

无机高分子絮凝剂中铁的形态分布测定方法及其应用的进展*

郑怀礼¹，龙腾锐，陈志剑，刘克万

(重庆大学化学化工学院，重庆 400044)

摘要：无机高分子絮凝剂(inorganic polymer flocculant, IPF)是自 60 年代以来在世界上发展起来的一类新型水处理药剂。而全面彻底地解决形态分布难题,是推动絮凝技术向前发展、制备优良复合絮凝剂的前提条件和重要手段。(本文着重介绍了铁系絮凝剂中铁的形态分布的分析方法的发展。并根据形态分布的研究,对制备复合型无机高分子絮凝剂给出了最佳生成条件,也对铁系絮凝剂中铁的形态分布分析方法和无机高分子絮凝剂的制备给出了展望。)

关键词：IPF 絮凝形态学 分析方法 最佳制备条件

ANALYSIS APPROACHES OF FE SPECIATION DISTRIBUTION IN INORGANIC POLYMER FLOCCULANT AND ITS DEVELOPMENT

Zheng Huaili, Long Tengrui, Chen zhijian, Liu Kewan

(College of chemistry and chemical engineering, chongqing university, chongqing, 400044)

Abstract: Inorganic polymer flocculant is a new kind of waste-disposal chemical, it has been developing since 1960s. For resolving speciation distribution, we should absolutely learn its theory and then we can speed up its progress of development. This article introduce some approaches that can learn speciation distribution of IPF of Fe, and some research of this field. These are something with the preparation of IPF. At last, we forecast the situation of future research.

Keywords: IPF speciation distribution analysis approaches optimized situation of preparation

无机高分子絮凝剂(inorganic polymer flocculant, IPF)是自 60 年代以来在世界上发展起来的一类新型水处理药剂。它比原有传统药剂可成倍提高效能而价格相应较低,因而有逐步成为主流混凝剂的趋势。絮凝形态学又称混凝形态学,是水质絮凝过程中胶粒和絮凝剂的形态特征及其对絮凝效果影响规律的混凝学理论分支。胶体溶液中,胶体颗粒和絮凝剂有多种多样的形态特征,这些形态因素是决定絮凝过程和絮凝效果的重要因素。水处理混凝过程中所投加的絮凝剂,在水中会经过一系列的水解—沉淀反应,最终形成不同形状、结构各异的絮凝体。而就絮凝剂而言,特别是近年来研究开发的各种高分子絮凝剂,都是预先制备成一定的水解中间络合产物,其本身也因制备条件和产品的不同而含有不同的形态组分,这都势必影响到絮凝效果和絮凝反应机理^[1,2]。全面彻底地解决形态分布难题,是推动絮凝技术向前发展、制备优良复合絮凝剂的前提条件和重要手段。本文着重介绍了铁系絮凝剂中铁的形态分布的分析方法的发展,并且介绍了一些铁系絮凝剂中铁的形态分布的影响因素,从而对铁系絮凝剂中铁的形态分布分析方法给出了展望,并对未来铁系絮凝剂的研究方向作了估测。

1 引言

无机高分子絮凝剂(IPF)是六十年代以来在传统的铝盐、铁盐混凝剂基础上发展起来的一类新型水处理药剂。研制高效无机高分子絮凝剂需要解决的一个首要问题是如何建立一种简便可行的形态鉴定方法^[3]。有关 Fe(III) 水解形态的鉴定,至今先后使用过的除一般化学分析外,主要有电位滴定、红外光谱、穆斯堡耳谱、透射电镜、X-射线衍射光谱、激光光散射、X-射线吸收光谱等仪器分析法。此外,核磁共振法研究 Al(III)水解产物形态取得了一定的进展。现已能明确定量显示一部分铝

八面体和四面体。但是,大多数情况下只能显示总铝(即 Al_T)的一部分,有时甚至在50%以下,因此并没有完全解决 $Al(III)$ 的聚合形态的分布问题。此外,絮凝剂的水溶液形态与流动电流也一定的相关特性,根据絮凝剂的荷电特性,也可将流动电流法用于其形态分析。电镜也因此被用来研究絮凝剂的形态。另外,小角度X-衍射、紫外光谱法、红外光谱法等现代分析测试手段都被广泛地用于絮凝剂形态分析研究中。在这些分析方法中,光度法和光子相关光谱(PCS)因其各自的优势成为了絮凝剂形态鉴定的主要方法^[2]。下面我们重点介绍这两种形态分析方法,并根据 $Fe(III)$ 的形态分布研究对制备高效复合絮凝剂(如PCF、PAFSSi等)的最佳生成条件作出综述。

