

科技部補助

大專學生研究計畫研究成果報告

* *****
* 計畫名稱：利用流體化床均質顆粒化技術回收廢水中草酸鹽之研究 *
* *****

執行計畫學生： 賴思樺
學生計畫編號： MOST 106-2813-C-041-003-E
研究期間： 106年07月01日至107年02月28日止，計8個月
指導教授： 盧明俊

處理方式： 本計畫涉及專利或其他智慧財產權，1年後可公開查詢

執行單位： 嘉藥學校財團法人嘉南藥理大學環境資源管理系(含碩士班)

中華民國

107年03月27日

目錄

摘要.....	1
第一章 緒論.....	2
1-1 前言.....	2
1-2 研究緣起.....	2
第二章 文獻探討.....	3
2-1 草酸來源.....	3
2-2 流體化床結晶(fluidized-bed crystallization, FBC)技術.....	4
2-2-1 流體化床操作之原理.....	4
2-2-2 流體化床結晶技術之原理.....	4
2-3 前人研究與文獻回顧.....	6
第三章 研究方法.....	7
3-1 研究方法概述.....	7
3-2 材料和方法.....	8
第四章 結果與討論.....	10
4-1 濃度對廢水中的草酸去除率效果.....	10
4-2 廢水中草酸鹽晶體的回收及去除效率之莫耳比的影響.....	11
4-3 pH 對廢水中的草酸去除效率之影響.....	13
4-4 結論和看法.....	14
參考文獻.....	15

摘要

草酸是工業廢水中，特別是在鋁土礦煉油行業常見的污染物。以流體化床均質結晶程序處理含草酸廢水，能減少化學藥劑的使用、不需使用擔體，且得到高純度的結晶顆粒，並解決污染問題，實為當前重要問題之一。

去除廢水中的草酸在不同濃度、莫耳數和 pH 下，透過非晶種情況下在流體化床反應器進行研究。本實驗係利用模擬草酸鹽廢水，經過結晶方式連續去除五天（120 小時）使氯化鈣溶液作為沉澱物和草酸鈉溶液作為不同濃度下模擬草酸鹽廢水之濃度、莫耳數、pH。發現濃度、莫耳數、pH 和的最佳操作條件分別為 300 ppm 時，1:1 的莫耳數、pH 值為 6.5。根據這些最佳條件，造粒和總去除效率分別為 94.55% 和 96.02%。在掃描電子顯微鏡（SEM）和 X 射線衍射的結果進一步證實了回收的晶顆粒是高純度草酸鈣。

關鍵字：草酸鈣、流體化床反應器、擔體

第一章 緒論

1-1 前言

目前工業界主要的處理方法仍以傳統化學混凝方法為主，其所產生大量的污泥對環境是另一種慢性危害，因此如何妥善處置此股廢水是急欲解決的問題。

流體化床除磷是利用微溶物系結晶成核的方式，取得純度極高的磷酸鹽結晶珠，不僅能取代化學混凝達到極佳的處理效果，更能避免傳統化學或生物方法的缺陷，並達到產物資源化目的，是具有高效率、低成本、無污泥等優點的廢水處理技術。而『流體化床均質顆粒化技術』(Fluidized-Bed Homogeneous Granulation Technology, FBHG) 是一種新興的流體化床技術，以往流體化床結晶技術需要額外添加異質擔體，此舉反而降低流體化床均質顆粒純度，FBHG 則是改良傳統流體化床，除了保留流體化床的優勢，而其產品中因無異質擔體，所以其顆粒純度大大提高，也增加了流體化床顆粒再利用及資源化的機會。

1-2 研究緣起

去除工業廢水中之草酸鹽傳統作法為藉沉澱法，接續顆粒重力進行固液分離，隨後以脫水裝置，例如真空過濾機、離心機或壓濾機等操作，但是，所獲得污泥餅含水率仍高達 65%。本研究擬使用垂直整合各單元在單一裝置，可使均相結晶的方式去除水中之草酸鹽，所獲得之結晶物含水率僅有 5%，可以節省 50% 左右之處理費用，因為是以均相成核結晶技術獲得之結晶物純度高，所以後續資源回收之潛力高。此外，可減少土地費用，設備建造費只有傳統程序之約三分之一，故可節省之土地費、建造費及年度污泥處理費。

本專題研究之方法，有別於過去之傳統處理技術，尤其適於處理半導體業因利用草酸清洗或蝕刻過程所產生之草酸廢水。藉由本研究之流體化床造粒技術將草酸廢水中的草酸根離子與含鈣離子反應生成草酸鈣，從而避免使用氧化劑之高成本以及沉澱法所產生之高污泥量問題。因此，本研究之創新點在於將昔日傳統技術所需要之多個單元之功能，垂直整合在單一裝置，使用均質結晶的方式去除水中之草酸鹽，並減少大量產生污泥量，進而減少處理成本並達到環保與淨水功效之目的。本研究採用全球獨步之均相成核結晶技術，與一般傳統非均相結晶不同，因此所獲得結晶物純度高，可做為原料出售。

第二章 文獻探討

2-1 草酸來源

早期台灣輕工業蓬勃發展，廢水中含有毒性溶劑或有機污染物的問題日益嚴重。草酸被大量地運用於紡織業，主要為當成還原劑和漂白劑使用。隨著經濟型態的轉變，台灣由輕工業時期進入重工業時期，草酸更是被大量運用於建築和機械行業，主要用於金屬清潔時可除去鐵鏽、油污及蠟，其他如：化學分析上作為血液標本的抗凝血劑，居家所用鋁、銀、銅及銅合金等清潔劑的成分(許等人,2004)。

