

聚硅酸制备的数学建模及聚铁混凝剂性能

付英^{1,2}, 于水利¹, 杨园晶¹

(1. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 哈尔滨 150090, fuying8899@163.com; 2. 济南大学 土木建筑学院, 济南 250022)

摘要:为使科研活动与产品工业化接轨,对聚硅酸(PS)的合成过程进行数学建模,同时采用PS作为半成品制备聚硅酸铁(PSF)混凝剂。以水玻璃及 H_2SO_4 合成PS,针对PS的成冻时间(t)与聚合pH值、初始 SiO_2 质量分数($w(\text{SiO}_2)$)及聚合温度的关系进行数学建模,并研究pH对具有一定聚合度PS形态的影响。采用共聚法用PS、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 及 NaClO_3 制备PSF,对比研究PSF、聚合硫酸铁(PFS)及复合铝铁(PFA)对低温低浊水的混凝性能及其微观品质。结果表明,将具有一定聚合度的PS的pH调低后,部分PS解聚,解聚后的状态完全不同于初始同样低pH时的状态。PSF的混凝效果优于PFS、PFA。对PS制备过程进行数学建模是工业制备优质PSF的基础条件。PSF独特的微观特征正是其具有优异混凝性能的根本原因。PSF对低温低浊水的混凝机理是以电中和/脱稳为前提条件,以架桥为必要条件。

关键词:聚硅酸;数学建模;铁;混凝剂;低温低浊水;性能

中图分类号: X522

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2010)02-0212-06

Mathematical modeling of preparation of polysilicic acid and coagulation performance of poly iron coagulants

FU Ying^{1,2}, YU Shui-li¹, YANG Yuang-jing¹

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China, fuying8899@163.com; 2. School of Civil and Architectural Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, China)

Abstract: A mathematical model on the preparation process of polysilicic acid (PS) was established to joint the bench-scale study with industrialization. Poly-silicic-ferric (PSF) coagulant was prepared using PS as semi-manufactured goods. PS was prepared using water glass and H_2SO_4 solution, and mathematical modeling concerning the relationship between gelation time (t) and such factors as pH value, initial $w(\text{SiO}_2)$ and temperature was presented. The influence of pH value on the species of PS with certain polymerization degree was explored. PSF coagulant was prepared using PS, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and NaClO_3 by co-polymerization. Both coagulation performance in treating lower temperature and lower turbidity water by PSF and characteristics of PSF were investigated compared with those of polyferric sulfate (PFS) and poly ferric aluminum (PFA). Results show that some PS is depolymerized after decreasing pH value when PS reaches a certain degree of polymerization, but the species after depolymerization differs from that at the same original pH value. PSF has higher coagulation efficiency than PFS and PFA. The mathematical modeling on the preparation of PS is the basic condition for preparing high quality PSF in industrial scale. The particular characteristics of PSF are just the essential reason for its superior coagulation performance. In the coagulation mechanism of treating low temperature and low turbidity water by PSF, charge-neutralization/destabilization is the precondition and the bridging is the necessary condition.

Key words: polysilicic acid (PS); mathematical modeling; Fe; coagulant; low temperature and low turbidity water; performance

收稿日期: 2006-12-27.

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(973-2004CB418500);

济南大学博士基金资助项目(XBS0839).

作者简介: 付英(1970—),女,博士研究生;

于水利(1962—),男,教授,博士生导师.

由于铝在生物体内具有累积毒性^[1],对硅-金属盐类^[2-3]混凝剂的研究由聚硅酸铝转向聚硅

酸铁^[4]. 作为制备聚硅酸铁 (PSF) 混凝剂的主体之一,聚硅酸 (PS) 的制备方法是 Baylis^[5] 在 1937 年首次提出的. 合成 PS 的一个基本指标是聚合度 (聚合时间/凝胶时间), 聚合度是影响 PSF 物化特征、微观形态及混凝性能的重要因子. 影响聚合度的主要因素有 PS 的聚合 pH 值、 $w(\text{SiO}_2)$ 及温度等. 一般来讲,实验室是在一些固定合成 PS 条件下研制 PSF, 成功的 PSF 配方具有一些特定条件,尤其是 PS 的合成条件,比如固定的 pH、温度等,而从成本考虑,聚合温度一般都控制在室温左右. 要把 PSF 真正工业化,就可能由于一些实际情况的变化导致 PSF 配方品质的下降,比如现场的环境条件、生产设施、冬夏温度及原料特性等都会有较大差异. 为使科研活动与产品工业化接轨,针对影响 PS 聚合度的主要因素,对 PS 的合成过程进行数学建模,可以在多种条件下根据所需要的聚合度计算聚合时间. 本文采用共聚法制备 PSF, 并对比研究 PSF、PFS 及 PFA 对低温低浊水的混凝性能及其微观品质,为 PSF 的研制及应用提供基础数据.

