

PDM/PES 纳滤膜的制备及其性能研究

杜发鑫^{1,2}, 杜春良^{1,2}, 洋汉军^{1,2}, 杨康^{1,2}, 刘远远^{1,2}, 杜润红^{1,2*}

(1. 天津工业大学材料科学与工程学院, 天津 300387;

2. 天津工业大学, 省部共建分离膜与膜过程国家重点实验室, 天津 300387)

摘要:为提高聚甲基丙烯酸-*N,N*-二甲氨基乙酯(PDM)纳滤膜的制备效率,以PDM为表层材料、高活性1,4-二溴-2-丁烯为交联剂、聚醚砜(PES)超滤膜为基膜,通过界面季铵化交联反应制备了PDM/PES复合纳滤膜。对PDM乙醇溶液浓度、涂层时间、1,4-二溴-2-丁烯环己烷溶液浓度以及交联时间等制膜工艺条件对纳滤膜性能的影响进行了研究,并采用XPS、SEM等分析技术对膜结构进行了表征。结果表明,在PDM乙醇溶液质量分数为1%、1,4-二溴-2-丁烯/环己烷质量分数为0.5%、涂层时间为3 min、交联时间为30 min的条件下能够制备出性能优异的纳滤膜,该膜对水溶液中MgSO₄盐溶液的截留率为93.1%,水通量为8.9 L/(m²·h)。

关键词:纳滤膜;聚醚砜;聚甲基丙烯酸-*N,N*-二甲氨基乙酯;界面交联;1,4-二溴-2-丁烯

中图分类号:TQ028.3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)10-0149-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.10.029

Preparation and properties of PDM/PES nanofiltration membrane

DU Fa-xin^{1,2}, DU Chun-liang^{1,2}, YANG Han-jun^{1,2}, YANG Kang^{1,2},
LIU Yuan-yuan^{1,2}, DU Run-hong^{1,2*}

(1. School of Material Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 2. State Key Laboratory of Separation Membranes and Membrane Processes, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

Abstract: In order to improve the preparation efficiency of poly(*N,N*-dimethylaminoethyl methacrylate) (PDM) nanofiltration membrane, PDM/PES composite nanofiltration membrane is prepared through interfacial quaternary amination reaction by using PDM as membrane surface material, 1,4-dibromo-2-butene with a high activity as crosslinking agent and polyethersulfone (PES) ultrafiltration membrane as membrane substrate. The effects of membrane preparation parameters, including concentration of PDM ethanol solution, coating time, concentration of 1,4-dibromo-2-butene cyclohexane solution and crosslinking time, on the performance of nanofiltration membrane are studied. The structure of nanofiltration membrane is characterized by means of XPS and SEM. It is shown that nanofiltration membrane with excellent performance can be obtained when the concentration of PDM ethanol solution is 1 wt%, the concentration of 1,4-dibromo-2-butene cyclohexane solution is 0.5 wt%, coating time is 3 min and crosslinking time is 30 min. The rejection rate of the membrane for MgSO₄ is 93.1%, and the water flux is 8.9 L/(m²·h).

Key words: nanofiltration membrane; polyethersulfone; poly(*N,N*-dimethylaminoethyl methacrylate); interfacial crosslinking; 1,4-dibromo-2-butene

纳滤(NF)是一种压力驱动的低能耗膜分离技术,近10年发展迅速^[1-3]。纳滤膜的分离性能介于超滤和反渗透膜之间^[4-5],孔径为0.5~2.0 nm,截留分子质量为200~1 000 Da^[6]。纳滤膜的主要特点是在低工作压力下的高水通量和对小有机物或多价离子的高排斥作用,这在一定程度上大大降低了运行能耗与成本^[7],在染料去除、盐水淡化、废水处理 and 药物提纯等方面有着广泛地应用^[8-11]。

聚甲基丙烯酸-*N,N*-二甲氨基乙酯(PDM)是一种易成膜的水溶性聚合物^[12],其分子侧链中的叔胺基可与卤代烃发生季铵化反应,转化为荷正电的季铵基^[13]。当卤代烃含多元反应基团时,PDM可

以通过季铵化反应进行交联。聚甲基丙烯酸-*N,N*-二甲氨基乙酯可用于制备纳滤膜,Du等^[14]采用PDM为活性层材料,与对二氯苄通过季铵化反应进行界面交联,制备了荷正电复合纳滤平板膜。Zhang等^[15]以对二氯苄为交联剂与PDM进行界面交联制备了荷正电中空纤维纳滤膜。Xiao等^[16]通过辐照法将甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(DM)单体接枝到聚砜基膜上,以对二氯苄为交联剂,通过季铵化反应制备了荷正电纳滤膜。PDM荷正电纳滤膜对二价盐的截留率能达到90%以上,并且具有抗氧化性和耐游离氯性^[14]。然而该纳滤膜在制备过程中的交联反应时间长达5~20 h^[17-19],极大地降低了其生产