也隨著這幾年來科技快速發展，隨之而來的是嚴重的環境汙染、空氣汙染、水質汙染，造成生態被嚴重破壞。其中最嚴重的未過於因工業發展快速而造成大量的工業廢水隨意排放，這些工業廢水中多含有大量的重金屬及無機汙染物等，如果人類食用過多恐造成病變等問題。其中一種汙染物為草酸鹽，雖然現在也有去除草酸鹽之技術，然而在去除過程中，難免使用過多的化學藥劑、並且也必須使用擔體、且成本過高、得到的結晶顆粒純度不高。另外，草酸鹽也是一種常見的化合物，然而現有的草酸鹽合成方法需要較高的成本以及較繁雜的程序，而且所得到的結晶顆粒純度亦不高。

草酸(Oxalic acid, 乙二酸) 為最簡單的飽和二元酸，形狀為一種無色透明的結晶體，在乾燥空氣中能風化而成白色粉末，是有機酸中強酸之一，它的離解常數比醋酸約大 2000 倍。草酸早已存在於自然界大部分植物中，通常又以草酸鉀($K_2C_2O_4$)或草酸鈉($Na_2C_2O_4$)而存在於大黃、羊蹄草、酢漿草等植物中，草酸的名稱即由此而來(許等人,2004)。

本研究以鈣離子做為草酸沉澱劑進行流體化床均質結晶程序。所獲得之草酸鈣可用於製造陶瓷釉料和有機草酸酯，它還可用於分析化學中用於測定鈣和稀有金屬，並且還可用於菸火製劑中以增強紅色(Hummel Croton Inc., 2012)。

草酸鈣呈現蜂巢孔隙也是有效的適用在防水，是因為它的緊密性和低溶解度形成保護層(Qiu et al., 2004; Arvaniti et al., 2009)，而能保護綠繡大理石雕塑和壁畫外牆功能(Doherty et al., 2007; Arvaniti et al., 2009)，草酸鈣結晶可分成三種型式：為單斜一水和物、四方二水和物或者三斜三水合物。為了得到三水合物必須是低溫的(Graces et al., 1989)。

草酸鈣沉澱過程可透過方程式(1)說明



2-2 流體化床結晶(fluidized-bed crystallization, FBC)技術

2-2-1 流體化床操作之原理

流體化床技術在環保科技上的應用有焚化、洗滌塔、厭氣生物處理、厭氧脫硝生物處理及結晶技術等等。流體化床最大的特色在於可提供大量的反應表面積，一般為 $5,000\sim 10,000\text{ m}^2/\text{m}^3$ 。流體化床在操作過程中，利用流體通過槽體內的顆粒，於垂直的槽體內抬升顆粒，使顆粒於槽體內流體化。

若表面速度低 (Superficial velocity)，粒子間並不會改變其相對位置，此時壓差 (pressure drop) 將隨著流速增加而遞增，且表面速度將對固體顆粒產生摩擦拖曳力 (Friction drag force)；若表面速度持續增加，顆粒層開始膨脹，粒子孔隙度增加，此瞬間膨脹之表面速度即為最小流體化速度 (Fluidized velocity)，同時壓力稍微減小；若流速大於流體化速度時，顆粒間互相分開且開始懸浮，並在流體中移動，此現象稱為流體化 (Fluidization)。具有流體化行為之固體顆粒層，即稱為流體化床 (Fluidized Bed)。

依流體化床內流體的種類，流體化床可分為液-固流體化床與氣-固流體化床。而一般流體化床結晶技術以液-固流體化床為主。

2-2-2 流體化床結晶技術之原理

流體化床結晶即利用在流體化床中進行結晶之特性，將反應槽內之環境控制在適當過飽和程度範圍(即介穩區之範圍)，使在流體化反應槽內部進行結晶反應的一項技術。其中包含物理及化學種兩種反應，在化學反應方面，應用溶液中難溶物系之溶解度的改變，使溶液呈過飽和狀態，並隨著過飽和度增加，物系溶解度也隨之降低，而生成沉澱物或結晶物；在物理方面，使用石英砂為擔體，其擁有較大之比表面積及完全混合的優越性，藉此在石英砂表面形成結晶物。

流體化床迴流量之控制，須使擔體流體化，亦須針對不同濃度之污染物，控制溶液之過飽和度在介穩區範圍內，才能有效提升結晶效率。流體化床結晶可針對污染物之進流量及濃度之變動，調整不同之迴流比因應，因此流體化結晶床之操作很有彈性(Scholler et al, 1991)。

流體化床一開始以一較低之上流速度由反應槽底部進入，穿過固體顆粒間的空隙，此時固體顆粒層尚且沒有任何變化，此狀態之顆粒層稱為固定床(fixed bed)，如圖 1(a)所示。

隨著增加流體之上流速度，顆粒所受之摩擦拖曳力(friction drag force)與顆粒有效重(effective weight，即實重減浮力)相等時，顆粒開始移動，但仍維持接觸，此時顆粒呈現浮動的狀態。若流速再繼續增加，顆粒層開始膨脹，此開始膨脹之瞬間速度，稱為最小流體化速度(minimum fluidized velocity)，如圖 1(b)所示。

