

研究论文

镁铝离子共存硅酸体系的聚合行为

申星梅, 李辽沙, 武杏荣, 王平, 罗涛

(安徽工业大学教育部冶金减排与资源综合利用重点实验室, 安徽 马鞍山 243002)

摘要: 通过对镁铝离子共存硅酸体系中硅酸胶凝时间、单硅酸聚合反应速率以及凝胶热性能的研究, 得出: 在 $\text{pH}<4$ 的微酸性条件下, 硅酸体系的胶凝时间随镁铝离子共存浓度的增大而减小, 且铝离子在对硅酸体系的促凝过程中起主要作用。镁铝离子共存硅酸体系的单硅酸反应速率常数比不含金属离子硅酸体系的有所增大, 计算得出 $\text{MA}_{0.1+0.1}$ 硅酸体系的单硅酸平均速率常数为: $\bar{k}_0=7.28\times 10^{-4}$, $\bar{k}_1=5.62\times 10^{-4}$ 。镁铝离子共存硅酸体系凝胶的晶化转变温度与晶型转变温度, 相较于不含金属离子硅酸体系的均有所降低, 根据热重曲线计算出 $\text{MA}_{0.1+0.1}$ 硅酸体系水合二氧化硅的化学式为: $\text{SiO}_2\cdot 0.556\text{H}_2\text{O}$ 。

关键词: 硅酸体系; 镁铝离子; 胶凝时间; 聚合; 凝胶; 二氧化硅

DOI: 10.3969/j.issn.0438-1157.2014.03.047

中图分类号: TQ 170.9

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2014) 03—1104—07

Polymerization behavior of silicic acid with coexisting magnesium and aluminum ions

SHEN Xingmei, LI Liaosha, WU Xingrong, WANG Ping, LUO Tao

(Key Laboratory of Metallurgical Emission Reduction & Resources Recycling of Ministry of Education, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002, Anhui, China)

Abstract: Gel time, polymerization rate of monosilicic acid, and thermal performance of gel of silicic acid system with coexisting Mg^{2+} and Al^{3+} ions were investigated. At $\text{pH}<4$, gel time of silicic acid system decreased with the increase of coexisting concentration of Mg^{2+} and Al^{3+} ions, and Al^{3+} ions played an important role in the coagulation process. Polymerization reaction rate constant of monosilicic acid, for silicic acid system with coexisting Mg^{2+} and Al^{3+} ions, was higher than that for silicic acid without metallic ions, and average rate constant for $\text{MA}_{0.1+0.1}$ system was $\bar{k}_0=7.28\times 10^{-4}$, $\bar{k}_1=5.62\times 10^{-4}$. Crystallization temperature and crystal transformation temperature of silicic acid system with coexisting Mg^{2+} and Al^{3+} ions were lower than those of silicic acid without metallic ions, and chemical formula of hydrated silicon dioxide for $\text{MA}_{0.1+0.1}$ system calculated by TG curve was $\text{SiO}_2\cdot 0.556\text{H}_2\text{O}$.

Key words: silicic acid system; magnesium and aluminum ions; gel time; polymerization; gels; silica

引 言

基于环境友好的冶金固废精细化利用, 渐成为

资源高效、循环利用的前沿与主流。近年来, 不断有利用该种原料制备精细化工品, 尤其是硅系精细化工品的相关报道, 如利用冶金渣、粉煤灰等制备

2013-06-18 收到初稿, 2013-07-22 收到修改稿。

联系人及第一作者: 申星梅 (1982—), 女, 博士, 讲师。

基金项目: 安徽省高等学校省级自然科学基金项目 (KJ2012A041);
安徽省自然科学基金项目 (1208085QB30)。

Received date: 2013-06-18.

Corresponding author: SHEN Xingmei, xxxmx@126.com

Foundation item: supported by the University Science Research Project of Anhui Province (KJ2012A041) and the Natural Science Foundation of Anhui Province (1208085QB30).

