多孔硅的制备及磷回收性能

硅酸钙水合物

Wei Guan, Fangying Jin, Qingkong Chen, Peng Yan, Qian Zhang

摘要

多孔硅酸钙水合物用于从废水中合成并回收磷。本研究的主要目的是探讨由不同的 Ca/Si 摩尔比制备的多孔硅酸钙水合物的磷回收性能。也通过场发射扫描电子显微镜 (FESEM), 能量色散谱 (EDS), 布鲁诺-埃梅特-特勒 (BET) 和 X 射线衍射 (XRD) 研究磷回收机制。 Ca^{2+} 的释放规律是磷回收性能的关键。不同的 Ca/Si 摩尔比导致孔隙结构的变化。比表面积的增加和 Ca^{2+} 释放浓度的增加相一致。多孔硅酸钙-水合物的 Ca/Si 摩尔比为 1.6 时更适合回收磷。多孔硅酸钙水合物的孔结构提供了维持高浓度 Ca^{2+} 释放的局部条件。多孔硅酸钙水合物可以释放适当浓度的 Ca^{2+} 和 OH , 使 pH 值保持在 8.5 – 9.5。这种条件有利于羟基磷灰石的形成。磷回收后, 多孔硅酸钙水合物的磷含量达到 18.64

keywords: 硅酸钙水合物; 磷回收; 多孔结构; 制备

1 简介

磷不仅在水体富营养化中起着重要作用, 而且是一种不可再生和不可替代的资源。^[1] 全球磷矿资源将在 100 年内完全耗尽。因此, 废水回收被认为是开发可持续磷资源的唯一途径。^[2,3] 以羟基磷灰石形式从废水中回收磷是一种常见且简单的方法。^[4-6] 然而, 在羟基磷灰石的形成过程中, 超饱和是一种常见现象。羟基磷灰石形成的最佳 pH 值范围为 10.5-12.5^[7] 这个 pH

值太高,生化处理系统的 pH 值在 6.0 到 9.0 之间。^[8] 对于通过化学方法辅助的生物处理过程去除磷,较高的 pH 值也增加了碳酸盐和钙之间的显着竞争。^[9] 同时,化学处理成本增加,最终产品的有效磷组分减少。^[10]

硅酸钙-水合物 (CSH) 作为晶种可用于通过羟基磷灰石结晶去除废水中的磷。^[11] Ca^{2+} 和 OH^- 从 CSH 中释放出来并在 $\text{pH} = 8.5\text{-}9.5$ 的条件下与磷酸盐反应生成羟基磷灰石。然而,在实际应用中,CSH 的磷含量太低而不能回收磷。^[12,13] Ca^{2+} 和 OH^- 的释放效率与 CSH^[14] 的孔结构有关,影响磷的回收性能。^[15,16] Ca/Si 摩尔比对 CSH^[17-19] 的孔结构具有显着影响。在磷回收性能方面,尚未确定 Ca/Si 摩尔比与磷回收性能之间的系统关系。Ca/Si 摩尔比对磷回收性能影响的机理以及 Ca^{2+} 和 OH^- 释放规律尚不清楚。因此,确定 CSH 的适当 Ca/Si 摩尔比以回收磷是一项挑战。

该研究的主要目的是找到适当的 CSH 回收磷的 Ca/Si 的摩尔比。本文的原创性和重要性由以下三点强调:

1. 采用动态水热法,采用碳化物残渣和白炭黑合成了多孔硅酸钙水合物。^[20,21] 研究了 Ca/Si 摩尔比对磷回收性能的影响。
2. 通过 Avrami 动力学模型建立了孔隙结构与 Ca^{2+} 和 OH^- 释放规律之间的关系。
3. 在深入研究的基础上,通过 FESEM,EDS,BET 和 XRD 研究了磷的回收机理。

2 材料和方法

2.1 多孔硅酸钙水合物的制备

用碳化物残余物 (提供 Ca) 和白炭黑 (提供 Si) 合成多孔硅酸钙水合物。碳化物残渣 (钙质,灰白和粉末) 从重庆长寿化学有限公司获得,并在 700°C 下煅烧 2 小时。白炭黑 (粒径均匀的球形颗粒) 购自重庆建峰化工有限公司。碳化物残渣和白炭黑的化学成分见表 1。雪硅钙石 (化学式 $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$; 理论 Ca/Si 摩尔比为 0.83), 一种硅酸钙水合物, 购自 HdIapp and Ratus(Shanghai)Co.Ltd., 通过加入 KH_2PO_4 (分析试剂, 重庆博依化学试剂

