

## 研究论文

## 新型聚乙烯醇/硅系杂化膜的制备及渗透性能

张秋根, 陈 瑜, 陈建华, 刘庆林

(厦门大学化学化工学院化学工程与生物工程系, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 采用溶胶-凝胶法制备了聚乙烯醇 (PVA) / -氨基丙基三乙氧基硅氧烷 (APTEOS) 有机/无机杂化膜。用 FTIR 和 XRD 对杂化膜进行了表征。测定了膜在乙醇/水溶液中的溶胀行为。考察了杂化膜对 85% (质量) 的乙醇/水溶液的渗透蒸发分离性能。加入 APTEOS 降低了 PVA 的结晶度, 有效控制了膜的溶胀, 呈现出优良的分 离性能。随着 APTEOS 含量的增加, 杂化膜的选择性急剧增加, 在 5.0% (质量) 时达到最大值; 同时膜的渗透通量迅速增加。解决了 PVA 膜 trade-off 效应。

**关键词:** 聚乙烯醇; 渗透蒸发; 有机-无机杂化膜; -氨基丙基三乙氧基硅氧烷

中图分类号: O 623. 611

文献标识码: A

文章编号: 0438 - 1157 (2007) 05 - 1238 - 06

Preparation and permeation characteristics of novel  
PVA/ APTEOS hybrid membranes

ZHANG Qiugen, CHEN Yu, CHEN Jianhua, LIU Qinglin

(Department of Chemical and Biochemical Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering,  
Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

**Abstract:** Novel organic-inorganic hybrid membranes were prepared through sol-gel reaction of poly (vinyl alcohol) (PVA) with -aminopropyl-triethoxysilane (APTEOS). The resulting membranes were characterized with Fourier transform infrared spectroscopy and wide-angle X-ray diffraction. The swelling degree of PVA and PVA/ APTEOS hybrid membranes in water/ethanol mixture was determined. The pervaporation performance was investigated by separation of water/ethanol mixture at 50 °C. The effect of APTEOS content on the pervaporation performance was studied. The decrease in swelling degree with increasing APTEOS content was due to the formation of hydrogen and covalent bonds in the membrane matrix. The crystalline region of PVA decreased with increasing APTEOS content. The separation factor for water increased, and then decreased when APTEOS content was more than 5.0% (mass). The hybrid membrane containing 5.0% (mass) APTEOS exhibited the highest separation factor. However the permeation rate increased remarkably with increasing APTEOS content. The trade-off relation of the PVA membrane was solved, and the PVA/ APTEOS hybrid membranes showed high pervaporation properties.

**Key words:** poly (vinyl alcohol); pervaporation; organic-inorganic hybrid membranes; -aminopropyl-triethoxysilane

2006 - 04 - 19 收到初稿, 2006 - 06 - 08 收到修改稿。

联系人: 刘庆林。第一作者: 张秋根 (1981 →), 男, 博士研究生。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50573063); 高等学校博士点专项基金 (20050384013)。

Received date: 2006 - 04 - 19.

Corresponding author: Prof. LIU Qinglin. E - mail: ql Liu @ xmu. edu. cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (50573063) and the Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education (20050384013).

## 引 言

膜分离技术由于具有易操作、高效、低能耗的特点,已在医药、食品、工业、能源、环境等领域得到了广泛的应用。而渗透蒸发(pervaporation, PV)是膜研究中最活跃的领域之一,它是一种用于多组分液态溶液的分离和提纯的膜分离技术,对共沸和近沸点混合物分离具有特别的优势<sup>[1-3]</sup>。

PVA 是 PV 脱水膜的一种常用材料,它具有好的化学稳定性、成膜性和高亲水性。但它在水溶液中易溶胀,导致膜的机械强度和对水的选择性下降;且均质膜通量较小,不适合工业应用<sup>[4]</sup>。由此,控制 PVA 膜的溶胀,提高它的渗透分离性能是目前 PVA 膜材料改性的一个重要的研究内容。许多研究者采用马来酸、戊二醛、苯二胺等对其进行交联改性,可得到高选择性的 PV 膜,降低膜的溶胀<sup>[5-9]</sup>。也有在膜中引入无机组分在 PVA 链间形成化学交联,增加膜物化稳定性,同时大幅度的提高膜的选择性<sup>[2,10-12]</sup>。以上通过交联方法来控制 PVA 膜的溶胀,提高了膜的渗透选择性,但其渗透通量急剧下降。为此,如何有效的控制 PVA 膜在水溶液中的溶胀,提高其选择性,又不降低渗透通量就成了一个很重要的课题。