2 $Fe(III)$ 水解形态的分析方法

2.1 Fe-Ferron 逐时络合比色法

光度法用于絮凝剂形态鉴定,以比色法最具代表性。主要有 Al -Ferron 逐时络合比色法, Fe -Ferron 逐时络合比色法,以及 Si -Mo 逐时络合比色法等。该方法简单实用,可以简单地将铁、铝、活性硅酸盐金属盐絮凝剂等分为单体及初聚物 M_a ,低中聚物 M_b ,以及高聚物 M_c 三大类形态。这种方法虽不能直接证实各种形态的真实存在,但却能测出一般认为的最佳絮凝形态——低中聚物的含量,因而有很大的实用价值。

$Fe(III)$ 在溶液中的水解—聚合—沉淀反应一直是众多从事絮凝技术和絮凝剂工作者研究的对象,但对 $Fe(III)$ 聚合物形态鉴定尚没有一种简便可行的方法。目前,对聚合铝的研究较为成熟,因而在从事聚合铁作为无机高分子絮凝剂的开发研究时,更需要及时解决铁的形态分布问题。应用化学试剂 Ferron 测定铁的方法早有研究。1965年,Smith 和 Hem^[4] 用这种试剂以逐时络合比色法把 $Al(III)$ 聚合物分为 Al_a , Al_b , Al_c 三类;1975年,Murphy^[5] 也是用这种试剂以逐时络合比色法把 $Fe(III)$ 分为未聚合态、聚合态和沉淀物三类;1988年,栾兆坤、汤鸿霄则应用此法把铝的形态划分为五类^[6]。在这里,我们介绍田宝珍、汤鸿霄应用此法将 $Fe(III)$ 形态分为 Fe_a , Fe_b , Fe_c 三类的研究情况^[7]。

实验中的主要试剂溶液如下:①0.2% Ferron 水溶液。② $1 \times 10^{-2} M$ 铁标准溶液。③标准 $FeCl_3$ 储备液。④标准聚合铁溶液。其配制方法及逐时络合比色法操作步骤见参考文献[7]。

田宝珍、汤鸿霄为了证明 Ferron 逐时分光光度法区分 $Fe(III)$ 水解-聚合形态的可行性,先用标准溶液做预备实验,以回收率值对反应时间作图,得到一条水平直线,从而证明了自由铁(III)离子与 Ferron 间的反应可在短时间(1-2min)内完成。铁(III)水解生成的是一系列不同聚合度的聚合物,铁原子之间以—OH—或—O—连接。在反应初始测出的 $Fe(III)$ 指定为 Fe_a ,包括自由离子及各级单核羟基络合物。反应进行一段时间后趋于稳定,这时的增量定为 Fe_b ,饱和测定值即为 $Fe_a + Fe_b$ 。在总铁量 Fe_T 中未与 Ferron 反应的部分定为 Fe_c ,其计算公式与 Al_c ^[8]同:

$$Fe_c = Fe_T - (Fe_a + Fe_b)$$

Fe_T 可用盐酸酸化样品后比色测定得到。 Fe_c 指较稳定的高聚物,并不是不与 Ferron 反应,只是反应速度极慢而已。

在此划分基础上,田宝珍、汤鸿霄得出:铁的水解-聚合反应比铝快得多,约经两周的熟化时间后可达准平衡状态, Fe_a 24小时后趋于定值, Fe_b 则逐渐转化为 Fe_c ,准平衡状态下只有 Fe_a 和 Fe_c ,且二者比值趋于定值;若 OH/Fe 提高时, Fe_a 含量降低而 Fe_b 含量增大, Fe_b 转化为 Fe_c 后,其熟化最终结果是 Fe_a/Fe_c 比值因 OH/Fe 的提高而显著降低。