1 实验

1.1 主要仪器和试剂

SPECTRU 1 红外光谱仪 (美国), JEM - 1200EX 型透射电子显微镜 (TEM, 日本), ZS 纳米粒度分析仪 (英国), AQ2010 浊度仪 (美国), DH-SJ - 3F 型 pH 计 (上海), MY3000 - 6K 型自动控制六联搅拌仪 (湖北), T6 新世纪紫外/可见分光光度计 (北京). 水玻璃 ($w(\text{SiO}_2) = 26\%$), 模数为 3.16, 密度为 1.36 kg/L 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 NaClO_3 、 H_2SO_4 均为工业级原料, PFS、PFA 为某水厂提供. 实验用水为重蒸水.

1.2 PS 的制备及数学建模

采用酸性条件制备 PS. 将水玻璃稀释为 $3\% \sim 13\%$, 在高速搅拌条件下缓慢加入到稀 H_2SO_4 溶液 (20%) 中, 控制 pH 值为 $1.5 \sim 4.0$, 温度为 $2 \sim 40^\circ\text{C}$, 观察挂壁及成冻时间. 用该时间对制备条件做图, 然后进行曲线拟合, 建立数学模型.

1.3 PSF 的制备

将水玻璃稀释为 $3.5\% \sim 9.0\%$, 在高速搅拌条件下缓慢加入到 20% 的 H_2SO_4 溶液中, 控制 pH 值为 $1.5 \sim 3.5$, 室温下聚合 $1 \sim 5 \text{ h}$, 制得半成品 PS. 根据不同的 Si/Fe 比, 将 $10.52 \sim 35.21 \text{ g}$ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶解到稀 H_2SO_4 溶液中, 然后在 $40 \sim 60^\circ\text{C}$ 下与 PS 快速混合, 同时加入 $0.32 \sim 0.90 \text{ g}$ NaClO_3 , 熟化, 加入稳定剂, 稀释, 制得不

同 Si/Fe 比的 PSF 样品, Si/Fe 摩尔比分别为 $0.5, 1, 3$, 以 PSF0.5、PSF1 及 PSF3 表示, $c(\text{总 Fe}) = 0.18 \text{ mol/L}$.

1.4 混凝实验

实验用水取自污染严重的冬季松花江水, 自然沉降 24 h 后: 浊度为 $5.4 \sim 6.7 \text{ NTU}$, 温度为 5°C , pH 为 7.17 , $\text{UV}_{254} = 0.116 \sim 0.134 \text{ cm}^{-1}$, $\text{COD}_{\text{Mn}} = 4.32 \sim 5.14 \text{ mg/L}$ (以 O_2 计), 投药浓度为 0.018 mol/L , 有效成份与下面投药量一样, PSF、PFS 均以 Fe 计, PFA 以 Al 计. 固定混凝剂投量, 将 1 L 水样置于搅拌机上, 快速搅拌瞬间投加混凝剂. 搅拌程序为: 快搅 200 r/min , 1 min ; 慢搅 40 r/min , 10 min ; 沉降不同时间, 在液面下 2 cm 处取 300 mL 上清液测定浊度、pH、 UV_{254} 及 COD_{Mn} .

1.5 混凝剂微观品质的表征

微观形态: 吸取少量的液体 PSF1、PFS 及 PFA, 滴到带有支持膜的铜网上, 干燥数分钟后, 置于 TEM 下观察拍照.

Zeta 电位及粒径: 用 Zeta 电位仪分别测定上述 3 种混凝剂的 Zeta 电位及粒径, 测定次数为 $6 \sim 10$ 次.

红外光谱: 将液体混凝剂置于 50°C 的烘箱中干燥制成粉末状固体, 采用 KBr 压片法绘制红外光谱图.

