

改性聚乙烯醇的制备及其性能的研究

宋瑜^{1*} 唐琪² 李如意² 蒋鹏^{1*} 胡茜¹

1 江苏龙环环境科技有限公司, 江苏 常州 213001

2 常州大学环境科学与工程学院, 江苏 常州 213164

[摘要] 在高浓度氨氮废水处理工艺中, 固定化微生物技术因具有提高相对微生物浓度、增强生物污水处理效率等优势而得到广泛地应用。PVA (聚乙烯醇) 由于其价廉, 机械强度高, 抗微生物分解并且水溶膨胀性较低等优点成为固定化微生物技术常用的包埋剂。但随着水质状况更加复杂多元化, 处理标准的不断提高, 原先的聚乙烯醇固定化微生物的技术对微生物具有一定的生物毒性、回收利用率低、抗生物降解性差、机械性能差的问题逐渐暴露了出来。因此文中通过对于聚乙烯醇的表面交联改性, 通过 SEM、XRD 等方法, 探究改性后的聚乙烯醇相比较未改性的聚乙烯醇, 对于生物降解性、机械性能、回收利用率等的影响。对于以后的聚乙烯醇改性方法提供新思路, 对降低高浓度氨氮废水水质, 保护环境具有重要意义。

[关键词] 高浓度氨氮废水; 固定化微生物技术; 聚乙烯醇; 表面交联改性; 改性聚乙烯醇

DOI: 10.33142/ec.v6i7.8920

中图分类号: TH3

文献标识码: A

Research on Preparation and Properties of Modified Polyvinyl Alcohol

SONG Yu^{*1}, TANG Qi², LI Ruyi², JIANG Peng^{*1}, HU Qian¹

1 Jiangsu Longhuan Environmental Technology Co., Ltd., Changzhou, Jiangsu, 213001, China

2 School of Environmental Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou, Jiangsu, 213164, China

Abstract: In the treatment process of high concentration ammonia nitrogen wastewater, immobilized microbial technology has been widely applied due to its advantages of increasing relative microbial concentration and enhancing the efficiency of biological wastewater treatment. PVA (polyvinyl alcohol) has become a commonly used embedding agent for immobilized microorganisms due to its advantages such as low cost, high mechanical strength, resistance to microbial decomposition, and low water solubility and expansion. However, as the water quality situation becomes more complex and diversified, and the treatment standards continue to improve, the original technology of immobilizing microorganisms with polyvinyl alcohol has gradually exposed issues such as certain biological toxicity, low recovery and utilization rate, poor biodegradability, and poor mechanical performance to microorganisms. Therefore, the article explores the effects of surface crosslinking modification of polyvinyl alcohol, SEM, XRD and other methods, on the biodegradability, mechanical properties, and recycling efficiency of modified polyvinyl alcohol compared to unmodified polyvinyl alcohol. Providing new ideas for future polyvinyl alcohol modification methods is of great significance in reducing the water quality of high concentration ammonia nitrogen wastewater and protecting the environment.

Keywords: high concentration ammonia nitrogen wastewater; immobilized microbial technology; polyvinyl alcohol; surface crosslinking modification; modified polyvinyl alcohol

PVA 具有良好的成膜性和成纤性, 广泛应用于薄膜与合成纤维工业。PVA 由于其含有许多的羟基所以可以很好地溶于水。PVA 是一种合成的水溶性生物相容性聚合物。它是由聚醋酸乙烯酯醇解产生的, 它可以赋予聚合物不同的物理性质, 例如亲水性, 主要与水解度和聚合程度有关。未改性的 PVA 水凝胶在水中稳定性差, 这可能会破坏薄膜的完整性, 降低其性能^[1]。因此, 通过交联 PVA, 可以降低膜的亲水性, 并提供合适的网络来捕获生物分子。化学交联薄膜是基于交联剂和 PVA 的大量羟基之间的反应。PVA 的交联剂种类繁多, 如马来酸、甲醛和戊二醛 (GA)^[2]。分子内或分子间反应模式可通过特定交联剂和/或操作条件进行调整。10 近年来, GA 作为 PVA 交联剂得到了越来越多的关注, 因为它不需要热处理来驱动反应。

