

Al_b 形态处理模拟染料废水的效果及机制研究

许伟颖¹, 高宝玉^{1*}, 王燕^{1,2}, 徐秀明¹, 岳钦艳¹

(1. 山东大学环境科学与工程学院, 济南 250100; 2. 山东大学化学与化工学院, 济南 250100)

摘要 采用乙醇-丙酮混合沉淀法分离聚合氯化铝(PAC)溶液中的 Al_b 形态. 通过对吸光度和 Zeta 电位的测定, 研究了 Al_b 形态的投加量和溶液 pH 对分散黄棕和直接紫 2 种模拟染料废水脱色效果的影响, 并将其与 PAC 进行比较. 利用光散射颗粒分析仪(PDA2000)和 Mastersizer2000 型激光粒度仪在线测定絮体粒径的变化情况, 结合絮体的 Zeta 电位, 对 Al_b 形态的絮凝机制进行探讨. 结果表明, 与 PAC 比较, Al_b 形态处理模拟染料废水的最佳 pH 值范围较宽, 在实验条件下, Al_b 形态形成的絮体的密实性较高, 沉降性能较好, 恢复能力较强.

关键词 聚合氯化铝; Al_b 形态; 染料废水; 絮凝机制; 絮凝动力学

中图分类号: X788 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)01-0117-07

Coagulation Performance and Mechanism of Al_b Species in Treating Simulative Dye Wastewater

XU Wei-ying¹, GAO Bao-yu¹, WANG Yan^{1,2}, XU Xiu-ming¹, YUE Qin-yan¹

(1. School of Environmental Science and Engineering, Shandong University, Ji 'nan 250100, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Ji 'nan 250100, China)

Abstract Al_b species was obtained from polyaluminum chloride (PAC) using ethanol-acetone mixed precipitation method. Al_b and PAC were comparatively investigated in terms of color removal and zeta potential under different coagulant dosage and solution pH in the treatment of dispersive yellow and direct purple simulative dyeing wastewater. The changes of floc size of Al_b and PAC were analyzed with PDA2000 and Mastersizer2000, and the coagulation mechanisms were also investigated. Compared with PAC, Al_b species can work within a wider pH range and the flocs formed by Al_b showed a more compact structure, a better settle ability and regrowth ability.

Key words polyaluminium chloride; Al_b species; dyeing wastewater; coagulation mechanism; coagulation kinetics

近年来,无机高分子絮凝剂聚合氯化铝(PAC)在水处理中得到了越来越广泛的应用^[1-10].有研究者认为 PAC 的主要成分 Al₁₃ 形态或 Al_b 形态是 PAC 中的最佳凝聚-絮凝成份,其含量可反映产品的有效性^[11].而另外一些学者却有着不同的认识, Liu 等^[12]发现在去除腐殖质时 Al₁₃ 并不是起决定性作用的形态. Exall^[13]报道了 Al₁₃ 含量与絮凝剂去除有机物效能成反比的结果.所以到目前为止, Al₁₃ 含量与絮凝剂效能的关系仍然不明确.在一定条件下, Al-Ferron 逐时络合比色法测定的 PAC 样品中 Al_b 的含量与 Al₁₃ 具有较好的相关性,可认为 Al_b/Al₁₃ ≈ 1^[14].由于 Al_b 形态的分析测定较 Al₁₃ 形态简单易行,所以可通过 Al_b 形态的絮凝效果研究来反映 Al₁₃ 形态的絮凝性能.

目前,对 Al_b 形态的研究主要集中在 Al_b 形态的形成和转化机制^[15-17]、高 Al_b 含量的 PAC 制备方法和技术^[18,19]、Al_b 形态的分离提纯和鉴定方法等方面^[20-22],而对于 Al_b 形态的絮凝效果和絮凝机制等方

面的研究不多,且只是局限在给水处理中,对其在废水处理中的效果和机制的研究很少.所以, Al_b 形态究竟能否在废水处理中发挥主导作用仍有待研究.

本试验采用分散黄棕和直接紫 2 种模拟染料废水,研究了 Al_b 形态在废水处理中的脱色效果,并将其与 PAC 进行比较,讨论了在废水处理中 Al_b 含量与混凝效能之间的关系,并对 Al_b 形态的絮凝机制进行了探讨.