逐时络合比色法可以用来研究复杂化学体系的化学形态。但用于 $Fe(III)$ 溶液尚非十分完善。迄今为止,对于 $Fe(III)$ 的形态分布问题仍未得到很好的解决。但近年来,不少新的分析方法相继问世,其中,王东升、汤鸿霄、栾兆坤运用 Fe -Ferron 法与 Iler R. K. 提出的 β -Silicomolybdate 法^[9]相结合,分析了含硅酸盐水解 $Fe(III)$ 溶液的形态分布^[10]。取得了与预期目标相一致的结果,对进一步的研究作了一个开端。

2.2 光子相关光谱(PCS)

光散射技术应用于铝、铁盐水解过程的研究尚是较新的领域。较早的研究属 Patter-son 等(1973)对

铝的水解聚合的静态光散射(SLS)研究^[11]。光散射是光与物质的一种相互作用方式。现代激光的发明,为人类提供了强度高,相干性极好的光源,从而促进了光散射技术的全新发展。其中动态光散射,又称光子相关光谱(PCS),已广泛地用于分散体系中颗粒物的动态信息的研究。

1997年,王东升、汤鸿霄应用PCS法对两类常见无机高分子絮凝剂(聚合铁、聚合铝)的形态表征进行了对比研究^[12]。实验结果表明:在所测聚合氯化铁溶液中,体系呈较为单一的集中分布,由平移扩散系数计算得到平均有效直径在5~11nm左右;在所测聚合氯化铝溶液中,主要为双峰分布。熟化后样品约为2~5nm的小颗粒与数十纳米以上分布较宽的聚集体。另外,对光子相关光谱在形态表征中的优缺点及其它应用的可能性也作了一定的论述。当然,激光光散射技术应用于无机高分子絮凝剂研究尚处于前期工作阶段,对其在无机高分子絮凝剂的物理化学本质及生长过程的表征、混凝作用机理以及混凝动力学、动态学的研究中有待进一步的深入探讨。下面简单论述光散射的基本操作原理。

在置有样品的圆柱形石英玻璃样品池中,经聚焦的激光光束穿过样品,所散射的光束经过一定的狭缝为光电倍增管、数字相关器所收集而后通过计算机进行数据处理。通常光散射仪有两种工作方式:光子计数方式与自动相关方式。前者用来测定时间平均散射光强度,也即静态光散射。在稀高分子溶液中,所给出的信息可以用来获取若干有关聚合物或聚合物/溶剂之间相互作用的十分有用的参数如分子量、旋转半径及第二维利系数。对于稀分散液中聚集体如金溶胶、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 以及其它胶体颗粒等的角散射花式图可以获取用来表征其颗粒聚集方式的特征参数——分形维数。对于单一粒度分布的其粒径接近入射光波长的体系来说,应用FullMieTheory可以获得极为准确的颗粒粒度。自动相关方式则应用于动态光散射之中。分散液中人工合成的或天然的大分子所含的动态或静态特征,通过动态光散射则可以获取其平移或旋转迁移扩散系数、颗粒粒度、形状、分子量、分子间涨落速率以及颗粒宽分布状况。

激光散射技术具有其它方法无法比拟的应用前景,其最大的优点在于可以连续检测散射光强度,同时不干扰过程的进行,当然,在需要采样或加入试剂的情况下另当别论。因此在应用于混凝反应机理及过程的研究中无疑有广阔的前景。然而,目前大量的研究还局限于高分子化学领域。因此,应及时将其应用于混凝机理及无机高分子絮凝剂制备过程中形态转化机理的研究。近年来涌现的颗粒物—溶液界面相互作用的研究为深化混凝过程研究提供了一定的基础,为往后的研究开辟了道路。

3 应用

近年来,根据美国、欧洲、日本、中国等各国学者对无机高分子絮凝剂(IPF)的研究表明,IPF与传统的絮凝剂在形态、作用机理、应用范围和最佳工艺参数等方面都有显著的区别。与铝系絮凝剂相比,铁系絮凝剂不仅安全无生物毒性,而且形成矾花大、混凝反应快、用量少、沉降快、污泥脱水性好等优点,在低温、低浊水的处理中更具优势;与有机絮凝剂相比,价格低廉,已逐渐成为市场主流。应用Fe(III)在溶液中的形态分布研究,可以为制备优良高分子絮凝剂提供理论上的依据,从而在絮凝过程中得到最佳絮凝体,达到最优絮凝。目前,对铁系无机高分子絮凝剂制备的研究尚不多见,主要有王红宇等对聚合氯化铁的制备条件的研究,魏在山等对复合聚硅硫酸铁铝(PFASSi)的制备条件的研究,高宝玉等对聚合硅酸铝铁的制备条件研究。根据絮凝剂的种类,以下对聚合氯化铁中铁的形态分布和聚铁硅型复合絮凝剂中铁的形态分布综述。

