

共价键型硅铝复合絮凝剂的铝形态分布及其絮凝性能研究

彭建雄, 赵华章*

(北京大学环境工程系, 水沙科学教育部重点实验室, 北京 100871)

摘要 利用 3 种硅烷偶联剂——正硅酸乙酯(TEOS)、二乙氧基二甲基硅烷(DEDMS)、 γ -氨丙基二乙氧基甲基硅烷(APDES)分别与氯化铝合成了共价键型硅铝复合絮凝剂, 利用 ^{27}Al NMR 研究了其铝形态分布, 并试验了其对付腐殖酸配水的混凝效果。 ^{27}Al NMR 结果表明, 硅源、碱化度(B)、 Si/Al 摩尔比对铝形态都有影响。以 TEOS 为硅源的产品中, 未检出的铝形态含量较多, 而以 APDES 为硅源的产品中, Al_3 的含量较高, 并随 Si/Al 摩尔比的增大而增多。碱化度对 3 种产品中铝形态的影响相似, 表现为 Al 单含量随着 B 值的增大而降低。当 Si/Al 摩尔比为 0.4 时, 以 TEOS 为硅源的产品中一直未出现 Al_3 , 以 DEDMS 为硅源的产品在高 B 值(1.5)下出现 Al_3 , 而以 APDES 为硅源的产品在低 B 值(0.5)下即出现 Al_3 。混凝实验结果表明, 在酸性条件下, 以 APDES 为硅源的产品的最佳投药范围较宽, 处理效果最好。而碱性条件下以 TEOS 为硅源的产品的处理效果略优于另外 2 种硅铝复合絮凝剂。

关键词 共价键; 硅铝复合絮凝剂; 硅烷偶联剂; ^{27}Al NMR; 腐殖酸

中图分类号: X703.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)06-

Species Distribution and Coagulation Behavior of Covalent Bonded Aluminum-Silicon Hybrid Flocculants

PENG Jian-xiong, ZHAO Hua-zhang

(Department of Environmental Engineering, the Key Laboratory of Water and Sediment Sciences, Ministry of Education, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract Covalent bonded aluminum-silicon hybrid flocculants were synthesized by employing tetraethylorthosilicate (TEOS) and two silane coupling agents [diethoxydimethylsilane (DEDMS), γ -aminopropylmethyldiethoxysilane (APDES)] as silicon sources, respectively. The distribution of Al species was investigated by ^{27}Al NMR method and the coagulation behavior was evaluated by treating synthetic water containing humic acid. The results of ^{27}Al NMR show that silicon source, Si/Al molar ratio and basicity (B) exhibit effect on the Al species distribution. In the products with APDES as silicon source, the highest content of Al_3 was obtained and its amount increases with the rise of Si/Al molar ratio. The effect of B value on the Al species is similar for the three sets of flocculants. The content of monomeric species decreases with the rise of B value. At $\text{Si}/\text{Al} = 0.4$, there are no Al_3 observed throughout the B value range in the products with TEOS as silicon source. Al_3 starts to appear at a higher B value of 1.5 for the products with DEDMS as silicon source and a lower B value of 0.5 for that with APDES as silicon source, respectively. The coagulation results show that, in acidic conditions, the best dosage range of the flocculants with APDES as silicon source is the widest of the three, resulting in the best coagulation efficiency. In alkaline conditions, the coagulation efficiency of the products with TEOS as silicon source is slightly better than the other two.

Key words covalent bonded; aluminum-silicon hybrid flocculants; silane coupling agent; ^{27}Al NMR; humic acid

硅铝复合絮凝剂是水处理混凝过程中使用的一种新型无机高分子复合絮凝剂。它同时具有聚合铝和聚硅酸的特点, 如较高的分子量和较强的吸附架桥能力, 絮体大而密实并且易于沉降, 具有更广的 pH 适用范围等^[1]。与聚合铝相比, 硅铝复合絮凝剂处理低温低浊水有特效, 投加量低且出水中的残余铝含量低^[2]。但聚合铝所带的正电荷也可能被引入的带负电的硅组分所中和, 导致混凝过程的电中和能力降低。目前硅铝复合絮凝剂的硅组分主要是活化硅酸或聚硅酸, 两者均在水溶液中带负电。因此, 对于硅组分的电荷改性研究是非常有意义的。另一