1 材料与方法

1.1 仪器及材料

AlCl₃·6H₂O、无水 Na₂CO₃、盐酸、NaOH、乙二胺四乙酸二钠(EDTA)、7-碘-8-羟基喹啉-5-磺酸(Ferron)、二甲酚橙、硝酸(硝酸与去离子水体积比 1

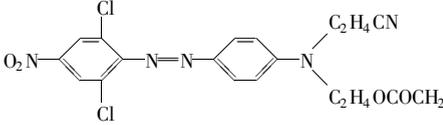
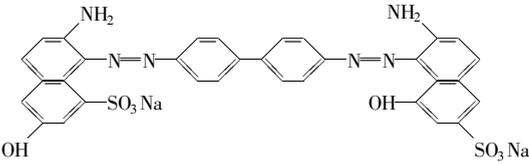
收稿日期 2009-02-21, 修订日期 2009-04-19
基金项目 国家自然科学基金项目(50678095);“十一五”国家科技支撑计划重点项目(2006BAJ06B05)
作者简介 许伟颖(1984~),女,硕士研究生,主要研究方向为水处理技术. E-mail: yingying3227@mail.sdu.edu.cn
* 通讯联系人, E-mail: bygao@sdu.edu.cn

:12) 铝片(纯度为 99.99%) 邻菲罗啉, 醋酸钠, 以上试剂均为分析纯级。

78-1A 型磁力搅拌器、MP200B 电子天平、pHS-2 型酸度计、UV-754 型紫外可见分光光度计、JS94H 型微电泳仪、DC-506 型六联变速搅拌机、DZKW-C 型电子恒温水浴锅、Mastersizer2000 型激光粒度仪、Photometric Dispersion Analyse(PDA2000)。

表 1 染料的结构式和理化特征

Table 1 Characteristics of dyes

染料名称	结构式	水溶性	发色基团	分子量	化学结构类型	最大吸收波长/nm
分散黄棕 (S-2RFL)		差	—N=N—	较小	单偶氮类	465
直接紫 (N)		一般	—N=N—	大	双偶氮类	514

1.3 实验方法

1.3.1 PAC 的制备

将 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 和无水 Na_2CO_3 固体粉末分别研碎,按预定的碱化度($B = 2.0$,其 OH^- 与 Al 总摩尔数的商值即称之为碱化度, Basicity)充分混合,将混合粉末在 30 min 内缓慢加入到盛有 100 mL 去离子水、处于 $80^\circ C$ 水浴中的反应器内。反应过程中强烈搅拌,直至反应结束溶液呈无色透明液体,制成预定 B 值的 PAC^[19]。将制备的产品置于冰箱中冷藏保存,静置熟化 24 h 后,进行总铝浓度(Al_T)的测定与形态的表征。采用 EDTA 络合滴定法测定总铝(GB 15892-1995),采用 Al-Ferron 逐时络合比色法测定 PAC 中铝的形态分布^[23]。

1.3.2 乙醇-丙酮沉淀法分离提纯 PAC 中 Al_b 形态

PAC 各形态组分在乙醇-丙酮混合溶剂中溶解度不同(相对分子质量大溶解度小),加入乙醇-丙酮混合溶剂后,PAC 中各形态便会按照在混合溶剂中溶解度由小到大的顺序依次从溶液中析出,截取中间组分并测定其各形态的含量,具体方法见文献[20]。

1.3.3 混凝效果实验

于快速搅拌下($200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)向 500 mL 水样中加入一定量的絮凝剂(以 Al_2O_3 计),快搅 1.5 min 后转入慢速搅拌($40 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)12 min,静置沉降 30 min

1.2 实验水样

分别称取 50 mg 分散黄棕(S-2RFL)和 100 mg 直接紫(N),溶解于自来水中并定容至 1 L,配制成 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的分散黄棕模拟水样和 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的直接紫模拟水样,测定 2 种水样的 pH 值分别为 8.15 和 8.27。分散黄棕和直接紫分别属于分散染料和直接染料,其结构式和理化特征见表 1。

后,取一定高度的上清液测定有关水质指标。

1.3.4 混凝动态试验

取配制好的 500 mL 直接紫模拟水样进行混凝实验,搅拌程序与 1.3.3 相同。在投加絮凝剂前直至反应结束后,水样及絮体通过管道连续不断地流过光电传感器,保持流速为 $15 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。整个反应过程中表示颗粒聚集状态变化的絮凝指数(FI)值由记录仪连续记录。