石墨烯具有巨大的优良性能, 是处理污水的良好吸附材料。石墨烯具有二维结构、稳定性高, 比表面积大, 吸附效率高等优点^[3]。氧化态石墨烯 (GO) 又名石墨酸, 碳、氧和氢是它的组成元素。制备比较容易, 可以采用化学氧化天然石墨的方法来制备^[4]。除此之外, GO 表面具有高面积、稳定性和亲水性。GO 表面含有许多含氧官能团, 由于其表面具有无限的功能化可能性, 所以具有较大的开发潜力。GO 表面所含的羟基、羧基和环氧基这类丰富的含氧官能团可以通过不同的键合模式 (共价或静电相互作用) 与各种性能的有机材料螯合。修复重金属离子所用的阴离子活性中心为优良复合材料它来自功能化 GO。然而仍然面临着吸附后的回收难度问题, 这会直接影响着水中 GO 修复的效用。通过形成磁性氧化石墨烯 (MGO), 可以很容

易地克服这个问题。GO 的磁化可以通过简单的共沉淀法将 Fe₃O₄ 的磁性纳米颗粒结合到 GO 基体中来实现^[5]。

前人针对这些改性也有一定的研究, Wang 通过共沉淀法将亲水性石墨烯(HG)、硫酸亚铁铵和三氯化铁在 PVA 溶液中混合,合成了具有优越的机械性能的多功能聚合物(亲水性石墨烯-Fe₃O₄-PVA, GFP 复合膜)^[6]。Figueiredo 在没有酸催化剂和有机溶剂的情况下,用戊二醛交联聚乙烯醇(PVA),以提高亲水性生物相容性聚合物的耐水性^[7]。王璐通过引入 RGO 技术,大大提升了 PVA 的力学性能、热稳定性和导电性能^[8]。李春利用含戊二醛的混合交联剂,制备出具有优异水溶性的均质膜,随着 PVA 聚合度的增加,膜的溶胀度也会显著提升^[9]。高梦蛟发现戊二醛与聚乙烯醇的摩尔比对聚乙烯醇的交联度有着至关重要的影响,因此应当加以重视,以确保其达到所需的交联度^[10]。王雪新利用凝胶纺丝技术制备出了一种具有优异拉伸性能的高强聚乙烯醇纤维,其中 GO 质量分数达到 0.1%,比纯 PVA 纤维提高了 36.7%、16.4%和 79.6%^[11],这表明 GO-PVA 纤维具有良好的拉伸性能,可以满足不同应用场景的要求。惠志清通过对氧化石墨烯进行的先磺酸化还原后复合聚合物方法制备的 PVA/SRGO 复合材料具有优异的电学和力学性能^[12]。刘红宇通过共价或非共价方法引入亲水基团,制备水溶性石墨烯,具有与相容性好,易于转移界面张力的优点^[13]。

1 实验材料和方法

1.1 实验仪器与设备

实验中所用的仪器与设备见表 1 所示。

表 1 聚乙烯醇改性试验仪器与设备

名称	型号	生产厂家
高速冷冻型微量离心机	D3024R	拓赫机电科技(上海)有限公司
超净工作台	双人单面超净工作台	郑州赛热达窑炉有限公司
紫外可见光光度计	T60	上海荆和分析仪器有限公司
酸度计	HACH HQ11D	青岛明博环保科技有限公司
数显恒温双头磁力搅拌器	HJ-2A	常州市伟嘉仪器制造有限公司

1.2 实验药剂

石墨粉(1000目,灵寿县石峰矿业加工厂),聚乙烯醇(PVA,聚合度 1788,分子量 84000-89000g/mol⁻¹,最小醇化度 87.4%)购自广州穗新化工有限公司(中国)。戊二醛 25%水溶液(GA, C₅H₈O₂, F.W.100.12),六水氯化铁(FeCl₃·6H₂O),硫酸亚铁(FeSO₄·7H₂O),氢氧化钠(NaOH),高锰酸钾(KMnO₄),硝酸钠(NaNO₃),硫酸(H₂SO₄),盐酸(HCl)购自常州润友贸易有限公司。Ltd.(中国)。

