

# 不同废水对芦苇秆水热碳化提质的影响

董向元, 程 陈, 陈 祥, 吴宇阳, 陈政权, 郭淑青\*  
(南京工程学院能源与动力工程学院, 江苏 南京 211167)

**摘要:**以芦苇秆为原料,分别用豆腐废水和造纸黑液作反应溶剂,在 250℃、240 min 和液固比为 10 的反应条件下开展水热碳化实验,并与纯水环境相对比。结果表明,2 种废水都可替代纯水作为芦苇秆水热碳化反应溶剂;与造纸黑液和纯水相比,豆腐废水环境有利于提高水热焦产率、碳含量、高位热值和能量回收率,但造纸黑液作用下水热焦表现出更好的燃烧行为。2 种废水替代纯水作为溶剂时,均无需额外处理且工艺简单,既减少了纯水资源消耗,又可充分回收利用废水中有机物,水热焦均可作燃料使用。

**关键词:**水热碳化;生物质;废水;水热焦;燃料

**中图分类号:**TK6

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2022)10-0145-04

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.10.028

## Effects of different wastewater conditions on upgrading hydrothermal carbonization of reed stalk

DONG Xiang-yuan, CHENG Chen, CHEN Xiang, WU Yu-yang,  
CHEN Zheng-quan, GUO Shu-qing\*

(School of Energy and Power Engineering, Nanjing Institute of Technology, Nanjing 211167, China)

**Abstract:** In order to explore the effects of different wastewater conditions on the characteristics of biomass hydrochar, taking reed straw as raw material, tofu wastewater (TW) and papermaking black liquor (PBL) as reaction solvent, respectively, hydrothermal carbonization experiments have been carried out under 250°C and a liquid-solid ratio of 10 for 240 min. Comparative experiments are carried out in pure water environment. The results show that both TW and PBL can replace pure water as the solvent for the hydrothermal carbonization of reed stalk. Compared with PBL and pure water, TW environment is conducive to improving the yield and carbon content of hydrochar, higher heating value (HHV) and energy recovery. Hydrochar obtained under the action of PBL exhibits better combustion behavior than that under pure water condition. No additional treatment is needed and the process is simple when using TW or PBL as solvent, which can reduce the consumption of pure water, and recycle the organic matter in the wastewater. The produced hydrochar under TW or PBL condition can be used as fuel.

**Key words:** hydrothermal carbonization; biomass; wastewater; hydrochar; fuel

水是生物质水热碳化处理必备的反应物和溶剂,在亚临界水热条件下,水的性质发生急剧变化,分子间的氢键作用减弱,对有机物的溶解能力增强,兼具催化作用,促使有机物发生水解、热解、溶解和聚合反应<sup>[1-2]</sup>。大多数研究主要集中于以纯水或去离子水作为溶剂时,不同生物质在不同反应条件下的水热碳化行为和产物特性<sup>[3-4]</sup>。研究者提出将水热碳化反应溶液进行循环利用<sup>[5-6]</sup>,发现其可进一步催化反应并提高固体水热焦产率,而以有机废水替代纯水作水热碳化反应溶剂的研究报道较少。

造纸黑液是造纸行业的主要废弃物之一,其与浆料分离后会产生大量的木浆稀黑液,味臭、组分复杂、污染性元素多,不能直接排放。稀黑液中有机物质量分数总体较低,单独采用水热方法处置处理量

较大、获得产物较少<sup>[7]</sup>。若将其作为反应溶剂,协同生物质水热碳化,不仅可减少水热处理工艺中水资源的消耗,同时有望有效利用稀黑液促进水热反应的进行,并可固存稀黑液中有有机物。然而,稀黑液对生物质水热碳化行为和产物特性的影响尚不明确。

