

聚硅酸铁混凝剂絮凝与破碎的定量研究

付英¹,于水利²,于衍真¹,邱立平¹

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

摘要:以水玻璃、硫酸亚铁及氯酸钠为原料,应用共聚工艺制备聚硅酸铁(PSF)混凝剂,采用搅拌实验和颗粒计数法对比研究PSF与复合铝铁(PFA)的混凝性能,絮凝阶段残余粒子分布及紊流剪切力对絮体的影响。结果表明,高投药量时PSF去除高锰酸盐指数的性能优于PFA。PSF处理地表水时不宜采用过高或过低的絮凝速度,絮凝速度与絮凝时间应紧密配合才能提高混凝性能,即提高絮凝速度则需要减少絮凝时间。增加紊流剪切力时,PSF絮体的破碎程度远远小于PFA,被打碎的PSF絮体其再结合能力大于PFA。在数量级上,PSF的絮凝系数 K_A 为 $10^{-2} \sim 10^{-3}$,破碎系数 K_B 为 $10^{-7} \sim 10^{-8}$ 。对于粒径 $< 2 \mu\text{m}$ 的颗粒,PSF的 K_A 比PFA大4个数量级, K_B 与PFA相近,而其余粒径范围PSF的 K_A 比PFA大近2个数量级, K_B 比PFA小近10多倍。

关键词:聚硅酸铁(PSF); 混凝剂; 絮凝; 破碎

中图分类号:X703.5 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2008)01-0092-07

Quantitative Investigation on Flocculation and Destruction of Poly-silicic-ferric (PSF) Coagulant

FU Ying¹, YU Shui-li², YU Yan-zhen¹, QIU Li-ping¹

(1. School of Civil and Architectural Engineering, University of Ji'nan, Ji'nan 250022, China; 2. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: An inorganic polymer, poly-silicic-ferric (PSF) coagulant was prepared using water glass, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and NaClO_3 by copolymerization. A comparison of coagulation performance, distribution of residual flocs in finished water and influence of turbulent shear force on the flocs between PSF and polyferric alu minum (PFA) was explored by jar tests and particle counter approach. The results indicate that PSF has superior removal of COD at higher dose to PFA. Flocculating speed should not be much higher or lower when using PSF as coagulant in treating surface water, and excellent coagulation efficiency can be obtained by the close cooperation of flocculation speed with flocculation time, that is, higher flocculation speed should be consistent with shorter flocculation time. The PFA flocs are much easier destructed than PSF flocs when increasing the turbulent shear force, and the destructed PSF flocs tend to be more easily re-coupled than PFA flocs. From the order magnitude, the flocculation coefficient K_A of PSF is from 10^{-2} to 10^{-3} , in comparison with the destruction coefficient K_B from 10^{-7} to 10^{-8} . For particles whose size is smaller than $2 \mu\text{m}$, K_A of PSF is 4 order magnitude more than that of PFA, and K_B of PSF is almost the same to that of PFA; while for the other particles, K_A of PSF is 2 order magnitude more than that of PFA, and K_B of PSF is almost ten times smaller than that of PFA.

Key words: poly-silicic-ferric (PSF); coagulant; flocculation; destruction

混凝是通过水体中小粒子间的碰撞及后续的键合或接合而形成大聚集体的多步骤过程,主要包括混合和絮凝2个过程。混合是通过剧烈搅拌使混凝剂快速扩散、水解以至迁移到杂质颗粒表面使其脱稳,形成微绒体的过程^[1]。絮凝是通过机械或水力搅拌促使斥力减小的微绒体碰撞凝聚,逐渐形成较大绒体的过程,但搅拌引起的水体运动还可以产生造成凝聚体破碎的破坏性涡旋剪切力。原始Smoluchowski模型就是假设絮体一旦形成就不会破碎,然而Spicer等^[2]证明聚集和破碎2个相反现象的平衡决定了絮体尺寸及质量分布,反映凝聚和破碎程度的参数有絮凝系数 K_A 及破碎系数 K_B 。

影响混凝性能的另一重要因素是混凝剂,无机 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 盐混凝剂因价格低廉、效果良好而得到广

泛应用^[3]。但由于 Al^{3+} 对生物个体具有累积毒性^[4~7],因此 Fe^{3+} 盐的发展就成为未来趋势^[8~10]。聚硅酸铁(PSF)是20世纪90年代初日本涉足开发的一个新品种^[11],成本低,混凝效果优异,有良好的应用前景,但是关于其絮凝阶段的研究鲜见有报道。本研究旨在制备一种对有机物具有良好去除效果的PSF,然后采用烧杯搅拌实验和颗粒计数法定量研究絮凝阶段残余粒子数随粒径的分布情况,以及 K_A 、 K_B 值,以期为PSF的实际推广应用提供基本的操作条件及理论依据。