若繼續增加流體之流速，最後顆粒會克服本身的重力而懸浮在反應槽中，此時顆粒層呈現類似流體行為的現象，稱之為流體化(fluidization)。所謂流體化床(fluidized bed)，即指顆粒層具有流體之行為，如圖 1(c)所示。

當產生流體化床後，流體之流速繼續增加時，顆粒層之高度以及空隙度亦增加，直到顆粒被流體挾帶出反應槽外而逸失(carry over)，稱為快速流體化床(fast fluidized bed)，如圖 1(d)所示(Kunii and Levenspil, 1969)。

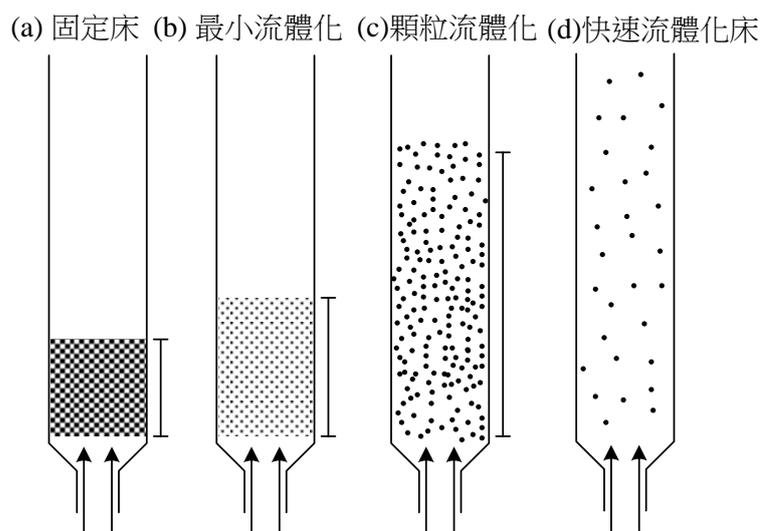


圖 1 流體與顆粒接觸之反應

由上述可知，在結晶過程中，過飽和度扮演著非常重要的角色，不僅是結晶過程的驅動力 (driving force)，對於晶體的成核與成長有著非常重要的影響。為了控制過飽和度，pH 值、藥劑投加量、截面積負荷皆為重要的操作變因。

在操作變因方面，擔體 (support，或稱晶種 seed) 與水力條件 (hydraulic condition) 亦是重要的指標。隨著擔體的粒徑大小與種類的不同，在上流速度的選擇上需做調整。擔體粒徑太小或密度太低容易被水流帶出反應器，而粒徑太大或密度太高則是不容易被流體化而消耗過多的動力。一般認為 0.1~0.3 mm 是比較適合的擔體粒徑範圍。

除此之外，在床高及床膨脹比率的選擇上，應設定在某一範圍，床高膨脹率低或過度膨脹亦會影響結晶效率。在床膨脹率的選擇上，一般範圍設定為 60-80 % 才能得到較佳的結晶反應，而在上流速度的選擇上通常設定為 30-75 m/hr。圖 2 顯示幾種常見的流體化床結晶之反應器設計。

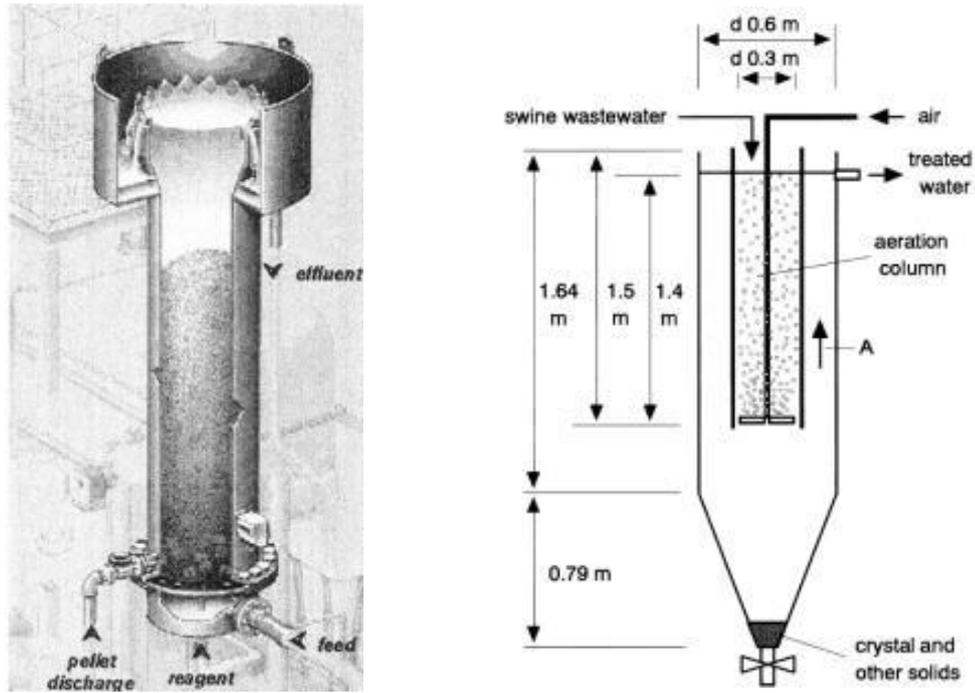


圖 2 常見之流體化床結晶反應器 (a) DHV (b) K.Suzuki,2002

2-3 前人研究與文獻回顧

流體化床技術創始於 1972 年，由荷蘭公司 Municipal Water Works 發展。之後由荷 DHV 公司取得專利，將其命名為 Crystalacor。1972 至 1991 年期間，此技術應用於公共給水的硬度處理，並持續其商業化之發展。1993 年在台灣由工研院（工業技術研究院）帶動研究。1994 年，DHV 在台灣高雄成立分公司。1997 年，由工研院取得 FBC 中華民國專利，並在 1996~2002 年間，持續推廣於半導體工業含氟廢水的處理。流體化床結晶技術發展至今，除了應用在自來水硬度處理及含氟廢水，如今更是應用在含磷廢水的去除上(陳,2014)。但是尚未有研究利用流體化床均質結晶顆粒化技術處理含草酸鹽廢水。