豆腐废水是豆类在加工过程中产生的,量大且成分复杂,但豆腐废水中含丰富的可溶性有机物且呈酸性,课题组已研究了反应温度和豆腐废水添加量对芦苇秆水热碳化过程的影响<sup>[8-9]</sup>,结果发现利用豆腐废水可提高水热焦产率,与生物质干基质量比不超过 10 时,水热焦有较好的燃料特性,但生物质在豆腐废水和造纸黑液作用下的水碳化行为差异尚不清楚。

收稿日期:2021-11-15;修回日期:2022-08-01

基金项目:国家自然科学基金(51206194);江苏省大学生实践创新训练计划(202111276025Z)

作者简介:董向元(1974-),男,博士,副教授,研究方向为生物质热化学转化与利用,dongxiangyuan@163.com;郭淑青(1975-),女,博士,教授,研究方向为生物质能有效转化与利用,通讯联系人,shuqing.guo@163.com。

基于此,笔者选取芦苇秆为原料,造纸黑液和豆腐废水为溶剂,并以纯水作为参照,在相同反应条件下进行水热碳化实验研究,并比较分析了不同废水环境对水热焦组成和燃料特性的影响。

## 1 实验与分析方法

### 1.1 实验材料

芦苇秆收集于江苏盐城,水洗后置于通风处晾干,实验前用破碎机破碎,物料尺寸小于 5 mm。

豆腐废水和造纸黑液分别收集于河南新郑豆腐加工作坊与河南濮阳龙丰纸业有限公司,豆制品加工原料为大豆,造纸原料为杨木片,经 NaOH 蒸煮和双氧水漂白,豆制品废水和造纸黑液中干物质质量分数分别为 4.20% 和 1.00%,其与芦苇秆基本特性如表 1 所示。

表 1 实验原料的基本特性分析

样品	元素分析(干基)w/%					工业分析(干基)w/%			pH
	碳	氢	氮	硫	氧	灰分	固定碳	挥发分	
芦苇秆	42.71	5.36	0.53	0.08	49.42	1.90	16.95	81.05	—
豆腐废水	49.34	6.75	2.76	0.25	34.01	6.90	18.82	74.28	4.84
造纸黑液	16.65	2.92	1.06	0.78	11.93	66.67	15.12	18.21	7.02

### 1.2 实验方法

所有实验在 316L 不锈钢密闭反应釜中进行,反应釜有效容积 2 L,设计温度和压力分别为 350℃ 和 22 MPa。为确保物料均匀受热,配有磁力搅拌装置,实验过程为:将芦苇秆与豆腐废水或造纸黑液按一定质量比混合,置于反应釜中并开始加热,同时启动搅拌装置,至设定温度后,保持设定反应时间。反应结束后立即通入冷却水冷却,至室温和环境压力下取出反应混合物,真空过滤分离,固体样品用水冲洗至溶液呈无色,在 105℃ 下烘干至质量恒定,研磨、备用。为对比分析,在与废水相同反应条件时,将芦苇秆在纯水作用下的水热碳化实验作为参照。

根据前期和相关文献研究结果,在反应温度为 250℃、停留时间为 240 min、废水/纯水与芦苇秆干基质量比为 10 的条件下,研究 2 种废水作为水热反应溶剂时,对芦苇秆水热碳化提质的影响。

### 1.3 分析方法

利用 Vario Micro 型元素分析仪对原料和水热焦样品进行 CHNS 元素分析;利用国家标准 GB/T 28731—2012 进行工业分析测试;利用热重分析仪(TGA,耐驰)分析样品的燃烧特性,操作过程为:称量样品 5 mg 左右,从室温加热至 900℃,升温速率