方面, 在硅铝复合絮凝剂的制备过程中, 加入的硅组分常常在水溶液中以 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 的形式存在, 易与其它硅羟基或羟基铝络合物的羟基发生缩聚反应, 进而形成网状凝胶结构^[3], 大大降低絮凝剂的稳定性。相反, 以线型为主要结构的絮凝剂则可提高硅铝复合絮凝剂的溶解性和稳定性。

Si 原子可以通过—O—键与 Al、Fe 等结合制成

收稿日期: 2008-06-29; 修订日期: 2008-09-01

基金项目: 国家自然科学基金项目(20607001)

作者简介: 彭建雄(1983~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水处理化学及药剂研究, E-mail: pengjianxiong@iee.pku.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: zhaohuazhang@iee.pku.edu.cn

无机复合高分子絮凝剂,如聚硅氯化铝(PASiC)等^[2,4],又可与C等非金属原子以共价键键合形成有机硅材料,如硅烷偶联剂^[5]。在材料科学领域,硅烷偶联剂常用于无机有机复合材料的制备。目前,一种典型的硅烷——正硅酸乙酯(TEOS)已用于硅铝复合絮凝剂的制备研究。结果表明,得到的产品聚合度更大,絮凝性能更加优良^[6,7]。但采用其他一些含有特殊有机基团的硅烷偶联剂制备硅铝复合絮凝剂的研究还鲜见报道。从理论上讲,硅烷偶联剂特殊的有机基团可以对硅铝复合絮凝剂的硅组分进行电荷修饰,或者改变产品结构,增强絮凝剂的稳定性,同时还可得到共价键型无机有机复合絮凝剂。其中有机部分即硅烷偶联剂特殊的有机基团,它直接与Si原子相连;无机部分通过Si—O—Al键与Si原子相连。目前已经研制出的无机有机复合絮凝剂的无机、有机两组分仅仅是通过配位或静电作用松散地结合在一起,严格来说,应该是“复配”使用,而不是真正意义上的“复合”^[8]。这种结合方式难以维持絮凝剂的稳定性,从而影响其在实际水处理中的应用。而共价键型无机有机复合絮凝剂的无机有机两组分在稀释、分散、吸附、凝聚-絮凝等过程中始终结合在一起,能更好地综合无机和有机组分各自的优点。

本研究将二乙氧基二甲基硅烷(DEDMS)和 γ -氨丙基二乙氧基甲基硅烷(APDES)引入制备共价键型硅铝复合絮凝剂。同时,合成了TEOS为硅源的产品,以做比较分析,采用²⁷Al NMR研究了铝形态分布,并初步分析其对腐殖酸配水的混凝性能。

1 材料与方法

1.1 实验仪器与材料

BT01-100型恒流泵, JJ-1型精密增力电动搅拌机, 梅宇MY3000-6智能型混凝试验搅拌机, 300MHz Mercury Plus型核磁共振仪, 722S型分光光度计。

正硅酸乙酯[TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$], 二乙氧基二甲基硅烷[DEDMS, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$], γ -氨丙基二乙氧基甲基硅烷[APDES, $\text{NH}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$], $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaOH, 以上试剂均为分析纯。腐殖酸为化学纯(天津市津科精细化工研究所)。

1.2 实验方法

1.2.1 合成方法

采用缓慢滴碱法在室温下合成共价键型硅铝复合絮凝剂。首先,向500 mL的三口烧瓶中按预定的Si/Al摩尔比分别加入1.0 mol/L的 AlCl_3 溶液、硅烷

偶联剂(TEOS、DEDMS和APDES)和去离子水。在高速搅拌条件下,采用恒流泵向烧瓶中缓慢滴加0.5 mol/L的NaOH溶液至预定的B值。所得溶液熟化后即得到总铝浓度为0.2 mol/L的产品。以TEOS、DEDMS和APDES为硅源的共价键型硅铝复合絮凝剂分别记作HK(hybrid)-T、HF-D和HF-A。

1.2.2 铝形态测定方法

采用²⁷Al NMR研究了铝形态分布。测试在300 MHz Mercury Plus型核磁共振仪上进行。主要的实验参数为:扫描频率78.183 MHz,脉冲宽度24 ms,脉冲角度90°。实验方法参见文献[9]。