白炭黑、硅溶胶、聚硅酸铝铁及超细硅酸铝等^[1-11]。由于具有流程短、无须苛求以纯化工原料进行制备、同时可消耗大量固废等优点,冶金固废精细化利用技术无疑是实现资源高效与循环利用的有效途径,同时也可大大减轻冶金固废对生态环境的破坏,展现出非常好的前景。

然而,冶金固废体系远比化工原料复杂得多,而且往往是多组分的硅酸盐体系。进行此类体系制备精细化工品的技术开发与产业化,必须解决好目标产品合成过程所经历的中间体——多金属离子共存硅酸体系的聚合行为等一系列物理化学问题。关于硅酸的聚合行为,国际上已经研究了多年,提出过多种机制^[12-13]。其中,以戴安邦等^[14-19]提出的“硅酸聚合作用”理论最为权威、系统。该理论统一而定量地说明了各种因素与硅酸聚合而成凝胶的关系,是对硅酸及其盐溶液化学的一个重要贡献。然而,这些结果都是针对不含或只含一种金属离子的硅酸体系,对于多种金属离子共存硅酸体系的聚合行为研究,除个别零星、分散的报道外^[20-24],基本是空白。

除硅外,冶金固废中通常含有镁、铝等金属离子。因此,本文以镁铝离子共存硅酸体系为研究对象,围绕该体系在整个聚合过程中的硅酸胶凝时间、聚合初期的单硅酸聚合反应速率,以及聚合末期的产物凝胶展开研究。由此,不仅可以完善“硅酸聚合作用”理论,尤其可以为该系列精细化工品技术的开发与产业化提供支撑与方向指导,预期的理论成果亦可丰富冶金固废高效循环利用理论体系。

1 实验材料和方法

1.1 材料

以往对硅酸体系的研究,通常采用硅酸钠溶液作为研究体系。然而,冶金固废中几乎不含钠,其目标产品合成中间体硅酸溶液中也就不含钠离子,因此硅酸钠不宜作为本文的研究体系。为排除其他杂质金属离子的影响,实验采用自制的不含金属离子的硅酸溶液(详见文献[25])。

硫酸镁、硫酸铝、硅酸钠、钼酸钠、硫酸、氨水,均为分析纯。由于冶金固废制备精细化工品过程中,通常采用硫酸酸解的方式获得多离子共存硅酸溶液,体系中必然存在硫酸根离子。因此,本实验中镁铝离子共存硅酸体系中的镁离子和铝离子,分别以硫酸镁和硫酸铝的形式加入。

1.2 仪器

精密 pH 计, PHS-3B 型, 上海启威电子有限公司; 数显恒温水浴锅, HH-S2 型, 金坛市文华仪器有限公司; 分光光度计, SPECORD-200 型, 德国耶拿分析仪器股份公司; 同步热分析仪, STA449F3 型, 德国耐持仪器制造有限公司。

1.3 实验过程

(1) 取不含金属离子的简单硅酸溶液 20 ml 于烧杯中。搅拌条件下, 分别加入等体积、不同浓度的氨水或硫酸溶液, 充分混合搅拌。随后, 加入一定量的硫酸镁和硫酸铝的混合物, 充分搅拌, 得到 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 共存的硅酸溶液, 记录时间 t_1 (min)。

(2) 将上述硅酸溶液分为两份, 一份测定 pH 值, 一份倒入试管中, 用橡皮塞塞紧, 置于一定温度下的恒温水浴中观察, 待到试管中的硅酸溶液失去流动性, 记录时间 t_2 (min)。

(3) Mg^{2+} 、 Al^{3+} 共存的硅酸溶液配制好之后, 每隔 2 h 按照硅钼黄比色法进行单硅酸浓度的测定, 每份溶液测定 5 次。

(4) Mg^{2+} 、 Al^{3+} 共存硅酸溶液凝胶后, 经真空泵抽滤, 然后用蒸馏水反复洗涤, 至洗涤液呈中性, 再将凝胶置于 120℃ 恒温干燥箱中干燥。待样品干燥后, 用同步热分析仪测定凝胶的热稳定性。

2 实验结果与讨论

2.1 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 对硅酸体系胶凝时间的影响

2.1.1 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 等浓度共存硅酸体系 实验选取 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 等浓度共存的硅酸体系, 胶凝时间 $t=t_2-t_1$ (min)。以体系的 pH 值为横坐标, 以胶凝时间的对数 $\lg t$ 为纵坐标, 作图 1。其中, JD 代表不含金属离子的硅酸溶液; $\text{MA}_{0.1+0.1}$ 代表含 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 浓度分别为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硅酸溶液; $\text{MA}_{0.05+0.05}$ 代表含 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 浓度分别为 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硅酸溶液; $\text{MA}_{0.025+0.025}$ 代表含 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 浓度分别为 $0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硅酸溶液。