有机/无机杂化膜在有机基体中引入无机组分,可增强膜的力学性能,提高膜的热稳定性,改善和修饰膜的孔结构和分布,提高膜的耐溶剂性,调整亲-疏水平衡,控制膜溶胀,提高膜的选择性和渗透性。这种杂化膜材料具有良好的物化稳定性、优良的分性能,且具有好的成膜性,已成为高分子材料科学和膜材料制备等领域的研究热点<sup>[13-15]</sup>。为了控制亲水膜在水溶液中的溶胀,提高它们的分离性能,国内外研究者制备了壳聚糖(CS)/-甘油醚基丙基三甲氧基硅烷(GPTMS)<sup>[16]</sup>、季胺化 CS/四乙氧基硅烷(TEOS)<sup>[3]</sup>、PVA/TEOS<sup>[2,11]</sup>、PVA/GPTMS<sup>[10,17]</sup>等有机/无机杂化膜,它们在水溶液中具有低的溶胀度,且展现出好的物化稳定性和良好的渗透蒸发分离性能。

本文以采用 -氨基丙基三乙氧基硅氧烷(APTEOS)作为无机组分,通过溶胶-凝胶法制备 PVA/APTEOS 杂化膜。APTEOS 是一种常用的无机交联剂,加入可与 PVA 主链形成化学交联,有效控制它在水溶液中的溶胀;同时 APTEOS 还

带有氨基,具有一定的亲水性,可最低限度的降低膜的亲水性,同时它带有较大的氨基,可在 PVA 链间中形成阻隔,降低 PVA 的结晶,增大膜的渗透通量。

## 1 实验部分

### 1.1 原料与试剂

PVA,聚合度为 1750 ±50,国药集团化学试剂有限公司。APTEOS,工业纯,上海耀华化工厂,使用前未经纯化。其余试剂均购自国药集团化学试剂有限公司,分析纯。

### 1.2 杂化膜的制备

在 100 ml 二次蒸馏水中加入 4 g PVA,90 下搅拌 3 h 溶解,热过滤去除不溶物。然后向 PVA 溶液中加入定量的 APTEOS,及 2 mol · L<sup>-1</sup> 的稀盐酸 1 ml,在 30 下搅拌 10 h,得所需铸膜液。上述铸膜液在室温下静置 10 h 后,用刮刀在洁净的玻璃板上刮膜,室温通风干燥 36 ~ 48 h 后揭下放入 80 烘箱干燥 24 h,得透明的 PVA/APTEOS 杂化膜。得到的膜记为 M-X,其中 X 为铸膜液中 APTEOS 与 PVA 的质量分数,分别为 0、2.5%、4.0%、5.0%、6.0%、7.5%和 10%。

### 1.3 杂化膜的结构表征

采用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR 740SX,美国尼高力仪器公司)对 PVA/APTEOS 杂化膜的化学结构进行表征;杂化膜的物理结构用多晶粉末 X 射线衍射仪 Panalytical Xpert(荷兰 Panalytical 分析仪器公司)进行分析。

### 1.4 杂化膜的溶胀性能测试

将 PVA 膜和杂化膜在 80 下干燥 8 h 后称重,得  $W_d$ ,50 下把膜浸泡在乙醇水溶液中,溶胀 24 h 取出,用吸水纸擦干,快速称重;把膜又放入原料液中浸泡 2 h,重复上述过程,直至有 3 个质量相近,取其平均值得溶胀膜的质量  $W_s$ 。膜的溶胀度 DS 通过下式计算

$$DS = \left( \frac{W_s - W_d}{W_d} \right) \times 100\%$$

### 1.5 杂化膜的渗透蒸发性能测试

PV 测试采用德国 SULZER CHEMTECH 公司的 PERVAP 2201 型 PV 装置,自己组装的膜分离单元,有效渗透面积为 70.88 cm<sup>2</sup>,透过侧压力为 2 ~ 3 kPa。膜在 PV 实验前在料液中溶胀 120 min,渗透液用冰盐冷阱(40 )收集 1 h,料