收稿日期:2006-12-31; 修订日期:2007-04-15

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

作者简介:付英(1970~),女,博士研究生,讲师,主要研究方向为

混凝剂的研制及应用, E-mail: cea_fuy@ujn.edu.cn

1 材料与方法

1.1 主要仪器和试剂

DHSJ-3F型pH计(上海),ZR4-6型混凝六联搅拌机(深圳),2200PCX颗粒计数仪(美国).水玻璃[$w(\text{SiO}_2) = 26\%$, 模数=3.16, $\rho = 1.36 \text{ kg}\cdot\text{dm}^{-3}$]、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 NaClO_3 、 H_2SO_4 均为工业级原料,腐殖酸(HA)为生化试剂,高岭土为化学纯,复合铝铁[PFA, $w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 6.76\%$, $w(\text{Fe}) = 0.6\%$]为哈尔滨某水厂提供.

1.2 聚硅酸铁(PSF)混凝剂的制备

采用酸性条件制备活化硅酸(PS).将水玻璃稀释为7%,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3.5,室温下聚合2 h,制得半成品PS.将35.21 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶解到稀 H_2SO_4 溶液中,然后在40~60℃下与PS快速混合,同时加入0.9 g NaClO_3 ,熟化1.5 h,加入稳定剂,稀释到总Fe为 $0.18 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,制得透明棕黄色的PSF,pH为1.55.

1.3 实验水样

采用地表水(松花江水)及模拟配水.松花江水经过3 d自然沉降后取上清液,采用高岭土、腐殖酸及自来水配制模拟配水,包括高浊水及低浊水.根据混凝实验结果(残余浊度及 UV_{254} 去除率)确定最佳投药量,结果表明,不同水质其值相同,均为 $0.143 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.原水样水质如表1,颗粒分布如表2.

表1 原水水质

Table 1 Qualities of raw water samples

实验水样	温度/℃	浊度/NTU	$\text{UV}_{254}/\text{cm}^{-1}$	pH	高锰酸盐指数/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
高浊水	14.6	250	0.132	6.82	7.52
低浊水	14.2	12	0.154	6.32	7.98
地表水	17.8~18.2	15.8~16.2	0.134~0.142	7.17~7.56	7.98~8.65

表2 原水颗粒分布

Table 2 Particle distribution of raw water samples

粒径/ μm	累计粒子数/个· mL^{-1}		
	高浊水	低浊水	地表水
>2.00	15 016	9 392.5	2 954.6
>2.70	9 080.4	6 231.5	2 019.3
>3.64	4 019.9	3 548.2	1 134.3
>4.92	917.5	1 440.8	492.2
>6.64	154.5	479.6	246.2
>8.96	41.1	179.6	130.1
>12.1	13.3	68.3	61.6
>16.3	3.8	20.7	21.8
>22.0	1.2	5.1	7.8
>29.7	0.3	1.7	2
>40.1	0.1	0.7	0.4

1.4 实验方法

1.4.1 混凝实验

投药浓度为 $0.018 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, PSF以Fe计,PFA以Al计.将1 L水样置于六联搅拌仪上,快速搅拌瞬间投加混凝剂.混合速度、时间分别取 $200 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 、120 s;絮凝速度分别取120、80、50、20 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$,絮凝时间分别取5、10、30、90 min;沉淀10 min.在液面下2 cm处取上清液200 mL,一部分水样测高锰酸盐指数,其余水样待测.

1.4.2 絮体颗粒分布的表征

颗粒计数仪的测定结果直接反映颗粒物的物理参数,即颗粒物的总量(个· mL^{-1})随粒径分布的变

化,其优点是在条件相似于絮凝过程中的情况下跟踪测定絮体的变化过程.但由于颗粒计数仪的操作条件及孔径的局限性,因此只能观测到某一特定絮凝阶段的状况.本实验目的在于定量表征形成的“混凝剂-杂质”絮体颗粒的分布状况及其对紊动剪切力的承受程度.分析水样为1.4.1中的上清液.

2 结果与分析

2.1 PSF与PFA对地表水混凝性能对比

以去除高锰酸盐指数为例.由图1可以看出,低投药量时2种混凝剂的效果几乎相同,但达到一定投药量后PSF去除高锰酸盐指数的效果明显优于PFA,PSF对高锰酸盐指数的最高去除率能达到72%,比PFA高出约23%.这是因为PSF是一种具有氧化性能的混凝剂,改变了有机物的分子结构,从而改变其表面性质以及有机物/水溶液的界面性质,使其由亲水性向憎水性方向转化,导致其吸附性能增强^[12].文献[12]表明,PSF的氧化功能随投药量增加而增强,因此高投药量时PSF去除高锰酸盐指数的性能远远优于PFA.