为 10℃/min,空气流量设定为 80 mL/min。

高位热值(HHV)计算式为<sup>[4]</sup>:

$$HHV(\text{MJ/kg}) = 0.349 1M_C + 1.178 3M_H +$$

$$0.100 5M_S - 0.103 4M_O - 0.001 5M_N - 0.021 1M_A \quad (1)$$

式中: $M$  为质量分数(其中下标 C、H、O、N、S、A 代表碳、氢、氧、氮、硫元素和灰分),%。

水热焦产率为水热焦干基质量与芦苇秆原料干基质量之比,液体产物产率为生成液体质量与芦苇秆原料干基质量之比,气体产物产率用差减法算得;能量密度为水热焦 HHV 与芦苇秆原料 HHV 之比,能量回收率为水热焦产率与芦苇秆能量密度乘积,综合燃烧特性指数计算式为<sup>[2]</sup>:

$$S = DTG_p \times DTG_{\max} / (T_i^2 \times T_f) \quad (2)$$

式中: $DTG$  为失重速率(其中下标 p、max 分别表示平均和最大); $T_i$  为着火温度; $T_f$  为燃尽温度,℃。

## 2 结果与分析

### 2.1 对水热焦产率的影响

不同水环境下,芦苇秆水热碳化产物分布及水热焦元素组成如表 2 所示。由表 2 中可以看出,经 250℃、240 min 水热碳化处理,芦苇秆在豆腐废水和造纸黑液环境下所获水热焦产率分别为 55.53% 和 41.67%,而用纯水作为溶剂时,芦苇秆水热焦产率为 45.17%。相比纯水溶剂,豆腐废水作用下芦苇秆水热焦产率较高,而造纸黑液作用下,正好相反。主要原因是 2 种废水中有机物成分有所不同,豆腐废水是在大豆加工过程中产生的,含有大豆在蒸煮时溶于水中的蛋白质、糖质类和氨基酸等有机物,其占豆腐废水质量的 4.20%,且呈酸性,pH 为 4.84,在研究设定的水热反应条件下,酸性环境催化整个水热反应,使得有机物发生脱水缩聚并进一步碳化,同芦苇秆中半纤维素、纤维素和木质素组分交联作用形成固体水热焦,如以实验前芦苇秆干基为基准,同纯水相比,则水热焦产率有所增加。而造纸黑液是杨木片纸浆蒸煮漂白后的稀黑液,固形物占废水质量的 1% 左右,且固形物中灰分质量分数为 66.67%,在 250℃ 水热条件下,水自电离催化芦苇秆化学组分的水热降解反应,半纤维素等组分降解为单糖并进一步分解生成小分子有机酸而溶于水中,从而使造纸黑液和芦苇秆中灰分部分被脱除,同时,虽然造纸黑液 pH 为 7.02,但其源于氢氧化钠蒸煮和双氧水漂白,在 250℃ 水热温度作用下,有较强的催化作用和有机物溶解能力,从而使得造纸黑液环境中所获芦苇秆水热焦产率稍低。

表2 不同水环境下产物产率及水热焦元素组成

	产物产率/%			元素组成(干基)w/%				
	水热焦	液体	气体	碳	氢	氮	硫	氧
纯水	45.17	39.34	15.49	67.26	5.25	0.79	0.04	24.27
豆腐废水	55.53	27.89	16.58	70.28	5.83	2.12	0.25	19.19
造纸黑液	41.67	47.60	10.73	68.54	5.25	0.70	0.04	23.18

豆腐废水和造纸黑液作用下,芦苇秆水热过程中获得液体产物产率分别为27.89%和47.60%,而纯水为溶剂时,液体产物产率为39.34%。这与水热焦产率正好相反,同纯水比较,2种废水环境下所产生液体产物产率:豆腐废水低于纯水,而造纸废水高于纯水。这主要是豆腐废水中原有可溶性有机物在水热环境下易与芦苇秆组分发生聚合反应,只有少部分仍以可溶性有机物形式进入液相,而造纸黑液在催化和溶解能力增强时,液体产物产率增加。250℃反应温度下,不会引起有机物的大量气化反应,故2种废水作用下,气体产物产率相近。