从图 1 可以看出, Mg^{2+} 、 Al^{3+} 等浓度共存硅酸体系的胶凝时间随 pH 值的变化曲线与不含金属离子硅酸体系的趋势基本一致。然而, Mg^{2+} 、 Al^{3+} 等浓度共存硅酸体系的胶凝时间相较于不含金属离子的硅酸体系有所减少。根据戴安邦等^[19]的研究结果, 硫酸根对硅酸体系的影响较小。可见, Mg^{2+} 、 Al^{3+} 的存在, 加快了硅酸聚合反应的进行, 从而促进了硅酸体系的胶凝。同时, 随着 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 共存浓度的增大, 体系的胶凝时间不断减少。

根据反应式(2)、式(3)和式(6)、式(7)可知,与单位浓度 Al^{3+} 反应的硅酸负离子的量,大于单位浓度 Mg^{2+} 所需硅酸负离子的量;同时,从反应式(2)、式(3)和式(6)、式(7)产物的结构可知, Al^{3+} 与硅酸负离子反应后产物的链较长,所形成的网络状结构也较为复杂。李守贵等^[27]的研究结果表明,含有 Al^{3+} 的硅酸溶液中, Al^{3+} 可起到交联剂的作用。

2.2 温度对 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 共存硅酸体系胶凝时间的影响

图3为不同温度下 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 共存 $\text{MA}_{0.1+0.1}$ 硅酸体系的胶凝时间随 pH 值变化曲线。从图中可以看出,温度越高,体系的胶凝时间越短。

硅酸体系在不同温度条件下的胶凝曲线总体趋势一致,且随着温度的升高,聚合反应速率加快。这是因为温度升高,加剧了硅酸和聚硅酸分子的布朗运动,促进了聚合反应的进行。另一方面,温度的升高也促进了硅酸溶液中溶胶胶粒的生长,使体系的胶凝时间变短。

2.3 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 共存硅酸体系的单硅酸聚合反应速率

单硅酸的聚合反应速率反映了硅酸体系聚合初期的反应速率。根据朱屯等^[15]关于单硅酸聚合反应动力学的观点,单硅酸聚合反应速率与速率常数的关系如下

$$\frac{d(1/c)}{dt} = k_0 \frac{[\text{H}^+]}{K_0} + k_1 \frac{K_1}{[\text{H}^+]} \quad (8)$$

表1 不含金属离子硅酸体系的单硅酸聚合反应速率常数计算

Table 1 Calculation of polymerization reaction rate constant of silicic acid without metallic ions

pH	$d(1/c)/dt \times 10^2/\text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	$[\text{H}^+]/K_0 \times 10^{-7}$	$K_1/[\text{H}^+] \times 10^{-7}$	$k_0 \times 10^4$	$k_1 \times 10^4$
0.5	1.96	17.78	0.18	0.98	12.53
1.0	1.25	5.62	0.56	1.66	5.64
1.5	1.30	1.78	1.78	4.77	2.53
2.0	1.69	0.56	5.62	20.52	0.96
2.5	2.08	0.18	17.78	—	—
mean				6.98	5.42

表2 $\text{MA}_{0.1+0.1}$ 硅酸体系的单硅酸聚合反应速率常数计算

Table 2 Calculation of polymerization reaction rate constant of $\text{MA}_{0.1+0.1}$ silicic acid system

pH	$d(1/c)/dt \times 10^2/\text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	$[\text{H}^+]/K_0 \times 10^{-7}$	$K_1/[\text{H}^+] \times 10^{-7}$	$k_0 \times 10^4$	$k_1 \times 10^4$
0.5	2.01	17.78	0.18	1.00	13.01
1.0	1.29	5.62	0.56	1.71	5.87
1.5	1.35	1.78	1.78	4.95	2.64
2.0	1.76	0.56	5.62	21.47	0.99
2.5	2.15	0.18	17.78	—	—
mean				7.28	5.62