有限公司) 调节磷溶液。制备初始磷浓度为 100mg/L 的溶液。将上述材料和化学品放入密封瓶中储存。

混合碳化物残渣和白炭黑, Ca/Si 摩尔比控制在 0.6, 1.0, 1.6 和 2.2。然后将混合物加入到制备的浆料中。将浆料在 170°C 下水热反应 6 小时, 并在温度降至自然条件时取出。水热反应在液/固比为 30 的条件下进行。所得产物在 105°C 下干燥 2 小时, 然后通过 200 目的筛子研磨。将 Ca/Si 摩尔比为 0.6, 1.0, 1.6 和 2.2 的制备样品分别表示为 CSH:Ca/Si = 0.6, CSH:Ca/Si = 1.0, CSH:Ca/Si = 1.6 和 CSH:Ca/Si = 2.2。

2.2 评估磷回收性能

将合成溶液 (1L) 分别加入瓶中。将一定质量的样品 (500, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000 和 6000mg) 分别加入这些瓶中, 并在受控温度条件 (20°C) 下以 40r/min 摇动。使用 Unico 分光光度计 (UV 2102PCS, Shanghai Unico Instruments Co., Ltd., 中国),^[22] 根据钼 - 蓝抗坏血酸法 (数据的相对误差为 0.3%) 测量上清液的磷浓度。然后将反应后的固体样品与除去的合成溶液分离, 并再次加入初始磷浓度为 100mg/L 的合成溶液中。重复该实验数次, 直到加入样品使磷浓度保持不变。最后, 将产生的沉淀物与除去的合成溶液分离, 干燥并称重。通过方程式计算磷回收后的样品的磷含量 (P)。式 (1) 中 C_t 是合成溶液中的限制磷浓度 (mg/L), v 是溶液的体积 (L), w 是磷回收后产生的沉积物的质量 (mg), C_0 是初始磷浓度 (mg/L)。

$$P = \frac{(c_0 - c_t)v}{w} 100\% \quad (1)$$

将 4g 样品 (CSH:Ca/Si = 0.6, CSH:Ca/Si = 1.0, CSH:Ca/Si = 1.6, CSH:Ca/Si = 2.2 和雪硅钙石) 浸入分别包含在其中的 1L 去离子水中。一个玻璃瓶, 生成溶液浓度为 4 克/升的样品。将瓶子放在搅拌台上并在控制温度条件 (20°C) 下以 40r/min 摇动。在搅拌 5,10,15,20,40,60,80 和 100 分钟后取出溶液样品。通过 EDTA 滴定测定样品的 Ca^{2+} 浓度 (数据的相对误差为 0.05%)。^[23]

	Chemical Components (Contents)/%									
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₂	MgO	Fe ₂ O ₃	SrO	NaOH	CuO	H ₂ O
carbide residue	79.34	3.57	2.14	1.22	0.62	0.21	0.26	–	–	12.64
white carbon black	0.08	97.46	0.16	1.82	–	0.03	–	0.29	0.02	0.14

表 1: 碳化物残基和白炭黑的化学成分

2.3 表征方法

使用 CuK 辐射在 XD-2 仪器 (Persee, China) 中收集 XRD 图案。在 S-4800 场发射扫描电子显微镜 (日立, 日本) 上收集 FESEM 图像。在 ASAP-2010 吸附装置 (Micromeritics, USA) 上通过氮吸附在 77.35K 下测量 BET 表面积。

3 结果和讨论

3.1 多孔硅酸钙水合物的磷回收性能

反应时间对抑制磷浓度的影响如图 1 所示。在最初的 20 分钟内观察到磷浓度急剧下降。随着时间的延长, 磷浓度略有下降。当反应在 60 分钟达到平衡时, 抑制磷浓度的差异是显著的。当 Ca/Si 摩尔比为 0.6 时, 抑制磷浓度达到 22.19mg/L。随着 Ca/Si 摩尔比的增加, 样品的除磷能力显着提高。当 Ca/Si 摩尔比为 2.2 时, 抑制磷浓度为 2.16mg/L。

