

· 综 述 ·

# 聚硅酸铝铁絮凝剂研究进展

王成金, 高乃云, 赵世焜

(同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

**摘要:** 聚硅酸铝铁 (PSAF) 作为一种新型无机高分子絮凝剂, 其除浊、脱色及去除有机物的性能优越, 文献报道的最高去除率可分别达 97%、98%、87%。使用不同方法制取的 PSAF 性能及稳定性有较大区别; 同时, PSAF 的效果还受水体参数的影响。本文介绍了 PSAF 的作用原理、制作方法、使用效果及其影响因素, 最后简要概括了当前研究存在的问题。

**关键词:** 聚硅酸铝铁; 絮凝剂

中图分类号: X 703

文献标识码: A

文章编号: 1001-3644(2009)04-0119-04

## Research Progress of Polysilicate Aluminum Ferric Flocculant (PSAF)

WANG Chengjin GAO Naiyun ZHAO Shirjia

(State Key Laboratory of Pollution Control & Resources Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

**Abstract** As a new kind of inorganic polymeric flocculant (IPF), polysilicate aluminum ferric (PSAF) has superior performance in turbidity removal, decolorization and removal of organic matter according to literatures, with maximum rates up to 97%, 98% and 87% respectively. The performance and stability of PSAF depends on the method by which the PSAF was made. Meanwhile, the effect is also affected by the water quality. In this paper, the mechanism of PSAF, as well as production methods, effects and the affecting factors are introduced. Finally, the existing problems are summarized briefly.

**Keywords** Polysilicate aluminum ferric flocculant

## 1 概 述

混凝是水处理中的重要环节。在给水处理中, 混凝是去除 SS、胶体颗粒、NOM (天然有机物) 的重要方法; 同时混凝广泛应用于污废水及垃圾填埋渗滤液的处理中<sup>[1]</sup>。在水处理中, 絮凝剂的选择对处理效果具有直接的影响。传统铝盐、铁盐絮凝剂分子量小, 水解产物不易控制, 对水质参数如 pH、温度的变化适应性差<sup>[2]</sup>。为获得分子量、带电荷多、稳定持久的絮凝剂, 第一可以使铝盐和铁盐聚合; 第二可以在铝盐、铁盐的絮凝剂中引入其他离子如  $SO_4^{2-}$ 、 $SO_3^{2-}$ , 并调节 pH 进行预水

解<sup>[3]</sup>, 开发无机高分子絮凝剂。目前絮凝剂的发展呈现出由低分子到高分子、由单一型到复合多功能型的趋势。尤其对聚硅酸金属盐高分子絮凝剂的研究较为集中, 如聚硅酸铝絮凝剂 (PASS<sup>d</sup>)、聚硅酸铁絮凝剂 (PFSS)、聚硅酸铝铁絮凝剂 (PSAF)、聚硅酸锌絮凝剂 (PZSS) 等。

铝盐和铁盐是当前絮凝剂市场上两大主流产品, 但其各有优点和缺点, 如铁盐的残余色度高、铝盐的絮体松软并可能具有毒性等。为了扬长避短, 生产一种既含铝盐、又含铁盐的絮凝剂是比较理想的<sup>[4]</sup>。于是, 在研究聚合硅酸铝、聚合硅酸铁的同时, 聚硅酸铝铁絮凝剂也成为研究的目标, 它综合了聚硅酸的粘团聚集、吸附架桥效能及铝盐的絮体大、脱色性能好、铁盐絮体密实、沉降速度快等特点<sup>[5]</sup>, 具有高效、环保和相对低廉的优势。聚硅酸铝铁不是物理地、机械地将三种物质硅酸、铝盐、铁盐简单地混合在一起, 而是通过 X 射线

收稿日期: 2009-05-25

基金项目: 国家科技重大专项资助 (2008ZX07421-002); “十一五”  
国家科技支撑计划 (2006BAJ08B06)。

作者简介: 王成金 (1984-), 男, 山东菏泽人, 同济大学市政工程专业 2008 级在读硕士研究生。研究方向为水处理理论与技术。

衍射发现,  $Fe^{3+}$ 、 $SO_4^{2-}$ 、活化硅酸等经过聚合作用形成了新的化合物<sup>[6]</sup>。

## 2 制备方法

### 2.1 共聚法与复合法

目前, 实验室一般采用较高纯度的药品自行配置。工业上, 制取聚硅酸铝铁絮凝剂的原料则来源广泛, 除了来自铁铝矿石外, 还可以从工业废料中提取, 如可以利用工业硫酸铝渣和粉煤灰等。常用的制备方法有两种: 共聚法和复合法。两者最大的区别在于聚硅酸与金属盐混合前, 金属盐是否进行了聚合。