1.3 氧化石墨烯(GO)的制备

改进 Hummers 法采用浓硫酸和高锰酸钾氧化天然磷

片石墨,分低温、中温和高温反应三个阶段。低温阶段主要是硫酸氢根离子和极性硫酸分子插层石墨,中温阶段高锰酸钾深度氧化石墨,高温时,层间化合物发生水解,石墨片间距离增大,体积膨胀,将片层剥离^[14]。具体的实验操作步骤如下:

利用改进 Hummers 法,取 5g 石墨粉和 2.5g 硝酸钠加入到 115mL 浓硫酸中,再缓慢加入一定量 KMnO₄,在 15℃ 以下反应 3h;调到 35℃ 恒温水浴,继续搅拌;之后缓慢加入 230 mL 去离子水,并调节溶液温度于 90~95℃ 上下反应 15min,再向溶液中加入一定量的 30 wt.%H₂O₂,静置。重复以 5.0 wt.%的 HCl 和去离子水对溶液进行充分洗涤。然后,冷冻干燥处理 GO。多次重复以上操作,加入不同质量的氧化剂 KMnO₄(用量分别为 5 g、10g、15g),制备得到一系列氧化程度不同的 GO 样品。所有设备用前均需反复洗刷干净,干燥。

首先配置 200m 混酸:120mL 的 98%的浓硫酸+20mL 的 85%的浓磷酸;浓硫酸:浓磷酸=180:20。取 1.5g 石墨粉,置于已洗刷干净并干燥后的 500mL 烧杯中,将上述混酸缓慢加入。将混合液放入预热到 50℃ 的磁力搅拌油浴锅中(或水浴锅),缓慢加入 9g KMnO₄(60min 极少量缓慢加入,保证温度不变。),持续搅拌,直至试验结束。用滤纸封口,防止烧杯中掉落杂物,反应 6h。50℃ 搅拌下,用注射器逐次吸取少量稀释后的双氧水(30%质量分数稀释为 15%的),伸入烧杯底部,缓缓加入,保证温度变化幅度不大,持续 60min。直到溶液由黑色至略带紫色,最终为亮黄色,且不产生气泡。将上述反应体系,继续在 50℃ 磁力搅拌 3h 后冷却至室温,等待离心洗涤。将产物用去离子水缓慢加水稀释(加少量就行,方便离心)。9000r/min 离心 3~5min。用 15%HCl、乙醇、去离子水顺次洗涤离心。一个循环为一次。次数越多越好。至少 5 次保证效果。将离心后物质置于棕色瓶中,或置于离心管中 90℃ 烘干。

1.4 戊二醛(GA)改性 PVA

称取一定量 PVA,于蒸馏水中 85℃ 加热溶解,冷却至室温,制备成质量分数为 5%的 PVA 溶液,加入质量分数 1%的戊二醛,进行缩醛反应,反应时间 0.5h,得到 PVA 缩醛以此降低聚乙烯醇的溶胀度^[15]。

戊二醛交联 PVA:

(1) 配置 5w/v%的 PVA 溶液:称取 50gPVA,烧杯中加入 1000mL 超纯水,搅拌下,逐次加入 PVA 保证充分溶胀。升高温度至 85℃,搅拌条件下,持续 60min。观测溶液为透明,PVA 溶解均匀,去离子水补充溶液体积至原刻度线^[16]。