2 结果与讨论

2.1 PS 的凝胶时间、pH 变化规律及数学建模

具有一定聚合度的 PS 是制备 PSF 的半成品原料, Fe^{3+} 具有很强的水解倾向, 碱性条件合成的 PS 不适合做 PSF 的原料, 本文关于 PS 的一切研究都是在酸性条件下进行的, 具有实际价值.

2.1.1 PS 凝胶时间及 pH 变化规律

1) PS 凝胶时间与制备条件的关系

图 1(a) 中, $w(\text{SiO}_2) = 6\%$, 温度为 25°C ; 图 1(b) 中, $\text{pH} = 3$, 温度为 25°C ; 图 1(c) 中, $w(\text{SiO}_2) = 6\%$, $\text{pH} = 3$.

本实验中 $w(\text{SiO}_2)$ 相对较高, 各因素对凝胶时间的影响与低 $w(\text{SiO}_2)$ 的情况^[6] 有很大不同, 主要表现在制备条件不同区间的斜率及曲线走势的差异. 由图 1(a) 看出, 随 pH 的增加, PS 的凝胶时间倾向于直线快速下降. 图 1(b) 中, 凝胶时间与 $w(\text{SiO}_2)$ 的关系有一个突变, $w(\text{SiO}_2) < 6\%$ 时, 凝胶时间降低很快, 之后下降缓慢, 假设按直线拟合, 两段的斜率分别为 -14.99 , -0.895 , 突变值的出现说明在不同初始 $w(\text{SiO}_2)$ 下, 可能出

现硅酸各形态 H_4SiO_4 、 H_3SiO_4^- 、 H_5SiO_4^+ 的析出速度、饱和浓度以及三者间的比例等有很大差异,导致 PS 可能具有不同的聚合反应机理,这方面值得进一步探讨. 图 1(c) 出现两个拐点, $2 \sim 5\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $15 \sim 25\text{ }^\circ\text{C}$ 时凝胶时间受温度影响最大, $5 \sim 15\text{ }^\circ\text{C}$ 之间次之, 而 $25 \sim 40\text{ }^\circ\text{C}$ 区间内随温度变化缓慢. 对于挂壁与成冻的关系来说, pH 、 $w(\text{SiO}_2)$ 曲线都是随其值的增加而间隔减小, 而对于温度来说, 凝胶时间受温度影响较大处其间隔较小, 这些对于 PS 作为助凝剂是很有用的信息.