1.2.3 混凝实验

取定量腐殖酸固体颗粒,加入NaOH和去离子水溶解,静置1 d后取溶解部分储存备用。用体积比为1:1的自来水:去离子水调配成腐殖酸浓度为6.9 mg/L的模拟水样(总硬度110 mg/L(以 CaCO_3 计),总碱度103 mg/L),并加入适量HCl溶液和NaOH调节pH值分别为6.0和8.0备用。在六联搅拌机的快速搅拌下(250 r/min)向1 L模拟水样中加入共价键型硅铝复合絮凝剂,快速搅拌持续1.5 min后转入慢速搅拌(50 r/min),持续15 min,然后静置30 min,于液面下约3 cm处取上清液测定腐殖酸含量。

2 结果与讨论

2.1 铝形态分布

²⁷Al NMR法近年来广泛用于直接测定铝形态分布,它可以定量检测出水解铝形态中的共存的铝化学形态信息,如单体铝($\text{Al}_{\text{单}}$)、三聚合铝(Al_3)^[10]等。目前,一般认为 Al_3 是聚合铝中最佳的絮凝成分,其含量可以反映制品的有效性^[11,12]。在典型的²⁷Al NMR谱图中, $\text{Al}_{\text{单}}$ 共振峰位于0处,代表 Al^{3+} 、 $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})^{+}$ 等组分; Al_3 共振峰出现在62.5处^[13];80.0处的共振峰代表四配位 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 组分^[14]。在研究聚铝的²⁷Al NMR谱图中,此峰为内标物产生。其它低聚物和聚合度较高的羟铝络合大分子不能产生可见的NMR共振峰,这些未出峰部分以 $\text{Al}_{\text{其他}}$ 表示。

2.1.1 硅源和Si/Al摩尔比对铝形态分布的影响

分别选取了B值为2.0, Si/Al摩尔比为0.1~0.4,以及Si/Al摩尔比为0.4, B值为0.5~2.0的HF-T、HF-D和HF-D样品进行了²⁷Al NMR谱图鉴定。结果如图1和图2所示。根据各峰峰面积积分结果计算得到的各铝形态含量列于表1中。

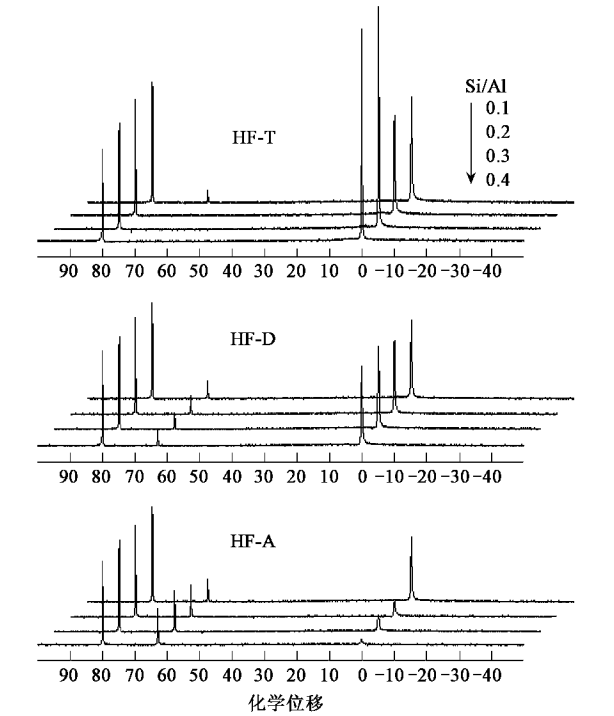


图1 $B = 2.0$ 时不同 Si/Al 摩尔比条件下 HF-T、HF-D 和 HF-A 的 ^{27}Al NMR 谱图

Fig.1 ^{27}Al NMR spectra of HF-T, HF-D and HF-A with $B = 2.0$ and different Si/Al molar ratio