第三章 研究方法

3-1 研究方法概述

本研究擬以含草酸廢水為處理目標，並人工配製含草酸鹽溶液，利用鈣離子進行流體化床處理含草酸鹽水溶液。實驗過程中採用 trial and error 方式以尋找流體化床系統除草酸鹽的最佳操作條件。最後整合一系列草酸鈣流體化床除草酸鹽的相關變因影響，達到開發流體化床均質顆粒技術，以鈣去除廢水中的草酸鹽的目的。

預計分為三個部分。第一部分針對含草酸鹽的溶液，以添加鈣探討 pH 值及草酸鹽初始濃度對於除草酸鹽效果的影響。第二部分則是針對流體化床進行變因，探討 pH 值、草酸與鈣之莫爾比，找出最佳操作條件，目標為達到 80% 的去除率，70% 的結晶率。最後一部分則是將流體化床均質顆粒進行儀器分析，以了解其特性及成分。如圖 2 所示，流體化床反應槽具有一管狀下段及一管狀上段，該上段的外徑大於該下段的外徑。該下段設有一溶液進流口與一藥劑進流口，該上段設有一出水口，該下段與該上段之間具有一迴流管路。操作中，該反應槽的下段底部為圓錐形，有助於迴流流力分散均勻。在該出水口的地方設置一酸鹼值 (pH 值) 檢測器以監測出口 pH 值，同時採集水樣進行水質分析。接著，利用兩個幫浦個別將含草酸溶液與結晶藥劑從該溶液進流口與該藥劑進流口引入該反應槽的下段內混合，使與結晶藥劑混合的含草酸溶液由該下段向該上段流動，且經由該迴流管路迴流至該下段以進行循環，使得含草酸溶液中的草酸根離子與結晶藥劑反應。結晶物之方法將含草酸鹽溶液中的草酸鹽移除，且取得的結晶顆粒可以進一步再利用。

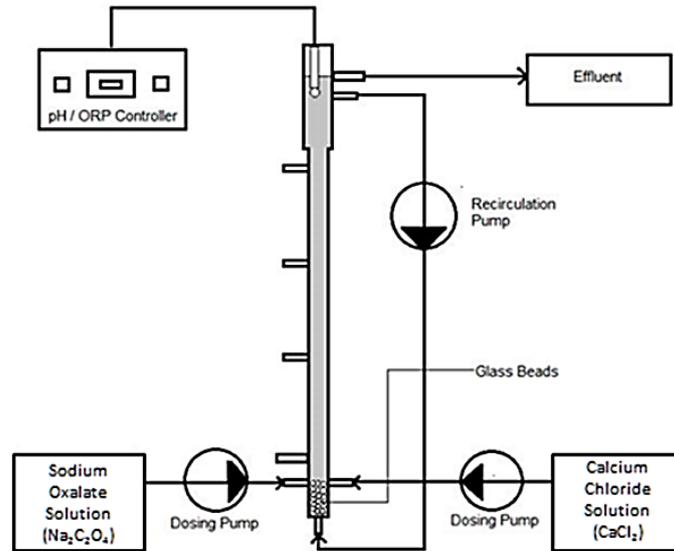


圖 3 流體化床反應槽

3-2 材料和方法

3-2-1 材料

氯化鈣，硝酸鈣和草酸鈉均為實驗室級之藥品。逆使用滲透水製備草酸鈉的水溶液($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 氯化鈣的水溶液(CaCl_2)和去離子水用於試劑製備和樣品稀釋。

3-2-2 實驗與分析方法

FBR 是一個圓筒形玻璃容器具有入流口和出流口和迴流段，本實驗採用連續循環模式，所有實驗在室溫下進行，實驗前，流體化床是使用 $\text{pH}=2$ 的 H_2SO_4 溶液酸洗 60 分鐘，然後將其用 RO 水進行 60 分鐘的潤洗。

草酸鈣變成結晶產物，是藉由混合 CaCl_2 和 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的方式，再以每分鐘 15 毫升的流率進入到流體化床。流入草酸鹽 pH 為 6.5，再以沒有擔體的方式添加到 FBR。草酸鈉、氯化鈣持續進入到 FBR 透過 Cole-Palmer77800-50 泵抽取，和有著兩個通過 Master flex L/S 17 管子的泵頭。當廢水水平達到 FBR 的迴流管流出，迴流泵就被啟動並開始取樣。在不同的時間於流出口附近採樣。每次採取兩組樣品，分析總去除率及造粒率。結晶過程持續 5 天。