3.1 聚合氯化铁(PFC)的制备

一般而言,胶体和悬浮物颗粒表面带负电荷,无机絮凝剂主要是通过自身的阳离子的吸附、脱稳来达到絮凝效果的^[13]。聚合氯化铁(PFC)溶液中含有大量的聚合阳离子,可高水平发挥混凝作用。同时,聚合氯化铁具有一定的盐基度,其酸性低于氯化铁溶液,其腐蚀性相对来讲较弱,对使用的设备影响小,是一种理想的混凝剂。根据制备PFC的不同方法分述如下。

① 氧化法制备PFC

王红宇等采用 NaClO_3 氧化法制备了PFC絮凝剂,论述了不同亚铁溶液中氧化水解动力学、氧化过

程 PH 值变化以及不同反应过程对聚合氯化铁形态分布的影响^[14]。实验结果表明, 氯化亚铁溶液的氧化速率主要受溶液的含酸量和三价铁离子的水解聚合反应的协同效应的影响, 当溶液酸量达到最低点时, 亚铁氧化速度也将降至最慢; 通过形态分布、稳定性及氧化速度的研究确定了制备聚合氯化铁的最佳条件。为得到最佳絮凝体, 达到最优絮凝提出了理论上的支持和佐证。

为确定最佳制备工艺条件, 王红宇等对氧化速率、形态分布及稳定性等进行了研究, 得出结果如下: 为避免样品中 Fe_c 的含量增加, 在实验中采用溶液形式投加氧化剂; 为了生成 Fe_b 更有利, 要后加酸, 而不是先加酸; 加入氧化剂的速度不宜太快, 减小加入速度可使 Fe_b 的含量增加。根据以上的研究, 最终确定了制备最佳工艺条件: 初始酸含量在 $0.2\text{--}0.6\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 之间, 用于调整碱化度的酸在氧化剂之后加入, 氧化剂选用溶液形式投加, 投加速度为 $1\text{--}6.5\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

② 碱化法制备 PFC

王红宇等在 2003 年, 又采用了碱化法制备高浓度聚合氯化铁^[15]。得出不同碱化剂的加入和稳定剂的不同加入时间对形态分布都有影响。同时, 碱化剂加入速度和碱化度俱对稳定性有影响。王红宇等认为, 在浓溶液的条件下采用 NaHCO_3 更有利于 PFC 的稳定, 并减少 Fe_c 形态生成。采用先加入稳定剂的制备方法对 PFC 的稳定性及混凝特性有利。稳定剂的加入能有效地改变溶液中形态分布, 并促使 Fe_c 向 Fe_b 的转化。在 $B=0.4$ 的区域内, PFC 的稳定性最差, 低碱化度的样品($B<0.4$)有较好的电性特征和混凝特性。而 $B=0.5$ 的 PFC 混凝沉淀酸溶解曲线则表明, 其可反应聚合物含量最高。在 $B=1.0$ 的溶液中, 部分聚合物已转化为在酸中不溶的结构。

③ 高浓度 PFC 的制备

岳钦艳等以氯化铁和无水碳酸钠为原料, 同时加入稳定剂 W, 采用共聚工艺, 制备了稳定高浓度的 PFC 混凝剂。采用 Fe-Ferron 逐时络合比色法研究了 PFC 中铁的形态分布情况, 考察了熟化时间、碱化度(B)及 $n(\text{W})/n(\text{Fe})$ (即 W/Fe 摩尔比)对 PFC 中铁的形态分布的影响^[16]。最终得出结: 在 PFC 中, 由于稳定剂 W 与铁的水解产物间的相互作用, 使得铁的水解聚合形态分布及转化情况发生了变化。碱化度(B)、 $n(\text{W})/n(\text{Fe})$ 和熟化时间均对铁的形态分布有着极其重要的影响。因此, 在实际应用中为了达到较好的混凝效果, 应控制合适的碱化度(B)、 $n(\text{W})/n(\text{Fe})$ 和熟化时间。