液和渗透液组成用 WA Y-2S 型数字阿贝折光仪 (上海精密科学仪器有限公司, 精度  $\pm 0.0001$ ) 测定。

膜的渗透蒸发用渗透通量  $J_P$  ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ), 分离因子  $\text{sep}$  和分离指数  $\text{PSI}$  表征, 其计算式如下

$$J_P = W_P / (At)$$

$$\text{sep} = (P_{\text{water}} / P_{\text{ethanol}}) / (F_{\text{water}} / F_{\text{ethanol}})$$

$$\text{PSI} = J_P (\text{sep} - 1)$$

其中  $W_P$  是渗透液的质量,  $\text{kg}$ ;  $A$  是膜单元的有效面积,  $\text{m}^2$ ;  $t$  是渗透液收集的时间,  $\text{h}$ ;  $P_{\text{water}}$  和  $P_{\text{ethanol}}$  分别是渗透液中水和乙醇的质量分数;  $F_{\text{water}}$  和  $F_{\text{ethanol}}$  即为料液中水和乙醇的质量分数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 杂化膜的合成

在 PVA/APTEOS 杂化膜的制备过程中, APTEOS 在 HCl 存在的情况下发生水解, 生成硅烷醇。这些硅烷醇分散在 PVA 溶液中, 硅烷醇与 PVA 主链上的羟基在干燥过程中发生脱水缩合反应形成  $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$  共价键, 同时硅烷醇之间也可能发生脱水聚合形成硅氧烷<sup>[18]</sup>。且硅烷醇上的羟基和氨基可与 PVA 无定形区的游离羟基形成氢键。这些氢键和  $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$  键就构成了 PVA/APTEOS 杂化膜中的交联点。

### 2.2 杂化膜的特征

膜的物理结构采用多晶粉末 X 射线衍射仪分析, 如图 1 所示。从图中可知 PVA 与杂化膜的典型吸收峰出现  $20^\circ$  左右, 随着 APTEOS 含量的增加, 杂化膜的峰强逐渐降低, 表明 PVA 的结晶度下降, 无定形区增加。这是由于 APTEOS 分散在 PVA 链间, 与线性聚乙烯链形成  $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$  键, 且 APTEOS 上具有较大的基团氨基, 具有位阻作用, 它们共同作用阻止了 PVA 链间结晶区的形成, 降低了 PVA 的结晶度。从而导致无定形区的增加, 有利于组分的渗透, 增加渗透通量。

PVA 和其杂化膜的红外光谱如图 2 所示。PVA 膜在  $3300 \text{ cm}^{-1}$  附近存在一个由  $\text{O}-\text{H}$  伸缩振动引起的宽的强吸收带。从 M-0 到 M-5.0%, 这个吸收带逐渐往右偏移, 且强度增加; 而从 M-5.0% 到 M-10% 变化正好相反, 吸收带逐渐往左偏移, 继而又稍微下降。这是因为随着 APTEOS 含量的增加, PVA 的无定形区增加, 膜中的游离羟基增多 (游离  $\text{O}-\text{H}$  伸缩,  $3650 \sim 3580 \text{ cm}^{-1}$ ), 并

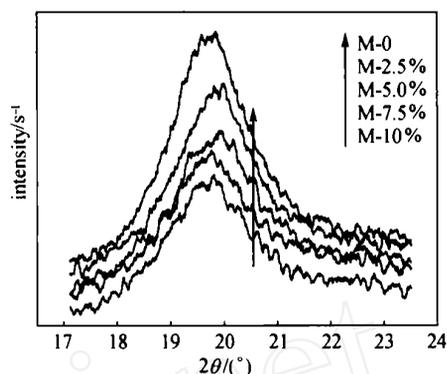


图 1 PVA 和杂化膜的 XRD 衍射图

Fig. 1 XRD patterns of PVA and hybrid membranes

且 APTEOS 的加入引入了氨基 ( $\text{N}-\text{H}$  伸缩,  $3500 \sim 3300 \text{ cm}^{-1}$ ), 它们使这个宽吸收带向左偏移, 强度增加。这意味着 M-2.5%、M-5.0% 的亲水性增加。但过量的 APTEOS 加入, 膜中的交联密度增加, 使膜中游离羟基减少, 导致吸收带向左偏移, 强度下降。另外, 在  $1000 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$  附近出现一个由  $\text{C}-\text{O}$  伸缩振动引起的强吸收带, 随着 APTEOS 含量的增加而增加。这表明  $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$  键的形成, 因为  $\text{Si}-\text{O}$  与  $\text{C}-\text{O}$  具有同样的吸收峰,  $1090 \sim 1020 \text{ cm}^{-1}$ , 但过量的 APTEOS 可引起发生聚集, 从而影响  $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$  键的形成。