表1 ^{27}Al NMR 测得的 HF-T、HF-D 和 HF-A 中各铝形态含量					
Table 1 Al species content in HF-T, HF-D and HF-A measured by ^{27}Al NMR method					
样品	Si/Al	B 值	铝形态分布(质量分数) %		
			Al _单	Al ₁₃	Al _{其他}
HF-C	0.1	2.0	20.4	17.2	62.4
	0.2	2.0	17.9	1.2	80.9
	0.3	2.0	27.8	0.0	72.2
	0.4	2.0	28.5	0.0	71.5
	0.4	1.5	53.3	0.0	46.7
	0.4	1.0	77.3	0.0	22.7
	0.4	0.5	97.0	0.0	3.0
HF-D	0.1	2.0	21.0	24.2	54.8
	0.2	2.0	19.7	26.5	53.8
	0.3	2.0	22.8	18.8	58.4
	0.4	2.0	21.6	21.9	56.5
	0.4	1.5	43.7	10.0	46.3
	0.4	1.0	62.7	0.0	37.3
	0.4	0.5	80.4	0.0	19.6
HF-A	0.1	2.0	15.6	39.3	45.1
	0.2	2.0	6.3	55.8	37.9
	0.3	2.0	5.5	71.6	22.8
	0.4	2.0	3.1	72.2	24.7
	0.4	1.5	25.3	21.1	53.6
	0.4	1.0	43.8	6.7	49.4
	0.4	0.5	71.7	1.9	26.4

由图1和表1可以看出,在 $B = 2.0$ 时,随着 Si/

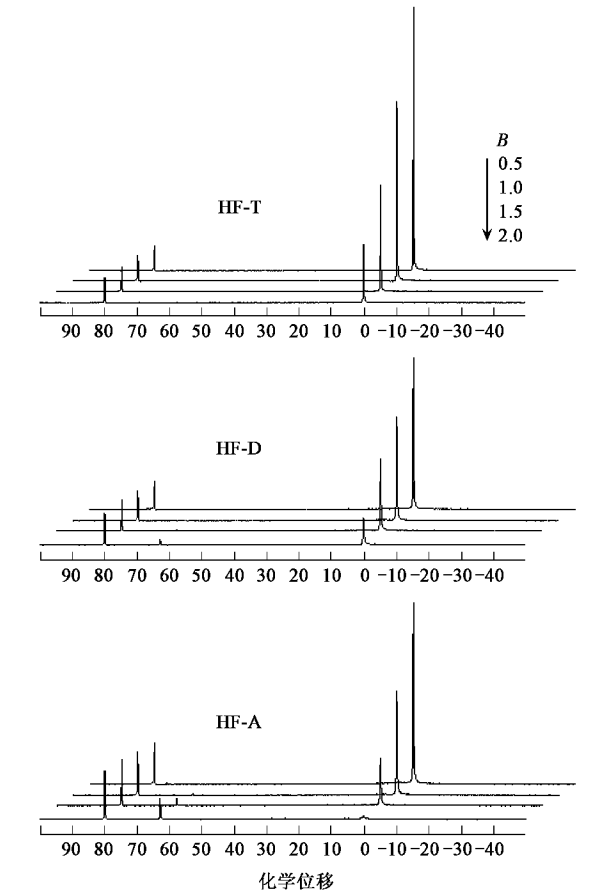


图2 Si/Al = 0.4 时不同 B 值条件下 HF-T、HF-D 和 HF-A 的 ^{27}Al NMR 谱图

Fig.2 ^{27}Al NMR spectra of HF-T, HF-D and HF-A with Si/Al = 0.4 and different B value

Al 摩尔比的增大, HF-T 中 Al_{13} 含量逐渐下降, 在 Si/Al 摩尔比为 0.3 的样品中便无 Al_{13} 的峰. HF-D 中 Al_{13} 的含量在较小的范围内波动, 而 HF-A 中 Al_{13} 含量逐渐上升, 并且为优势形态, 其含量远远高于相同 Si/Al 摩尔比条件下的 HF-T 和 HF-D 中的 Al_{13} 含量. $\text{Al}_{\text{单}}$ 的含量在 HF-T 和 HF-D 中变化不明显, 而在 HF-A 中, $\text{Al}_{\text{单}}$ 的含量随着 Si/Al 摩尔比的增大而不断减少. 在相同 Si/Al 摩尔比条件下, $\text{Al}_{\text{单}}$ 含量对比中, HF-T 最高, HF-D 其次, HF-A 最低; Al_{13} 含量对比中, HF-A 最高, HF-D 其次, HF-T 最低; $\text{Al}_{\text{其他}}$ 含量对比中, HF-T 最高, HF-D 其次, HF-A 最低.