## 2.2 对水热焦元素组成的影响

由表2中可以看出,豆腐废水作用下,水热焦中碳、氧质量分数分别为70.28%、19.19%;而造纸黑液作用下,水热焦中碳、氧质量分数分别为68.54%、23.18%;碳质量分数均较纯水中芦苇秆水热焦碳质量分数(67.26%)高,而豆腐废水溶剂中,水热焦氧质量分数较纯水中芦苇秆水热焦氧质量分数(24.27%)低。同时,因豆腐废水原液中含有丰富的氮和氢元素,其为溶剂时,所形成的水热焦中氮与氢质量分数分别达2.12%和5.83%,均高于造纸黑液和纯水环境中水热焦相关参数,水热焦中氧质量分数为差减法算得,从而使得豆腐废水作用时,水热焦氧质量分数较低。从水热焦碳和氧质量分数来看,废水和纯水反应体系下,同芦苇秆原料相比,碳质量分数均有较大幅度提高,而氧质量分数明显降低。可见,经不同水热环境的碳化处理,废水中有机物和芦苇秆组分均发生了脱水和脱羧反应,从而导致碳质量分数有所提高,且豆腐废水和造纸黑液中的有机物同芦苇秆组分发生了共聚和芳构化反应,废水作用时所得水热焦碳质量分数较纯水作用时有所提高。

## 2.3 对水热焦燃料特性的影响

不同水环境下,水热焦的工业分析与高位热值如表3所示。由表3中可以看出,豆腐废水作用下,水热焦中固定碳质量分数为50.83%,低于纯水和造纸黑液环境下水热焦中固定碳质量分数(纯水为

52.65%,造纸黑液为53.60%)。同纯水和造纸黑液相比,豆腐废水环境下,水热焦中挥发分质量分数较高,为46.84%。可见,相比造纸黑液,豆腐废水作用下,水热焦中固定碳质量分数有所下降,如作为燃料应用,固定碳质量分数低而挥发分质量分数高,易导致燃烧不稳定和化学不完全燃烧热损失,因此豆腐废水为溶剂时,应合理控制豆腐废水中有机物浓度和添加量。为进一步比较废水环境下所制备水热焦的燃料特性,表3同时给出了高位热值。从表3中还可以看出,豆腐废水和造纸黑液作用下,水热焦的高位热值分别高达29.39 MJ/kg和27.67 MJ/kg,均高于纯水环境下的水热焦高位热值(27.10 MJ/kg),说明豆腐废水和造纸黑液环境均能改善水热焦的燃料特性,这与水热焦碳质量分数的分析结果相吻合。

表3 不同水环境下水热焦燃料特性

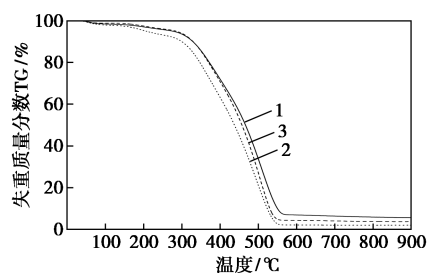
	工业分析(干基)w/%			燃料比	高位热值/ (MJ·kg <sup>-1</sup> )	能量 密度	能量回 收率/%
	固定碳	挥发分	灰分				
纯水	52.65	44.95	2.40	1.17	27.10	1.69	76.00
豆腐废水	50.83	46.84	2.33	1.09	29.39	1.83	101.00
造纸黑液	53.60	44.10	2.30	1.22	27.67	1.72	71.69