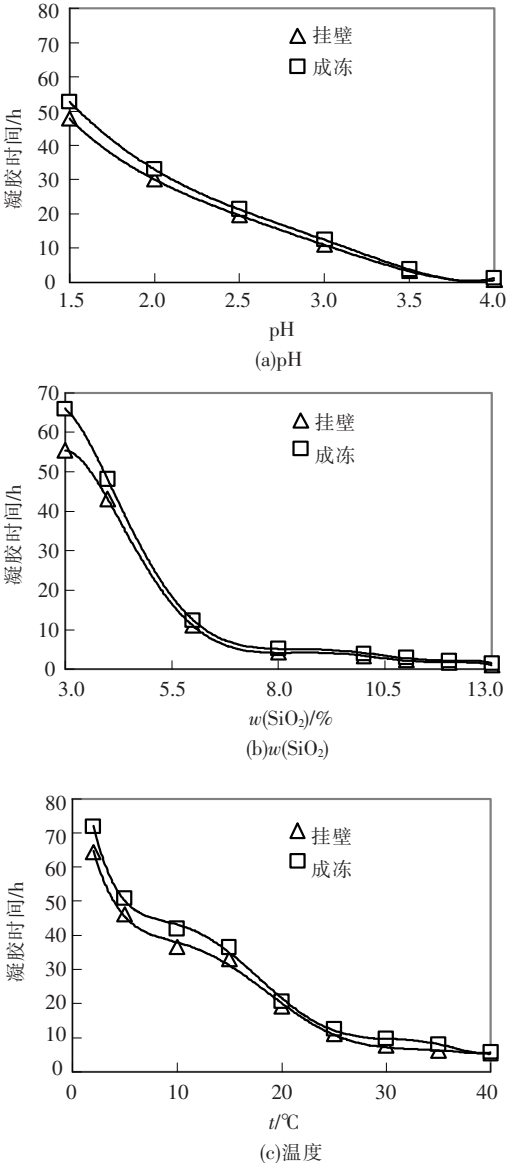


图 1 PS 制备条件对其凝胶时间的影响

2) 聚合温度对 PS 聚合过程中 pH 值的影响

如图 2 所示, $w(\text{SiO}_2) = 6\%$, $\text{pH} = 3$. $20\text{ }^\circ\text{C}$ 时 PS 的凝胶时间较长, 达到 19 h, 因此, 2.5 h 之内 pH 的变化很小. 随温度的升高聚合初期 pH 下降, 然后上升, 原理与戴安邦硅酸聚合的酸性机制相吻合, 主要是 H_4SiO_4 与 H_5SiO_4^+ 六配位的羟连

作用^[7], 该反应过程中并不释放 OH^- , PS 的酸离常数比单硅酸大^[8], 且随聚合度的升高而增加, 释放质子的能力增强, 因此, 溶液的 pH 逐渐降低. 然后由于多硅酸的酸了解而又带负电荷, 带负电的多硅酸与 H_4SiO_4 进行释放 OH^- 离子的反应^[7], 使溶液 pH 升高. 由图 2 看出, 温度越高, pH 下降或上升的速度越快, 实验中还发现, $40, 50, 60\text{ }^\circ\text{C}$ 的凝胶时间分别为 2.75, 1.0, 0.67 h, 凝胶时 pH 值分别为 2.55, 2.46, 2.39, 可以这样解释, 温度越高, 电子、质子越活跃, 从而越容易脱离母体分子而与临近分子结合, 这样与 Si 相连的 6 个键端 OH^- 离子可以与临近硅酸分子同时发生连锁反应, 速度急剧增加, 因此, pH 变化速度快, 凝胶时间随温度升高而缩短.

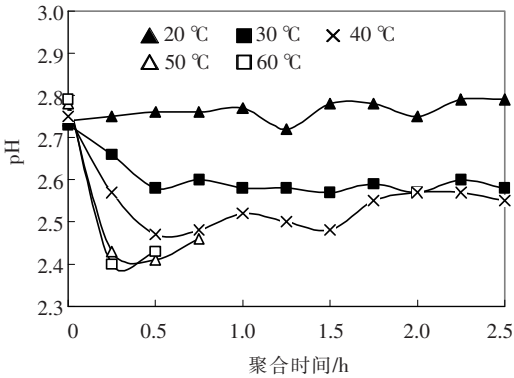


图 2 温度对 PS 聚合过程 pH 值的影响

3) PS 聚合反应中改变 pH 值前、后的 pH 变化

$w(\text{SiO}_2) = 6\%$, $\text{pH} = 3$, 温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$. 将聚合 5 h 的 PS 取出一半, 将 pH 值调到 2, 并同时监测改变 pH 前 (PS1)、后 (PS2) 两个样品的 pH 变化情况, 如图 3 所示. 随聚合时间的增加, PS1 的 pH 先略微降低, 然后上升, 但变化很小. PS2 的 pH 上升速度很快, 然后趋于定值, 这是因为调低 pH 时 PS 已经达到一定聚合度, 处于释放 OH^- 离子的反应阶段, pH 降低导致带负电的 PS 质子化, 中性 H_4SiO_4 含量增加, 反应速度加快, 释放的 OH^- 离子增多, 表现为 pH 上升快.

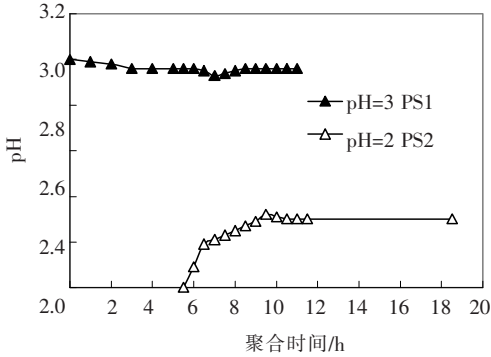


图 3 改变 pH 对具有一定聚合度 PS pH 值的影响

由图 1(a) 看出,初始 pH 值为 2、3 的凝胶时间分别为 33,12.5 h,而将 pH=3、聚合度为 40% (聚合 5 h) 的 PS 的 pH 值调低到 pH=2 后(图 3),其凝胶时间为 18.5 h. 由极限黏度与聚合度的关系可知^[9],PS 聚合过程并不是均匀过程,聚合度为 70% 以前较均匀,之后聚合速度加快,因此,可以认为本实验中 PS(聚合度为 40%) 是均匀聚合过程. 根据不同 pH 值时 PS 的聚合度换算可知,将 pH 调低后其凝胶时间为 26.7 h,即改变 pH 后的 PS 其凝胶时间缩短,说明将 PS 聚合到一

定程度后再调低 pH 值,部分 PS 将发生解聚,但是解聚后的状态完全不同于初始同样低 pH 值的状态,这可能是采用酸化剂来延缓 PS 聚合过程的本质原因.