由图1还可以看出,若要达到相同的高锰酸盐指数去除率,PSF所需投药量远远低于PFA.

2.2 残余颗粒分布的表征(地表水)

2.2.1 絯凝时间对PSF残余颗粒分布的影响

由图2(a)看出,絮凝5 min时,过低(20

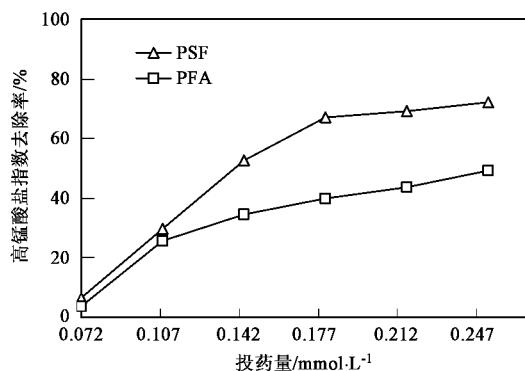


图 1 PSF 与 PFA 混凝性能对比

Fig. 1 Comparison of coagulation performance between PSF and PFA

$r \cdot min^{-1}$)或过高($150 r \cdot min^{-1}$)絮凝速度下的残余粒子数都较高,说明处理实际地表水时不宜采用过高或过低的絮凝速度.而随絮凝时间的延长,絮凝速度对各粒径下的残余粒子分布影响减小.尤其当絮凝速度为 $20 r \cdot min^{-1}$ 时,絮凝10 min后其影响几乎消失,而对于絮凝速度为 $150 r \cdot min^{-1}$ 时,絮凝30 min后其影响几乎消失.由图2(b)看出,絮凝10 min时,除 $150 r \cdot min^{-1}$ 外,其余絮凝速度对各粒径下的残余粒子分布影响很小,进一步说明处理实际地表水时不宜采用过高的絮凝速度.这是因为:①实际水体所

含杂质异常复杂,杂质粒径大小分布不均,因此将形成粒径范围很宽泛的絮体颗粒,过高的絮凝速度很容易打碎已形成的大絮体颗粒,而过低的絮凝速度和絮凝时间又不能使“PSF-杂质”絮体充分混合和良好接触,因此不能充分发挥其黏附和卷扫功能;②从混凝实验观察到,与高岭土模拟配水(略)相比,实际水体形成的“PSF-杂质”絮体比较松散,密实度较低,絮体表观体积大于模拟配水,因此含水率较高,固而增大剪切力很容易打碎已形成的絮体,而过低的剪切力又不能使较大体积的絮体充分混合.

由图2(c)、2(d)看出,随絮凝时间的延长,较高的絮凝速度对累计粒子数分布的影响逐渐降低,说明PSF被打碎的絮体有再结合的可能.另外随絮凝时间的延长,即由30 min增加为90 min时,残余粒子数逐渐下降的絮凝速度($150 r \cdot min^{-1}$ 除外)逐渐降低,如絮凝30 min时,总体上残余粒子数由多到少的絮凝速度顺序为 $20 r \cdot min^{-1} > 50 r \cdot min^{-1} > 80 r \cdot min^{-1}$;而慢搅90 min时,总体上残余粒子数由多到少的絮凝速度为 $80 r \cdot min^{-1} > 50 r \cdot min^{-1} > 20 r \cdot min^{-1}$,因此随絮凝时间的延长,絮凝速度应逐渐降低以达到最佳混凝效果.所以絮凝时间和絮凝速度应紧密配合,才能提高混凝性能,如提高絮凝速度则需要减少絮凝时间(即絮凝速度为 $20 r \cdot min^{-1}$ 时,