收稿日期:2021-10-27;修回日期:2022-08-07

基金项目:国家重点研发计划资助政府间国际科技创新合作重点专项(2017YFE0114200)

作者简介:杜发鑫(1994-),男,硕士研究生,研究方向为膜分离工程,790280862@qq.com;杜润红(1977-),女,博士,副教授,主要研究方向为膜分离工程和高分子材料,通讯联系人,durunhong@tjpu.edu.cn。

效率,限制了该荷正电纳滤膜的工业化应用。

为提高 PDM 纳滤膜的制备效率,笔者以 1,4-二溴-2-丁烯作为季铵化反应的交联剂、PDM 乙醇溶液为涂层液,在聚醚砜(PES)超滤膜上通过界面交联制备 PDM/PES 纳滤膜。考察了 PDM 涂层液质量分数、涂层时间、交联剂 1,4-二溴-2-丁烯溶液质量分数以及交联时间对 PDM/PES 纳滤膜性能的影响,并结合 XPS、SEM 分析其影响机理。

1 实验材料与设备

1.1 试剂与材料

PES 超滤膜(截留分子质量为 50 kDa),中科瑞阳膜技术(北京)有限公司生产;PDM,自制;1,4-二溴-2-丁烯(AR),上海阿拉丁生化科技有限公司生产;硫酸镁(AR)、环己烷(AR)、无水乙醇(AR),天津市科密欧化学试剂有限公司生产;去离子水,实验室自制。

1.2 PDM/PES 纳滤膜的制备

采用界面交联的方法制备 PDM/PES 纳滤膜。配置不同质量分数的乙醇相 PDM 溶液。油相为不同质量分数的 1,4-二溴-2-丁烯环己烷溶液。将乙醇相倾倒在 PES 超滤膜表面,静置一段时间后去除多余乙醇相并稍加沥干,随后在其表面倾倒油相溶液并静置一段时间后用环己烷润洗,得到 PDM/PES 纳滤膜。

1.3 PDM/PES 纳滤膜的表征

利用 X 射线光电子能谱仪(XPS, NEXSA, 美国)测定 PDM/PES 膜表面所含元素种类及其含量;利用扫描电子显微镜(SEM, GeminiSEM 500, 英国)表征 PDM/PES 膜表面形态。

1.4 PDM/PES 纳滤膜分离性能测试

采用实验室自制纳滤膜评价设备对 PDM/PES 纳滤膜分离性能进行测试,纳滤膜评价池有效膜面积为 19.6 cm^2 ,采用径向错流形式。配置质量浓度为 1000 mg/L 的无机盐 MgSO_4 水溶液为原料液,在 25°C 、 0.9 MPa 下预压 2 h,在 0.8 MPa 下进行过滤测试。记录一定时间内渗透侧液体的体积并计算膜水通量:

$$J = V / (S \times \Delta t) \quad (1)$$

其中: J 为水通量, $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; V 为渗透液体积, L ; S 为膜的有效过滤面积, m^2 ; t 为水通量测试时间, h 。

无机盐的截留率计算式为:

$$R = [(C_f - C_p) / C_f] \times 100\% \quad (2)$$

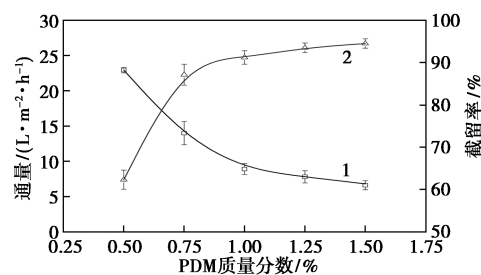
其中: R 为盐截留率,%; C_f 、 C_p 分别为进料液和透过

液电导率, $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

2 结果与讨论

2.1 PDM 质量分数对纳滤膜性能的影响

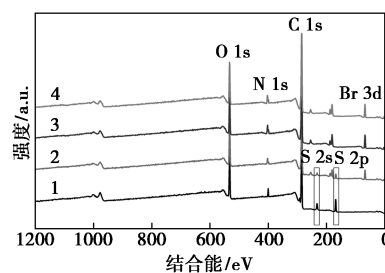
PDM 质量分数对纳滤膜性能的影响如图 1 所示。由图 1 中可以看出,随着涂层液中 PDM 质量分数的增加,纳滤膜的通量下降,对 MgSO_4 的截留率提高。当 PDM 质量分数相对较低($0 \sim 1\%$)时, PDM 质量分数对纳滤膜的通量和截留率影响显著。纳滤膜的通量与截留率主要受纳滤膜分离层厚度与交联度的影响。PDM 质量分数提高导致分离层厚度增加^[17],分离层越厚跨膜传质阻力越大^[20],通量越低。当 PDM 质量分数为 0.5% 时,分离层较薄,膜表面有大量的微孔。膜表面全谱图如图 2 所示。从图 2 谱线 2 中可以看出,基膜中存在 S 元素,表明基膜表面未完全被 PDM 覆盖,因此截留率较低。从图 2 谱线 3 中可以看出,当 PDM 质量分数提高至 1% 时,膜表面已无 S 元素,基膜表面被 PDM 完全覆盖,无微孔存在。在界面交联反应过程中, PDM 层的表层率先交联,为纳滤膜提供截留性能,交联的表层抑制交联剂向表层下扩散,在表层下方是交联度相对



1—膜通量;2—截留率

图 1 PDM 质量分数对膜通量和截留率的影响

注:制膜条件:交联剂质量分数为 0.5% ,浸涂层时间为 3 min ,交联时间为 30 min ;测试条件: MgSO_4 水溶液质量浓度为 1000 mg/L ,操作压力为 0.8 MPa ,操作温度为 25°C 。



1—PES UF;2—EPDM/PES-1;2—PDM/PES-2;3—PDM/PES-3

图 2 膜表面全谱图

注:交联剂质量分数为 0.5% ,涂层时间为 3 min ,交联时间为 30 min 。

较低的松散结构。因此当 PDM 的厚度足以完全覆盖基膜后,在同样的交联剂质量分数和交联时间的条件下,继续增加分离层的厚度虽然不会影响表层交联度,但是会提高跨膜传质阻力并降低传质速率,所以当 PDM 的质量分数大于 1% 时,随着 PDM 质量分数的继续提高,对盐离子的截留率仅有小幅提升^[20],而通量持续降低。

2.2 涂层时间对纳滤膜性能的影响

涂层时间对纳滤膜性能的影响如图 3 所示。由图 3 中可以看出,随着浸涂时间的增加,PDM/PES 纳滤膜的通量下降,截留率稍有提高。不同涂层时间下复合膜 XPS 谱图如图 4 所示。由图 4 中可以看出,当 PDM 溶液质量分数为 1.0%、浸涂时间 0.5 min 时,涂层表面无 S 元素,说明 PES 基膜被 PDM 完全覆盖。浸涂时间从 0.5 min 提高至 5 min,通量显著下降,浸涂时间在 5 min 以后膜通量的降低趋势变缓。浸涂时间的增加导致基膜表面 PDM 涂覆量的提高,从而增加了 PES 基膜上 PDM 层的厚度,渗透阻力也随之增加,通量下降。浸涂时间增加截留率的小幅度提升是因为随着浸涂 PDM 层厚度增加,会提高盐离子的跨膜传质阻力,对盐离子的截留率具有一定的提升^[20]。

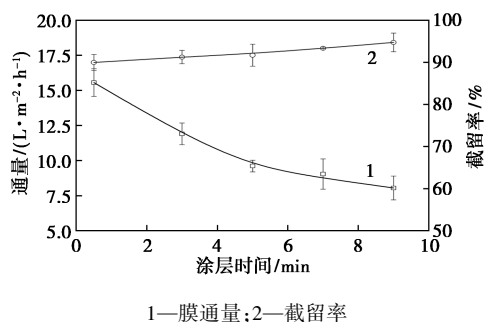
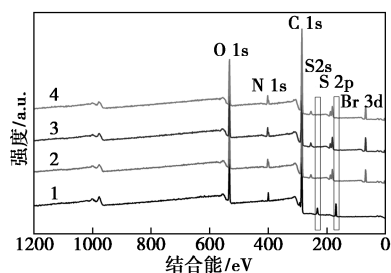


图 3 浸涂时间对膜通量和截留率的影响

注:制膜条件:浸涂液 PDM 质量分数为 1.0%,交联剂质量分数为 0.5%,交联时间为 30 min;测试条件: MgSO_4 水溶液质量浓度为 1 000 mg/L,操作压力为 0.8 MPa,操作温度为 25℃。



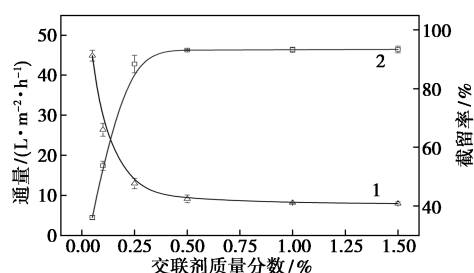
1—PES UF;2—PDM/PES-1;3—PDM/PES-2;4—PDM/PES-3