**共聚法:** 首先是水玻璃 ( $Na_2SiO_3$ ) 的活化, 即在加酸调节 pH 的条件下使硅酸聚合到一定程度, 形成活化硅酸; 然后顺次加入铝盐和铁盐, 并加入  $Na_2CO_3$  或  $NaOH$  调节水解度, 搅拌、熟化一段时间后形成液体聚硅酸铝铁盐。这种方法制取的 PSAF 聚合度较高, 吸附架桥作用较为突出<sup>[1]</sup>。

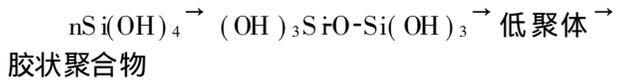
**复合法:** 先按一定比例配制铝盐和铁盐的混合溶液, 然后在搅拌剪切条件下向混合液中加  $NaOH$  或者  $Na_2CO_3$ , 使金属盐首先进行一定程度的聚合; 接着加入活化硅酸并搅拌, 经一定熟化时间, 可制取聚硅酸铝铁絮凝剂。这种方法制取的产品聚合度及水解度相对共聚法较低, 这可能是因为硅链与已经发生聚合的金属盐进行结合的难度增大<sup>[7]</sup>。但与共聚法的产品相比, 其电性中和作用得以提高<sup>[1]</sup>。

需要说明的是, PSAF 的制取方法是多样的。上文只是对过程的一种简化。从实际操作来看, 硅酸的活化可以和其他反应一起进行, 不必作为一个单独的步骤。例如, Qiu 等<sup>[8]</sup> 采用复合法制取 PSAF: 在玻璃反应器中加入 1.7g 的硅酸钠、

99.96g 的硫酸铝、27.80g 的硫酸铁及 230ml 的 98% 的硫酸, 接着缓慢倒入自来水 230ml 搅拌数分钟, 老化 1.5h 即得 PSAF; 其产品成白色或黄色, 可放置 3 个月。在制取过程中, 可控制的因素很多, 如元素的化学计量比、老化时间、pH 调节剂等。其中 pH 的调节是关键, 这将决定产品的聚合度、碱化度及各元素的存在形态。

### 2.2 制取方法的原理分析

从原理上来看, 硅酸聚合是硅酸相邻分子上羟基间的脱水聚合, 形成一种具有硅氧键的聚合物。基本反应过程如下<sup>[9]</sup>:



使用不同的酸进行酸化所得的聚硅酸的胶凝时间不同, 有实验显示采用醋酸制取的聚硅酸最为稳定, 保存时间最长<sup>[10]</sup>。由于硅氧原子团为四面体构型, 分子可以从各个方向进行聚合, 形成带支链、环状的、网状的三维立体结构的聚合物。Al<sup>3+</sup> 和 Fe<sup>3+</sup> 被引入后, 与聚硅酸的链状、环状分子端的硅羟基有络合作用和吸附作用, 阻断了聚硅酸的凝胶化<sup>[5]</sup>, 增加了絮凝剂的稳定性。

## 3 处理效果及影响因素

### 3.1 处理效果概述

目前对 PSAF 的研究多集中在污废水的处理方面, 如印染废水、焦化废水等; 实验室一般采用模拟污废水的形式对 PSAF 的除浊、脱色、去 COD 等性能进行研究。PSAF 应用于地表水的处理一般偏重于除浊, 而应用于工业废水则强调脱色和去除 COD 以减轻后续处理的负担。从现行研究结果来看, 在 PSAF 最佳投加量下, 一般都能达到较好的效果, 与其他絮凝剂相比, 能体现出较大的优势。