2.1.2 PS 凝胶时间的数学建模

这里 t 指成冻时间. 本文采取多项式建模,图 1 中散点的数学多项式模型如表 1 所示. 为提高拟合精度, $t-w(\text{SiO}_2)$ 、 t -温度采取分段拟合的方式. 在 t -温度图中,由于 40℃ 时的回归值与测定值误差太大,建模时略去该点.

表 1 PS 凝胶时间的数学模型表

制备条件		数学模型	R^2
pH	1.5~4.0	$y = 1.629\ 3\ x^5 - 18.7x^4 + 77.917x^3 - 132.44x^2 + 33.019x + 120.47$	0.999 9
	3~6	$y = -0.002\ 9x^6 + 0.151\ 8x^5 - 3.141\ 4x^4 + 32.924x^3 - 180.56x^2 + 468.95x - 385.19$	0.999 9
	6~13	$y = -0.004\ 7x^4 - 0.011\ 1x^3 + 3.378x^2 - 44.89x + 172.29$	0.992 6
温度/℃	2~5	$y = 1\text{E}-06x^6 - 0.000\ 2x^5 + 0.011x^4 - 0.288\ 9x^3 + 3.787\ 3x^2 - 24.596x + 108.35$	0.997 9
	5~10	$y = -1.925x + 61.5$	0.953 5
	10~35	$y = 0.000\ 7x^3 - 0.002\ 6x^2 - 2.475\ 7x + 67.889$	0.973 8

表 1 中 y 代表凝胶时间, x 代表制备条件. R^2 表示相关系数,作为衡量配后曲线效果好坏的指标. 残余平方和 Q 作为回归方程预报 Y 值的精度指标. 经过计算,对于 pH、 $w(\text{SiO}_2)$ 及温度, Q 分别为 0.011 7,7.383 4 及 19.202,残余标准差 σ 分别为 0.054 1,1.109 3 及 1.656 2. 综合 Q 、 R^2 及 σ 看出, t -pH 曲线拟合的效果最好, Q 、 σ 最小, R^2 最大,而 t -温度曲线的拟合精度相对较差. 由表 2 看出,较大的误差都出现在曲线拐点处,这是多项式建模的缺陷.

PS 聚合是相当复杂的反应过程,可能是多种机制并存,又由于该过程不是均匀过程,不同条件下其不均匀程度完全不同,工业化生产 PSF 时,如果只根据经验数据来定性确定不同现场环境下的 PS 聚合时间,必定导致 PSF 配方品质的下降. 因此,对 PS 的制备过程进行多项式分段数学建模是工业制备优质 PSF 的基础条件,这样就可以在多种条件下根据所需要的聚合度计算聚合时间,使 PS 的制备更具有环境缓冲能力,使 PSF 的工业化产品更具有优异的性能. 期待对这方面进行更多的研究及出现更精确的模型.

2.2 高分子铁类混凝剂处理低温低浊水性能对比

从图 4 看出,PSF 的混凝效果明显优于 PFS、PFA. 投量低时,PSF3 去除 UV_{254} 的性能较好,但随投量的增加其优势逐渐降低,因为对溶解性有机物主要是通过电中和/脱稳、共沉淀去除,而 PSF3 由于 PS 含量高导致总正电荷较低,所以,随投量

