

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

Available online 1 August 2012

目录

1 简介	2
2 材料和方法	3
2.1 多孔硅酸钙水合物的制备	3
2.2 评估磷回收性能	3
2.3 表征方法	4
3 结果和讨论	5
3.1 多孔硅酸钙水合物的磷回收性能	5
3.2 多孔硅酸钙水合物的孔结构	7
3.3 Ca^{2+} 释放动力学	9
4 总结	12

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。

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。[STK⁺07] 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。[YY09], [hSDB⁺07] 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。[CKW⁺09, MB01, SWB⁺06, SWB⁺06] 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。[LYW⁺03] 这个 pH 值太高, 生化处理系统的 pH 值在 6.0 到 9.0 之间。[HR01] 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著竞争。[Bat00] 同时, 化学处理成本增加, 最终产品的有效磷组分减少。[SP11]

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。[BAP⁺01] Ca^{2+} 和 OH^- 从 CSH 中释放出来并在 pH = 8.5-9.5 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。[RR10, dBB04] Ca^{2+} 和 OH^- 的释放效率与 CSH [YYZF11] 的孔结构有关, 影响磷的回收性能。[Wes06, BKM⁺04] Ca/Si 摩尔比对 CSH [CTTJ04, SUCB⁺11, Ric04] 的孔结构具有显著影响。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

[LL04, MM10]。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 Hdlapp 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 100 mg/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 的制备样品表示为 $\text{CSH}:\text{Ca}/\text{Si} = 0.6$, $\text{CSH}:\text{Ca}/\text{Si} = 1.0$, $\text{CSH}:\text{Ca}/\text{Si} = 1.6$ 和 $\text{CSH}:\text{Ca}/\text{Si} = 2.0$, 分别。

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) [GRRP08], 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)。 (1)，其中 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%)[KV03]

表格 1 碳化物残基和白炭黑的化学成分。

Table 1 Chemical components of carbide residue and white carbon black.										
	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

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 22.19 mg/L。随着 Ca/Si 摩尔比的增加，样品的除磷能力显著提高。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 2.16 mg/L，沉积物质量为 3750 mg。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。

图 1. 反应时间对抑制磷浓度的影响

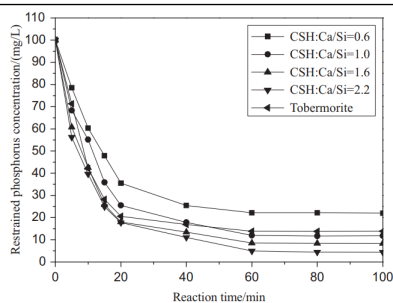


Fig. 1. Influence of reaction time on restrained phosphorus concentration.

图 2. 样品用量对抑制磷浓度的影响。

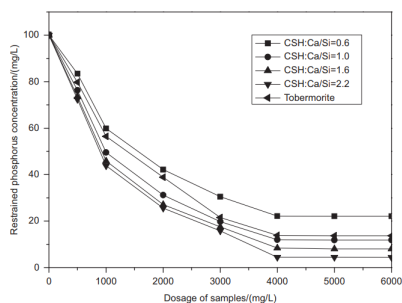


Fig. 2. Influence of samples dosage on restrained phosphorus concentration.

图 3. 除磷循环抑制磷浓度的变化。

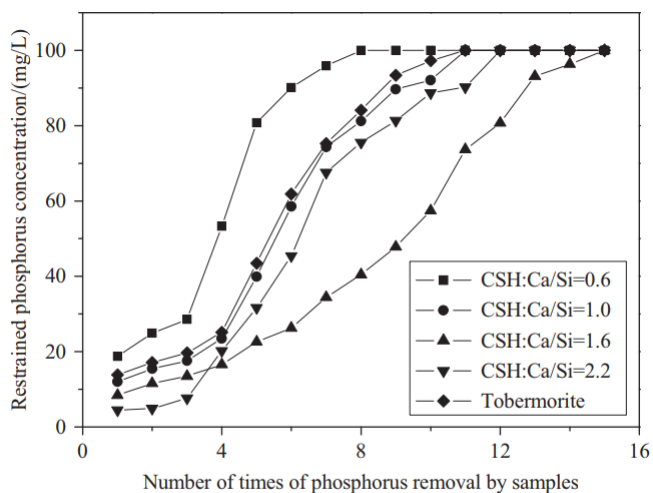


Fig. 3. Changes of restrained phosphorus concentration by circulation of phosphorus removal.