对于 HF-T, TEOS 含有 4 个可水解的乙氧基, 水解能力较强. 乙氧基水解产生的羟基会与其周围铝形态中的羟基发生缩合反应从而生成硅铝共聚物. TEOS 含量越多, 越倾向生成较高分子量的共聚物. 这类高分子量的硅铝共聚物无法被 ^{27}Al NMR 检测出来, 表现为 $\text{Al}_{\text{其他}}$ 的含量随着 Si/Al 摩尔比的增大

而增多.这种趋势在 Si/Al 摩尔比在小于 0.3 时比较明显,而当 Si/Al 摩尔比大于 0.3 时,各铝形态的几乎没有变化.这说明,此条件下加入的 TOES 的量已多于可与铝羟基发生聚合反应的量,因而多加入的 TEOS 对铝形态没有影响. Al_{13} 的含量随着 Si/Al 摩尔比的增大而减少,原因为,TEOS 的完全水解产物正硅酸会与聚合铝(中聚体)反应生成羟基铝硅酸离子(HAS),这一反应会阻碍 Al_{13} 的形成^[15].对于 Al_{13} ,有研究表明 TEOS 的完全水解产物——正硅酸只与铝聚合体反应,而与单体铝不反应^[16],因此, HF-T 中 Al_{13} 含量随 Si/Al 摩尔比的变化不明显.

对于 HF-D, DEDMS 含有 2 个可水解的乙氧基和 2 个甲基.2 个甲基为疏水基团,以 C—Si 键与 Si 相连,因而其水解能力在 3 种硅烷偶联剂中最弱,表现出 DEDMS 含量对各铝形态的影响不大.

对于 HF-A, APDES 的分子结构中含有 2 个乙氧基,与含有 4 个乙氧基的 TEOS 相比,其水解能力相对较弱,因而生成高分子量的硅铝共聚物的能力比 TEOS 弱,并且氨丙基和甲基的存在会阻碍硅铝羟基作用形成大分子量的网状凝胶结构,而趋向于形成线性聚合物(一般为中聚体形态).另外,由于氨丙基可结合一个质子后带正电,水合铝离子或羟基铝离子亦带正电,二者间的电荷斥力阻碍体系中铝形态由中聚态到高聚态转化.空间位阻和静电排斥的共同影响使中聚体成为 HF-A 中的优势形态.同时 APDES 的氨丙基吸引质子可加速铝盐的水解脱质子过程,促进羟基桥联聚合反应,使 Al_{13} 向 Al_{13} 转化.因此 Al_{13} , Al_{13} 和 Al 其他各自的变化趋势在 Si/Al 摩尔从 0.1~0.4 的范围内得到持续的体现.

2.1.2 B 值对铝形态分布的影响

图 2 和表 1 的结果表明, HF-T、HF-D 和 HF-A 的 ^{27}Al NMR 谱图随 B 值的变化规律与聚合氯化铝(PAC)及聚硅氯化铝(PASiC)随 B 值得变化规律是基本一致的^[9,17],都是随 B 值的增大, Al_{13} 峰逐渐减弱, Al_{13} 峰逐渐出现并增强.在一般情况下, PAC 在较低 B 值情况下就会含有一定量的 Al_{13} , 但图 2 中,无论是 HF-T 还是 HF-D 在低 B 值下均未出现 Al_{13} 峰, HF-D 在 B 值为 1.5 时才出现 Al_{13} 峰,而 HF-T 一直未出现 Al_{13} 峰.以上结果表明,在硅烷偶联剂存在的情况下, B 值仍对 Al_{13} 等铝形态的含量仍具有重要的影响, B 值的增大有利于提高铝的水解聚合度,当聚(硅)铝碱化度增大时,结构单元相应增大,由低聚态向中、高聚态发展.但同时这种变化趋势也受到制

备絮凝剂时选用的硅源的种类影响.在相同 B 值条件下, Al_{13} 含量对比中, HF-T 最高, HF-D 其次, HF-A 最低.对于 HF-T, TEOS 水解产生了 Si—OH 会消耗水中的 OH^- ^[6], 减少了与铝离子作用的 OH^- 的量,使 HF-T 中的 Al_{13} 的量多于相同 B 值条件下的 HF-D 和 HF-A. Al_{13} 含量对比中, HF-A 最高, HF-D 其次, HF-T 最低.随着 B 值的增大, HF-T 中一直未出现 Al_{13} . HF-D 中, Al_{13} 在高 B 值时才出现.而 HF-A 在低 B 值时即出现 Al_{13} 峰,并且含量随着 B 值的增大而增加,当 B 值为 2.0 时,其含量高达 72.2%.这再次说明了 APDES 的加入有利于 Al_{13} 的生成.