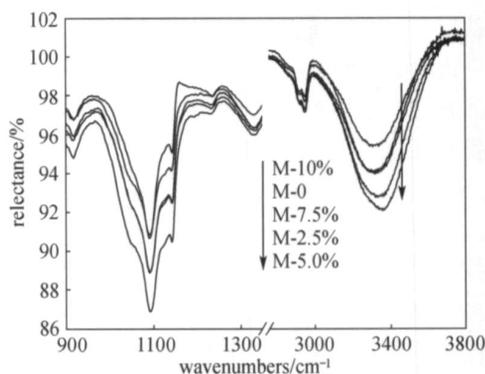


图 2 PVA 和杂化膜的 FTIR 图谱

Fig. 2 FTIR spectra of PVA and the hybrid membranes

### 2.3 杂化膜的溶胀性能

膜的溶胀性能与膜的结构、组分与膜的亲和力的差别、组分间的偶合作用、组分与膜的作用方式对其他组分与膜相互作用的影响都密切相关, 其在渗透蒸发过程中具有重要的作用<sup>[19]</sup>。

PVA 膜在水溶液中易溶胀, 使膜的自由体积增加, 导致乙醇分子渗透量增加, 对水的选择性下

降。从而需在 PVA 链间形成交联，控制溶胀，提高其分离性能。图 3 反映了 PVA 和杂化膜在 85% (质量) 乙醇水溶液中的溶胀行为。随着 APTEOS 含量的增加，杂化膜的溶胀度线性下降。这是由于杂化膜中 APTEOS 与 PVA 形成化学交联，增加了其机械强度，降低了 PVA 链的移动性，导致杂化膜在水溶液中的溶胀度下降。再者，当 APTEOS 质量含量大于 5.0% 时，溶胀度急剧下降，这是因为过度的交联使 PVA 膜的羟基急剧减少，同时 APTEOS 团聚可能在膜中形成硅粒子，增加膜的疏水性，降低水在膜中的吸附。

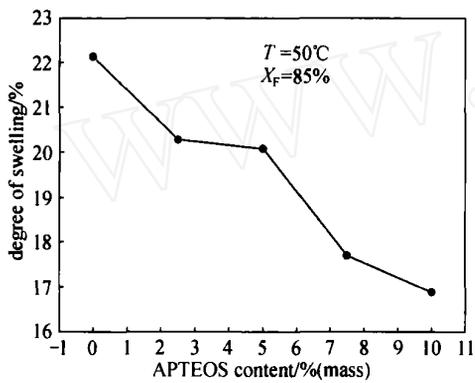


图 3 APTEOS 含量对杂化膜在乙醇水溶液中溶胀度的影响

Fig. 3 Effects of APTEOS content on swelling degree of hybrid membrane in water/ethanol mixture

### 2.3 杂化膜的分离性能

在料液温度为 50 时，研究了 PVA 和 PVA/APTEOS 杂化膜对 85% (质量) 乙醇水的分离性能，其实验结果如图 4 所示。随着膜中 APTEOS 含量的增加，杂化膜的分离因子  $J_{sep}$  先急剧增加，后降低，在 APTEOS 质量含量为 5.0% 时达到最大值 108.08。从 M-0 到 M-5.0%  $J_{sep}$  急剧增加，是因为 APTEOS 在 PVA 的无定形区形成交联，增加了 PVA 无定形区的密度，降低了溶胀，使乙醇的渗透扩散下降；同时膜中游离羟基和氨基的增加，增加了膜的亲水性，使膜对水的吸附选择性增加，导致杂化膜对水的渗透选择性的增加。这已在红外光谱分析中得到了证实。另外，随着 APTEOS 含量的增加，杂化膜的  $J_p$  急剧增加。这是由于 APTEOS 加入降低了 PVA 的结晶度，且随着其含量的增加，结晶度一直下降，即膜中无定形区增加，组分渗透区域增加，导致水和乙醇的渗透量增加。这已被 XRD 分析证实。再者随着

APTEOS 质量含量大于 7.5% 时，APTEOS 可能发生聚集，形成无机粒子，使膜的疏水性缓慢下降，且结晶度变化不大 (见图 1)，导致  $J_{sep}$  下降减缓， $J_p$  缓慢增加。同时随着 APTEOS 含量的增加，杂化膜的 PV 指数 PSI 先增加，后减少，在 5.0% 为最大值 11.65，见图 5。