I

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 [WZ06]。在 mesopore 中的吸附主要发生在中压区域 ($0.4p_0 = p/p_0$)。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。

图 4. 除磷循环对 pH 值的影响。

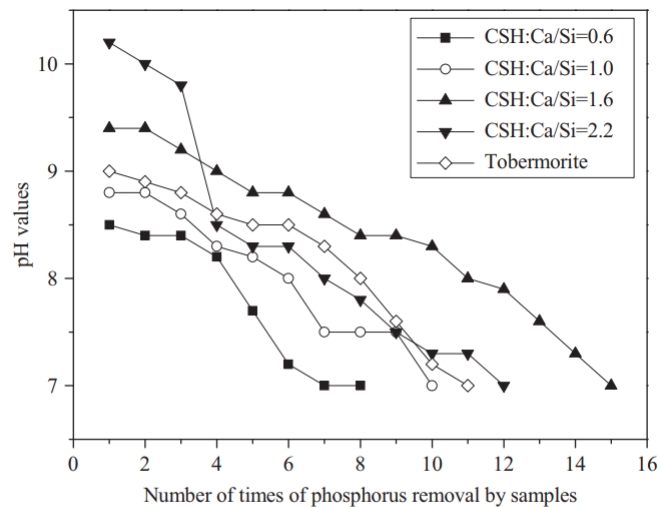


Fig. 4. Changes of pH values by circulation of phosphorus removal.

1

图 5. 样品上的氮吸附 - 解吸等温线

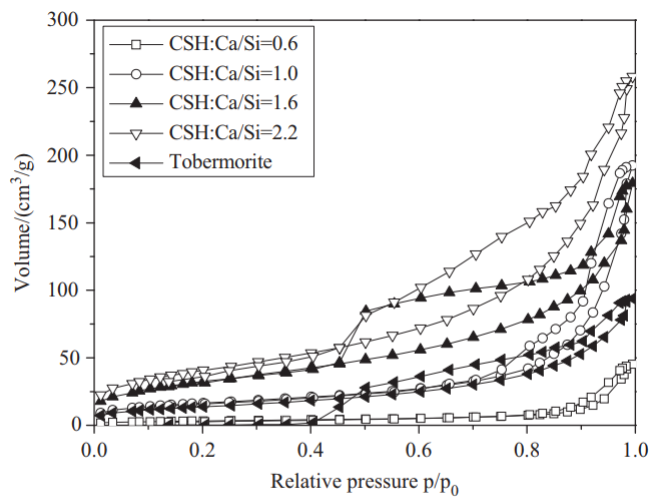


Fig. 5. Nitrogen adsorption-desorption isotherms on samples.

1

图 5.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: $\text{Ca}/\text{Si} = 1.6$; (d)CSH 的化学分析: $\text{Ca}/\text{Si} = 1.6$; (e)CSH 表面: $\text{Ca}/\text{Si} = 2.2$; (f):CSH 的化学分析: $\text{Ca}/\text{Si} = 2.2$ 。

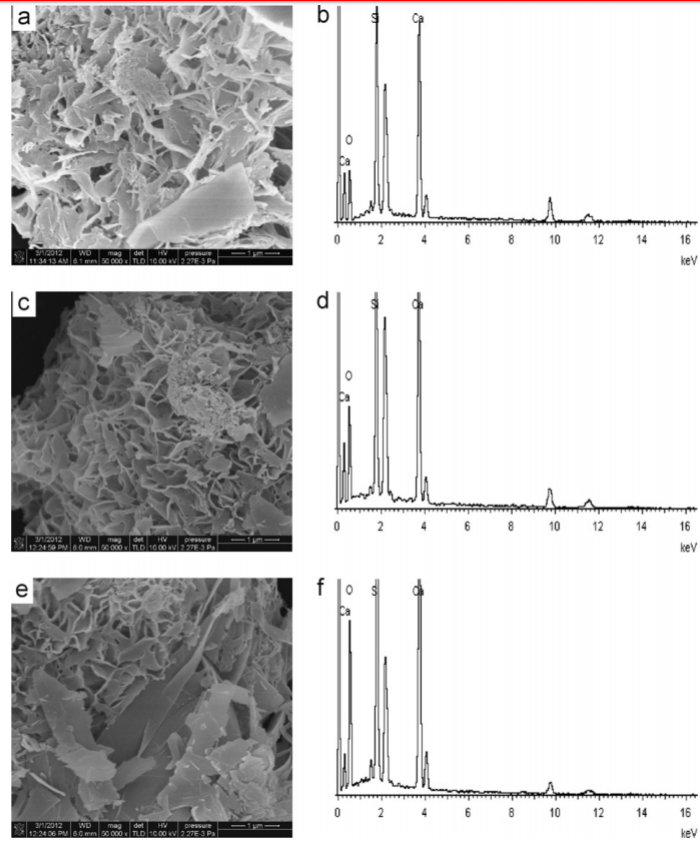


Fig. 6. FESEM observations and EDS analyses. (a) surface of tobermorite; (b) chemical analysis of tobermorite; (c) surface of CSH: $\text{Ca}/\text{Si}=1.6$; (d) chemical analysis of CSH: $\text{Ca}/\text{Si}=1.6$; (e) surface of CSH: $\text{Ca}/\text{Si}=2.2$; and (f): chemical analysis of CSH: $\text{Ca}/\text{Si}=2.2$.