2种废水和纯水环境下,水热焦的燃料比、能量密度和能量回收率如表3所示。由表3中可以看出,能量密度为水热焦高位热值与芦苇秆原料高位热值之比,因此,不同水环境下,水热焦能量密度与高位热值高度相关,即豆腐废水和造纸黑液作用下,水热焦高位热值较高,相应其能量密度也较纯水环境下水热焦能量密度大,豆腐废水和造纸黑液环境中,水热焦能量密度分别为1.83和1.72。燃料比为固定碳质量分数与挥发分质量分数之比,故豆腐废水为反应溶剂时,水热焦燃料比为1.09;而造纸黑液为反应溶剂时,水热焦燃料比1.22;纯水溶剂中,水热焦燃料比为1.17。能量回收率取决于能量密度与水热焦产率的乘积,同造纸黑液相比,豆腐废水中有机物质量分数较高,且易于同芦苇秆组分聚合,导致其能量密度和水热焦产率均较高,从而使得能量回收率高达101%。而在250℃时,造纸黑液表现出优于纯水环境的溶解能力,使得水热焦产率低于纯水环境中水热焦产率,在能量密度相差不大时,造纸黑液中水热焦能量回收率为71.69%,低于纯水环境中水热焦能量回收率。在相同反应条件下,从能量密度和能量回收率而言,豆腐废水作为溶剂更有优势,但从燃料比而言,造纸黑液作为反应溶剂更为合适。如要兼顾能量密度、能量回收率和燃料

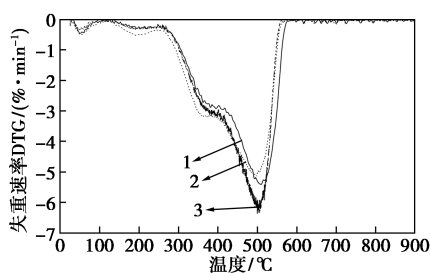
比,可适当稀释豆腐废水,降低豆腐废水中有机物质量分数,从而提高燃料比。

#### 2.4 对水热焦燃烧特性的影响

不同水环境下水热焦燃烧行为的热重分析结果如图 1 所示。从图 1 中可以看出,2 种废水与纯水分别作溶剂时,水热焦燃烧时的失重和失重速率曲线相近,纯水环境下,510.70℃ 时,最大失重速率为  $-5.41\%/min$ ;豆腐废水作用下,500.70℃ 时,最大失重速率为  $-5.40\%/min$ ;而造纸黑液作用下,最大失重峰对应温度和失重速率分别为 505.00℃ 和  $-6.37\%/min$ ,说明不同水体系下,250℃ 水热焦的燃烧主要以固定碳燃烧为主,造纸黑液为溶剂时,水热焦最大失重速率稍有增加,这是由于造纸黑液作用时,溶解能力较强,水热液体和气体产物较多,导致水热焦中孔隙增加,从而使得燃烧反应性增强所致。相较于纯水和豆腐废水,造纸黑液为溶剂时,水热焦中固定碳质量分数和燃料比稍高,相关结果可从表 3 中获得,着火温度稍有升高,具体的燃烧特性参数见表 4。



(a) TG 曲线



(b) DTG 曲线

1—纯水;2—豆腐废水;3—造纸黑液

图 1 不同水环境下水热焦热重分析

表 4 不同水环境下水热焦的燃烧特性参数

	$T_i/$ ℃	$T_f/$ ℃	$DTG_{max}/$ (%· $min^{-1}$ )	$T_{max}/$ ℃	$DTG_p/$ (%· $min^{-2}$ · $min^{-1}$ )	$S/(10^{-7}·$ $℃^{-3})$
纯水	307.00	562.80	-5.41	510.70	-1.09	1.11
豆腐废水	294.30	550.90	-5.40	500.70	-1.13	1.28
造纸黑液	331.00	539.00	-6.37	505.00	-4.14	4.50

从表 4 中可以看出,相较于豆腐废水和纯水,造纸黑液环境下,水热焦着火温度更高一些,为 331.00℃,更有利于存储,降低了自燃和爆炸危险,作为固体燃料更加安全,造纸黑液的应用为水热焦作为燃料的安全性增加了保障。但从燃尽温度而言,纯水>豆腐废水>造纸黑液,可见造纸黑液环境中燃尽温度最低,这与其失重速率最大相对应,主要是造纸黑液作用下所形成水热焦易于充分燃烧所致。同时,造纸黑液作用下,水热焦燃烧指数较高,说明以造纸黑液代替纯水作为反应溶剂,相同反应条件下,水热焦有更好的燃烧特性。