為了確定過程的總去除率和造粒率，去除百分比計算為：

$$\text{草酸鹽百分比去除} = \frac{100(C_o - C_e)}{C_o} \quad (1)$$

其中，Co 和 Ce 的最初和最終濃度處理後的廢水。所有的實驗均三重複進行，並使用了平均的值。

對於粒度分佈鑑定的分析，進行篩選分析以測定給定樣品中的結晶粒子大小的分佈。由於形成的晶體是大到足以被視為粗顆粒，進行機械或篩選分析，以確定這些晶體的分佈。

第四章 結果與討論

草酸鈣的結晶在過約 25°C 下混合 CaCl_2 和 NaC_2O_4 來完成。模擬廢水和沉澱劑濃度從 Sohnel 等人(1997)和 Arvaniti 等人(2010)進行的研究中獲得基本操作條件。其中草酸鈣水合物自發沉澱發生在 6.5 pH 值。FBR 實際運行之前是依據廢水/沉澱條件初估，本系統操作在 15 毫升/分鐘進流和 50 毫升/分鐘迴流速率，另外變化不同參數（溶液濃度，pH），藉此觀察草酸鹽去除效率和晶體形成（大小和特性）的效果。

4-1 濃度對廢水中的草酸去除率效果

結晶機制差異性很大，其中包括一些礦物參與的生物礦化或結晶礦物，當過飽和時，導致構造複雜的礦物多晶型物，以及可能變換或溶解或兩者做為溶液濃度與熱力學穩定相接近平衡水合物混合物的形成。

在 120 小時的反應後不同進流量草酸濃度的之實際去除效率如表 1。可以發現在 300 ppm 時，造粒和總去除效率最高分別為 94.55 % 和 96.02 %，在 150 ppm 時，造粒和總去除效率分別是 91.14% 和 95.21%。但在 450 ppm 時，總去除率只有 90%，而造粒效率只有 87.98 %。

表 1 草酸在 FBR 中不同濃度的廢水/沉澱濃度中在 120 小時反應後的總造粒和總去除效率

濃度 (ppm)	造粒效率(%)	總去除效率 (%)
150	91.14	95.21
300	94.55	96.02
450	87.98	90.00

圖 4 和圖 5 表示出不同濃度在造粒效率和總去除效率方面的比較結果。造粒效率主要為除去草酸根離子之百分比，而總去除效率主要透過過濾晶體及雜質去計算。從圖中可以看出，在 0-8 個小時中，3 種濃度的造粒和總去除效率非常不穩定，但在 8 小時後，濃度 300 ppm 曲線則慢慢變為平穩。濃度 150 ppm 和 450 ppm 在 8-36 小時中，造粒和總去除效率曲線迅速下降，在 60 小時後才幾乎達到平衡。故可以得出，濃度 300 ppm 在 120 小時中，可以獲得了最高造粒和總去除效率。