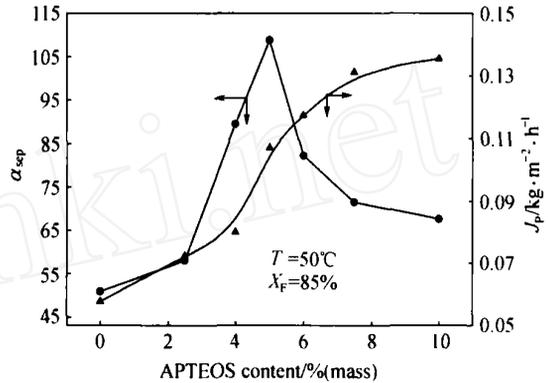


图 4 APTEOS 含量对杂化膜的渗透蒸发分离性能的影响

Fig. 4 Effects of APTEOS content on PV properties of hybrid membrane in separating water/ethanol mixture

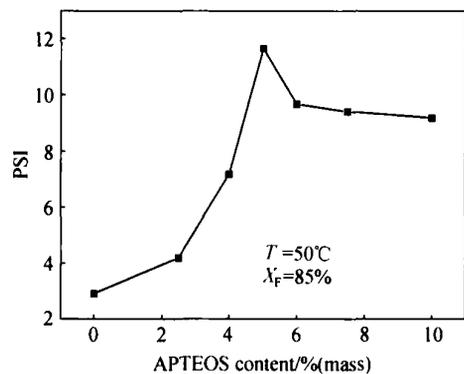


图 5 APTEOS 含量对杂化膜渗透蒸发 PSI 值的影响

Fig. 5 Effects of APTEOS content on PSI of hybrid membranes in PV of water/ethanol mixture

为了更好地了解各组分通过杂化膜的渗透情况，绘制了各组分渗透通量随 APTEOS 含量变化的曲线，见图 6。从图 6 可知，随着 APTEOS 含量的增加，水的渗透通量  $J_{water}$  急剧增加，这是由于渗透组分主要是通过膜中的无定形区扩散，膜中无定形区增加将导致渗透通量的增加。而对于乙醇，在 APTEOS 质量含量低于 5.0% 时基本不变，这是由于膜中无定形区增加将使乙醇的渗透量

增加, 但无定形在交联的作用下变得更致密, 降低了乙醇的渗透量, 综合作用使乙醇的渗透通量  $J_{ethanol}$  基本保持不变。但当 A PTEOS 质量含量超过 5.0% 时, 膜的疏水性增加, 增加了乙醇的吸附, 而水的渗透通量增加减缓, 从而使  $J_{ethanol}$  略有增加, 导致  $J_{sep}$  下降。

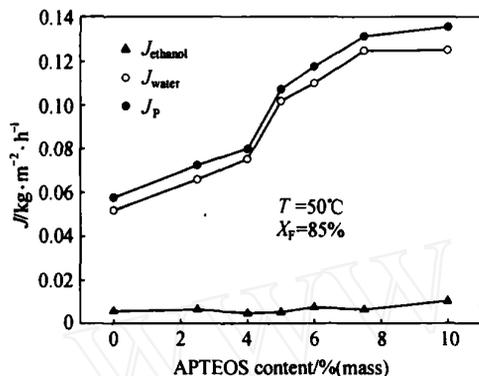


图 6 A PTEOS 含量对渗透蒸发分离乙醇水溶液的总通量、水和乙醇的通量的影响

Fig. 6 Effects of A PTEOS content on total flux, and fluxes of water and ethanol in PV of water/ethanol mixture

### 3 结 论

采用溶胶-凝胶法制备了不同 A PTEOS 含量的 PVA/A PTEOS 有机/无机杂化膜, 测定了对 85% (质量) 乙醇水溶液的 PV 分离性能。研究表明, 当 A PTEOS 质量含量为 5.0% 时, 杂化膜具有最高的选择性, 即  $J_{sep}$  为 108.08。并且在 A PTEOS 质量含量低于 5.0% 时, 杂化膜的选择性和渗透通量都急剧增加, 解决了 PVA 膜的 trade-off 效应。然而, 过量的 A PTEOS 将增加膜的疏水性, 导致杂化膜对水的选择性下降。