### 3 结论

分别采用豆腐废水和造纸黑液作反应溶剂,在 250℃、240 min 和液固比为 10 的反应条件下,对芦苇秆进行水热碳化处理,并与纯水环境相对比,结果表明,就水热焦产率而言,豆腐废水>纯水>造纸黑液,分别为 55.53%、45.17%和 41.67%;对于水热焦中碳质量分数,豆腐废水>造纸黑液>纯水,分别为 70.28%、68.54%和 67.26%;水热焦高位热值同碳质量分数变化相同,豆腐废水>造纸黑液>纯水,分别达 29.39、27.67 MJ/kg 和 27.10 MJ/kg;从能量回收率来看,豆腐废水>纯水>造纸黑液,但对于燃料比,豆腐废水<纯水<造纸黑液,分别为 1.09、1.17 和 1.22,且造纸黑液作用下,水热焦表现出了更好的燃烧特性。2 种废水都可替代纯水作为芦苇秆水热碳化反应溶剂,从水热焦产率和高位热值角度,豆腐废水更有优势,而从水热焦作为燃料燃烧角度而言,造纸黑液比较有利。

豆腐废水和造纸黑液作用下,芦苇秆水热碳化处理效果良好,废水替代纯水作溶剂时,无需额外处理,工艺简单,既减少了纯水资源消耗,又可充分回收利用废水中有机物。同时,豆腐废水为溶剂的处理工艺还有改进空间,如稀释反应溶剂和提高水热焦碳化程度。

### 参考文献

- [1] Sharma H B, Panigrahi S, Dubey B K. Hydrothermal carbonization of yard waste for solid bio-fuel production: Study on combustion kinetic, energy properties, grindability and flowability of hydrochar [J]. Waste Management, 2019, 91: 108-119.
- [2] Lang Q Q, Zhang B, Liu Z G, et al. Co-hydrothermal carbonization of corn stalk and swine manure: Combustion behavior of hydrochar by thermogravimetric analysis [J]. Bioresource Technology, 2019, 271: 75-83.

(下转第 153 页)