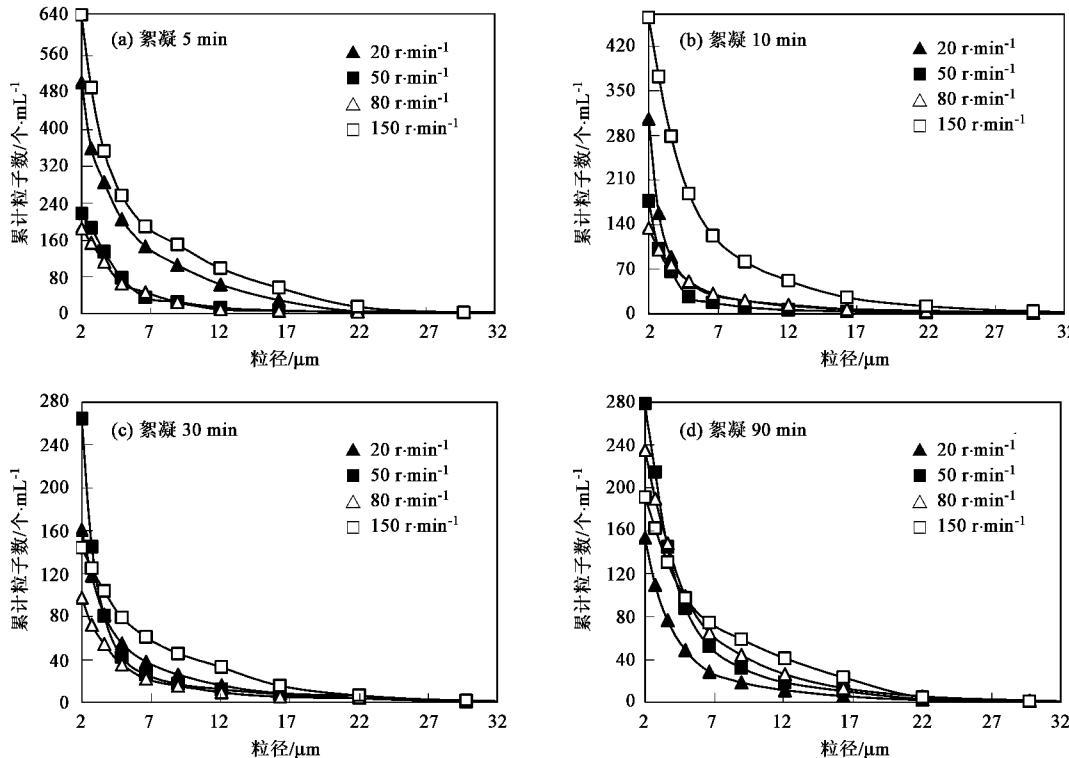


图 2 絮凝时间对 PSF 残余颗粒分布的影响

Fig. 2 Influence of flocculation time on distribution of residual flocs of PSF

应絮凝 90 min; 而絮凝速度为 $80 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 应絮凝 10 min 或 30 min), 这对于 PSF 应用于水处理实际工程很有意义.

2.2.2 沉淀时间对 PSF 与 PFA 残余颗粒分布的影响

(1) 絮凝速度为 $50 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 由图 3(a)看出, 沉淀 20 min 后, 各粒径范围的 PSF 粒子数几乎为恒定值, 另外随沉淀时间的延长, 各曲线走势不变, 说明“PSF-杂质”絮体沉淀速度快, 絮体密度可能较大, 即使粒径较小的絮体也基本在 20 min 左右沉淀完全. 由图 3(b)看出, 随沉淀时间的延长, PFA 残余粒子数逐渐减少, 尤其粒径较小的絮体个数下降很快, 另外各曲线走势变化很大, 说明“PFA-杂质”絮体的密度较小, 沉淀速度较慢.

(2) 絮凝速度为 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 影响混凝过程的 2 个重要因素是混凝剂和混凝动力学. G 值是表征动力学一个参数, 即 Camp 准数^[13], 是指单位体积的能量输入, 该值随搅拌速度的提高而增加. 一般来讲,

增大输入能量 G 值后均导致絮体破碎. 由图 4(a)看出, PSF 各粒径范围的粒子数趋于定值的沉淀时间增加到 30 min 左右[与图 3(a)对比], 说明提高絮凝速度后絮体破碎, 沉速变慢. 但沉淀一定时间后, 各范围粒子不但能沉淀完全, 而且粒子数能够进一步降低, 如沉淀 10 min 时粒径为 $22.04 \mu\text{m}$ 的粒子数为 3.5 (指单位 mL 水样里的颗粒个数), 到沉淀 60 min 时降到 0.5. 与图 3(b)相比, 图 4(b)中 PFA 累计粒子总数虽然随沉淀时间的延长而逐渐下降, 但下降程度有所降低, 说明 PFA 絮体沉淀速度变慢, 另外小粒径絮体个数明显增加, 说明被打碎的絮体其再结合能力较低, 絮体体积、密度下降, 导致沉速下降.