(2) 5%PVA 溶液缓慢搅拌冷却至室温,排除气泡。将 PVA 溶液 10 等分。

(3) 配置不同质量分数的戊二醛溶液:0、2、3、4、5、6、8、9 的戊二醛溶液。

(4) 加入 25mL 配置好的不同质量分数的戊二醛溶液

(100mL PVA+25 mL GA),搅拌均匀,于40℃下搅拌10min。

吸取5mL同等体积的PVA缩醛溶液,放入蒸发皿中,测量重量 M_1 ,后置于105℃烘干2h,测定质量 M_2 ,计算变化质量比。

$$\text{计算公式如下: 含水率 } \rho = \frac{M_1 - M_2}{M_1} \times 100\%$$

1.5 磁化氧化石墨烯(MGO)改性PVA

取100mL 5%的上述戊二醛改性后的缩醛溶液放置于三颈烧瓶中,加入0.0025g、0.0075g、0.0125g、0.0175g、0.025g的前文合成的氧化石墨烯,配置成0.1wt%、0.3wt%、0.5wt%、0.7wt%、1wt%的PVA-GO溶液。加入16mL由0.32g的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与0.256g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。加入15mL左右的1mol/L的氢氧化钠,调节pH \approx 12左右。上述混合液于85℃通入氮气(N_2)1h,冷却至室温待用^[17]。

1.6 凝胶球的制备

实验步骤:称取上述戊二醛改性后PVA-GA溶液100mL,加入1%W/V的海藻酸钠。搅拌下充分溶解。饱和硼酸溶液配制,称取4g硼酸,常温溶解于100mL蒸馏水中,升温至50℃,加入5g硼酸,溶解后,降温至室温,倒出上清液,上清液中加入1%氯化钙,配制成1%氯化钙的饱和硼酸溶液。

使用一次性注射器将10mL的混合液缓慢注入含有1%氯化钙的饱和硼酸溶液中,放入4℃冰箱,交联12h,取出,用无菌水洗净然后再用生理盐水浸泡,放入4℃冰箱待用^[18]。

具体加菌凝胶球的制备如下:依据之前的菌株复配结果,选择絮凝剂产生菌荧光:伯克氏=3:1,絮凝剂产生菌与氨氮降解菌的加菌量比值为絮:7=3:1,制备复合菌群。称取上述戊二醛/磁化石墨烯改性后的PVA-GA溶液100mL,加入1%W/V的海藻酸钠。搅拌下充分溶解。饱和硼酸溶液配制,称取4g硼酸,常温溶解于100mL蒸馏水中,升温至50℃,加入5g硼酸,溶解后,降温至室温,倒出上清液,上清液中加入1%氯化钙,配制成1%氯化钙的饱和硼酸溶液。将混合液与交联剂放入无菌操作台,灭菌15~20min,加入6.4mL复合菌剂,搅拌均匀,用3mL的一次性滴管,将浓度为1%氯化钙的饱和硼酸溶液缓慢滴入,交联30min后,再放入4℃冰箱,继续交联12h后取出,先用无菌水洗净,再用生理盐水浸泡后放入4℃冰箱待用。

随后进行凝胶球的表现性能的测定。凝胶球颗粒密度测定:取30颗凝胶球,用吸水纸去除表面水分,倒入量筒,称量量筒重量 m_2 ,称量量筒加凝胶球的重量 m_1 ,则凝胶球的平均重量为: $M = (m_1 - m_2) / 30$ 。加入已知体积的去离子水 V_1 至量筒,直至刚好没过凝胶球,测定此时的体积 V_2 ,则对应的凝胶球的平均体积为: $V = (V_2 - V_1) / 30$ 。则对应凝胶球的密度为: $\rho = M / V$ 。机械强度的测定:取250mL锥形瓶,加入50颗凝胶球,每个锥形瓶加入100mL去离子水,恒温震荡,在200r/min,