3.2 聚铁硅型复合絮凝剂的制备

无机高分子絮凝剂(IPF)作为第二代无机絮凝剂, 具有比传统絮凝剂性能更优异的特点, 且比有机高分子絮凝剂价格更低廉。但其在形态、聚合度及相应的凝聚-絮凝效果方面, IPF 仍然处于传统金属盐混凝剂与有机絮凝剂之间。其分子量和粒度大小以及絮凝架桥能力仍比有机絮凝剂差。除此之外, 对其进一步水解, 稳定性差。因此, 众多研究学者研究和开发各种复合型无机高分子絮凝剂。而铁系絮凝剂更受人们的青睐, 因为铝系絮凝剂可能有一定的毒性。王东升、汤鸿霄在 2001 年通过往聚合铁溶液中加入制备的 3 类氧化硅^[17], 研究了 Fe(III)的形态分布与性能, 对最佳制备条件作出了论述。

王东升指出, 影响聚合铁硅型复合絮凝剂的形态分布的因素有碱化度、氧化硅的种类与 Si/Fe 比。其中, 碱化度是决定形态分布的主要因素。一般而言, 随着 OH/Fe 的增加, Fe_a 含量显著下降, 而 Fe_c 含量显著上升, Fe_b 含量较少, 但也随着碱化度呈上升趋势。在一定碱化度条件下, 随着 Si/Fe 的增加, 引入 Si(A)与 Si(B)会使得 Fe_a 和 Fe_b 含量上升, 而 Fe_c 含量大量下跌^[18]。因此, 制备聚铁硅型复合无机高分子絮凝剂, 应主要考虑碱化度(即 OH/Fe)的影响。控制好碱化度, 絮凝剂的性能将会得到大幅提高。

2002 年, 高宝玉等以 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Na_2CO_3 , 盐酸和硅酸钠为原料制备了不同碱化度 B 及不同 $n(\text{Al}) : n(\text{Fe}) : n(\text{Si})$ 摩尔比的系列聚合硅酸铝铁絮凝剂(PAFSC), 采用 Fe-Ferron 逐时络合比色法研究了 PAFSC 中铁的形态分布情况, 考察了熟化时间、制备工艺及 $n(\text{Al}) : n(\text{Fe}) : n(\text{Si})$ 对 PAFSC 中铁的形态分布的影响情况^[19]。研究结果表明: 随着熟化时间的延长, 铁和聚硅酸摩尔数的增加, PAFSC 中铁的形态由低聚物向高聚物转化。因此在制备产品时应取 $n(\text{Al}) : n(\text{Fe})$ 摩尔比在 10 : 3~10 : 5 范围内, $n(\text{Al}) : n(\text{Si})$ 摩尔比为 10 : 2 左右。

2003 年, 魏在山等以钛白废酸和粉煤灰为原料, 制得了用于废水处理的新型复合聚硅硫酸铁铝

(PFASSi) 絮凝剂^[20]。PFASSi 实质上是铁铝水解过程中的中间产物, 即多核配合物和无机高分子络合物。魏在山等根据对 PFASSi 的形态分布研究, 指出: ①碱化度低, 铁的中间形态向高聚合态转化, 因此少且不稳定; 碱化度高, 则中间形态较高且较稳定。因此, 在制备过程中, 选定碱化度在 1.5~2.0 之间。②硅的加入会产生很强的协同效应, 因而比单纯的聚硅酸和单纯的聚铁的絮凝能力强, 在制备过程中, 使得 $(n(\text{Fe}) + n(\text{Al})) / n(\text{Si})$ 的值为 10 时, 产物效果最佳。③熟化时间的影响: 24 h 之内, 时间越长, Fe_6 含量变化较大, 24 h 之后逐渐趋于平稳。④铁铝共聚后, 使得铁铝摩尔比为 10, 将取得最佳絮凝效果。

在制备过程中, 搅拌速度的重要性也不容忽视。PATRICK T. SPICER^[21]等提出在不同的搅拌速度 ($63\text{--}129\text{s}^{-1}$), 不同的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 絮凝剂的浓度, 都对絮凝体的凝聚/破坏的平衡有极大的影响。因此, 在制备高效絮凝剂, 需要考虑到搅拌速度, 是无庸置疑的。