图 2 显示了不同样品投加的磷去除。当剂量增加时, 磷去除效率提高, 并且在 4000mg/L 时获得最高的去除效率。然后, 随着样品剂量的进一步增加, 除磷效率几乎保持稳定。相比较而言, CSH:Ca/Si = 2.2 显示出最高的除磷效率。限制磷浓度仅为 2.16mg/L, 沉积物质量为 3750mg。但是, CSH:Ca/Si = 2.2 的磷含量仅为 2.6%。由于磷的去除循环, 样品的磷含量可以增加。

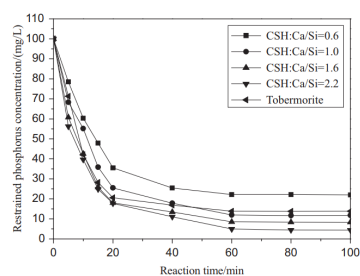


Fig. 1. Influence of reaction time on restrained phosphorus concentration.

图 1: first figure

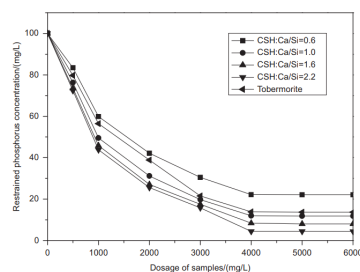


Fig. 2. Influence of samples dosage on restrained phosphorus concentration.

图 2: second figure

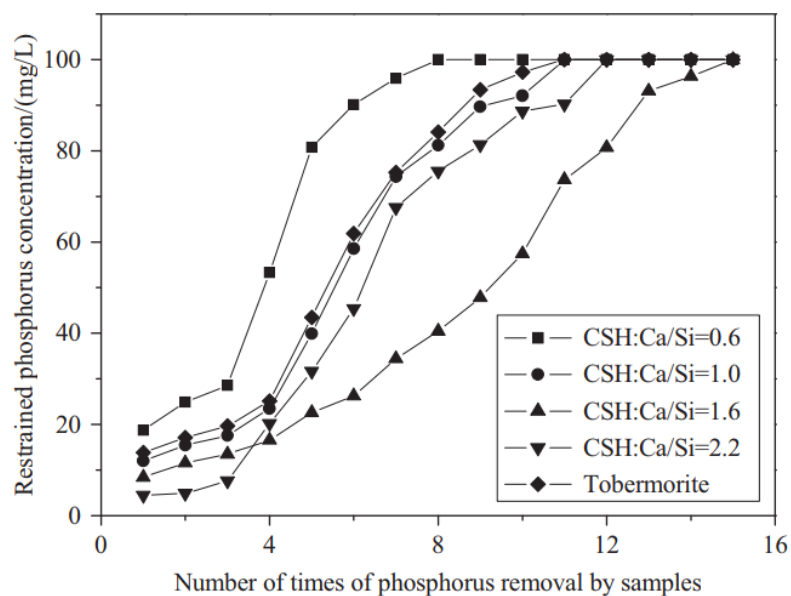


Fig. 3. Changes of restrained phosphorus concentration by circulation of phosphorus removal.

I

图 3: 除磷循环抑制磷浓度的变化

从除去的合成溶液中分离样品, 然后加入初始磷浓度为 100mg/L 的合成溶液中。抑制磷浓度的变化如图 3 所示。CSH 的除磷性能:Ca/Si = 2.2 在前 3 次保持良好, 在第 12 次后停止。CSH:Ca/Si = 2.2 的磷含量为 14.10%,

而 CSH:Ca/Si = 1.6 的磷含量达到 18.64%。CSH: 与 CSH 相比, Ca/Si = 1.6 具有更高的磷回收性能:Ca/Si = 2.2. 样品的磷去除性能与 pH 值有关。随着磷去除时间的延长, pH 值降低 (图 4)。如图所示, CSH:Ca/Si = 2.2 在前 3 次引起一系列高 pH 值 (pH = 9.8 10.2), 并在第 4 次 (pH = 8.5) 急剧下降。CSH:Ca/Si = 1.6 可以长时间保持高 pH 值 (pH = 8.5-9.5)(去除磷的 10 倍). 这种条件有利于除磷循环。