表 PSAF 应用于不同水质的处理效果

Tab. The effect of PSAF used to deal with different water

研究者	水样类型	PSAF 投加量	浊度		COD <sub>Cr</sub>		色度
			处理前 /NTU	去除率 (%)	处理前 (mg/L)	去除率 (%)	脱色率 (%)
杨敏 <sup>[11]</sup>	某造纸厂中段废水	180mg/L	300	> 90	850	> 65	/
马同森 <sup>[12]</sup>	印染废水	400 ~ 440mg/L	425	94.5	1084	63.5	86.3
谢娟 <sup>[5]</sup>	西安某河口处河水	50mg/L	363	97.2	300	65.3	/
Cheng <sup>[13]</sup>	合成低浊低碱水	50μmo/L	≈ 6	> 90	/	/	/
夏畅斌 <sup>[14]</sup>	炼油厂废水	50mg/L	/	/	1025	87	/
Qiu <sup>[8]</sup>	印钞废水	30.33g/L	/	/	79800	85	98

注: “/” 表示参考文章中并没有列出相应的数据。

从上表可以看出, PSAF对浊度的去除率均在 90% 以上,  $\text{COD}_c$  的去除率在 60% 以上, 脱色效果也较好。

### 3.2 絮凝剂自身参数对絮凝效果的影响

影响絮凝絮凝效果的因素很多, 如聚硅酸铝铁的成分、聚合度、碱化度等。除此以外, 不同的阴离子也会产生影响。这些因素是由制取方法所决定的, 如采取共聚法或复合法, 特别是制取过程中物料、pH、温度、熟化时间的控制等影响显著。

#### 3.2.1 Al/Fe/Si 摩尔比

理想的情况是, 通过合理的配比, 在增加絮凝剂分子量和提高电性中和能力两方面找到平衡点, 充分发挥各元素的优势。如在利用铝盐脱色性能的同时, 利用絮凝剂整体的吸附及卷扫能力去除水中可能剩余的铝离子, 这样即利用了铝盐的优势, 又避免了铝盐在水中残留可能造成的生物毒害作用。同样的道理, 可以避免铁盐在水中的残余色度。为了寻找适宜的平衡点, 首先需要分别了解三种物质对整体的影响。

Si 硅酸盐与铝盐等连用, 能加快矾花的形成, 增加絮凝体的密实度, 因此能适应较低的水温及后续持续的搅拌<sup>[1]</sup>。聚硅酸原来一般作为助凝剂使用, 其在中性 pH 条件下稳定性很差。所以在 PSAF 中 Si 的主要作用是提高产品的聚合度, 增强吸附架桥能力, 但含量过高会降低产品稳定性, 电中和能力也会下降。

Fe 聚硅酸表面带负电, 引入  $\text{Fe}^{3+}$  能弥补其缺少的电性中和能力。在絮凝过程中 Fe 的聚合度有高低, 其中起主要作用的是中等聚合态的 Fe。所以在产品制备的过程中, 需要注意控制 Fe 的聚合态。影响这种分布的因素很多, 如 Si/Fe 的相对含量会改变这两种元素间的化学反应形式: 由于 Si 与 Fe 结合能力较强, 所以 Si 或者 Fe 的任何一种含量过高, 都使铁的聚合度偏高; 另外制取时熟化时间等因素也影响显著<sup>[15]</sup>。

Al 铝盐的加入能提高脱色性能, 增大絮体的体积, 但单独使用铝盐生成的絮体较为松散。另外, Al 在水环境中含量达到一定水平后 (0.2 - 10 $\mu\text{M}$ ) 对植物、鱼类甚至更高级动物有生物毒害作用, 与硅酸盐一起作用, 能将这种毒性有所降低<sup>[16]</sup>。

高宝玉等<sup>[15]</sup>通过对高岭土模拟悬着水样的处理发现, Al/Fe/Si = 10: 3: 2 时, 除浊效果最好。谢娟<sup>[5]</sup>利用 PSAF 处理某河流河水, Al/Fe/Si = 1: 1: 2 处理效果最为理想。可见不同的水质会要求不同的元

素配比; 但是, 即使具有相同的配比, 产品其他参数的不同, 也会产生不同的效果。所以, 获取最佳配比不是一项独立的工作。在目前数学模型没有建立及絮凝机理尚不明确的情况下, 最可靠的方法是通过实验来确定。