为明确看出絮凝速度对形成絮体的影响, 以沉淀 60 min 为例进一步分析絮凝速度对残余颗粒分布的影响. 由图 4 看出, 提高絮凝速度后, PFA 残余颗粒数增加程度远远大于 PSF(尤其对于小粒径颗粒), 说明 PFA 絮体破碎程度远远大于 PSF, “PSF-杂

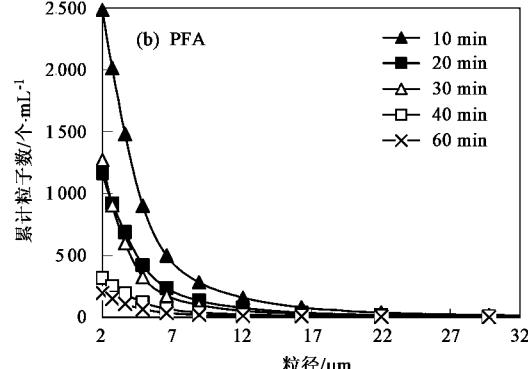
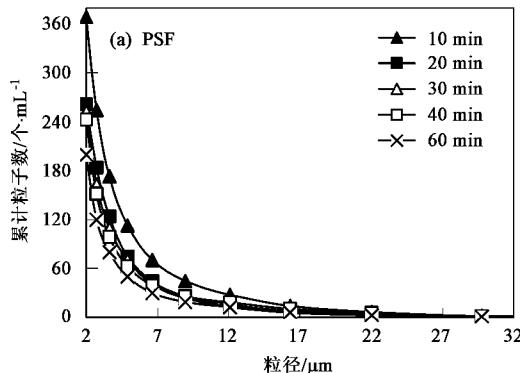


图 3 沉淀时间对 PSF 与 PFA 残余颗粒分布的影响 (絮凝速度为 $50 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)

Fig.3 Influence of settling time on distribution of residual flocs of PSF and PFA (Flocculation speed equals to $50 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)

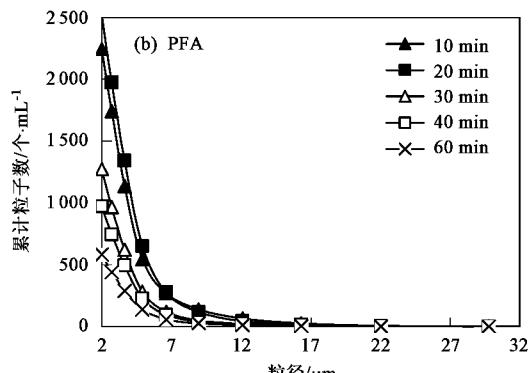
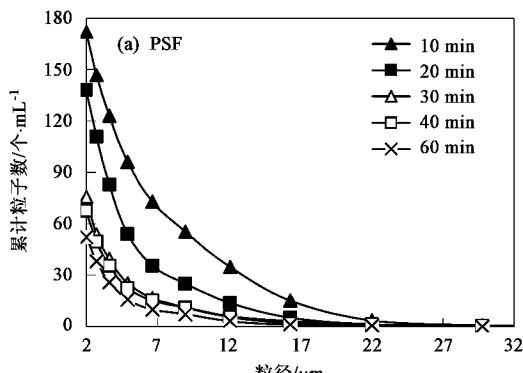


图 4 沉淀时间对 PSF 与 PFA 残余颗粒分布的影响 (絮凝速度为 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)

Fig.4 Influence of settling time on distribution of residual flocs of PSF and PFA (Flocculation speed equals to $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)

质”絮体具有很大密实度,不易被剪切力破碎。随絮凝速度的提高,即由 $50 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ (图3)增加到 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ (图4)时,PSF与PFA残余小粒径粒子数的变化趋势不同。对于PSF,粒径为 $2 \mu\text{m}$ 的残余粒子数由200降到50左右,说明增大剪切力虽然将絮体打碎,但是其沉淀性能反而提高,这可能是PSF与杂质颗粒形成的絮体脱水性能较好,打碎以后形成的小絮体脱去部分水分后使密度相对增大所致。另一个原因是PSF被打碎的絮体其再结合能力较强,可能有一部分被打碎的小絮体(由于脱水原因其强度可能增大)在后续的搅拌中再通过架桥等机理重新连接成较大絮体,因此混凝性能提高。而对于PFA,粒径为 $2 \mu\text{m}$ 的残余粒子数由200增加到600左右,进一步说明剪切力的增大导致絮体破碎及沉淀性能下降,也说明PFA被打碎的絮体其再结合能力小于PSF。