典型的 FI(flocculation index)曲线如图 1 所示,为了对整个混凝实验所有数据进行分析,从中选取 4 个指标:上升和下降阶段的斜率 S_1 、 S_2 ,平衡和静置阶段的平均 FI 值 H_1 、 H_2 。通过曲线解析可确定 S_1 、 H_1 、 S_2 和 H_2 ,作为曲线的特征参数。 H_0 为 FI 初始值,多数情况下接近于 0。 H 和 S 为相对值,无一定量纲。

上升阶段及沉降阶段的斜率代表着絮体的增长和沉降速度,用 S 表示,计算公式为:

$$S = \Delta R / \Delta t \quad (1)$$

一定时间内平衡阶段和静置阶段的平均 FI 值代表絮凝体最终成长尺寸,用 H 表示,计算公式为:

$$H = \frac{\sum_{i=1}^N (R_i \cdot t_i)}{\sum_{i=1}^N t_i} \quad (2)$$

式中, R 代表混凝指数, t 代表时间, N 代表记录点

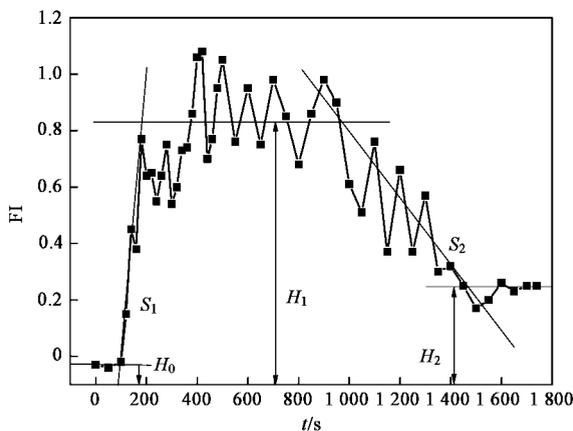


图1 FI曲线解析

Fig.1 Analysis of FI curve

的个数。

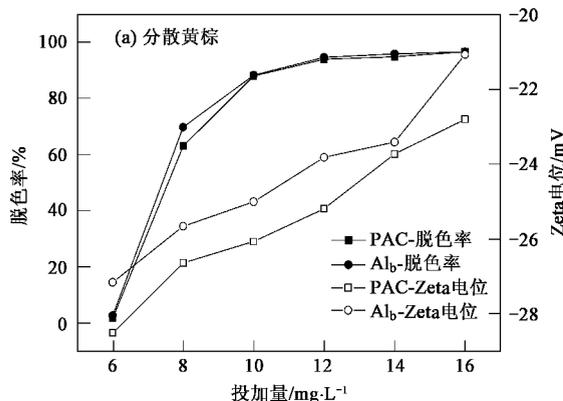
1.3.5 絮体的破碎及恢复实验

采用 Mastersizer2000 型激光粒度仪在线测定混凝过程中絮体破碎及恢复过程中粒径的变化情况。在混凝实验慢搅阶段结束后,增大转速至 $500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 搅拌 1 min,使絮体在强剪切力下发生破碎,然后转速恢复至 $40 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 继续搅拌 10 min,破碎后的絮体开始聚集、增大。重复上述步骤,连续破碎及恢复 3 次。在这一过程中激光粒度仪自动记录下絮体粒径变化。絮体强度及破碎后的恢复能力分别采用强度因数 SF(strength factor)及恢复因数 RF(recovery factor)进行评价,二者的定义如下^[24]:

$$SF = \frac{d_2}{d_1} \times 100\% \quad (3)$$

$$RF = \frac{d_3 - d_2}{d_1 - d_2} \times 100\% \quad (4)$$

式中, d_1 为絮体破碎前的粒径; d_2 为絮体破碎后的粒径; d_3 为絮体恢复后的粒径。



在同一条件下,强度因数越大,表明絮体破损程度越小,即絮体的强度越大,而恢复因数的大小同样与絮体的恢复能力正相关。

2 结果与讨论

2.1 絮凝剂性能分析

用固-固共混法(1.3.1)制备 PAC,采用乙醇-丙酮沉淀法(1.3.2)分离提纯 PAC 中的 Al_b 形态,并采用 Al-Ferron 逐时络合比色法分别测定 PAC 和所得 Al_b 形态中铝的形态分布,其基本化学指标见表 2。