24h,测定凝胶球破碎情况。

2 实验结果

2.1 戊二醛(GA)改性PVA结果

戊二醛改性PVA后,通过测量含水量来筛选最佳的GA投加量。具体结果如图1所示。

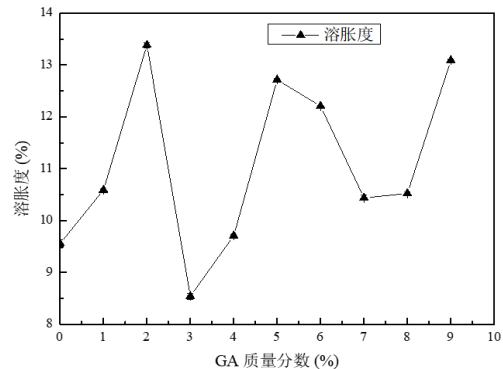


图1 含水率测定

测定结果分析,在GA质量分数在3%的时候,含水率最低,为8.524%,在质量分数为2%左右时最高,随后呈现波动形式。

2.2 磁性氧化石墨烯改性PVA

为了测定戊二醛改性后的氧化石墨烯是否磁化成功,对洗涤八次后的氧化石墨烯,以及梯度磁化后的氧化石墨烯,进行XRD检查,具体结果如图2所示,洗涤8次的纯氧化石墨烯在约 $2\theta = 10.09$ 处出现典型的氧化石墨烯(GO)衍射峰,0.1wt%梯度在约 $2\theta = 32.61$ 处出现典型 Fe_3O_4 衍射峰,并且该峰尖锐。在约 $2\theta = 19.83$ 处,出现典型的聚乙烯醇衍射峰。随着氧化石墨烯含量的添加, $2\theta = 10.09$ 处氧化石墨烯的衍射峰相比较纯的氧化石墨烯的衍射峰明显变弱。

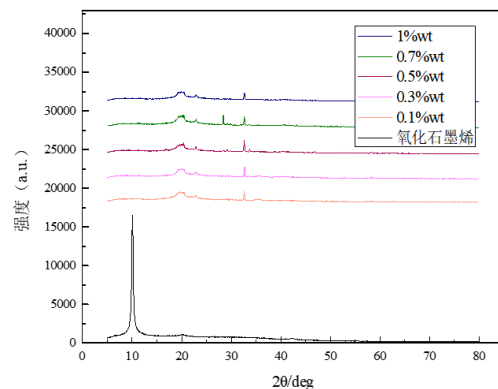


图2 MGO改性XRD表征图

2.3 凝胶球的初步表征

2.3.1 凝胶球的表现特性

表2显示,各梯度的凝胶球体的直径系数没有明显差异,但显示密度的降低是凝胶球体振荡破碎率增加的主要因素。这也解释了0.1wt%GO和0.7wt%GO的振荡破碎率的增加^[19]。0.3wt%GO梯度凝胶球体的最高反弹范围为18~

23cm, 在 200r/min 的高速振荡下, 凝胶球体的破碎率为 0。1wt% 的 GO 梯度凝胶球体, 虽然振荡破碎率也为 0, 但反弹程度较低。具体结果如下表 2 所示, 不同梯度的凝胶球体的表现形貌图, 如图 3 所示。

表 2 凝胶球表现性能表

名称	D (mm)	M (g)	V (mL)	B (cm)	0 (%)
0.1%GO 添加	4.2	0.025	0.027	3~5	轻度挤压不回弹, 且破碎。震荡破碎率 4%
0.3%GO 添加	4.2	0.042	0.047	18~23	重度挤压回弹, 不破碎。震荡破碎率 0%
0.5%GO 添加	4.2	0.042	0.047	8~15	中度挤压不回弹, 且破碎。震荡破碎率 0%
0.7%GO 添加	4.2	0.03	0.04	3~5	轻度挤压不回弹, 且破碎。震荡破碎率 5%
1%GO 添加	4.2	0.06	0.067	3~5	重度挤压不回弹, 且破碎。震荡破碎率 0%

注: 根据不同重量部分的氧化石墨烯的添加量, 有五个梯度。D 是凝胶球体的平均直径, M 是凝胶球体的平均重量, V 是凝胶球体的平均体积, B 代表凝胶球体的平均反弹, 0 指凝胶球体的振荡碎裂率。

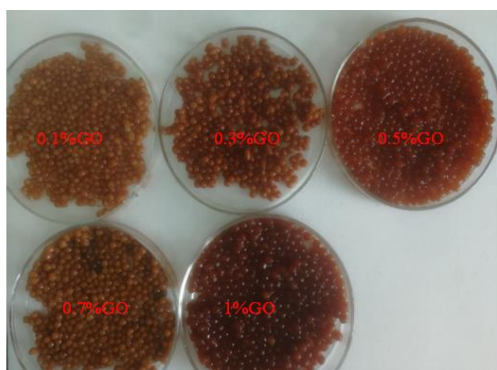


图 3 不同梯度凝胶球表现形貌图

2.3.2 凝胶球传质性能测定

传质性能的测量结果表明, 0.1% (重量) GO 和 0.3% (重量)GO 梯度的浸润速度达到最快的 100%, 而 0.5% (重量)、0.7% (重量) 和 1% (重量) GO 梯度的浸润速度是随着时间逐步增加, 最终达到 100%。(图 4)。