#### 3.2.2 碱化度

碱化度是 PSAF 中羟基含量与铝铁的总含量之比, 即  $B = [\text{OH}] / [\text{Al} + \text{Fe}]_T$  (摩尔比)。一般来说, 随着碱化度值的增大, PSAF 的除浊效果愈来愈好, 这是因为随着  $\text{OH}^-$  浓度的升高, PSAF 的聚合度升高, 有助于在絮凝过程中提高絮凝剂吸附架桥和粘附卷扫的能力; 但产品的稳定性将会随之下降。例如, 当  $B = 2.0$  时, PSAF 的稳定性达到最大, 但当  $B = 2.5$  时, 由于出现了游离的  $\text{OH}^-$ , 稳定性下降。同时, 碱化度过高的产品在外观上一般表现为浑浊不透明、部分程度的凝胶化, 因而絮凝效果降低<sup>[17]</sup>。

#### 3.2.3 阴离子

絮凝剂中的阴离子的差异可以从两个方面分析: 制取聚硅酸时采用不同的酸进行酸化、引入铝盐和铁盐时同时引入不同的阴离子。采用不同的酸进行酸化产生的聚硅酸的稳定性不同, 生产出的产品的表面结构、微孔形状各不相同, 从而引起絮凝效果的差异。Xu 等<sup>[10]</sup>对 PSF (聚硅酸铁) 的研究发现, 从对浊度、 $\text{UV}_{254\text{nm}}$ 、 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 、TOC 的去除情况看, 经醋酸、硫酸酸化制取的聚硅酸效果较好。另一方面, 当絮凝剂加入到待处理的水中后,  $\text{SO}_4^{2-}$  等离子能对带正电荷的絮凝剂所形成的胶体产生压缩电层作用, 促使大的颗粒的形成<sup>[3]</sup>。

#### 3.2.4 用量

由于 PSAF 生产工艺、原料、条件等差异很大, 产品参数如碱化度、元素比等也不尽相同, 处理的水质差异巨大, 所以很多实验得出的最佳投加量也难以比较。但大量实验表明, 在一定范围内, 投加量越多效果越好。但是药剂量过多, 粒子表面活性降低, 会发生再稳现象, 絮凝效果反而变差。马同森<sup>[12]</sup>利用纳米 PSAF 处理印染废水, 投加量由 40mg/L 提高到 100mg/L 时, 除浊率由 49.5% 提高到 98.3%, 脱色率由 45.3% 提高到 85.0%, 但投加量继续提高, 去除率则不升反降。Qi 等<sup>[8]</sup>利用 PSAF 处理印钞废水, 在投加量为 30.33g/L 时脱色率达 98%, 继续提高投加量无明显效果。表中给出的投加量是不同研究者针对特定絮凝条件下得出的最佳投加量。

### 3.2.5 PSAF絮凝效果受水体参数的影响

PSAF如同其他的絮凝剂一样, 对不同的水体, 有不同的处理效果。从整体上看, PSAF有更广的适用范围。在对多种水质进行的试验中, PSAF都表现出较为优越的性能。水体 pH、温度、所含物质的性质、形态、含量<sup>[13]</sup>等对絮凝效果都有一定的影响。

#### 3.2.6 pH

由于 PSAF在制备时进行了预水解, 所以在投入水体后进行的水解反应就会大幅减少, 从而使 PSAF对水体 pH (限制水解反应的重要条件) 有更广的适应范围。王晓莉等<sup>[18]</sup>通过试验发现, 在相当大的范围内, 原水 pH 对 PSAF絮凝效果的影响很小。但是, 过低的 pH 如在  $\text{pH} < 4$  的情况下, 质子化作用明显, 可能会使  $\zeta$  电位由负变正而导致颗粒重新稳定。相对 PSAF, 传统絮凝剂的效果受 pH 影响较大。例如, 未经预水解的铝盐或铁盐去除 NOM 的最佳 pH 稍偏酸性 ( $\text{pH} < 6$ ), 所以在处理高碱度的水时就需要先进行酸化<sup>[19]</sup>。Can izares 等<sup>[20]</sup>研究发现由于传统絮凝剂投加会降低了解液的 pH, 从而对水解产物的种类及铝盐沉淀物的表面电荷产生明显的负面影响, 因此降低了去除率。