4 展望

近年来利用 Fe-Ferron 逐时络合比色法测定 Fe (III)形态分布的研究发展很快, 取得了一些进展, 同时为制备高效复合无机高分子絮凝剂提供了理论支持。但仍有大量研究工作可以进行, 主要研究方向有: ①对传统小分子絮凝剂改性或合成新的絮凝剂, 从而达到最佳絮凝形态和优势絮凝。②制备无机高分子絮凝剂, 尤其以铁系絮凝剂为主, 在制备优良絮凝剂的同时促进 Fe (III)在溶液中的形态分布学, 用实践来证明理论的可靠性, 也促进理论的更深发展。③高选择性显色剂可以进一步提高分析的灵敏度、选择性, 故有必要对现有的某些显色剂进行改性。以提高试剂显色反应的灵敏度, 增加试剂的水溶性, 同时有利于水相发色。现代科学技术日新月异, 为科研工作者提供了极其便捷的条件, 因此以上诸种设想在将来都可成为可能。

参考文献:

- [1] 郑怀礼等. 生物絮凝剂与絮凝技术. 北京: 化学工业出版社. 2004
- [2] 袁宗宣, 郑怀礼, 舒型武. 絮凝科学与技术的进展. 重庆大学学报(自然科学版), 2001, 24(2): 143~147, 153
- [3] 汤鸿霄. 无机高分子絮凝剂的基础研究. 环境化学, 1990, 9(3): 1~12
- [4] Smith R W, Hem J K, 1969. Geological Survey Water Supply Paper. 1827~1834
- [5] Murphy P J, Posner A M, Wuir J P, 1975. Aust. J. Soil Res., 13:189~201
- [6] 栾兆坤, 汤鸿霄. 受酸性矿水污染河流中悬浮颗粒对铜的吸附特征. 环境科学学报, 1998, 8(2): 146
- [7] 田宝珍, 汤鸿霄. Ferron 逐时络合比色法测定 Fe(III)溶液聚合物的形态. 环境化学, 1989, 8(4): 27~34
- [8] 高宝玉, 王燕, 岳钦艳, 王献. PAC 与 PDMDAAC 复合絮凝剂中铝的形态分布. 中国环境科学, 2002, 22(5): 472~476
- [9] Iler R K. The Chemistry of Silica. Wiley N Y, 1979
- [10] 王东升, 汤鸿霄, 栾兆坤. 含硅酸盐水解 Fe(III)溶液的形态分布分析方法. 环境化学, 1998, 17(3): 225~230
- [11] Patterson J H, et al. A Light Scattering Study of the Hydrolytic Polymerization of Aluminum, J. Colloid Interf. Sci., 43(2), 389~398 (1973)
- [12] 王东升, 汤鸿霄. 激光光散射在混凝研究中的应用评述. 环境科学进展, 1997, 5(5): 36~45
- [13] 马青山, 贾瑟, 孙丽珉. 絮凝化学和絮凝剂. 北京: 中国环境科学出版社. 1988.
- [14] 王红宇, 孟军, 贾智萍, 栾兆坤. 氧化法制备聚合氯化铁絮凝剂的氧化速率及其形态分布. 环境科学, 2002, 21(6): 539~545
- [15] 王红宇, 孟军, 栾兆坤, 刘维屏. 碱化法制备聚合氯化铁絮凝剂的稳定性和形态分布研究. 浙江大学学报(理学版), 2003, 30(4): 449~452, 480

中国化学会第七届水处理化学大会暨学术研讨会论文集

- [16] 岳钦艳,苗晶,高宝玉. 高浓度聚合氯化铁(PFC)中铁的形态分布与转化研究. 环境科学研究, 2002, 15(6): 17~19,59
- [17] 王东升,汤鸿霄. 三类氧化硅的制备及其形态转化特征. 环境化学, 1997, 16(6): 515
- [18] 王东升,汤鸿霄. 聚铁硅型复合无机高分子絮凝剂的形态分布特征. 环境科学, 2001,22(1): 94~97
- [19] 高宝玉,王炳建,岳钦艳. 聚合硅酸铝铁絮凝剂中铁的形态分布与转化. 环境科学研究, 2002, 15(1): 13~15,47
- [20] 魏在山,徐晓军,宁平. 新型复合聚硅硫酸铁铝(PFASSi)的形态分布研究. 中山大学学报(自然科学版), 2003, 42(6): 147~149
- [21] PATRICK T. SPICER, SOTIRIS E. PRATSINIS, 1995. Water Research, 30(5):1049~1056