2.2 混凝实验结果

在 pH 为 6 和 8 的含腐殖酸的模拟水样中,分别选取了①Si/Al = 0.4, B = 1.0; ②Si/Al = 0.1, B = 2.0; ③Si/Al = 0.4, B = 2.0 的 HF-T、HF-D 和 HF-A 样品进行了混凝实验,结果示图 3.

在 pH 为 6.0 时,在达到最佳投药量以前,腐殖酸去除率随着投药量的增大而提高.进一步投药,腐殖酸去除率下降,出现再稳定恶化现象.这种现象对于 HF-T 尤为明显.说明 HF-T 存在最佳投加量,超过这个投加量,腐殖酸去除率迅速变差.而 HF-A 中的返浑现象则最弱. Si/Al = 0.4, B = 2.0 的产品中甚至没有出现返浑现象.3 种共价键型硅铝复合絮凝剂中, HF-A 的最佳投药范围最宽, HF-D 次之, HF-T 中则易出现返浑现象.

在 pH 为 8.0 时,不同 B 值和 Si/Al 摩尔比条件下的 3 种硅铝复合絮凝剂表现出类似的处理效率.随着投药量的增加,腐殖酸去除率提高.在达到最佳投加量后,继续投药, HF-D 和 HF-A 的处理效果基本不变.而对于 HF-T, 腐殖酸去除率持续缓慢地提高.对于 3 种硅铝复合絮凝剂,高 B 值的产品(Si/Al = 0.4, B = 2.0)的处理效果优于低 B 值产品(Si/Al = 0.4, B = 1.0),高 Si/Al 摩尔比的产品(Si/Al = 0.4, B = 2.0)的处理效果好于低 Si/Al 摩尔比的产品(Si/Al = 0.1, B = 2.0).在 pH 为 8.0 的条件下, 3 种共价键型复合硅铝絮凝剂的处理效果依次为: HF-T > HF-A > HF-D.

在酸性条件下,絮凝剂对腐殖酸的作用可以分为 2 步:絮凝剂水解产物的电中和脱稳是第 1 步,吸附架桥作用促进形成可沉降矾花为第 2 步^[18].在低 pH 值下,腐殖酸的亲水能力较弱.当絮凝剂投入水中后,腐殖酸对金属离子有较强的络合能力,带正电性的单体铝离子及其水解形态与带负电性的腐殖酸