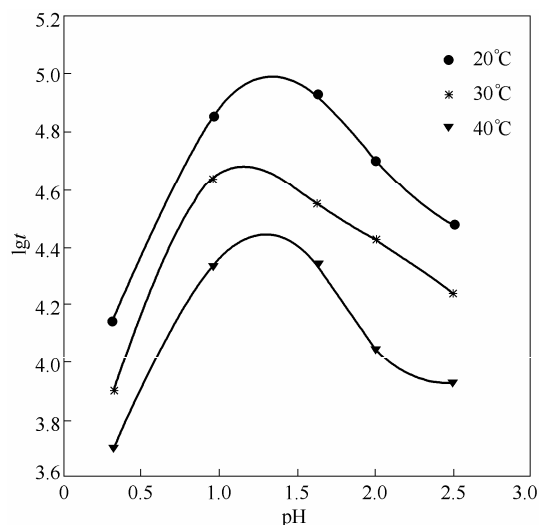


图3 不同温度下 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 共存硅酸体系的胶凝时间随 pH 值变化曲线

Fig.3 Relationship between pH value and gel time of silicic acid coexisting Mg^{2+} and Al^{3+} under different temperature

式中 c 为单硅酸浓度, k_0 、 k_1 为聚合反应速率常数, K_0 为单硅酸质子化常数, K_1 为单硅酸一级离解常数。本文采用戴安邦等^[17]以 H_2SO_4 为胶凝剂测得的单硅酸各级离解常数: $K_0=10^{-5.25}$, $K_1=10^{-8.25}$ (30°C), 将 K_0 、 K_1 代入式(8), 再根据 $d(1/c)/dt$ 与 pH 值的关系, 计算得出单硅酸的聚合反应速率常数, 不含金属离子硅酸体系和 $\text{MA}_{0.1+0.1}$ 硅酸体系的计算结果分别见表1和表2。

从表1和表2中可以看出,两种硅酸体系中的单硅酸反应速率 $d(1/c)/dt$ 在 $\text{pH}=1$ 时均存在一个最

小值, 即此时单硅酸的聚合反应速率最慢; 当 $\text{pH} < 1$ 时, 单硅酸反应速率随着 pH 值的升高而减小; 当 $\text{pH} > 1$ 时, 单硅酸反应速率随着 pH 值的升高而增大。这与 2.1 节中关于硅酸体系胶凝时间的结果一致。根据式 (8) 计算求得两种硅酸体系反应速率常数 k_0 和 k_1 , 可以发现, $\text{MA}_{0.1+0.1}$ 硅酸体系的速率常数均大于不含金属离子硅酸体系的速率常数, 其平均速率常数分别为: $\bar{k}_0 = 6.98 \times 10^{-4}$, $\bar{k}_1 = 5.42 \times 10^{-4}$ (不含金属离子硅酸体系); $\bar{k}_0 = 7.28 \times 10^{-4}$, $\bar{k}_1 = 5.62 \times 10^{-4}$ ($\text{MA}_{0.1+0.1}$ 硅酸体系)。可见, Mg^{2+} 、 Al^{3+} 的存在使得硅酸体系的单硅酸平均反应速率常数比不含金属离子硅酸体系的有所增大, 进一步验证了 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 离子对硅酸体系的促凝作用。

2.4 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 共存硅酸体系凝胶的热性能

硅酸聚合反应开始后, 单硅酸逐渐聚合为二聚硅酸, 二聚硅酸又聚合为三聚硅酸, 三聚硅酸继而再聚合为四聚硅酸、五聚硅酸等多聚硅酸; 多聚硅酸之间同时会发生缩合脱水反应, 生成二氧化硅溶胶; 溶胶胶粒逐渐聚集长大, 最后生成没有流动性的凝胶。

图 4 为不含金属离子硅酸体系和 $\text{MA}_{0.1+0.1}$ 硅酸体系凝胶的差热曲线。从图 4 可以看出, 不含金属离子硅酸体系凝胶在 96.6°C 出现一个明显的吸热峰, 此峰对应凝胶物理吸附水的蒸发过程; 364.2°C 处的吸热峰对应为凝胶内部结晶水的脱去和羟基缩聚脱水的过程; 注意到凝胶在 849.6°C 处存在一个明显的放热峰, 根据以前的实验结果^[28]可知, 硅酸体系凝胶后得到的水合二氧化硅为非晶态结