3.2 多孔硅酸钙水合物的孔结构

样品上的氮吸附 - 解吸等温线如图 5 所示. 结果表明吸附滞后环现象。这意味着样品上存在中孔或窄间隙孔^[7] (0.40 μ m < μ max < 10 μ m). 随着 Ca/Si 摩尔比的增加, 吸附磁滞回线现象变得明显, 吸附曲线增大。CSH 的比表面积: Ca/Si = 0.6, CSH:Ca/Si = 1.0, CSH:Ca/Si = 1.6, CSH:Ca/Si = 2.2 和雪硅钙石分别为 11.91, 59.67, 113.36, 121.03 和 49.85 m²/g, 分别. 这些样品的孔体积相应地为 0.07, 0.30, 0.52, 0.65 和 0.15 cm³/g。Ca/Si 摩尔比的增加导致孔径更小, 比表面积和孔体积更大。

通过 FESEM 观察和 EDS 分析检查了雪硅钙石的表面结构, CSH:Ca/Si = 1.6 和 CSH:Ca/Si = 2.2 (图 6)。与雪硅钙石相比, CSH:Ca/Si = 1.6 具有正面的纤维网络结构, 具有大量的中孔。CSH:Ca/Si = 2.2 除了纤维网络结构外还有大块的片状晶体。EDS 分析证实, 雪硅钙石的粗糙表面, CSH:Ca/Si = 1.6 和 CSH:Ca/Si = 2.2 主要由 Ca 和 Si 组成。Ca/Si 摩尔比分别为 0.8, 1.5 和 2.0。由于在过滤浆料时部分 Ca²⁺ 的损失, 合成后材料的 Ca/Si 摩尔比降低。因此, CSH 的单一除磷效率随着比表面积的增加而增加。

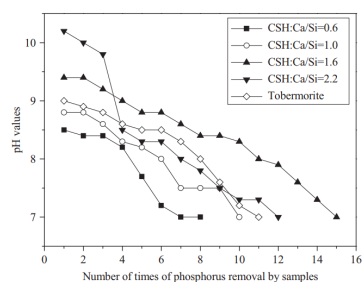


Fig. 4. Changes of pH values by circulation of phosphorus removal.

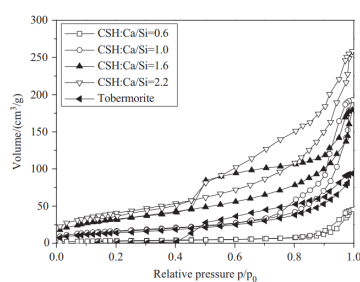


Fig. 5. Nitrogen adsorption-desorption isotherms on samples.

图 4: first figure

图 5: second figure

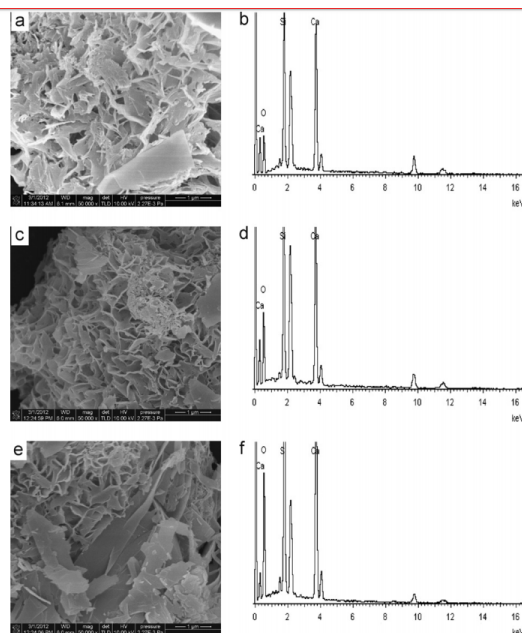


Fig. 6. FESEM observations and EDS analyses. (a) surface of tobermorite; (b) chemical analysis of tobermorite; (c) surface of CSH: Ca/Si=1.6; (d) chemical analysis of CSH: Ca/Si=1.6; (e) surface of CSH: Ca/Si=2.2; and (f): chemical analysis of CSH: Ca/Si=2.2.