的增加,正电荷较高的 PSF0.5、PSF1 逐渐占有优

表 2 凝胶时间的测定值与回归值的对比

制备条件		测定值	回归值
pH	1.5	52.67	52.68
	2.0	33.00	33.02
	2.5	21.33	21.36
	3.0	12.50	12.54
	3.5	3.850	3.908
	4.0	1.330	1.397
$w(\text{SiO}_2)/\%$	3	65.92	65.89
	4	48.17	48.15
	6	12.50	13.76
	8	6.250	4.428
	10	4.000	3.090
	11	3.000	3.651
	12	2.470	3.402
温度/℃	13	1.570	0.979
	2	72.00	72.17
	5	50.75	50.77
	10	42.00	42.25
	15	34.50	32.53
	20	20.50	22.94
	25	12.50	15.31
	30	9.800	10.18
	35	8.000	8.067
	40	5.750	9.501

势. PSF1 对 UV_{254} 及 COD_{Mn} 的去除率比 PFS、PFA 分别约高出 10% 及 17%、40% 及 20% 多. 随投药量增加, PSF 的沉后水 pH 值下降较多, 而 PFS、PFA 比较平稳, 这是 PSF 的缺陷之一, 但可以满足饮用水的要求.

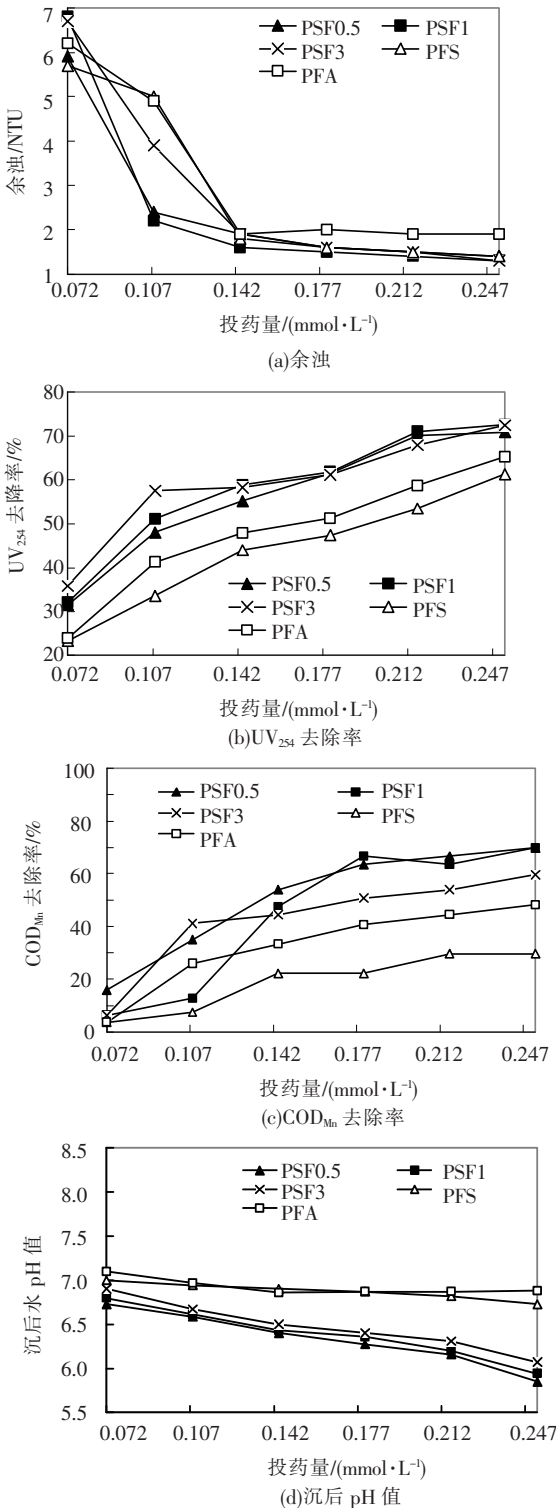


图 4 投药量对混凝性能及沉后水 pH 值的影响

2.3 高分子铁类混凝剂的微观品质对比

2.3.1 微观形态、Zeta 电位及粒径特征

由图 5(a) 看出, PSF1 是由许多链节样物种连

接而成的分维数很大的敞开式枝状结构, 并且形态大小覆盖范围很宽, 这与粒径测定结果吻合. PFS 与 PFA 是由一些低分维数及尺寸很小的无规形态组成(图 5(b)、5(c)), 其中 PFS 有团聚倾向, 而 PFA 分布比较松散. PSF1、PFS、PFA 的 Zeta 电位平均值分别为 1.75、1.92、36.1 mV, 平均粒径分别为 2 965、629.7、267.4 nm.