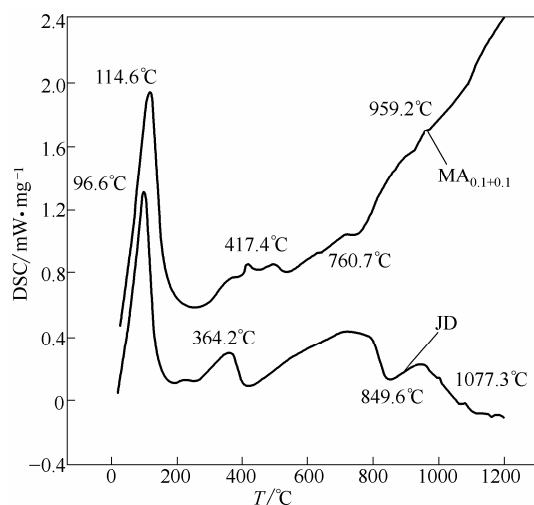


图 4 不含金属离子和 $\text{MA}_{0.1+0.1}$ 硅酸体系凝胶的差热曲线
Fig.4 DSC curves of silicic acid gel without metallic ions and $\text{MA}_{0.1+0.1}$ silicic acid gel

构, 在连续加热过程中这种亚稳态的无序结构会向稳态的有序结构转变, 即晶化转变过程, 由于此过程是高能态向低能态转变, 因此出现放热峰; 凝胶在 1077.3°C 出现一个小的吸热峰, 推测为晶化后的二氧化硅在高温下发生晶型转变导致的吸热。与不含金属离子硅酸体系凝胶的差热曲线相比, $\text{MA}_{0.1+0.1}$ 硅酸体系凝胶脱水过程的温度有所升高, 而 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 的存在, 使凝胶的晶化转变与晶型转变的温度均有所降低。这表明, Mg^{2+} 、 Al^{3+} 促进了凝胶的晶化与晶型转变。由于 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 的加入, 破坏了原有水合二氧化硅的网络状结构, 从而降低了凝胶的黏度, 促进了非晶态水合二氧化硅的晶化与晶型转变。因此, $\text{MA}_{0.1+0.1}$ 硅酸体系凝胶的晶化转变与晶型转变的温度有所降低。

图 5 为不含金属离子硅酸体系和 $\text{MA}_{0.1+0.1}$ 硅酸体系凝胶的热重曲线。从图 5 可以看出, 不含金属离子和 $\text{MA}_{0.1+0.1}$ 硅酸体系凝胶的第一个热失重台阶, 即物理吸附水蒸发过程对应的失重率分别为 14.5% 和 20%; 随着温度的升高, 凝胶内部的结晶水和羟基缩聚脱水, 凝胶质量持续减小。将凝胶从脱去吸附水后到晶化转变前的失重率近似认为是二氧化硅结合水的含量, 设水合二氧化硅的化学式为 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 则计算得出

$$18n \times 100\% / (18n + 60) = 13.1\%,$$

$$n = 0.502 \text{ (不含金属离子硅酸体系)}$$

$$18n \times 100\% / (18n + 60) = 14.3\%,$$

$$n = 0.556 \text{ (MA}_{0.1+0.1} \text{ 硅酸体系)}$$

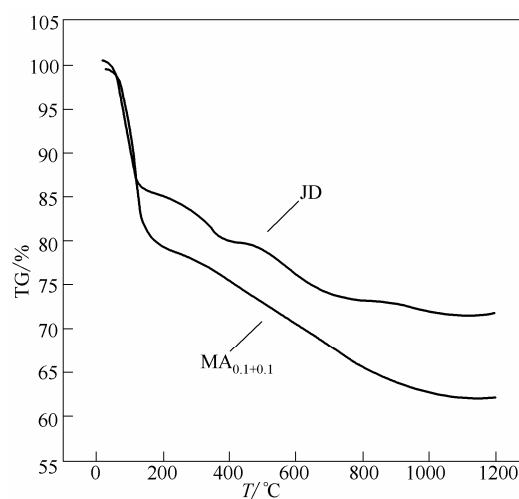


图 5 不含金属离子和 $\text{MA}_{0.1+0.1}$ 硅酸体系凝胶的热重曲线
Fig.5 TG curves of silicic acid gel without metallic ions and $\text{MA}_{0.1+0.1}$ silicic acid gel

3 结 论

(1) 在 $\text{pH}<4$ 的微酸性条件下, 硅酸体系的胶凝时间随着 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 共存浓度的增大而减小; 并且, Al^{3+} 在对硅酸体系的促凝过程中起主要作用。