MgSO<sub>4</sub> 截留率为 93.1%。

(2)膜性能与 PDM 的叔胺基季铵化程度密切相关,季铵化程度越高,膜的截留率越高。

### 参考文献

- [1] Ji Y L, An Q F, Zhao Q, *et al.* Preparation of novel positively charged copolymer membranes for nanofiltration [J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 376(1-2): 254-265.
- [2] Zhang H, He Q, Luo J, *et al.* Sharpening nanofiltration: Strategies for enhanced membrane selectivity [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(36): 39948-39966.
- [3] Zhang H Z, Xu Z L, Shen Q. High-performance nanofiltration membrane intercalated by FeOOH nanorods for water nanofiltration [J]. *Desalination*, 2021, 498: 114802.
- [4] Hou J, Jiang M, He X, *et al.* Sub-10 nm polyamide nanofiltration membrane for molecular separation [J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2020, 15(15): 2341-2345.
- [5] Ji J, Mazinani S, Ahmed E, *et al.* Hydrophobic poly(vinylidene fluoride)/siloxene nanofiltration membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 635: 119447.
- [6] Sun S P, Hatton T A, Chan S Y, *et al.* Novel thin-film composite nanofiltration hollow fiber membranes with double repulsion for effective removal of emerging organic matters from water [J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 401: 152-162.
- [7] Chen X, Wang W, Zhu L, *et al.* Graphene oxide/polyamide-based nanofiltration membranes for water purification [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2020, 4(1): 673-682.
- [8] Zhang Q, Fan L, Yang Z, *et al.* Loose nanofiltration membrane for dye/salt separation through interfacial polymerization with in-situ generated TiO<sub>2</sub> nanoparticles [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 410: 494-504.
- [9] Zhang S W, Zeng M Y, Li J X, *et al.* Porous magnetic carbon sheets from biomass as an adsorbent for the fast removal of organic pollutants from aqueous solution [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(12): 4391-4397.
- [10] Zhu J Y, Hou J W, Zhang R J, *et al.* Rapid water transport through controllable, ultrathin polyamide nanofilms for high-performance nanofiltration [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(32): 15701-15709.
- [11] Léniz-Pizarro F, Liu C, Colburn A, *et al.* Positively charged nanofiltration membrane synthesis, transport models, and lanthanides separation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 620: 118973.
- [12] 杜润红, 郭雪, 张赞赞, 李笑笑. 聚甲基丙烯酸二甲氨基乙酯气体分离膜的制备与分离性能 [J]. *天津工业大学学报*, 2019, 38(4): 1-6.
- [13] 杜润红, 李建行, 胡琳佳, 郭雪, 杜春良. PDMAEMA 改性 PEBA/PSF 复合膜的制备及其渗透汽化分离性能 [J]. *天津工业大学学报*, 2018, 37(3): 12-18.
- [14] Du R H, Zhao J S. Properties of poly(*N,N*-dimethylaminoethyl methacrylate)/polysulfone positively charged composite nanofiltration membrane [J]. *Journal of Membrane Science*, 2004, 239(2): 183-188.
- [15] Zhang Z C, Wang W. Positively charged hollow-fiber composite nanofiltration membrane prepared by quaternization crosslinking [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 129(5): 2806-2812.
- [16] Li X L, Zhu L P, Xu Y Y, *et al.* A novel positively charged nanofiltration membrane prepared from *N,N*-dimethylaminoethyl methacrylate by quaternization cross-linking [J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 374(1-2): 33-42.
- [17] Du R H, Chakma A, Feng X S. Interfacially formed poly(*N,N*-dimethylaminoethyl methacrylate)/polysulfone composite membranes for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, 290(1-2): 19-28.
- [18] Du R H, Feng X S, Chakma A. Poly(*N,N*-dimethylaminoethyl methacrylate)/polysulfone composite membranes for gas separations [J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 279(1-2): 76-85.
- [19] Ji P F, Cao Y M, Zhao H Y, *et al.* Preparation of hollow fiber poly(*N,N*-dimethylaminoethyl methacrylate)-poly(ethylene glycol methyl ether methyl acrylate)/polysulfone composite membranes for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, 342(1-2): 190-197.
- [20] Huang Y F, Sun J J, Wu D H, *et al.* Layer-by-layer self-assembled chitosan/PAA nanofiltration membranes [J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 207: 142-150. ■

(上接第 148 页)

- [3] Shi Y J, Zhang T, Ren H Q, *et al.* Polyethylene imine modified hydrochar adsorption for chromium(VI) and nickel(II) removal from aqueous solution [J]. *Bioresource Technology*, 2018, 247: 370-379.
- [4] Guo S Q, Dong X Y, Wu T T, *et al.* Influence of reaction conditions and feedstock on hydrochar properties [J]. *Energy Conversion and Management*, 2016, 123: 95-103.
- [5] Stemann J, Putschew A, Ziegler F. Hydrothermal carbonization: Process water characterization and effects of water recirculation [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 143: 139-146.
- [6] Uddin M H, Reza M T, Lynam J G, *et al.* Effects of water recycling in hydrothermal carbonization of loblolly pine [J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2014, 33(4): 1309-1315.
- [7] Kang S, Li X, Fan J, *et al.* Solid fuel production by hydrothermal carbonization of black liquor [J]. *Bioresource Technology*, 2012, 11: 715-718.
- [8] 郭淑青, 董向元, 张恒瑞, 等. 豆腐废水对芦苇秆水热焦特性的影响 [J]. *太阳能学报*, 2021, 42(9): 405-409.
- [9] 郭淑青, 董向元, 陈祥, 等. 不同豆腐废水添加量下芦苇秆水热焦燃烧特性研究 [J]. *农业机械学报*, 2021, 52(3): 325-330. ■