从表 2 可以看出,产品 PAC 的浓度约为 $1.000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,其中 Al_b 形态占 37% ~ 41%。经乙醇-丙酮沉淀法分离提纯 PAC 中 Al_b 形态后,截取的中间组分中 Al_b 形态含量高达 95% 左右,这表明采用乙醇-丙酮沉淀法分离提纯 PAC 中 Al_b 形态是可行的。

表 2 絮凝剂基本化学指标

Table 2 Characteristics of flocculants

聚合氯化铝	$Al_T/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$Al_a/\%$	$Al_b/\%$	$Al_c/\%$
PAC-1	0.899	23.4	37.5	39.1
PAC-2	1.007	17.6	40.4	42.0
PAC-3	0.934	16.9	39.8	43.3
Al_b -1	0.082 4	4.70	95.10	0.20
Al_b -2	0.080 5	4.15	95.20	0.65
Al_b -3	0.079 5	3.90	95.10	1.00

2.2 投加量对脱色效果的影响

在模拟水样的原 pH 条件下进行混凝试验,通过对分散黄棕和直接紫模拟水样各自的最大吸收波长下(见表 1)吸光度以及 Zeta 电位的测定,研究比较了 Al_b 形态与 PAC 在不同投加量条件下对 2 种模拟水样的脱色效果,结果见图 2。

由图 2 可见,随着混凝剂投加量的增加,2 种水样的脱色率均逐渐增大且最后趋于稳定,最终的去除

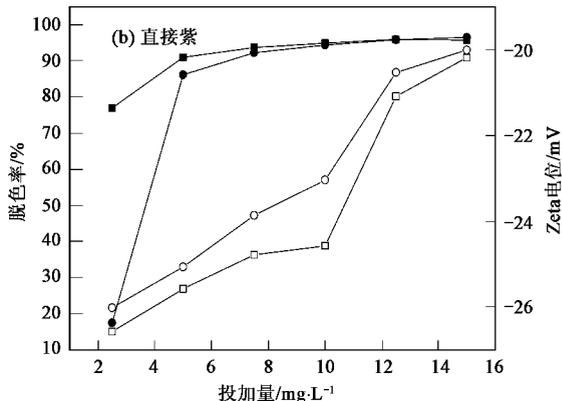


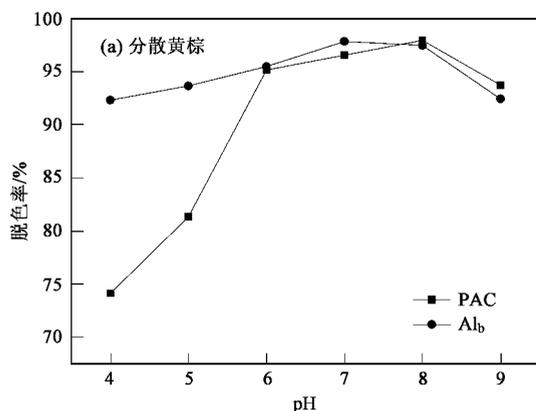
图 2 投药量对混凝的影响

Fig.2 Effects of coagulant dosages on coagulation

率均能达到 95% 以上. 低投加量 ($< 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 时 Al_b 形态对分散黄棕模拟水样的脱色效果略好于 PAC, 而对直接紫模拟水样的脱色率低于 PAC. 对于 2 种模拟水样, PAC 的投加量均在 $12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时达到最好的脱色效果. Al_b 形态处理分散黄棕和直接紫模拟水样的最佳投加量分别为 $13 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $12.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

随着混凝剂投加量的增加, 2 种水样混凝体系的 Zeta 电位均呈现逐渐升高的趋势, 但是均没有达到等电点. 与 PAC 相比, 采用 Al_b 形态做混凝剂时, 在相同投加量下, 体系的 Zeta 电位更高.

上述图 2 结果表明, ① 在处理 2 种模拟水样



时, 达到较好的脱色效果所需 Al_b 形态的投加量与所需 PAC 的投加量基本相同. ② 2 种模拟水样的混凝体系, 在 Zeta 电位为负值的时候就均达到较好的脱色效果, 所以絮凝过程中, 电中和作用并不是主要的混凝机制, 此时, 混凝效果的增强可能主要是吸附网捕卷扫机制作用的结果. ③ 与 PAC 相比, Al_b 形态带有较高的正电荷, 电中和作用较强.

2.3 pH 值对脱色效果的影响

采用 PAC 和 Al_b 絮凝剂的最佳投加量, 调节水样的 pH 值, 进行混凝实验. 脱色效果随 pH 的变化情况见图 3.