(2) 单硅酸聚合反应速率随 pH 值变化的趋势与硅酸胶凝时间的结果一致; Mg^{2+} 、 Al^{3+} 的存在使得体系的单硅酸反应速率常数比不含金属离子硅酸体系的有所增大, $\text{MA}_{0.1+0.1}$ 硅酸体系的单硅酸平均速率常数为: $\bar{k}_0=7.28\times 10^{-4}$, $\bar{k}_1=5.62\times 10^{-4}$ 。

(3) Mg^{2+} 、 Al^{3+} 共存硅酸体系凝胶的晶化转变温度与晶型转变温度, 相较于不含金属离子硅酸体系的均有所降低; 根据热重曲线计算出 $\text{MA}_{0.1+0.1}$ 硅酸体系水合二氧化硅的化学式为: $\text{SiO}_2 \cdot 0.556 \text{H}_2\text{O}$ 。

References

- [1] Maurizia S, Sandra V. Recovery of silica gel from blast furnace slag[J]. *Resour. Conserv. Recy.*, 2003, **40**: 71-80
- [2] Lieftink D J, Geus J W. The preparation of silica from the olivine process and its possible use as a catalyst support[J]. *J. Geochem. Explor.*, 1998, **62**: 347-350
- [3] Wang Ping(王平), Li Liaosha(李辽沙). Research on preparation of silica white from fly ash[J]. *China Resource Comprehensive Utilization* (中国资源综合利用), 2004, **23**: 25-27
- [4] Yu Honghao(于洪浩), Xue Xiangxin(薛向欣), He Yan(贺燕), Huang Dawei(黄大威). Preparation of high purity precipitated silica from iron ore tailings by molten salt method[J]. *CIESC Journal* (化工学报), 2009, **60**: 2124-2129
- [5] Jing Hongxia(景红霞), Li Qiaoling(李巧玲), Wang Yakun(王亚昆), Zhao Jin'an(赵金安), Pei Wangjun(裴王军). Study on the preparation of polyaluminum ferric silicate from coal ash[J]. *Chem. Eng. (China)* (化学工程), 2006, **19**: 9-11
- [6] Li Canhua(李灿华). Study on the preparation of polymeric ferric silicate sulfate using the metallurgical slags [J]. *J. Colloid & Polym. (胶体与聚合物)*, 2006, **24**: 29-30
- [7] Wang Lei(王蕾), Ma Hongwen(马鸿文), Nie Yimiao(聂轶苗), Li Hexiang(李贺香). Experimental research on preparation of high specific surface area SiO_2 from fly ash[J]. *Bull. Ceram. Soc.* (硅酸盐通报), 2006, **27**: 3-7
- [8] Li Ge(李歌), Ma Hongwen(马鸿文), Liu Hao(刘浩), Zou Dan(邹丹). Preparation of precipitated silica from desilicated solution of high-alumina fly ash by dissolution with alkali: experiment and principle of polymerization of silicic acid[J]. *CIESC Journal* (化工学报), 2011, **62**: 3580-3587
- [9] Lin Qiniu(林七女), Li Zhifeng(李志峰), Guan Shanji(管山吉), Yang Guangyi(杨光义). Study on hydrated silicon dioxide produced by blast furnace slag[J]. *China Resource Comprehensive Utilization* (中国资源综合利用), 2010, **28**: 33-34
- [10] Yu Shangqing(俞尚清), Fu Tianhang(傅天杭), Pan Zhiyan(潘志彦). Studies on the preparation of polysilicate aluminum ferric chloride (PSAFC) coagulants with fly ash[J]. *Fly Ash Comprehensive Utilization* (粉煤灰综合利用), 2003, **17**: 9-11
- [11] Du Zichuan(杜淄川), Li Huiquan(李会泉), Bao Weijun(包伟军), Li Shaopeng(李少鹏), Cai Weiwan(蔡卫权). Reaction mechanism of desilification process of high aluminum fly ash by alkali solution[J]. *Journal of Process Engineering* (过程工程学报), 2011, **11**: 442-447
- [12] Iler R K. The Chemistry of Silica [M]. New York: John Wiley & Sons, 1979: 97
- [13] Moulik S P, Mullick D K. Catalysis in the polymerization of silicic acid[J]. *Polymer Sci. (Part A-1)*, 1966, **4**: 811-820
- [14] Dai Anbang(戴安邦), Jiang Long(江龙). Studies on silicic acid and its salts(I): Rate of gelation and mechanism of polymerization of silicic acid[J]. *Aata Chimica Sinica* (化学学报), 1957, **23**: 90-98