料液的组成、渗透物的化学性质和分子大小、渗透物与膜的相互作用等对膜的分离性能有很大影响。操作条件对聚合物膜的溶胀性能和渗透蒸发分离性能的影响以后进一步研究。

### References

- [1] Feng X S, Robert Y M H. Liquid separation by membrane pervaporation: a review. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, 36 (4): 1048-1066
- [2] Urugami T, Okazaki K, Matsugi H, Miyata T. Structure and permeation characteristics of an aqueous ethanol solution of organic-inorganic hybrid membranes composed of poly (vinyl alcohol) and tetraethoxysilane. *Macromolecules*, 2002, 35: 9156-9163
- [3] Urugami T, Katayama T, Miyata T, Tamura H, Shiraiwa T, Higuchi A. Dehydration of an ethanol/water azeotrope by novel organic-inorganic hybrid membranes based on quaternized chitosan and tetraethoxysilane. *Biomacromolecules*, 2004, 5: 1567-1574
- [4] Svetlana I S, Haruhiko O, Khantong S. Hydrophilic membranes for pervaporation: an analytical review. *Desalination*, 1997, 110: 251-286
- [5] Yeom C K, Lee K H. Pervaporation separation of water-acetic acid mixtures through poly (vinyl alcohol) membranes crosslinked with glutaraldehyde. *J. Membr. Sci.*, 1996, 109: 257-265
- [6] Huang R Y M, Rhim J W. Modification of poly (vinyl alcohol) using maleic acid and its application to the separation of acetic acid-water mixtures by the pervaporation technique. *Polymer International*, 1993, 30: 129-137
- [7] Guo Hongxia (郭红霞), Jin Zhemin (金吉民), Chen Cuixian (陈翠仙). Relation between the material structure and the performance of cross-linked PVA membrane. *Chemical Research and Application (化学研究与应用)*, 2005, 17 (2): 194-196
- [8] Yeom C K, Lee K H. A study on permeation behavior of a liquid mixture through PVA membranes having a crosslinking gradient structure in pervaporation. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1996, 59: 1271-1279
- [9] Islan N, Sanli O. Separation characteristics of acetic acid-water mixtures by pervaporation using poly (vinyl alcohol) membranes modified with malic acid. *Chem. Eng. Process.*, 2005, 44: 1019-1027
- [10] Peng F B, Lu L Y, Sun H L, Wang Y Q, Wu H, Jiang Z Y. Correlations between free volume characteristics and pervaporation permeability of novel PVA-GPTMS hybrid membranes. *J. Membr. Sci.*, 2006, 275: 97-104
- [11] Kariduraganavar M Y, Kulkarni S S, Kittur A A. Pervaporation separation of water-acetic acid mixtures through poly (vinyl alcohol) -silicone based hybrid membranes. *J. Membr. Sci.*, 2005, 246: 83-93
- [12] Upadhyaya D J, Bhat N V. Separation of azeotropic mixture using modified PVA membrane. *J. Membr. Sci.*, 2005, 255: 181-186
- [13] Guizard C, Bac A, Barboiu M, Hovnanian N. Hybrid organic-inorganic membranes with specific transport properties: applications in separation and sensors technologies. *Sep. Purif. Technol.*, 2001, 25: 167-180
- [14] Ai Xiaoli (艾晓莉), Hu Xiaoling (胡小玲). Study on organic-inorganic hybrid membranes. *Progress in Chemistry (化学进展)*, 2004, 16 (4): 654-659

- [15] Li Chuanfeng (李传峰), Shao Huaiqi (邵怀启), Zhong Shunhe (钟顺和). Preparation technology of organic-inorganic hybrid membrane. Progress in Chemistry (化学进展), 2004, 16 (1): 84-89
- [16] Liu Y L, Su Y H, Lai J Y. In situ crosslinking of chitosan and formation of chitosan-silica hybrid membranes with using  $\gamma$ -glycidoxypropyltrimethoxysilane as a crosslinking agent. Polymer, 2004, 45: 6831-6837
- [17] Peng F B, Lu L Y, Sun H L, Wang Y Q, Liu J Q, Jiang Z Y. Hybrid organic-inorganic membrane: solving the trade off between permeability and selectivity. Chem Mater., 2005, 17: 6790-6796
- [18] Zhang Q G, Liu Q L, Chen Y, Chen J H. Dehydration of Isopropanol by novel poly(vinyl alcohol)-silicone hybrid membranes. Ind Eng Chem Res, 2007, 46: 913-920
- [19] Caspers C B, Langer E T, Lichtenthaler R N. Sorption isotherms of alcohols in zeolite-filled silicone rubber and in PVA composite membranes. J. Membr. Sci., 1992, 70: 75-83