3.3 Ca^{2+} 释放动力学

实验表明, Ca^{2+} 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 Ca^{2+} 浓度, CSH: $\text{Ca}/\text{Si} = 1.6$ 和 CSH: $\text{Ca}/\text{Si} = 2.2$ 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 Ca^{2+} 释放的实验能力。[DK07]

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

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 ($R^2 > 0.99$) 表明该模型可以很好地描述 Ca^{2+} 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 Ca^{2+} 释放速率相互吻合良好。通过用 Eq. 代替, 得到比表面积与 Ca^{2+} 溶解浓度之间的关系。(3) 进入 Eq. (2)。

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

根据 Eq. (4), Ca^{2+} 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 Ca^{2+} 释放能力。由于比表面积较大, Ca^{2+} 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, Ca^{2+} 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 Ca^{2+} 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 HPO_4^{2-} 形式存在。[LSDM12] Ca^{2+} , OH^- 和 HPO_4^{2-} 形成高浓度的局部条件。这种条件有利于羟基磷灰石的形成, pH = 8.5-9.5。

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, 化学式 $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$)。对于 CSH:Ca/Si = 0.6, SiO_2 的主峰出现在 20.3051 和 21.5621。CSH 中的主峰:Ca/Si = 1.6 和 CSH:Ca/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:Ca/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]。

图 7. 样品中释放的 Ca^{2+} 浓度。

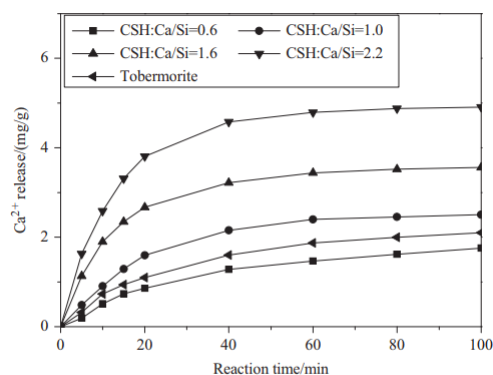


Fig. 7. Concentrations of Ca^{2+} released from samples.

1

图 8. 样品的 X 射线衍射 (XRD) 图案

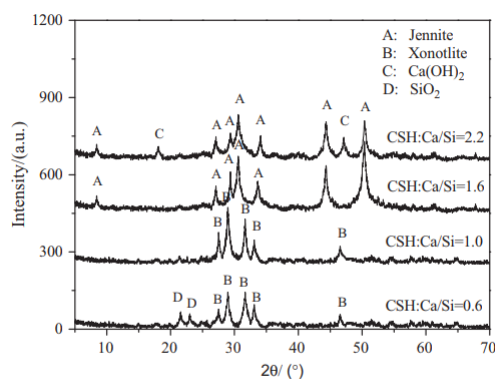


Fig. 8. X-ray diffraction (XRD) patterns of samples.

1

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: $\text{Ca/Si} = 2.2$ 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, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 由于高 Ca/Si 摩尔比而形成。

参考文献

- [BAP⁺01] P Battistoni, A De Angelis, P Pavan, M Prisciandaro, and F Cecchi. Phosphorus removal from a real anaerobic supernatant by struvite crystallization. *Water Research*, 35(9):2167–2178, 2001.
- [Bat00] P Battistoni. Struvite crystallization: a feasible and reliable way to fix phosphorus in anaerobic supernatants. *Water Research*, 34(11):3033–3041, 2000.
- [BKM⁺04] Isabel Baur, Peter Keller, Denis Mavrocordatos, Bernhard Wehrli, and C.Annette Johnson. Dissolution-precipitation behaviour of ettringite, monosulfate, and calcium silicate hydrate. *Cement and Concrete Research*, 34(2):341–348, 2004.