- [15] Zhu Tun(朱屯), Qian Baohua(钱保华), Chen Rongsan(陈荣三), Dai Anbang(戴安邦). Studies on silicic acid and its salts(X): Kinetics of polymerization of monosilicic acid[J]. *Aata Chimica Sinica* (化学学报), 1981, **39**: 1-11
- [16] Dai Anbang(戴安邦), Chen Rongsan(陈荣三), Zhu Tun(朱屯). Studies on silicic acid and its salts(VII): A more complete N-curve[J]. *Journal of Nanjing University* (南京大学学报), 1963, **7**: 20-29
- [17] Dai Anbang(戴安邦), Chen Rongsan(陈荣三), Liu Haicheng(柳海澄), Chen Yuehua(陈月华). Studies on silicic acid and its salts(XIII): Dissociation constants of monosilicic acid in the gelation process[J]. *Aata Chimica Sinica* (化学学报), 1982, **40**: 767-769
- [18] Dai Anbang(戴安邦), Chen Rongsan(陈荣三). Studies on silicic acid and its salts(V): Effect of fluoride ions on polymerization of silicic acid[J]. *Aata Chimica Sinica* (化学学报), 1963, **29**: 384-389
- [19] Dai Anbang(戴安邦), Chen Rongsan(陈荣三), Ji Mingde(季明德), Dai Qingping(戴庆平), Zhang Xueqin(张雪琴), Wang Bokang(王伯康). Studies on silicic acid and its salts(IX): Effect of added salt and concentration on rate of polymerization of monosilicic acid[J]. *Journal of Nanjing University* (南京大学学报), 1964, **8**: 80-95
- [20] Lee H J, Moon S H. Influences of colloidal stability and electrokinetic property on electrodialysis performance in the presence of silica sol[J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 2004, **270**: 406-412
- [21] Spadini L, Schindler P W, Sjoberg S. On the stability of the $\text{AlOSi}(\text{OH})_3^{2+}$ complex in aqueous solution[J]. *Aquat. Geochem.*, 2005, **11**: 21-31
- [22] Xu Yunhua(许韵华), Yin Chenglong(尹承龙), Zhu Hong(朱红), Wang Yongsheng(王永生). Study on effect of metal ions on polymerization and gel reaction of silicic acid[J]. *Journal of Northern Jiaotong University* (北方交通大学学报), 2003, **27**: 97-100
- [23] Yin Chenglong(尹承龙), Xu Yunhua(许韵华), Zhao Haiying(赵海英). Study on acidify effect to silicic acid polymerization and gel reaction[J]. *Journal of Northern Jiaotong University* (北方交通大学学报), 2004, **28**: 65-68
- [24] Jia Guangyao(贾光耀), Deng Yuxin(邓育新). Investigation on the gelation process of silica sol[J]. *Bull. Ceram. Soc.* (硅酸盐通报), 2004, **25**: 91-93
- [25] Shen Xingmei(申星梅), Li Liaosha(李辽沙), Luo Tao(罗涛), Wu

- Xingrong(武杏荣), Gao Zhifang(高志芳), Lü Huihong(吕辉鸿). Preparation method of high purity silica sol without metallic ions[P]: CN, 201210354108. 2012-12-26
- [26] Thilo E, Miedreich W. Die konstitution der wasser- haltigen natriumsilicate[J]. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1951, **267**: 76-79
- [27] Li Shougui(李守贵), Mao Yachun(毛亚春), Xu Ruren(徐如人), Tang Aoqing(唐敖庆). Studies on the polymerization between high polymeric silicate anions and mono-aluminate anions and the hydrothermal crystallization behaviour[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities* (高等学校化学学报), 1995, **16**: 1491-1494
- [28] Shen Xingmei(申星梅), Luo Tao(罗涛), Ai Jin(艾进), Wu Xingrong(武杏荣), Lü Huihong(吕辉鸿), Li Liaosha(李辽沙). Polymerization behavior of intermediate in the process of fine chemicals preparation by metallurgical solid waste[J]. *Journal of Process Engineering* (过程工程学报), 2013, **13**: 86-90