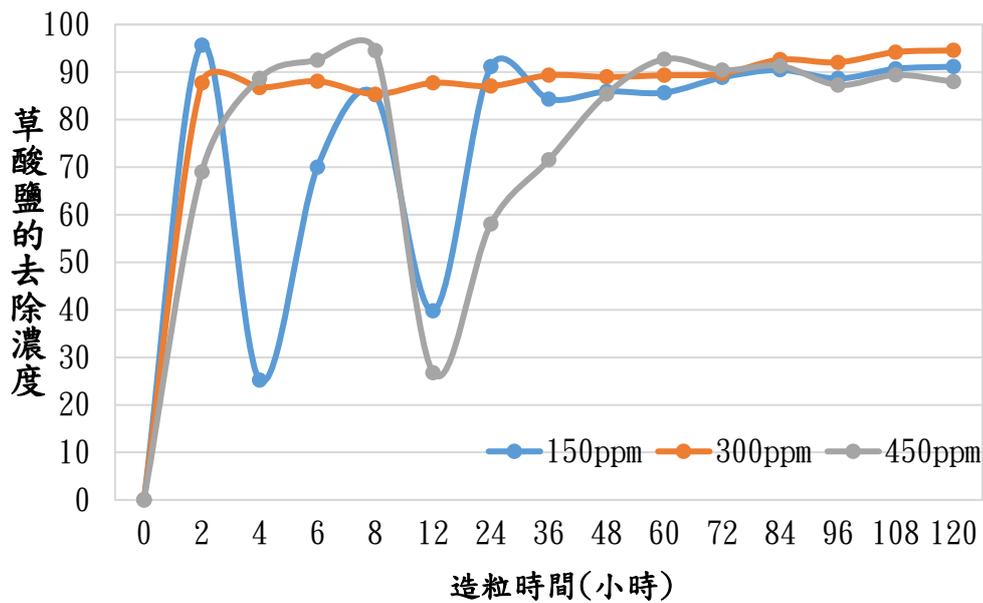


圖 4 不同濃度下的造粒效率

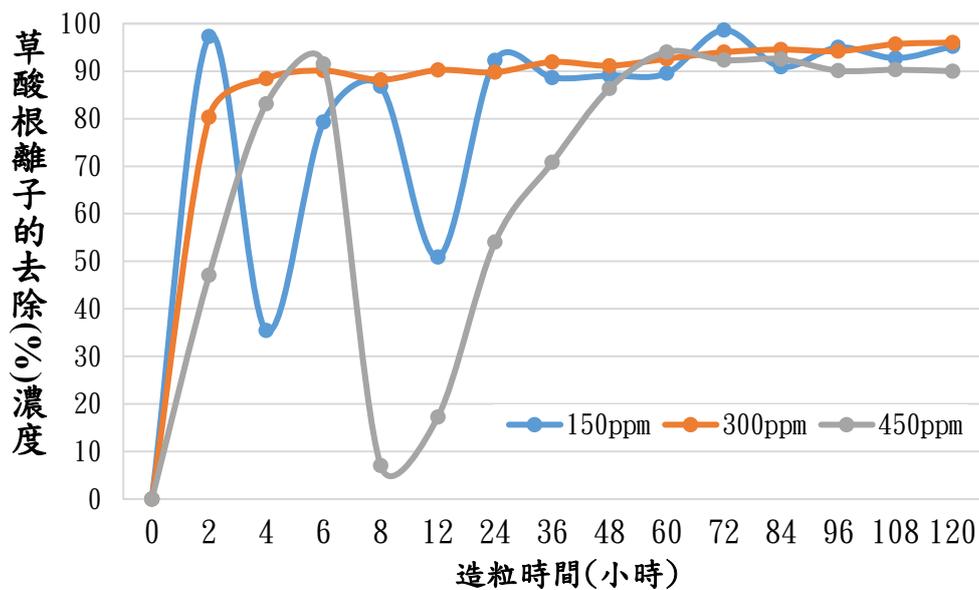


圖 5 不同濃度下的總去除效率

4-2 廢水中草酸鹽晶體的回收及去除效率之莫耳比的影響

過去的研究指出，鈣控制了草酸鈣的形成，不同形貌的晶體在鈣離子濃度的波動下有不同的靈敏度。表 2 顯示出在不同的莫耳比的顆粒化作用和草酸根離子的總去除效率。操作條件是在 pH 為 6.5，在 15 毫升/分鐘的進流流量和 50 毫升/分鐘的迴流流量與草酸鹽濃度為 300 ppm。可以觀察到，在草酸與鈣的比例為 2:1，顆粒化和總去除效率沒有達到 90 % 以上。另一方面，過量的沉澱物仍然將草酸導向更好地除去，如所示其中在表 2 中，草酸與鈣比率為 1:2，造粒為 91.93

%和總去除效率為 92.95 %，在草酸與鈣的莫耳比為 2：1 時，造粒為 77.95 %和總去除效率為 81.52 %。過量供給鈣離子並未能提高草酸去除率最高粒化作用和總去除率的草酸與鈣比例達為 1：1。

表 2 草酸在 FBR 中不同廢水/莫耳比(%), 在 120 小時反應時間後的造粒和總去除效率

莫耳比 (Ox:Ca)	造粒效率(%)	總去除效率 (%)
2:1	77.95	81.52
1:1	94.55	96.02
1:2	91.93	92.95

圖 6 和圖 7 表示出不同草酸根離子濃度的造粒效率和總去除效率。從圖中可以觀察到，在 0-12 小時中，三種莫耳比造粒和總去除效率皆處於不穩定，但在 12 小時後，莫耳比 1：1 慢慢趨於穩定平衡，而莫耳比 1：2 卻迅速下降，在 120 小時中幾乎沒有穩定平衡。這發生由於有限的鈣離子和草酸根離子反應進入了過剩，其他兩個莫耳比(1：2 和 2：1)的去除效率極小的變化，幾乎達到平衡。從此觀察可看出，莫耳比為 1：1 時，造粒和總去除效率最佳。