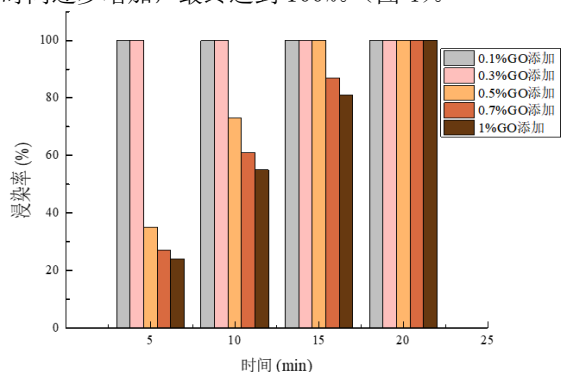


图 4 传质性能测定结果

3 结语

本文主要针对 PVA 进行溶胀度改性, 以及机械强度改性, 并对改性结果进行了初步表征, 最终结果如下所示:

(1) 戊二醛改性的最佳质量分数为 3%, 此时对应的聚乙烯醇的溶胀度为 8.54%。(2) 石墨烯与纳米四氧化三铁改性 XRD 以及凝胶球表现性能结果显示, 磁化改性聚乙烯醇材料制备成功。(3) 表现性能显示 0.3%GO 添加下的凝胶球弹落性能与机械强度最优。(4) 传质性能显示 0.1%GO, 0.3%GO 添加下的凝胶球传质性能最优。

戊二醛 (GA) 改性 PVA 含水率测定测定结果表明, 相比较为改性的 PVA 溶液的溶胀度来看, 3%改性后的 PVA 溶液的溶胀度在大幅度降低。说明 GA 与 PVA 进行羟醛缩合反应, 成功降低了 PVA 上面羟基自由基的含量, 降低了溶胀度。因此后续试验采用 3%的 GA/PVA 混合液作为磁化改性前体。在用磁性氧化石墨烯改性 PVA 时, 纯氧化石墨烯在约 $2\theta = 10.09$ 处出现典型的氧化石墨烯(GO)衍射峰, 0.1wt%梯度在约 $2\theta = 32.61$ 处出现典型 Fe_3O_4 衍射峰, 并且该峰尖锐, 表明合成的四氧化三铁的晶面多, 晶化程度好。在约 $2\theta = 19.83$ 处, 出现典型的聚乙烯醇衍射峰^[20]。随着氧化石墨烯含量的添加, $2\theta = 10.09$ 处氧化石墨烯的衍射峰相比较纯的氧化石墨烯的衍射峰明显变弱, 这说明氧化石墨烯均匀分散在 PVA 溶液中, 并且成功与 PVA 结合。再讨论凝胶球的表现特性, 由表二和图三所示: 0.3 wt% GO 梯度凝胶球体的最高反弹范围为 18~23cm, 在 200r/min 的高速振荡下, 凝胶球体的破碎率为 0, 这表明, 当 0.3wt% 的凝胶球体受到水力剪切力和其他凝胶球体的挤压力时, 其他凝胶球体的挤压力和水流的剪切力被其自身的弹性所抵消, 而凝胶球体本身的硬度也在一定程度上支持其对剪切力和挤压力的抵抗。1wt% 的 GO 梯度凝胶球体, 虽然振荡破碎率也为 0, 但反弹程度较低。这说明这种梯度凝胶球体对流体力学剪切力和挤压力的抵抗力主要来自其自身的硬度。最后测定凝胶球传质性能发现: 0.1% (重量) GO 和 0.3% (重量) GO 梯度的浸润速度达到最快的 100%, 表明与其他组相比, 添加微量或少量 GO 的凝胶球体具有发达的孔隙和高传质性能。