#### 3.2.7 温度

水温是絮凝反应、絮体成长、沉降分离等重要控制因素。由于絮凝剂的水解是吸热过程, 所以适当范围内升高温度有利于水解和颗粒的碰撞。如把温度由  $20^{\circ}\text{C}$  提高到  $45^{\circ}\text{C}$ , COD 去除率由 85% 提高到 90%<sup>[15]</sup>。

#### 3.2.8 水体所含物质

不同的物质具有不同的物理、化学性质, 微观上表现为不同的分子量、不同的表面电荷、不同的亲疏水性等, 与絮凝剂的反应就呈现出不同的机理。例如, Cheng 等<sup>[13]</sup>通过实验指出, 腐殖酸能与铝或铁等金属离子直接反应形成大的胶体, 而水杨酸却不与絮凝剂直接进行化学反应, 而是主要通过絮凝剂水解形成的胶体的吸附作用得以去除。所以, 投加 PSAF 对水杨酸的去除效果就不理想。由此看出, 同样的絮凝剂对不同的物质的作用原理也是不同的, 要根据水体的水质来选择絮凝剂及絮凝条件。

## 4 作用原理

同其他絮凝剂一样, PSAF 的絮凝原理有电性中和、吸附架桥、网捕卷扫三种方式。(1)电性中

和: 无机高分子絮凝剂带有较高的正电荷, 与传统的絮凝剂相比, 具有更好的电性中和能力。Qiu 等<sup>[8]</sup>推测, PSAF 作用的第一步为聚合铝盐或铁盐水解成多核羟基聚合物, 如  $\text{Al}_3$  等, 带有较高的正电荷, 与水中带负电的颗粒发生电性中和。(2)吸附架桥: 由于 Si、Al、Fe 之间存在一定的配合作用, 使得 PSAF 的分子量增大, 吸附架桥能力也随之增大。(3)网捕卷扫: 当大颗粒形成后, PSAF 体现出较好的网捕卷扫作用。尤其是在高浓度的源水中, 悬浮颗粒浓度较大, 聚合硅酸的高分子卷扫成为除油的主要因素。

## 5 结 语

聚硅酸铝铁絮凝剂作为一种新型絮凝剂, 具有分子量大、带电荷多、适应范围广、环保等优点, 并且由于进行了一定程度的预羟基化, 其在水中的形态分布具有一定的可控性。实验表明, PSAF 对浊度、色度、COD 等指标的去除较其他无机絮凝剂具有明显的优势。但是, 目前对 PSAF 的研究还不成熟, 存在一些问题:

(1) 由于药品制备的原料来源较多, 目标水体的水质差异很大, 导致不同研究结果的可比性较差。

(2) 目前制取的药品一般纯度不高, 稳定性差, 保存时间较短; 对制备过程中各种控制因素需更加深入的研究。

(3) PSAF 应用于水处理虽然取得良好的效果, 但对机理的研究还不成熟, 对微观形态的认识还需提高。

## 参考文献:

- [1] Moussas P A, Zouboulis A I A study on the properties and coagulation behaviour of modified inorganic polymeric coagulant- Poly ferric silicate sulphate (PFSS) [J]. Separation and Purification Technology, 2008, 63(2): 475-483.
- [2] Zhang P, Hahn H H, Hoffmann E. Influence of some additives to aluminium species distribution in aluminium coagulants [J]. Chemosphere, 2004, 57(10): 1489-1494.
- [3] Zeng Y, Park J Characterization and coagulation performance of a novel inorganic polymer coagulant Poly-zinc silicate sulfate [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2009, 334(1~3): 147-154.
- [4] Fan M, Brown R C, Van Leeuwen J The kinetics of producing sulfitate-based complex coagulant from fly ash [J]. Chemical Engineering and Processing, 2003, 42(12): 1019-1025.