2.3 K_A 与 K_B 的定量研究

实际上絮体并非无限制的聚集增大,其尺寸是有极限的。考虑到絮体破碎现象,Argaman等^[14]针对串联机械絮凝池中絮体成长和破碎现象,于1970年提出紊流状态下絮体破碎的定量模型,如式(1)。

$$\frac{n_0}{n} = \frac{\left[1 + K_A \frac{t}{m}\right]^m}{\left[1 + K_B G^2 \frac{t}{m} \sum_{i=0}^{i=m-1} \left(1 + K_A G \frac{t}{m}\right)^i\right]} \quad (1)$$

式中, n_0 为原水颗粒数量浓度($\text{个} \cdot \text{mL}^{-1}$); n 为沉后

水颗粒数量浓度($\text{个} \cdot \text{mL}^{-1}$); K_A 为絮凝系数; K_B 为絮凝体破碎系数(s); t 为絮凝时间(s); G 为速度梯度(s^{-1}); m 为串联的絮凝池数。

本研究采用的是烧杯搅拌实验,因此 m 取 1, 式(1)可简化为(2)式:

$$\frac{n_0}{n} = \frac{1 + K_A G t}{1 + G^2 K_B t} \quad (2)$$

分子反映絮体的成长效率,分母反映絮体的破碎作用,两者综合反映絮凝池的同向絮凝效果。据一些研究者认为,对于黏土颗粒,以硫酸铝做混凝剂时,在数量级上, $K_A = 10^{-4.3}$, $K_B = 10^{-7}$. K_A 越大, 颗粒脱稳效果越好。

2.3.1 水质及絮凝速度对PSF的 K_A 与 K_B 的影响

采用相同絮凝时间、不同絮凝速度(与 G 值相关)(主要取 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 与 $50 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)根据式(2)计算不同水质下、不同粒径范围的 K_A 、 K_B 。投药量为 $0.143 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

由图5~7看出,在数量级上,PSF的 K_A 为 $10^{-2} \sim 10^{-3}$, K_B 为 $10^{-7} \sim 10^{-8}$. 水质对 K_A 、 K_B 影响很大。对于模拟配水,絮体的絮凝几乎均发生在30 min以内,即该时间内具有较大的 K_A 值,高浊水(图5)的絮体破碎主要发生在30 min以后,低浊水(图6)的絮体破碎主要发生在30 min以前,而松花江水絮体(图7)的絮凝和破碎均主要发生在10 min左右。

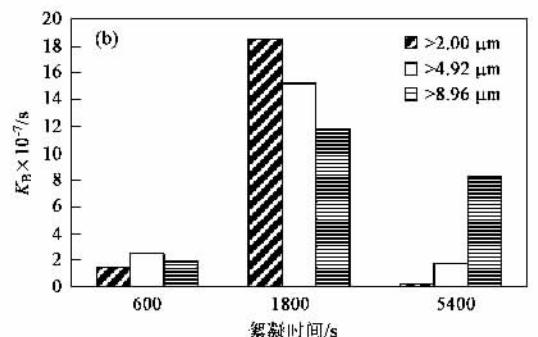
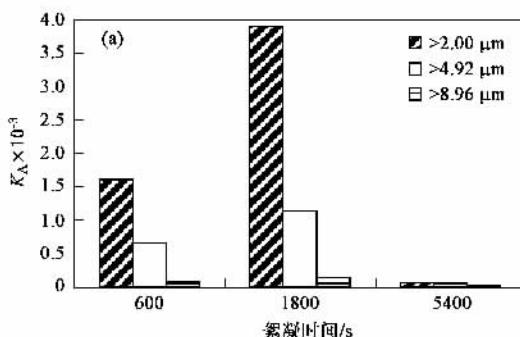