## 《化工进展》2007年第4期目次

### 进展与述评

- 氯铂酸型离子液体催化烷基化的研究进展及工业化前景 ..... 彭 朴, 葱 雷, 马传彦, 段启伟
- $A_2O_3$  催化臭氧化去除水中有机物的研发进展 ..... 王丽波, 孙志忠
- 油脂酯交换反应催化剂的研究进展 ..... 刘晓华, 朱华平, 吴宗斌, 张 萍, 毛宗强
- 钛硅复合氧化物光催化剂的研究进展 ..... 冀晓静, 郑经堂, 石建稳, 赵玉翠
- 四氯化碳催化加氢研究进展 ..... 张东宝, 朱建军, 单玉华, 李明时
- 芳香族化合物的固体酸催化硝化研究进展 ..... 梅光泉, 陶 琪, 许诏怡, 熊知行, 郑寿荣
- L-N-氨甲酰水解酶研究进展 ..... 梅艳珍, 何冰芳, 欧阳平凯
- 枞酸和去氢枞酸生物活性衍生物研究进展 ..... 韩春蕊, 宋湛谦, 商士斌
- 羟基乙酸合成与分析方法综述 ..... 胡基埂
- 直接甲醇燃料电池用阻醇质子交换膜研究进展 ..... 张 颖, 尹玉姬, 姚康德
- 直接甲醇燃料电池用有机-无机杂化质子交换膜研究进展 ..... 靳 豪, 谢晓峰, 尚玉明, 冯少广, 吕亚非
- CFD-PIV 流场分析技术应用于太阳热水系统的研究进展 ..... 艾 宁, 樊建华, 计建炳
- 低温脱硫剂的研究进展 ..... 李 芬, 张 杰, 姜安玺, 邵纯红, 闫 波
- 鸟粪石除磷工艺研究进展 ..... 佟 娟, 陈银广, 顾国维
- 超临界流体在非催化反应中的应用 ..... 刘 翀, 韩金玉, 常贺英, 王 华

### 研究开发

- 超声波结合复合絮凝剂强化生物污泥脱水研究及其作用机理 ..... 朱书卉, 许红林, 韩萍芳
- 旋转填料床中臭氧化处理染料废水的试验 ..... 刁金祥, 刘有智, 李 鹏, 王 贺, 焦纬洲
- 常压和加压浸渍法制备壳聚糖性能对比 ..... 张爱丽, 柳玉肖, 周集体
- 环状氯化磷腈微胶囊阻燃剂的研究 ..... 刘亚青, 赵贵哲
- 纳米  $SiO_2/PS$  复合材料的制备及性能 ..... 王文生, 高保娇, 蒋玉梅, 黄曦桥
- PAN 基高模碳纤维阳极氧化表面处理 ..... 侯永平, 王浩静, 李东风
- 掺杂与表面包覆对尖晶石型  $LiMn_2O_4$  电化学性能的影响 ..... 胡拥军, 李义兵, 吴四贵
- 一株聚乙烯醇降解酶产生菌的产酶条件的优化 ..... 姚璐晔, 堵国成, 华兆哲, 陈 坚
- 含硅水凝胶膜中  $Na^+$  的渗透性 ..... 黎新明, 崔英德, 尹国强, 贾振宇, 廖列文
- 复合型缓蚀剂的缓蚀性能 ..... 任晓光, 谢云峰, 宣征南

### 应用技术

- 高纯度丙烯中烃类杂质分析方法的比较与优化 ..... 苏胜利, 魏德俊
- 乙酸甲酯与甲醇共沸物催化精馏水解工艺 ..... 邱 挺, 吴燕翔, 王良恩, 赵之山
- 聚环氧琥珀酸用于高炉煤气洗涤水的阻垢分散 ..... 何永智, 张冰如, 李风亭, 王 森

### 节能技术专栏

- 核磁共振处理稀土活性复合物用于燃油节能环保 ..... 辛寅昌, 周世光, 康 峰, 许东彬, 安 骏

### 过程系统工程专栏

- PSE 在石化科技创新中的应用 ..... 郭锦标, 傅 军