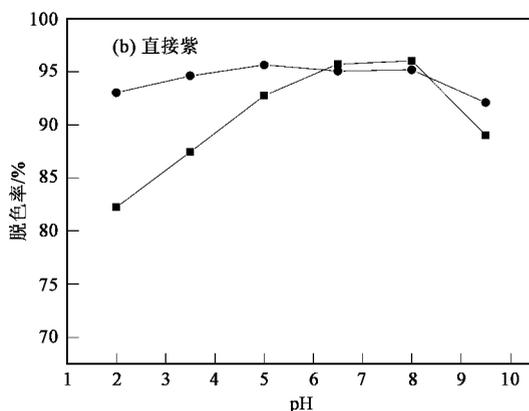


图 3 pH 值对混凝的影响

Fig. 3 Effect of pH on coagulation

由图 3 可以看出, PAC 处理分散黄棕和直接紫的最佳 pH 范围分别为 6~8 和 5~8, 而 Al_b 形态处理分散黄棕和直接紫模拟水样的最佳 pH 范围分别为 4~8 和 3.5~8. 在实验 pH 范围内, 与 PAC 相比, Al_b 形态对 2 种模拟染料废水脱色效果的变化随 pH 的波动较小, 均能达到 90% 以上.

上述图 3 结果表明, pH 值影响絮凝剂在水溶液中的水解聚合行为. PAC 中的铝以单体铝 [Al^{3+} 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 、二聚体 $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$]、聚十三铝及更高聚合物等形态存在^[25], 在酸性条件下, 主要以 Al^{3+} 的形态存在, 所以其吸附架桥和网捕卷扫效果明显降低, 虽然有一定的电中和作用, 但是其效果很小, 脱色率较低. Al_b 形态具有相对稳定性, 带有较高正电荷, 且酸性条件下能够保持其原有高正电荷和高分子量形态^[26], 充分发挥其电中和脱稳及吸附架桥作用, 所以脱色效果较好. 在碱性条件下, PAC 中的各种铝形态以及 Al_b 形态不可避免地发生部分水解, 生成 $\text{Al}(\text{OH})_{\chi_s}$, 所以 2 种混凝剂的脱色效果均有所降低.

2.4 不同投加量下絮凝动力学研究

调节直接紫模拟水样的 pH 为 7.5, 改变 2 种絮凝剂的投加量, 根据混凝体系的 FI 值变化曲线, 对其增长、平衡、沉降、静置各个阶段进行解析, 结果如图 4 所示, 可以看出, 特征参数 S 、 H 随投加量呈现有规律的变化. H_1 反映了絮体增长达到稳定时的颗粒大小, H_1 值越大则絮体颗粒越大, 越利于沉降; 而 H_2 则反映了沉降结束后水体中残余的颗粒大小; S_1 、 S_2 反映了絮体的增长及沉降速度, S_1 值越大絮体增长越快, S_2 越小则絮体沉降速度越快, 沉降性能越好.

由图 4 可见, 对于 Al_b 形态, 在实验投加量范围内, H_1 随投加量的增加而逐渐升高最后趋于稳定, 略小于以 PAC 为絮凝剂时的 H_1 ; H_2 随着絮凝剂投加量的增加先降低后基本保持稳定; 随 PAC 和 Al_b 形态投加量的变化, S_1 基本上呈现出逐渐增大的趋势, 采用 Al_b 作为絮凝剂时的 S_1 较大; S_2 先降低, 后趋于稳定, 再继续增加投加量时略有回升.

综合图 2 和图 4 可知: ① 当絮凝剂投加量较低

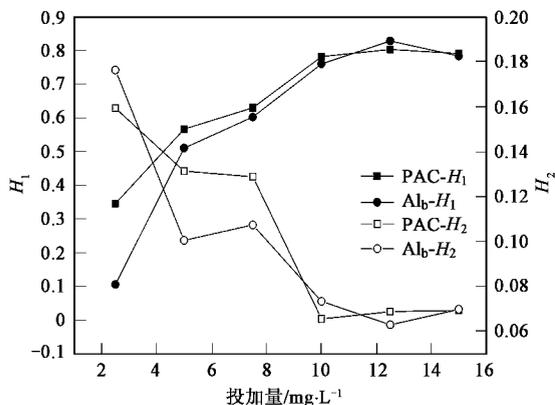
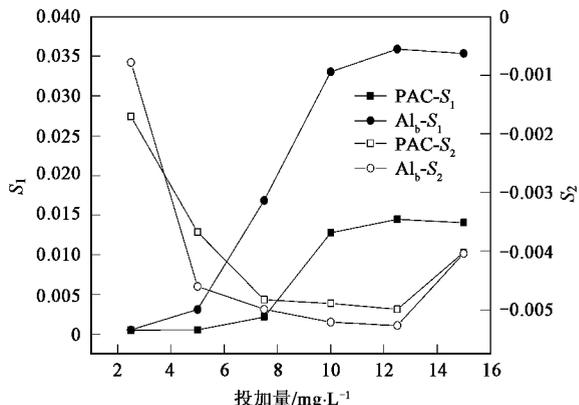