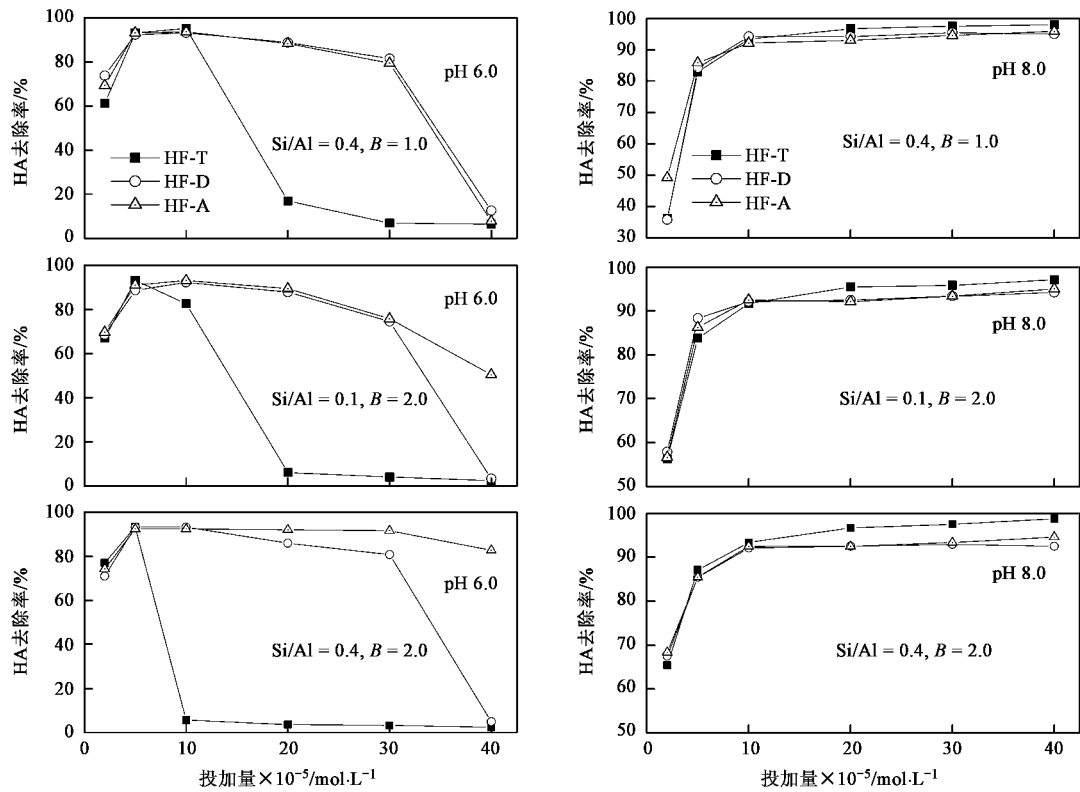


图3 HF-T、HF-D和HF-A对腐殖酸的去除效果

Fig.3 HA removal by HF-T, HF-D and HF-A

中的有机官能团作用^[19],对腐殖酸颗粒起电性中和和压缩双电层作用,使其脱稳后凝聚成微小颗粒,实现去除.当投药过量时,Zeta 电位从负值增加到正值,胶体开始复稳. $Al_{\text{单}}$ 的平均带电量较高,能有效地和水中的腐殖酸络合.但另一方面,当投药过量时, $Al_{\text{单}}$ 含量越高也越易返浑. HF-T 中 $Al_{\text{单}}$ 含量在 3 种硅铝复合絮凝剂中最多,因此也越易返浑.图 3 的结果也表明, APDES 和 DEDMS 的加入可有效阻止絮凝剂投药过量时出现复稳现象.以 APDES 和 DEDMS 为硅源制得的产品趋向生成线性聚合物,这种结构可以在凝聚颗粒之间起到桥联的作用,把众多细小的凝聚体结合成较大的絮凝体.另外, APDES 含有氨基,在水溶液中带正电性,可加强对腐殖酸颗粒的吸附,促进吸附架桥作用,因而 APDES 的最佳投药范围较宽.

在碱性条件下,腐殖酸的亲水能力增强,所带的酸性基团(如 $-COOH$ 等)相对较易失去质子,电负性增强,增加了水中胶体颗粒的稳定性.同时, OH^- 的增多会促进絮凝剂中各形态的水解,使其电中和性能降低,不容易出现复稳现象.吸附架桥和网捕卷扫为此条件下的主要絮凝机理^[20].提高 Si/Al 摩尔

比和 B 值,会使有机硅铝复合絮凝剂生成较多的高分子量的硅铝共聚物,从而强化絮凝剂的吸附架桥和网捕卷扫能力,提高处理效果.从硅源角度分析,以 TEOS 制备的硅铝复合絮凝剂中的高聚态硅铝共聚物更多,网捕卷扫能力更强,因而其在碱性条件下的絮凝性能略优于 HF-D 和 HF-A.

3 结论

(1) 硅源对共价键型硅铝复合絮凝剂中铝形态有较大影响. HF-T 中 Al 其他含量较多; HF-A 中则易生成 Al_{13} , 其含量随 Si/Al 摩尔比的增大而增多.

(2) 铝形态很大程度上仍受 B 值的影响.随着 B 值的增大, 3 种硅铝复合絮凝剂中 $Al_{\text{单}}$ 峰逐渐减弱. HF-T 一直未出现 Al_{13} 峰, HF-D 在高 B 值(1.5)下出现 Al_{13} 峰,而 HF-A 在低 B 值(0.5)下即出现 Al_{13} 峰.