图5 PSF处理高浊水的 K_A 与 K_B

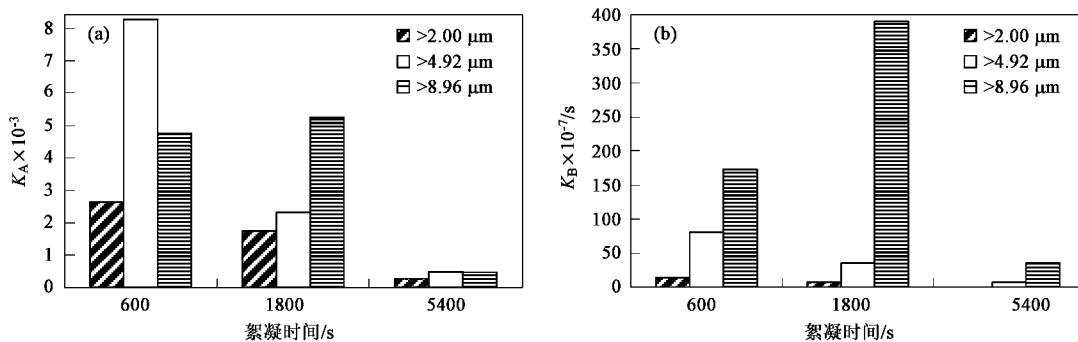
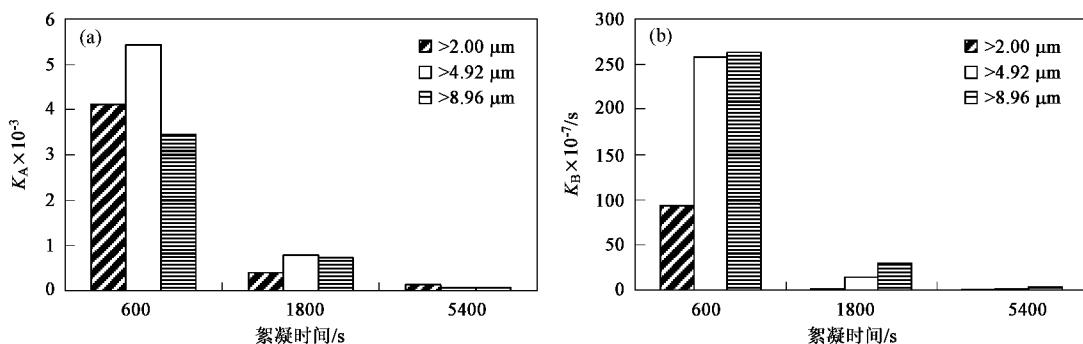
Fig.5 K_A and K_B of PSF in treating high turbid water

不同粒径范围的颗粒具有不同的絮凝和破碎时间。对于高浊水,絮体絮凝主要发生在粒径 $< 4.92 \mu\text{m}$ 的范围内,而大颗粒发生破碎的几率较大。对于低浊水,各级粒径的颗粒均发生絮凝,而破碎发生的颗粒范围为 $> 4.92 \mu\text{m}$ 。对于松花江水,各粒径的颗粒均发生絮凝与破碎。

另外从计算数据(略)可以得出,随原水浊度的增加,絮体的 K_B 值降低,比如高浊水的 K_B 值比其它2种水几乎低1个数量级,说明原水浊度越高,产生的絮体密实度越大,越不易被剪切力破坏。

2.3.2 PSF 和 PFA 对于松花江水的 K_A 与 K_B 对比

采用与2.3.1相同方法计算出PFA在松花江水

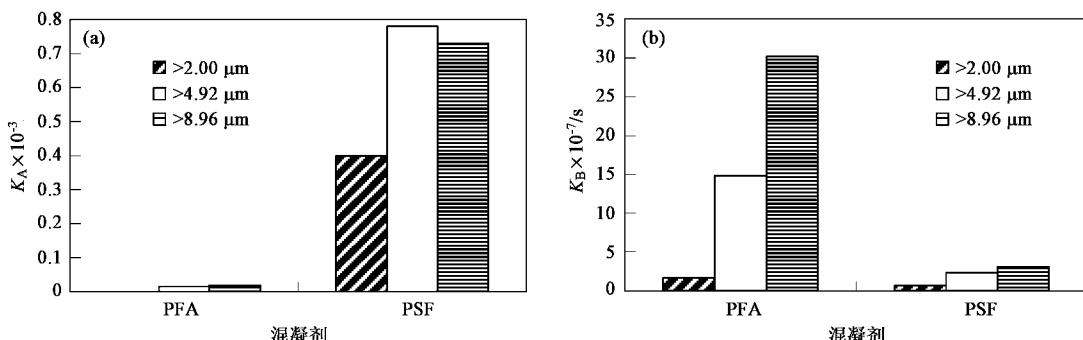
图 6 PSF 处理低浊水的 K_A 与 K_B Fig.6 K_A and K_B of PSF in treating lower turbid water图 7 PSF 处理地表水的 K_A 与 K_B Fig.7 K_A and K_B of PSF in treating surface water

中的 K_A 、 K_B , 絮凝 30 min. 由图 8 及计算数据(略)可以看出, 对于粒径 $< 2 \mu\text{m}$ 的颗粒, PSF 的 K_A 比 PFA 大 4 个数量级, 其余粒径范围大近 2 个数量级, 说明 PSF 与杂质形成的小粒径絮体其絮凝能力较好, 易形成较大絮体, 有利于混凝性能的提高. 对于粒径 $< 2 \mu\text{m}$ 的颗粒, PSF 的 K_B 与 PFA 相近, 而其余粒径范围比 PFA 小约 10 多倍, 说明 PSF 与杂质形成的较大粒径絮体其密实度较好, 有较强的抗紊流剪切破坏的能力.