- [CKW⁺09] Xuechu CHEN, Hainan KONG, Deyi WU, Xinze WANG, and Yongyong LIN. Phosphate removal and recovery through crystallization of hydroxyapatite using xonotlite as seed crystal. *Journal of Environmental Sciences*, 21(5):575–580, 2009.
- [CTTJ04] Jeffrey J. Chen, Jeffrey J. Thomas, Hal F.W. Taylor, and Hamlin M. Jennings. Solubility and structure of calcium silicate hydrate. *Cement and Concrete Research*, 34(9):1499–1519, 2004.
- [dBB04] Luz E. de Bashan and Yoav Bashan. Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997-2003). *Water Research*, 38(19):4222–4246, 2004.
- [DK07] Nizamettin Demirkıran and Asım Künkül. Dissolution kinetics of ulexite in perchloric acid solutions. *International Journal of Mineral Processing*, 83(1-2):76–80, 2007.
- [GRRP08] Jon Petter Gustafsson, Agnieszka Renman, Gunno Renman, and Katarina Poll. Phosphate removal by mineral-based sorbents used in filters for small-scale wastewater treatment. *Water Research*, 42(1-2):189–197, 2008.
- [HR01] Cathy R Hood and Andrew Amis Randall. A biochemical hypothesis explaining the response of enhanced biological phosphorus removal biomass to organic substrates. *Water Research*, 35(11):2758–2766, 2001.
- [hSDB⁺07] Yong hui SONG, Dietfried DONNERT, Ute BERG, Peter G. WEIDLER, and Rolf NUEESCH. Seed selections for crystallization of calcium phosphate for phosphorus recovery. *Journal of Environmental Sciences*, 19(5):591–595, 2007.
- [KV03] Jeewoong Kim and C Vipulanandan. Effect of ph, sulfate and sodium on the edta titration of calcium. *Cement and Concrete Research*, 33(5):621–627, 2003.

- [LL04] Maoqiang Li and Hongxun Liang. Formation of micro-porous spherical particles of calcium silicate (xonotlite) in dynamic hydrothermal process. *China Particuology*, 2(3):124–127, 2004.
- [LSDM12] Yun Liu, Xia Sheng, Yuanhua Dong, and Yijie Ma. Removal of high-concentration phosphate by calcite: Effect of sulfate and ph. *Desalination*, 289(nil):66–71, 2012.
- [LYW⁺03] Jingbing Liu, Xiaoyue Ye, Hao Wang, Mankang Zhu, Bo Wang, and Hui Yan. The influence of ph and temperature on the morphology of hydroxyapatite synthesized by hydrothermal method. *Ceramics International*, 29(6):629–633, 2003.
- [MB01] Elisabeth V Münch and Keith Barr. Controlled struvite crystallisation for removing phosphorus from anaerobic digester sidestreams. *Water Research*, 35(1):151–159, 2001.
- [MM10] Alexandra A.P. Mansur and Herman S. Mansur. Preparation, characterization and cytocompatibility of bioactive coatings on porous calcium-silicate-hydrate scaffolds. *Materials Science and Engineering: C*, 30(2):288–294, 2010.
- [Ric04] I.G. 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*, 34(9):1733–1777, 2004.
- [RR10] Agnieszka Renman and Gunno Renman. Long-term phosphate removal by the calcium-silicate material polonite in wastewater filtration systems. *Chemosphere*, 79(6):659–664, 2010.

- [SP11] Sukalyan Sengupta and Arka Pandit. Selective removal of phosphorus from wastewater combined with its recovery as a solid-phase fertilizer. *Water Research*, 45(11):3318–3330, 2011.
- [STK⁺07] Kazuyoshi Suzuki, Yasuo Tanaka, Kazutaka Kuroda, Dai Hanajima, Yasuyuki Fukumoto, Tomoko Yasuda, and Miyoko Waki. Removal and recovery of phosphorous from swine wastewater by demonstration crystallization reactor and struvite accumulation device. *Bioresource Technology*, 98(8):1573–1578, May 2007.
- [SUCB⁺11] Sezen Soyer-Uzun, Sejung Rosie Chae, Chris J. Benmore, Hans-Rudolf Wenk, and Paulo J. M. Monteiro. Compositional evolution of calcium silicate hydrate (c-s-h) structures by total x-ray scattering. *Journal of the American Ceramic Society*, 95(2):793–798, 2011.
- [SWB⁺06] Yonghui Song, Peter G. Weidler, Ute Berg, Rolf Nüesch, and Dietfried Donnert. Calcite-seeded crystallization of calcium phosphate for phosphorus recovery. *Chemosphere*, 63(2):236–243, 2006.
- [Wes06] Lena Johansson Westholm. Substrates for phosphorus removal-potential benefits for on-site wastewater treatment? *Water Research*, 40(1):23–36, 2006.
- [WZ06] J.Y. Ye W.S. Zhang, H.X. Wang. Pore structure and surface fractal characteristics of calcium silicate hydrates contained organic macromolecule. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 12:1497–1502, 2006.
- [YY09] C.X. Guo F.W. Zhao F. Jia Y.L. Yang, X. Li. Efficiency and mechanism of phosphorus removal by coagulation of iron—man-

ganese composited oxide. *Chemical Research in Chinese Universities* 2, 2009.

- [YYZF11] Hongbin Yin, Ye Yun, Yinlong Zhang, and Chengxin Fan. Phosphate removal from wastewaters by a naturally occurring, calcium-rich sepiolite. *Journal of Hazardous Materials*, 198(nil):362–369, 2011.