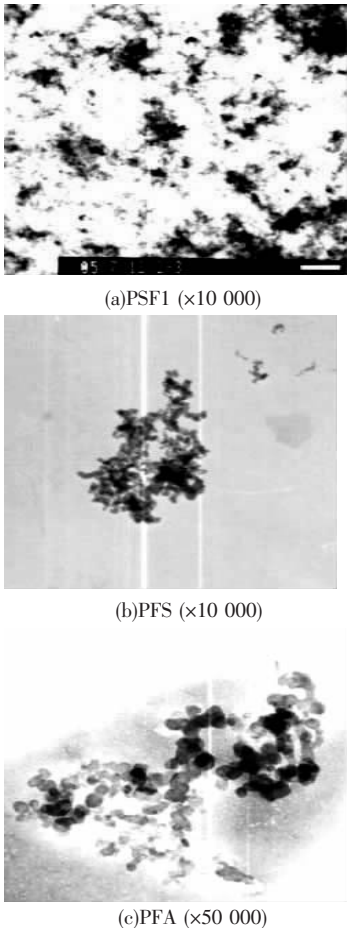


图 5 混凝剂电镜图片

2.3.2 红外光谱特征

由图 6 看出, $3\,188 \sim 3\,522\text{ cm}^{-1}$ 处的峰是表示与 Fe 或 Al 相连或游离的 $-OH$ 的伸缩振动吸收峰^[9], 与 PSF1 相比, PFS 中的该峰分裂为两个峰 $3\,522$ 及 $3\,188\text{ cm}^{-1}$, 说明有振动的偶合现象存在^[10], 可能是 $Fe-OH$ 键互相交叉连接的结果, 是多核羟基桥连的证明. $1\,227 \sim 1\,380\text{ cm}^{-1}$ 表示与 Fe 相连的 $-OH$ 的伸缩振动峰, 与 PFS 相比, PSF1 中的该峰峰位发生红移, 这是空间位阻效应^[10] 的结果, 说明 PSF 空间结构连接紧密, 是枝杈结构的特征. 974 cm^{-1} 处的峰位归属为 $Si-O-Fe$ 键^[11], 这是 PSF1 独有的特征峰, 说明 PSF 是 Fe 与 Si 的共聚产物, 而不是简单的原料混合. 反映 $Fe-OH-Fe$ ^[12] 的特征峰是 $725 \sim 884\text{ cm}^{-1}$, 在 PFS 中, 725 cm^{-1} 处的强宽吸收峰可能是以羟基桥连

的多核 $\text{Fe}-\text{OH}-\text{Fe}$ 的伸缩振动吸收峰,在 PFS 中有比在 PSF1 中较低的一OH 键频率,说明 PSF1 中的一OH 主要是分子内氢键^[13],而 PFS 分子间氢较多,这是 PSF1 为枝杈结构、而 PFS 为棒状或球状结构的佐证.在 $995 \sim 1\,133\text{ cm}^{-1}$ 及 $447 \sim 485\text{ cm}^{-1}$ 处观察到的系列峰为 SO_4^{2-} 伸展振动峰,这些峰在 PFS 与 PSF1 中的峰位差别都可以归属为受临近基团的影响不同造成的,也是 PSF1 中有 PS 参与 Fe 络合的结果. PFS 中 415 cm^{-1} 处的强峰可归属为 $\text{Fe}-\text{OH}$ 的弯曲振动吸收峰^[13].

PFA, 987 cm^{-1} 处的弱吸收峰是 $\text{Fe}-\text{O}-\text{Al}$ 键的弯曲振动特征峰,说明 Fe 参与了 Al 的聚合,但是由于 Fe 的含量很少导致该峰强度较弱.

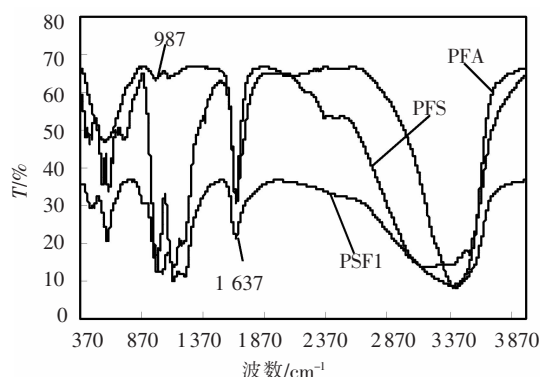


图6 PSF1、PFS 及 PFA 的红外光谱图

PFS、PSF 及 PFA 分别是单纯高分子、阳离子与阴离子复合高分子及不同金属复合高分子铁类混凝剂,基本代表了铁类混凝剂的研究及应用前沿,由于传统混凝剂性能较差,这里不做讨论.