(3) 共价键型硅铝复合絮凝剂对腐殖酸的去除率受 pH 值、絮凝剂种类和投加量等条件的影响.在酸性条件下, HF-A 的最佳投药范围最宽,不易返浑,其处理效果最好.在碱性条件下, 3 种硅铝复合絮凝剂的处理效果相近, HF-T 略优于 HF-D 和 HF-A.

参考文献：

- [1] 高宝玉. 聚硅氯化铝混凝剂的应用基础研究[D]. 北京：清华大学，1998.
- [2] Gao B Y , Yue Q Y , Wang B J , *et al.* Poly-aluminum-silicate-chloride (PASiC)- a new type of composite inorganic polymer coagulant [J]. Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects , 2003 , **229**(1-3) : 121-127.
- [3] Iler R K. The Chemistry of Silica[M]. New York : John Wiley & Sons , 1979.
- [4] Wang D S , Tang H X. Modified inorganic polymer flocculant-PFSi : Its preparation , characterization and coagulation behavior[J]. Water Research , 2001 , **35**(14) : 3418-3428.
- [5] 普鲁特曼著. 梁发思, 谢世杰译. 硅烷和钛酸酯偶联剂[M]. 上海：上海科学技术文献出版社，1987.
- [6] 赵华章, 王红宇, 左华, 等. 以 TEOS 为硅源的聚硅氯化铝絮凝剂的制备及其物化特征[J]. 环境科学, 2004 , **25**(2) : 67-72.
- [7] 赵华章, 朱志慧, 李久义, 等. 以 TEOS 为硅源的聚硅氯化铝的絮凝性能及残留铝研究[J]. 给水排水, 2005 , **31**(4) : 46-48.
- [8] 李善仁, 李凤亭. 无机和有机复合高分子絮凝剂的现状和发展方向[J]. 能源环境保护, 2002 , **16**(2) : 15-19.
- [9] 高宝玉, 岳钦艳, 王占生, 等. 聚硅氯化铝(PASC)的形态分布及转化规律 II . ²⁷Al-NMR 法研究 PASC 溶液中铝的形态分布[J]. 环境化学, 2000 , **19**(1) : 8-12.
- [10] Akitt J W , Farthing A. Aluminum-27 NMR Studies of the hydrolysis aluminum(III) [J]. J Chem Soc Dalton Trans , 1981 . 1606-1626.
- [11] Tang H X , Luan Z K. Features and mechanism for coagulation-flocculation process of polyaluminum chloride [J]. Journal of Environmental Science , 1995 , **7** : 204-211.
- [12] Gao B Y , Chu Y B , Yue Q Y , *et al.* Characterization and coagulation of a polyaluminum chloride (PAC) coagulant with high Al₁₃ content[J]. Journal of Environmental Management , 2005 , **76** : 143-147.
- [13] Johansson G. On the crystal structure of a basic aluminum sulfate and the corresponding selenate[J]. Acta Chemica Scandinavica , 1960 , **14**(3) : 769-771.
- [14] Bottero J Y , Cases J M , Flessinger F , *et al.* Studies of hydrolyzed aluminum chloride solutions. 1. Nature of aluminum species and composition of aqueous solutions[J]. Journal of Physical Chemistry , 1980 , **84** : 2933-2939.
- [15] 赵奎霞 赵华章 , 栾兆坤. Ferron 逐时络合比色法研究 TEOS-PAC 中 Al 的形态[J]. 上海环境科学, 2003 , **22**(8) : 529-531.
- [16] Wada S I , Wada K. Formation , composition and structure of hydroxy-aluminosilicate ion[J]. Journal of Soil Science , 1980 , **31** : 457-467.
- [17] Feng L , Luan Z K , Tang H X. Species analysis methods for hydrolysis polymerization of aluminum[J]. Journal of Environmental Sciences , 1998 , **10**(1) : 31-36.
- [18] 周勤, 肖锦, 吴友明. PASS 混凝去除给水腐殖酸的研究[J]. 环境科学与技术, 2002 , **25**(6) : 8-12.
- [19] Shi B Y , Wei Q S , Wang D S , *et al.* Coagulation of humic acid : The performance of preformed and non-preformed Al species[J]. Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects , 2007 , **296** : 141-148.
- [20] Duan J M , Gregory J. Coagulation by hydrolyzing metal salts[J]. Advances in Colloid and Interface Science , 2003 , **100/102** : 475-502.