图 6: FESEM 观察和 EDS 分析

(a) 雪硅钙石表面; (b) 雪硅钙石的化学分析; (c)CSH 表面: $\text{Ca/Si} = 1.6$;
(d)CSH 的化学分析: $\text{Ca/Si} = 1.6$; (e)CSH 表面: $\text{Ca/Si} = 2.2$; (f):CSH 的化学分析: $\text{Ca/Si} = 2.2$;

3.3 Ca²⁺ 释放动力学

实验表明, Ca²⁺ 浓度随着 Ca/Si 摩尔比的增加而增加 (图 7)。从雪硅钙石释放的 Ca²⁺ 浓度, CSH:Ca/Si = 1.6 和 CSH:Ca/Si = 2.2 分别为 2.10, 3.56, 4.91 mg/g。根据 Avrami 动力学模型方程 (方程 (2)) 绘制 Ca²⁺ 释放的实验能力。^[24]

$$-\ln(1-x) = kt^n \quad (2)$$

其中 k 是动力学常数, n 是固体的特征常数, t 是反应时间 (min) 和 $x(x^{1/4}Ct/C_{\max})$, Ct 是时间 t 的浓度 (mg/L), C_{max} 是最大浓度 (mg/L)) 是分数转换。特征常数 n 为 0.9019。通过将 Avrami 动力学模型拟合到从图 6(表 2) 获得的实验数据来确定动力学常数。高相关系数 (R² > 0.99) 表明该模型可以很好地描述 Ca²⁺ 释放规律。

如表 2 所示, 随着 Ca/Si 摩尔比的增加, k 变大。结合材料的比表面积 (S), 可以建立 k 和 S 之间的关系 (方程 (3))。

$$k = 0.022S^{0.292} \quad R = 0.9135 \quad (3)$$

根据 Eq(3) 样品的比表面积和 Ca²⁺ 释放速率相互吻合良好。通过用 Eq.(3) 代替, 得到比表面积与 Ca²⁺ 溶解浓度之间的关系进入 Eq.(2)。

$$-\ln(1-x) = 0.022S^{0.292}t^{0.9019} \quad (4)$$

根据 Eq(4), Ca²⁺ 释放浓度与比表面积有关。该结果证明了 Ca/Si 摩尔比对磷回收能力的影响。Ca/Si 摩尔比影响孔结构和 Ca²⁺ 释放能力。由于比表面积较大, Ca²⁺ 释放得更快。多孔结构提供了维持高浓度 Ca{2+} 释放的局部条件。比较 CSH:Ca/Si = 1.6 与 CSH:Ca/Si = 2.2, 前者具有较高的磷回收性能。因此, Ca²⁺ 释放规律是磷回收性能的关键。CSH:Ca/Si = 1.6 可以释放适当浓度的 Ca²⁺ 和 OH⁻ 以维持 pH 值在 8.5-9.5 之间。磷酸盐以这些 pH 值范围内的 HPO₄²⁻ 形式存在。^[25] Ca²⁺, OH⁻ 和 HPO₄²⁻ 形成高浓度的局部条件。这种条件 (pH = 8.5-9.5) 有利于羟基磷灰石的形成。

可以通过 XRD 进一步研究该机理。比较样品的 XRD 图谱 (图 8)。当 Ca/Si 摩尔比为 0.6:1 和 1:1 时, 生产硬硅钙石 (PDF 卡 23 0125, 化学

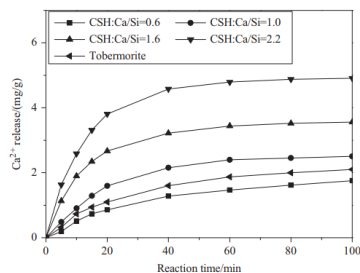


Fig. 7. Concentrations of Ca^{2+} released from samples.

图 7: 样品中释放的 Ca^{2+}

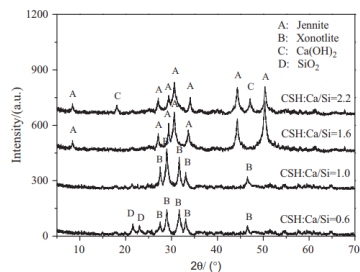


Fig. 8. X-ray diffraction (XRD) patterns of samples.