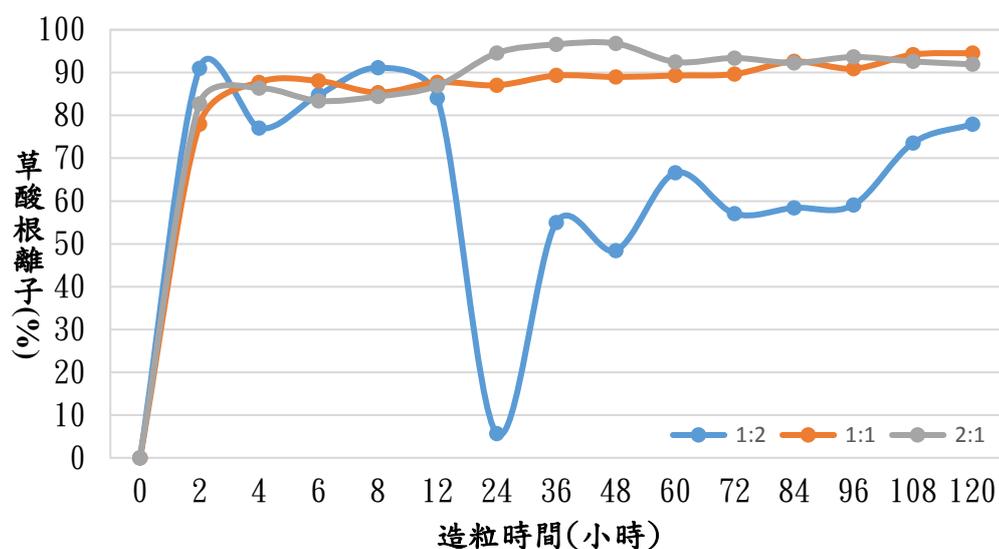


圖 6 不同莫耳比率下的造粒效率

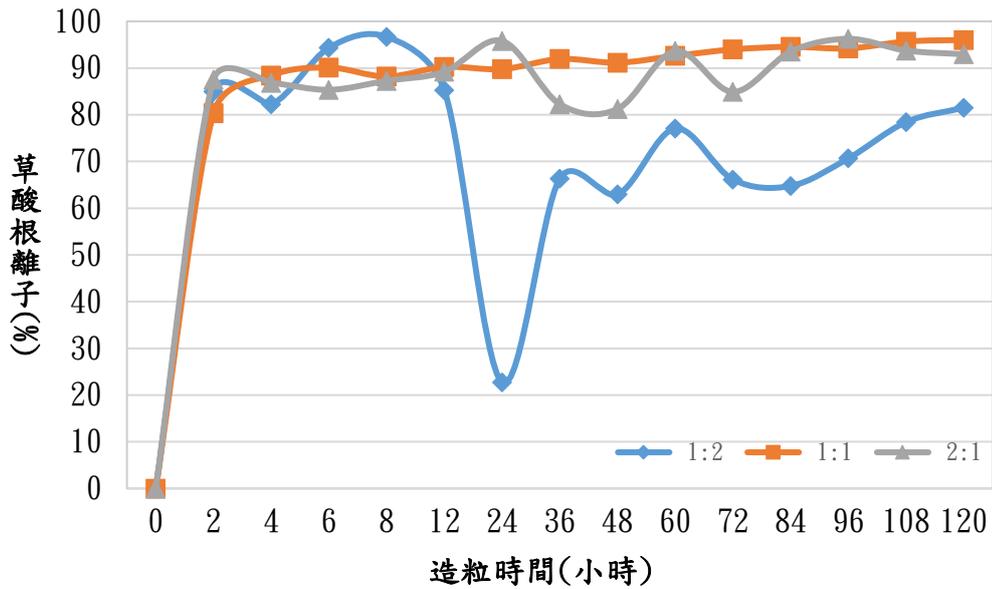


圖 7.不同莫耳比率下的總去除效率

4-3 pH 對廢水中的草酸去除效率之影響

將金屬或礦物污染物通過流化床去除是一個複雜的過程，依賴於不同因素，包括 pH 值。在 120 小時的反應後不同 pH 值的造粒和總去除效率如表 3。可以發現在 pH 值為 6.5 時，造粒和總去除效率最高，分別為 94.55 % 和 96.02 %，在 pH 為 4.5 及 6.5 時，造粒效率及總去除效率皆低於 90 %。

表 3 草酸在 FBR 中不同廢水/沉澱的，在 120 小時反應時間後的造粒和總去除效率

pH	造粒效率(%)	總去除效率(%)
4.5	79.20	83.52
6.5	94.55	96.02
8.5	78.64	82.94

圖 8 和圖 9 顯示出相對於時間不同草酸根離子濃度的造粒和總去除效率。可以在圖中可以觀察到，從 0-6 小時中，造粒和總去除效率皆不穩定的發生，從 6-24 小時，pH 為 4.5 迅速下降，而 pH 為 6.5 最為穩定，在 24-120 小時中，去除效率提高，被認為幾乎是達到 pH 值中的平衡。故最後可以得知，pH 為 6.5 時，可以達到最穩定之造粒和總去除效率。