图 4 FI 特征参数与投加量之间的关系

Fig.4 Relation between FI parameters and coagulation doses



($< 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 时,电中和作用不足以中和直接紫分子的负电荷,絮凝效果差,絮体增长缓慢.继续增加投加量, H_1 增大,原因为吸附电中和与吸附架桥、网捕卷扫等机制同时作用,形成的絮体结构比较复杂,有吸附电中作用产生的高增长速度高沉降性能高密实性的絮体,也有吸附架桥和网捕卷扫作用产生的松散的絮体,此时形成的絮体粒径增大.继续增加絮凝剂投加量($> 12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),脱色效果保持不变,而絮体 Zeta 电位一直呈上升趋势,电荷的增加并没有影响脱色率,这说明在此投加量范围内,吸附架桥和网捕卷扫起主要作用,此时形成的絮体结构松散,沉降速度慢,沉降效果差.② 与 PAC 相比,在投加量相同的条件下,采用 Al_b 形态作混凝剂时形成絮体速度快,絮体颗粒较小,但是密实性较高,沉降性能好.

2.5 不同 pH 下的絮凝动力学研究

采用直接紫模拟水样,2 种絮凝剂分别取其最佳投加量进行混凝,测定体系的 FI 参数随 pH 值的

变化情况并进行比较,结果见图 5.

由图 5 可见,随水样 pH 的升高,采用 2 种絮凝剂时, H_1 都呈现出先升高后降低的趋势,且当 $\text{pH} < 5$ 和 $\text{pH} > 5.8$ 时,使用 Al_b 形态为絮凝剂时的 H_1 较高.分别采用 2 种絮凝剂时的 H_2 在 pH 为 $5.0 \sim 6.5$ 时达到最低值.在整个实验 pH 范围内,采用 Al_b 形态为絮凝剂时的 S_1 较高, S_2 较低.

图 5 结果说明,在强酸性条件下($\text{pH} < 4.0$),与 PAC 相比, Al_b 形态在投入到水体之后能够更加迅速地发挥电中和和架桥作用,使染料分子形成较大的絮体颗粒,且沉降性较快.当 $\text{pH} > 8.0$ 时,混凝体系的 S_1 和 H_1 都有所降低,说明受 pH 的影响, Al_b 形态和 PAC 使染料分子生成絮体较慢,颗粒较小,沉降速度慢,但与 PAC 相比, Al_b 形态在碱性条件下形成絮体的速度较快,粒径较大.

2.6 絮体的破碎及恢复实验研究

调节分散黄棕模拟水样的 pH 为 7.5, PAC 和

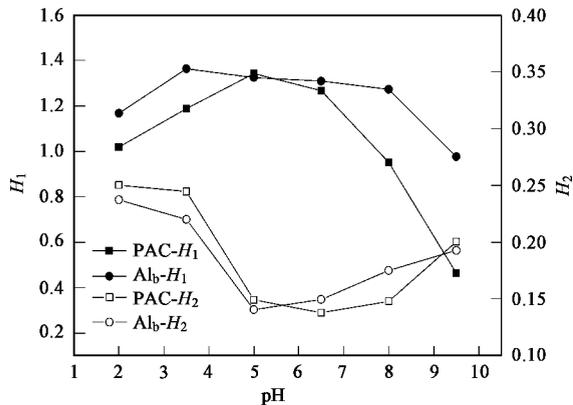
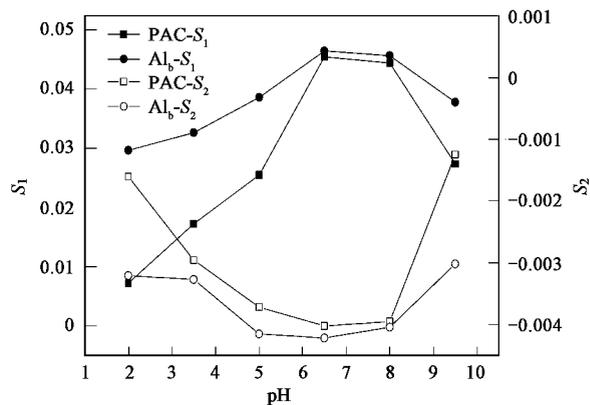