图 8: 样品的 X 射线衍射 (XRD) 图案。

式 $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$ 。对于 $\text{CSH}:\text{Ca}/\text{Si} = 0.6$, SiO_2 的主峰出现在 20.3051° 和 21.5621° 。CSH 中的主峰: $\text{Ca}/\text{Si} = 1.6$ 和 $\text{CSH}:\text{Ca}/\text{Si} = 2.2$ 归属于 jennite (PDF 卡 18-1206; 式 $\text{Ca}_9\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; 理论 Ca/Si 摩尔比为 1.5)。CSH: $\text{Ca}/\text{Si} = 2.2$ 的 XRD 图谱显示存在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。形成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的覆盖率与基于 FESEM 观察的结果完全一致 [27]。

实验表明, 与硬硅钙石和雪硅钙石相比, jennite 具有更强的 Ca^{2+} 释放能力。低 Ca/Si 摩尔比导致白炭黑过剩。因此, 在材料表面上形成富含 Si 的层并阻止 Ca^{2+} 释放。随后, 材料的磷回收能力下降。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的形成是由于具有高 Ca/Si 摩尔比的碳化物残余物的过剩。由于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的存在, CSH 的单磷去除效率: $\text{Ca}/\text{Si} = 2.2$ 优于其他样品。然而, 大量的 Ca^{2+} 被释放并与浸入合成溶液中的材料一样快地与磷酸根离子反应。羟基磷灰石层在短时间内形成并导致孔结构的阻塞。因此 Ca^{2+} 释放能力下降。

4 总结

采用动态水热法, 采用碳化物残渣和白炭黑合成了多孔硅酸钙水合物。 Ca/Si 摩尔比对多孔硅酸钙水合物的磷回收性能产生显著影响。多孔硅酸钙水合物的 Ca/Si 摩尔比为 1.6 更适合回收磷。多孔硅酸钙水合物可以回收磷, 磷含量为 18.64%。

Ca^{2+} 和 OH^- 释放规律是磷回收效率的关键。 Ca/Si 摩尔比的变化导

致不同的孔结构。比表面积的增加和 Ca^{2+} 释放浓度的增加彼此非常一致。

XRD 的进一步分析表明, 两种情况影响了 Ca^{2+} 释放规律。一方面, 低 Ca/Si 摩尔比导致形成富 Si 层。另一方面, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 会由于高 Ca/Si 摩尔比而形成。

References

- [1] K. Suzuki, Y. Tanaka, K. Kuroda, D. Hanajima, Y. Fukumoto, T. Yasuda, and M. Waki, "Removal and recovery of phosphorous from swine wastewater by demonstration crystallization reactor and struvite accumulation device," *Bioresource Technology*, vol. 98, p. 1573–1578, May 2007.
- [2] C. G. F. Z. F. J. Y.L. Yang, X. Li, "Efficiency and mechanism of phosphorus removal by coagulation of iron–manganese composited oxide," *Chemical Research in Chinese Universities* 2, 2009.
- [3] Y. hui SONG, D. DONNERT, U. BERG, P. G. WEIDLER, and R. NUEESCH, "Seed selections for crystallization of calcium phosphate for phosphorus recovery," *Journal of Environmental Sciences*, vol. 19, no. 5, pp. 591–595, 2007.
- [4] X. CHEN, H. KONG, D. WU, X. WANG, and Y. LIN, "Phosphate removal and recovery through crystallization of hydroxyapatite using xonotlite as seed crystal," *Journal of Environmental Sciences*, vol. 21, no. 5, pp. 575–580, 2009.
- [5] E. V. Münch and K. Barr, "Controlled struvite crystallisation for removing phosphorus from anaerobic digester sidestreams," *Water Research*, vol. 35, no. 1, pp. 151–159, 2001.
- [6] Y. Song, P. G. Weidler, U. Berg, R. Nüesch, and D. Donnert, "Calcite-seeded crystallization of calcium phosphate for phosphorus recovery," *Chemosphere*, vol. 63, no. 2, pp. 236–243, 2006.