混凝剂混凝性能的优劣取决于其微观性质,而 PSF 独特的微观特征正是其具有优异混凝性能的根本原因.结合混凝剂微观品质及混凝效果,可以认为低温低浊水的混凝机理是以电中和/脱稳为前提条件,以架桥为必要条件,因为 PFA 的 Zeta 电位平均值最高,几乎是 PSF1 的 21 倍,但是 PSF1 的混凝效果却远远优于 PFA,这完全归功于 PSF1 非常大的形态尺寸以及枝杈形态的结构,因为 PSF1 平均粒径是 PFA 的 11 倍多.而 PFS 的 Zeta 电位和平均粒径都较低,所以效果最差.

3 结 论

1) 对 PS 制备过程进行数学建模是工业制备优质 PSF 的基础条件.采取多项式分段建模时, t - pH 曲线拟合效果最好,而 t - 温度的模型精度相对较差.较大误差都出现在曲线拐点处,这是多项式建模的缺陷.

2) 将具有一定聚合度的 PS 的 pH 调低后,部分 PS 发生解聚,但解聚后的状态完全不同于初始同样低 pH 值的形态,这可能是采用酸化剂来延缓 PS 聚合过程的本质原因.

3) 混凝剂混凝性能的优劣取决于其微观性质,PSF 独特的微观特征正是其具有优异性能的根本原因.结合微观品质及混凝效果,可以认为低温低浊水的混凝机理是以电中和/脱稳为前提条件,以架桥为必要条件.

参考文献:

- [1] HARRINGTON C R, WISCHIK C W, MCARRHUR F K, *et al.* Alzheimer's - disease - like changes in tau protein processing: Association with aluminum accumulation in brains of renal dialysis patients [J]. *The Lancet*, 1984, 343: 993 - 997.
- [2] HASEGAWA T, HASHIMOTO T, ONITSUKA T, *et al.* Characteristics of metal - polysilicate coagulants [J]. *Water Sci Technol*, 1991, 23(7/9): 1713 - 1223.
- [3] HASHIMOTO K, HASEGAWA T, ONITSUKA T, *et al.* Inorganic polymer coagulants of metal - polysilicate complex [J]. *Water Supply*, 1991, 9: 65 - 70.
- [4] OHNO K, UCHIYAMA M, KAMEI T, *et al.* Practical design of flocculator for new polymeric inorganic coagulant - PSI [J]. *Water Sci Technol*, 2004, 4(1): 67 - 75.
- [5] BAYLIS J R. Silicates as aid to coagulant [J]. *J AW- WA*, 1937, 9: 1355 - 1396.
- [6] 王东田. 聚硅酸铝混凝剂的研究与应用[D]. 哈尔滨: 哈尔滨建筑大学, 1998.
- [7] 戴安邦, 陈荣三, 季明德, 等. 硅酸聚合理论的研究 [J]. *南京大学学报*, 1964, 8(1): 81 - 86.
- [8] 许韵华, 杨玉国, 王永生, 等. 酸性介质对硅酸聚合胶凝的影响 [J]. *武汉大学学报*, 2005, 51(2): 177 - 180.
- [9] 卢涌泉, 邓振华. 实用红外光谱分析 [M]. 北京: 电子工业出版社, 1989.
- [10] 林树昌, 曾泳淮. 分析化学(仪器分析部分) [M]. 北京: 化学工业出版社, 1994.
- [11] 于惠, 高宝玉, 岳钦艳, 等. 红外光谱法研究聚硅氯化铝混凝剂的结构特征 [J]. *山东大学学报*, 1999, 34(2): 198 - 201.
- [12] 康思琦, 马晓鸥, 刘小军, 等. 新型混凝剂含硼聚硅硫酸铁的结构分析 [J]. *精细化工*, 2000, 17(8): 459 - 462.
- [13] 中香西尔, 索罗曼 P H. 红外光谱分析 100 例 [M]. 北京: 科学出版社, 1984.

(编辑 刘 彤)