PSF 与 PFA 的 K_A 与 K_B 的对比进一步说明, PSF 絯体的絮凝速率较高, 抗剪切力破坏的能力较强, 并且被打碎的絮体其再结合能力大于 PFA.

3 结论

(1) PSF 处理地表水时不宜采用过高或过低的絮凝速度, 絯凝速度和絮凝时间应该紧密配合才能提高混凝性能, 提高絮凝速度则需要减少絮凝时间, 这对于 PSF 应用于水处理实际工程很有意义.

图 8 PSF 与 PFA 处理地表水时 K_A 与 K_B 的对比Fig.8 Comparison of K_A and K_B between PSF and PFA in treating surface water

(2)对于 PSF 与 PFA, 增大输入能量 G 值后均导致絮体破碎, 但 PFA 絮体的破碎程度远远大于 PSF, 说明“PSF-杂质”絮体抗剪切破坏能力较强. PSF 被打碎的絮体其再结合能力大于 PFA.

(3)水质对絮凝系数 K_A 、破碎系数 K_B 的影响很大. 不同粒径范围的颗粒具有不同的絮凝和破碎时间.

(4)在数量级上, PSF 的 K_A 为 $10^{-2} \sim 10^{-3}$, K_B 为 $10^{-7} \sim 10^{-8}$. 对于粒径 $< 2 \mu\text{m}$ 的颗粒, PSF 的 K_A 比 PFA 大 4 个数量级, 其余粒径范围大近 2 个数量级. 对于粒径 $< 2 \mu\text{m}$ 的颗粒, PSF 的 K_B 与 PFA 相近, 而其余粒径范围比 PFA 小近 10 多倍. PSF 与杂质形成的小粒径絮体具有更好的絮凝能力, 大粒径絮体密实度较好, 有较强的抗紊流剪切破坏的能力.

参考文献:

- [1] Lewis W M. 国外水处理新技术[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1989. 59.
- [2] Spicer P T, Pratsinis S E. Coagulation and fragmentation: universal steady-state particle-size distribution[J]. AIChE J, 1996b, **42**(6): 1612-1620.
- [3] Sharp E L, Parsons S A, Jefferson B. The impact of seasonal variations in DOC arising from a moorland peat catchment on coagulation with iron and alu minium salts[J]. Environmental Pollution, 2006, **140**: 436-443.
- [4] Mei L, Yao T. Alu minum conta mination of food from using alu miniumware[J]. J Environ Anal Chem, 1993, **50**(1): 1-8.
- [5] Exley C, Pinnegar J K, Taylor H. Hydroxalu minosilicates and Acute Alu minium Toxicity in Fish[J]. J Theor Biol, 1997, **189**: 133-139.
- [6] Exley C, Schneider C, Doucet F J. The reaction of alu minium with silicic acid in acidic solution: an important mechanism in controlling the biological availability of alu minium[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2002, **228**(2): 127-135.
- [7] Rubini P, Lakatos A, Champmartin D, Kiss T. Speciation and structural aspects of interactions of Al(III) small biomolecules[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2002, **228**: 137-152.
- [8] Julien F, Gueroux B, Mazet M. Comparison of organic compound removal by coagulation-flocculation and by adsorption onto preformed hydroxide flocs[J]. Wat Res, 1994, **28**(12): 2567-2574.
- [9] Randike S J. Coagulation of NOM: an overview of the science and US practice[A]. In: Proc. Workshop on NOM in Drinking Water, Chamonix, France, 1993, **9**: 19-22.
- [10] Geidreich J M, Hook M A, Hjersted L J. Enhanced coagulation: an operational perspective, enhanced ferric sulfate treatment for color and TOC removal at the city of Tampa Hillsborough river water treatment plant[A]. In: proc AWWA WQTC Conf, New Orleans, LA, 1995, **11**: 12-16.
- [11] Hasegawa T, Onotsuka T, Ehara M. Flocculation for water treatment and method for producing it[P]. Eur Pat Appl EP 479 219 (CL COZF 1/52), 1992-04-08. JP Appl. 90/260 591, 1990-10-01.
- [12] 付英, 于水利. 聚硅酸铁混凝剂对腐殖酸的氧化性能研究[J]. 中国给水排水, 2006, **22**(23): 88-91.
- [13] Camp T R, Stein P C. Velocity gradients and internal work in fluid motion[J]. Journal of Boston Society of Civil Engineers, 1943, **30**: 219-237.
- [14] Agraman Y, Kaufman W J. Turbulence and flocculation [J]. J Sanit Eng Div ASCE, 1970, **96**(SA2): 223-229.