【参考文献】

- [1] 邹丹丹, 苏艳, 杨朝龙, 等. 新型 PVA 荧光凝胶的制备及光物理性能研究[J]. 发光学报, 2017, 38(1): 21-26.
- [2] 苏玲, 方桂珍. 甲醛交联碱木质素-聚乙烯醇薄膜的透光性和透气性[J]. 农业工程学报, 2014(4): 239-246.
- [3] 杨胜韬, 赵连勤. 石墨烯吸附材料的制备与应用研究进展[J]. 西南民族大学学报(自然科学版), 2014, 40(2): 203-218.
- [4] 焦玄. 不同类型天然石墨制备氧化石墨烯及其吸附和电化学性能研究[D]. 湖北: 武汉理工大学, 2018.
- [5] 郑文杰, 林少芬, 江小霞, 等. 基于 GO 法的可修复液压

- 系统可靠性分析[J]. 机电技术, 2009, 32(3): 78-81.
- [6] Wang P, Zhang M, Liu Y, et al. One-step synthesis of hydrophilic graphene-Fe₃O₄-PVA composite film: Micromorphology and performance [J]. JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, 2019(1): 1.
- [7] Figueiredo K C S, Alves T L M, Borges C P. Poly(vinyl alcohol) films crosslinked by glutaraldehyde under mild conditions [J]. Journal of applied polymer science, 2009, 111(6): 3074-3080.
- [8] 王璐, 霍小平, 张永明. 聚乙烯醇/石墨烯复合材料的制备及其性能[J]. 现代塑料加工应用, 2020, 32(4): 21-24.
- [9] 李春利, 萨莎. 戊二醛交联聚乙烯醇膜在醇水介质中溶胀性能的研究[J]. 河北工业大学学报, 2005(6): 35-38.
- [10] 高梦蛟, 刘伟, 赵立伟, 等. 化学交联聚乙烯醇降失水剂的交联度与性能探究[J]. 化学研究与应用, 2017, 29(7): 986-991.
- [11] 王雪新, 胡祖明, 于俊荣, 等. 氧化石墨烯改性聚乙烯醇纤维的制备及性能研究[J]. 合成纤维, 2016, 45(6): 9-16.
- [12] 惠志清. 石墨烯复合膜材料的制备工艺及其应用[D]. 南京: 南京邮电大学, 2019.
- [13] 刘红宇, 郑英丽, 彭淑鸽, 等. PVA/石墨烯复合材料研究进展[J]. 化工新型材料, 2014, 42(11): 1-3.
- [14] ROKSANA MUZYKA, MONIKA KWOKA, (L) UKASZ SM?DOWSKI, 等. 不同改性 Hummers 法合成氧化石墨[J]. 新型炭材料, 2017, 32(1): 15-20.
- [15] 卞晓锴, 施柳青, 陆晓峰. 聚乙烯醇复合膜的制备研究初探[J]. 化学世界, 2002(1): 153-155.
- [16] 万朝阳, 陈翠仙. 戊二醛交联 PVA/PAN 复合膜渗透汽化性能的实验研究[J]. 北京化工大学学报, 2000, 27(1): 4-7.
- [17] 刘奇, 苏孟兴, 姚正军, 等. 石墨烯负载纳米镍磁性材料的制备及性能测试[J]. 材料开发与应用, 2017, 32(6): 80-86.
- [18] 马春雨, 陈蕾, 杜乐, 等. ADU 凝胶球干燥设备的研制与应用[J]. 工业加热, 2023, 52(1): 1-5.
- [19] 陆砚秋, 周俊, 吴慧芳, 等. 复合凝胶球对水中结晶紫的吸附特性[J]. 印染助剂, 2022, 39(1): 45-50.
- [20] 徐阳, 雷蕾, 严军, 等. 基于金属有机框架材料复合基底表面增强拉曼光谱测定水中的戊二醛[J]. 光谱学与光谱分析, 2022, 42(1): 115-123.
- 作者简介: 宋瑜(1985. 2—), 工程师, 研究方向: 污染土壤修复技术. 通信作者: 蒋鹏(1979. 4—), 研究方向: 环境污染修复技术。