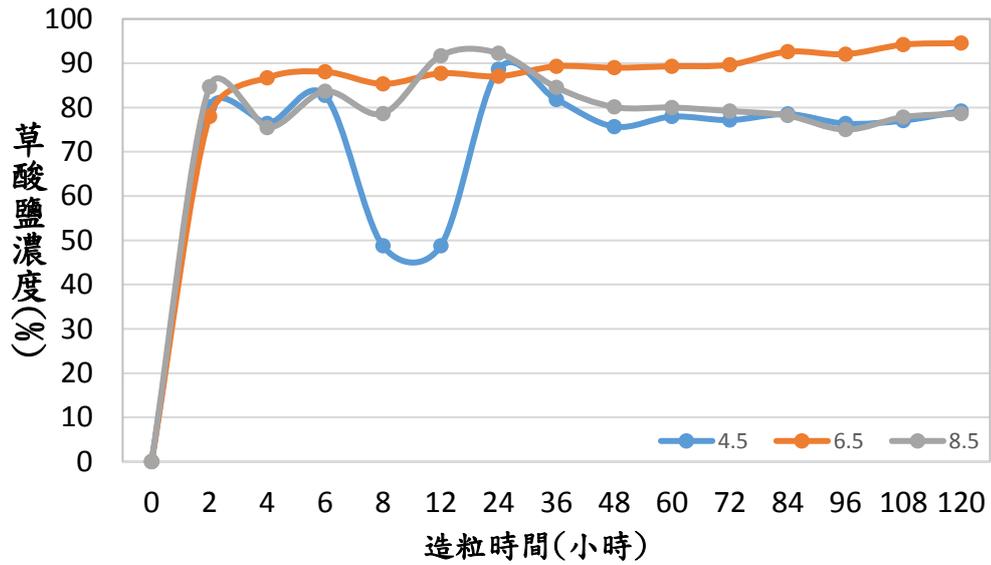


圖 8 pH 值下的造粒效率

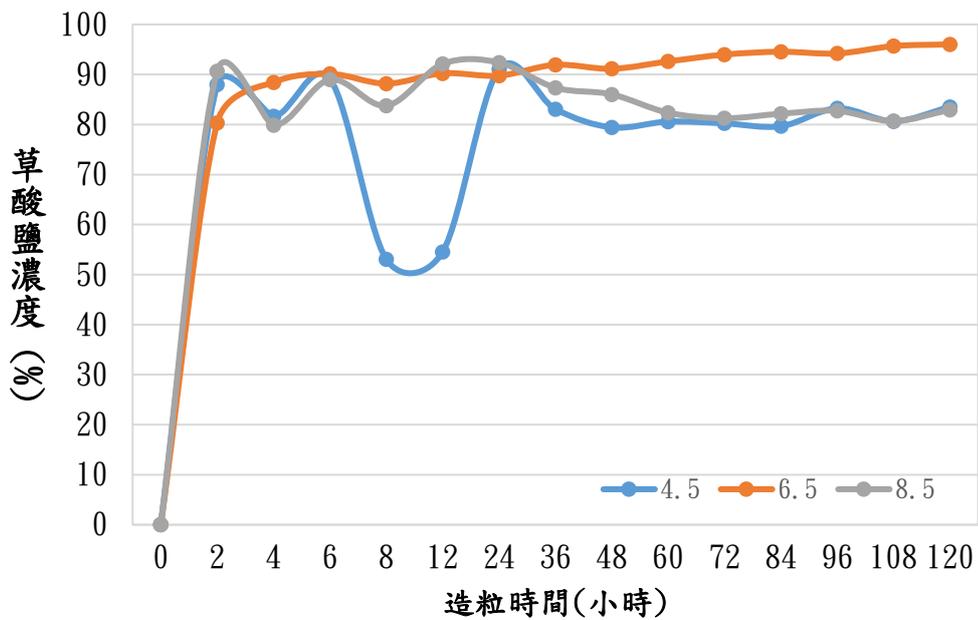


圖 9 pH 值下的總去除效率

4-4 結論和看法

本研究以流體化床技術去除廢水中的草酸，根據實驗結果發現濃度、pH 值和莫耳比是會影響草酸廢水中，去除草酸鹽以及草酸鈣晶體之結晶化。研究數據顯示，觀察之反應時間 120 小時，濃度 300ppm、pH 值 6.5 且莫耳配比為 1:1 時，造粒效率和總去除效率最為顯著，皆可以高達 90% 以上。在掃描電子顯微鏡 (SEM) 和 X 射線衍射的結果進一步證實了回收的晶顆粒是高純度草酸鈣。

參考文獻

- Arvaniti E. C. et al., Calcium Oxalate Crystallization on Concrete Heterogeneities. *Chemical Engineering Research and Design* 88 (2010) 1455-1460.
- Bhuiyan, M.I.H.; D. Mavinic; R. Beckie, Nucleation Growth and Kinetics of Struvite in Fluidized Bed Reactor. *J. Cryst. Growth* 310 (2008) 1187-1194.
- Chen V.; H. Kong; D. Wux; M. Wang; Y. Lin, Phosphate Removal and Recovery through Crystallization of Hydroxypatite using Xonotlite as Seed Crystal. *J. Environ. Sci.* 21 (2009) 575-580.
- Doherty, B., Pamplona, M., Milliani, C., 8: 186-192 Matteini, M., Sgamelloti, A. and Brunetti, B., 2007, Durability of the Artificial Calcium Oxalate Protective on Two Florentine Monuments. *J Cult Herit*, 8: 186-192.
- Lee, C.I., Yang, W.F., Hsieh, C.I., 2004. Removal of Cu(II) from Aqueous Solution in a Fluidized bed Reactor. *Chemosphere* 57: 1173-1180
- Liu Z.; Q. Zhao; L. Wei; D. Wu; L. Ma, Effect of Struvite Seed Crystal on MAP Crystallization. *J. Chem Technol., Biotechnol.* 86 (2011) 1394-1398.
- Naik Vishal V. et al., Methodology in Determination of Oxalic Acid in Plant Tissue: A Comparative Approach. *Journal of Global Trends in Pharmaceutical Sciences* 5 (2014) 1662-1672.
- Qiu, S.R., Wierzbicki, A., Orme, C. A., Cody, A.M., Hoyer, J.R., Nancollas, G.H., Zepeda, S. and DeYoreo, J., 2004, Molecular Modulation of Calcium Oxalate Crystallization By Osteopontin and Citrate. *Proc Natl Acad Sci USA*, 101(7): 1811-1815.
- Osseo-Asare K., F. J. Arriagada and J. H. Adair, "Solubility Relationships in the Coprecipitation Synthesis of Barium Titanate: Heterogeneous Equilibria in the Ti-Ba-C₂O₄-H₂O System", in *Ceramic Powder Science II*, G. L. Messing, E. R. Fuller and H. Hausner, eds., American Ceramic Society, Westerville, OH, 1988, pp. 47-53.
- Ouyang J.M.; L. Duan; B. Tieke, Effects of Carboxylic acid on Crystal Growth of Calcium Oxalate Nanoparticles in Lecithin-Water systems, *Langmuir* 19 (2003) 8980-8985.
- Xiaoxiao Wei; Jian Yang; Zhiyong Li; Yunlan Su; Dujin Wang, Comparison Investigation on the Effects of Ionic Surfactant on the Crystallization Behaviour of Calcium Oxalate: From Cationic to Anionic Surfactant. *2012 Colloids and Surfaces A:*

Physicochem. Eng. Aspects 401 (2012) 107-115.

Schwertman U. and Murad E; Effects of pH on the formation of goethite and Hematite from Ferrihydrite. Clay and Clay Minerals 401 (1983) 277-284

Sohnel, O.; M. Icropa; G. Frankova; V. Velich, Calcium Oxalate Crystallization Kinetics from Calorimetric Measurements. Thermochemica Acta 306 (1997) 7-12.

許人偉、陳世雄、劉瑞美、許菁珊、洪睦雅、張錦松、張棟江，活性碳觸媒氧化法處理草酸水溶液之反應條件探討，嘉南藥理科技大學環境工程科學系、嘉南藥理科技大學環境資源管理系