图 5 FI 特征参数与 pH 之间的关系

Fig.5 Relation between FI parameters and pH



Al_0 形态 2 种絮凝剂均取最佳投加量,进行絮体的破碎及恢复实验.研究结果见图 6.

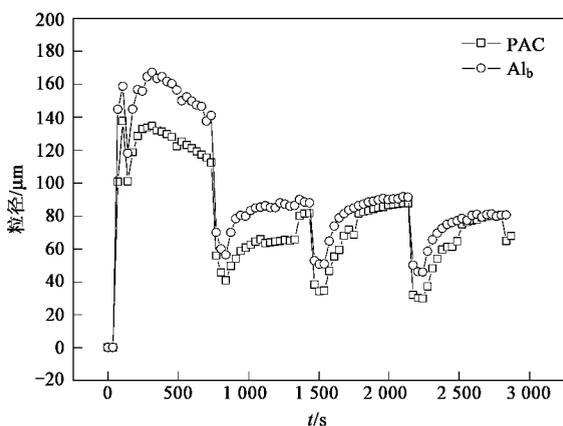


图 6 絮体的破碎及恢复

Fig.6 Evolution of floc size during the breakage and regrowth

由图 6 可以看出,第 1 次破碎之后, Al_0 形态和 PAC 所形成絮体的强度因数分别为 42.93% 和 32.41%,恢复因数分别是 29.11% 和 24.83%。 Al_0 形态形成絮体的强度和恢复能力均较高.第 2 次和第 3 次破碎时,2 种絮凝剂形成絮体的强度和恢复能力差异不大.

絮体破碎及恢复的影响机制目前还不十分清楚. Yukselen 等^[27]认为电中和混凝时絮体的长大主要是一个物理过程,与化学键的破坏与否无关,因此破碎后的絮体能够恢复.而卷扫混凝时絮体的长大主要是化学过程,絮体破碎的同时可能导致化学键的破坏,因此絮体难于恢复.从以上的实验现象和混凝效果分析, Al_0 形态在处理分散黄棕模拟染料废水时,其机制是电中和、吸附架桥和网捕卷扫共同作用,絮体在破碎后能够部分恢复.与 PAC 相比, Al_0 形态带电荷较高,电中和作用较强,所以形成的絮体颗粒恢复因数较高.

3 结论

(1) Al_0 形态在投加量较低($< 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)时,对分散黄棕模拟水样的处理效果略好于 PAC,但对直接紫模拟水样的处理效果比 PAC 差;对于 2 种模拟水样,达到最佳脱色效果($> 90\%$)所需 2 种混凝剂的投加量基本相同.

(2) 在处理分散黄棕和直接紫 2 种模拟废水水样时, Al_0 形态比 PAC 的最佳 pH 值范围宽.

(3) 相同投加量下, Al_0 形态形成的絮体粒径较小,但是密实性较高,沉降性能好;在酸性或碱性条

件下, Al_0 形态形成絮体的速度较 PAC 更快,絮体粒径大,且沉降性能好.

(4) 处理直接紫模拟染料废水时, Al_0 形态形成的絮体颗粒比 PAC 所形成絮体颗粒的恢复因数高.

参考文献:

- [1] 栾兆坤, 汤鸿霄. 我国无机高分子絮凝剂产业发展现状与规划 [J]. 工业水处理, 2000, 20(11): 1-6.
- [2] 石宝友, 汤鸿霄. 聚合铝与有机高分子复合絮凝剂的絮凝性能及其吸附特性 [J]. 环境科学, 2000, 21(1): 18-22.
- [3] 张剑, 吴锐彬. 聚合氯化铝对高岭土混凝的特性研究 [J]. 净水技术, 2006, 25(6): 38-42.
- [4] 李凡修, 陈武. 聚合氯化铝制备技术的研究现状和进展 [J]. 工业水处理, 2003, 23(3): 4-8.
- [5] 李凤亭, 陶孝平, 高燕, 等. 聚合氯化铝的生产技术与研究进展 [J]. 无机盐工业, 2004, 36(6): 4-9.
- [6] 罗岳平, 施周, 王仕汇, 等. 用粘土作助凝剂提高聚合氯化铝除藻效果的研究 [J]. 中国给水排水, 2007, 23(17): 61-65.
- [7] 吴云生, 章北平, 陆谢娟, 等. 低温生活污水强化混凝试验 [J]. 水处理技术, 2007, 33(1): 54-57.
- [8] 刘秉涛, 姜渊知, 徐菲. 聚合氯化铝/壳聚糖复合絮凝剂在活性污泥中的调理作用 [J]. 环境化学, 2007, 26(1): 42-45.
- [9] 陈静, 何绪文, 张书武, 等. 聚合氯化铝絮凝剂深度除磷实验研究 [J]. 环境工程学报, 2007, 1(8): 31-34.
- [10] 张跃军, 李潇潇, 赵晓蕾, 等. 复合聚铝用于冬季太湖水的混凝脱浊研究 [J]. 精细化工, 2008, 25(9): 908-913.
- [11] Parthasarathy N, Buffle J. Study of polymeric aluminum(III) hydroxide solutions for application in waste water treatment: properties of the polymer and optimal conditions for preparation [J]. Water Research, 1985, 19(1): 25-36.
- [12] Lu X Q, Chen Z L, Yang X H. Spectroscopic study of aluminum speciation in removing humic substances by Al coagulation [J]. Water Res, 1999, 33(15): 3271-3280.
- [13] Exall K N. Examination of the behaviour of aluminum-based coagulants during organic matter in drinking water treatment [D]. Ontario, Canada: Queen's University, 2001.
- [14] 初永宝, 高宝玉, 岳钦艳, 等. 凝胶色谱法分离聚合氯化铝中 Al_{13} 形态的特性研究 [J]. 中国科学(B 辑)化学, 2005, 35(5): 385-389.
- [15] 宁寻安, 李润生, 温攻茂. 聚合氯化铝中 Al_0 和 Al_{13} 的形态分布规律 [J]. 环境化学, 2007, 26(3): 352-356.
- [16] 初永宝, 高宝玉, 岳钦艳, 等. 聚合氯化铝中纳米 Al_{13} 形态的分离纯化及形态表征 [J]. 环境科学, 2004, 25(5): 75-79.
- [17] 刘会娟, 李大鹏, 曲久辉, 等. 电解制备聚合铝过程中 Al_0 形态生成条件研究 [J]. 环境科学学报, 2001, 21(4): 411-415.
- [18] 赵华章, 蔡国平, 栾兆坤. 高浓度聚合氯化铝的合成及其形态分布与转化规律 [J]. 环境科学, 2004, 25(5): 80-83.
- [19] 高宝玉, 张子健, 马建伟, 等. 固固共混法制备聚合氯化铝絮凝剂 [J]. 环境化学, 2005, 24(5): 569-576.
- [20] 赵华章, 栾兆坤, 杜轶, 等. Al_{13} 形态的分离纯化与表征 [J]. 高等化学学报, 2002, 23(5): 751-755.

- [21] 孙忠 ,赵海东 ,杨秀双 ,等.“类龟式”Al₁₃ 盐酸盐的制备及絮凝性能[J].环境化学,2007,26(1):31-34.
- [22] 初永宝 ,高宝玉 ,岳钦艳 ,等.聚合氯化铝中纳米 Al₁₃ 的层析法分离及其水解过程研究[J].环境化学,2007,26(4):425-429.
- [23] 冯利 ,栾兆坤 ,汤鸿霄.铝的水解聚合形态分析方法研究[J].环境化学,1993,9(5):373-378.
- [24] Yukselen M A , Gregory J. The reversibility of floc breakage[J]. Int J Miner Process , 2004 , 73(2-4) 251-259.
- [25] 王东升 ,汤鸿霄 ,Gregory J. IPF-PAC 混凝动力学研究 :形态组成的重要性[J].环境科学学报,2001,21(增):17-22.
- [26] Wang M , Muhammed M. Novel synthesis of Al₁₃-cluster based alumina materials [J]. Nanostructures Materials , 1999 , 11(8) : 1219-1229.
- [27] Yukselen M A , Gregory J. The effect of rapid mixing on the break-up and re-formation of flocs [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology , 2004 , 79 : 782-788.