- [7] J. Liu, X. Ye, H. Wang, M. Zhu, B. Wang, and H. Yan, "The influence of pH and temperature on the morphology of hydroxyapatite synthesized by hydrothermal method," *Ceramics International*, vol. 29, no. 6, pp. 629–633, 2003.
- [8] C. R. Hood and A. A. Randall, "A biochemical hypothesis explaining the response of enhanced biological phosphorus removal biomass to organic substrates," *Water Research*, vol. 35, no. 11, pp. 2758–2766, 2001.
- [9] P. Battistoni, "Struvite crystallization: a feasible and reliable way to fix phosphorus in anaerobic supernatants," *Water Research*, vol. 34, no. 11, pp. 3033–3041, 2000.
- [10] S. Sengupta and A. Pandit, "Selective removal of phosphorus from wastewater combined with its recovery as a solid-phase fertilizer," *Water Research*, vol. 45, no. 11, pp. 3318–3330, 2011.
- [11] P. Battistoni, A. D. Angelis, P. Pavan, M. Prisciandaro, and F. Cecchi, "Phosphorus removal from a real anaerobic supernatant by struvite crystallization," *Water Research*, vol. 35, no. 9, pp. 2167–2178, 2001.
- [12] A. Renman and G. Renman, "Long-term phosphate removal by the calcium-silicate material polonite in wastewater filtration systems," *Chemosphere*, vol. 79, no. 6, pp. 659–664, 2010.
- [13] L. E. de Bashan and Y. Bashan, "Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997-2003)," *Water Research*, vol. 38, no. 19, pp. 4222–4246, 2004.
- [14] H. Yin, Y. Yun, Y. Zhang, and C. Fan, "Phosphate removal from wastewaters by a naturally occurring, calcium-rich sepiolite," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 198, no. nil, pp. 362–369, 2011.

- [15] L. J. Westholm, "Substrates for phosphorus removal-potential benefits for on-site wastewater treatment?," *Water Research*, vol. 40, no. 1, pp. 23–36, 2006.
- [16] I. Baur, P. Keller, D. Mavrocordatos, B. Wehrli, and C. Johnson, "Dissolution-precipitation behaviour of ettringite, monosulfate, and calcium silicate hydrate," *Cement and Concrete Research*, vol. 34, no. 2, pp. 341–348, 2004.
- [17] J. J. Chen, J. J. Thomas, H. F. Taylor, and H. M. Jennings, "Solubility and structure of calcium silicate hydrate," *Cement and Concrete Research*, vol. 34, no. 9, pp. 1499–1519, 2004.
- [18] S. Soyer-Uzun, S. R. Chae, C. J. Benmore, H.-R. Wenk, and P. J. M. Monteiro, "Compositional evolution of calcium silicate hydrate (c-s-h) structures by total x-ray scattering," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 95, no. 2, pp. 793–798, 2011.
- [19] I. Richardson, "Tobermorite/jennite- and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of c-s-h: Applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, β -dicalcium silicate, portland cement, and blends of portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume," *Cement and Concrete Research*, vol. 34, no. 9, pp. 1733–1777, 2004.
- [20] M. Li and H. Liang, "Formation of micro-porous spherical particles of calcium silicate (xonotlite) in dynamic hydrothermal process," *China Particuology*, vol. 2, no. 3, pp. 124–127, 2004.
- [21] A. A. Mansur and H. S. Mansur, "Preparation, characterization and cytocompatibility of bioactive coatings on porous calcium-silicate-hydrate scaffolds," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 30, no. 2, pp. 288–294, 2010.

- [22] J. P. Gustafsson, A. Renman, G. Renman, and K. Poll, “Phosphate removal by mineral-based sorbents used in filters for small-scale wastewater treatment,” *Water Research*, vol. 42, no. 1-2, pp. 189–197, 2008.
- [23] J. Kim and C. Vipulanandan, “Effect of ph, sulfate and sodium on the edta titration of calcium,” *Cement and Concrete Research*, vol. 33, no. 5, pp. 621–627, 2003.
- [24] N. Demirkıran and A. Künkül, “Dissolution kinetics of ulexite in perchloric acid solutions,” *International Journal of Mineral Processing*, vol. 83, no. 1-2, pp. 76–80, 2007.
- [25] Y. Liu, X. Sheng, Y. Dong, and Y. Ma, “Removal of high-concentration phosphate by calcite: Effect of sulfate and ph,” *Desalination*, vol. 289, no. nil, pp. 66–71, 2012.