(下转第 140 页)

含量不同,沿江圩区长江冲积母质发育的土壤比丘陵地区下蜀黄土重金属含量相对较高,丘陵地区土壤环境质量要明显优于沿江圩区。

6.2 耕地土壤环境质量仍属良好,绝大部分重金属含量达国家二级标准,但部分已经接近二级标准的上限指标,少数田块存在高残农药的残留。

6.3 与1982年相比,耕地土壤中Cd、Cr、Cu、Ni、As有所增加, Pb、Zn、Hg有明显升高,点源污染和农药污染对耕地环境质量的影响不容忽视。

6.4 仪征市耕地污染防治任重而道远,需要采取工程、生物和化学等耕地修复技术,对发现的污染源周围土壤进行修复。

## 参考文献:

- [1] 顾建国. 仪征年鉴 [M]. 扬州: 扬州广陵书社, 2007. 15-18.
- [2] 华强. 仪征水利志 [M]. 南京: 江苏科学技术出版社, 1994. 38-42.
- [3] 丁从友. 仪征市工业污染源调查 [Z]. 仪征: 仪征市环境保护局, 2004. 36.
- [4] 国家环境保护总局. 土壤环境监测技术规范 [Z]. 北京: 中国环境科学出版社, 2004. 11-14.
- [5] 陆福宽. 环境化学 [M]. 上海: 华东理工大学出版社, 1996. 304-305.
- [6] 国家环境保护总局. 土壤环境监测技术规范 [Z]. 北京: 中国环境科学出版社, 2004. 25.
- [7] 环境保护总局. 农田灌溉水质标准 [Z]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992. 2.
- (上接第 122 页)
- [5] 谢娟. 复合絮凝剂聚硅酸铝铁的制备及应用 [J]. 工业安全与环保, 2006, 32(9): 18-19.
- [6] Fu Y, Yu S I, Yu Y Z. Reaction mode between Si and Fe and evaluation of optimal species in poly-silicic-ferric coagulant [J]. Journal of Environmental Sciences, 2007, 19(6): 678-688.
- [7] Zouboulis A I, Mousas P A. Polyferric silicate sulphate (PFS): Preparation, characterisation and coagulation behaviour [J]. Desalination, 2008, 224(1~3): 307-316.
- [8] Qiu Z m, Jiang W t, He Z j. Post treatment of banknote printing wastewater using polysilicate ferrous aluminum sulfate (PSFA) [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 166(2~3): 740-745.
- [9] Zouboulis A I, Tzoupanos N D. Polyaluminum silicate chloride-A systematic study for the preparation and application of an efficient coagulant for water or wastewater treatment [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 162(2~3): 1379-1389.
- [10] Xu X, Yu S I, Shi W. Effect of acid medium on the coagulation efficiency of polysilicate ferric (PSF) — A new kind of inorganic polymer coagulant [J]. Separation and Purification Technology, 2009, 66(3): 486-491.
- [11] 杨敏, 朱开金. 聚硅酸铝铁-煤灰渣处理造纸废液的研究 [J]. 太原理工大学学报, 2008, 39(5): 498-500.
- [12] 马同森, 樊忠昌. 纳米聚硅酸铝铁絮凝剂的制备和性能 [J]. 化学研究, 2007, 18(2): 24-27.
- [13] Cheng W P, Chi F H, Li C C. A study on the removal of organic substances from low-turbidity and low-alkalinity water with metal polysilicate coagulants [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2008, 312(2~3): 238-244.
- [14] 夏畅斌, 黄念东, 何湘柱. 用聚硅酸铁铝混凝剂处理炼油厂废水 [J]. 化工环保, 2000, 20(4): 29-32.
- [15] 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 [J]. 环境科学研究, 2002, 15(1): 13-15, 37.
- [16] Duan J G, Gregory J. Influence of soluble silica on coagulation by aluminum sulphate [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1996, 107: 309-319.
- [17] Gao B Y, Hahn H H, Hoffmann E. Evaluation of aluminum-silicate polymer composite as a coagulant for water treatment [J]. Water Research, 2002, 36(14): 3573-3581.
- [18] 王晓莉, 李正山, 何爱江. 聚合硅酸铝铁对焦化废水的絮凝效果研究 [J]. 四川化工, 2006, 9(1): 43-44.
- [19] Yan M, Wang D, Qu J. Enhanced coagulation for high alkalinity and micro-polluted water: The third way through coagulant optimization [J]. Water Research, 2008, 42(8~9): 2278-2286.
- [20] Canizares P, Jimenez C, Martinez F. The pH as a key parameter in the choice between coagulation and electrocoagulation for the treatment of wastewaters [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 163(1): 158-164.