图 4 不同涂层时间下复合膜 XPS 谱图

注:交联剂质量分数为 0.5%,交联时间为 30 min。

2.3 交联剂质量分数对纳滤膜性能的影响

交联剂质量分数对纳滤膜通量及截留率的影响如图 5 所示。由图 5 中可以看出,随着交联剂质量分数的提高,PDM/PES 纳滤膜的截留率提高,通量降低。当交联剂质量分数在 0.05%~0.5% 时,随着交联剂质量分数的提高,纳滤膜对 MgSO_4 的截留率从 34.0% 提高到 93.1%,通量从 45.0 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 降低到 8.9 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,交联剂质量分数在此范围内对 PDM/PES 纳滤膜的性能影响显著;交联剂的质量分数从 0.5% 提高至 1.5% 时,PDM/PES 纳滤膜的截留率和通量变化不大。



1—膜通量;2—截留率

图 5 交联剂质量分数对膜通量和截留率的影响

注:制膜条件:PDM 浸涂液质量分数为 1.0%,浸涂时间为 3 min,交联时间为 30 min;测试条件: MgSO_4 水溶液质量浓度为 1 000 mg/L,操作压力为 0.8 MPa,操作温度为 25℃。

PDM 浸涂液质量分数为 1.0%、浸涂时间为 3 min、交联时间为 30 min 条件下,不同交联剂质量分数时制备的纳滤膜各元素的质量分数如表 1 所示。由表 1 可知,随着交联剂的加入,交联剂与膜表面的叔胺 N 发生季铵化反应,膜表面的部分叔胺 N 转换为季铵 N,膜表面的季铵 N 占总 N 的质量分数随着交联剂质量分数的提高而提高,交联度相应提高。

表 1 不同交联剂质量分数时制备的纳滤膜各元素的质量分数

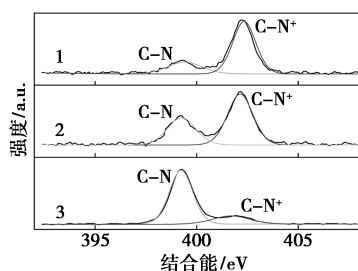
交联时间/ min	质量分数						N**/N
	C	O	Br	S	N*	N**	
0	73.7	18.3	0.0	0.0	8.0	0.0	0.0
0.1	73.9	17.4	0.7	0.0	6.4	1.7	20.8
0.5	75.4	16.2	3.2	0.0	2.0	3.2	61.5
1.0	77.1	14.7	3.4	0.0	1.2	3.6	74.9

注:N*来自 PDM 的叔胺基,其结合能为 399 eV;N**来自 PDM 的季铵基,其结合能为 402 eV;N**/N 为季铵 N 占总 N 的质量分数。

当交联剂质量分数从 0 提高至 1.0%,季铵 N 的增长趋势快速变缓。在固液界面交联过程中,

PDM 层是以固态的形式存在, PDM 的分子链运动受限, 不能像小分子一样大幅度迁移, 并且随着交联剂质量分数的提高, 膜表面季铵化反应程度提高, 在小范围内已有交联剂存在时, 由于空间位阻作用, 其余游离的交联剂难以接近, 限制了季铵化反应程度的进一步提高, 最终导致 PDM/PES 纳滤膜的截留率和通量随着交联剂质量分数的提高而不再出现大幅度变化, 最终趋于平稳。

不同交联剂质量分数下复合膜 N 元素 XPS 谱图如图 6 所示。



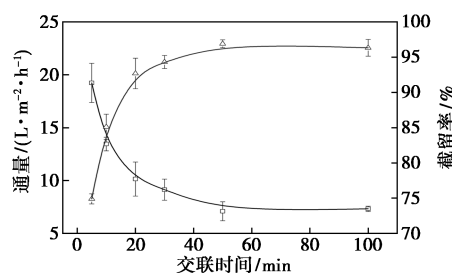
1—PDM/PES-1; 2—PDM/PES-2; 3—PDM/PES-3

图 6 不同交联剂质量分数下复合膜 N 元素 XPS 谱图

注: 制膜条件: PDM/PES-1/2/3 涂层液 PDM 质量分数为 1.0%, 交联剂质量分数分别为 1.0%、0.5%、0.1%; 涂层时间为 3 min, 交联时间为 30 min。

2.4 交联时间对纳滤膜性能的影响

交联时间对纳滤膜通量和截留率的影响如图 7 所示。由图 7 中可以看出, 随着交联时间的增加, 纳滤膜对 $MgSO_4$ 的截留率提高, 水通量降低。交联时间从 5 min 提高至 30 min, 纳滤膜截留率显著提高, 通量明显降低。在 PDM 质量分数为 1.0%、交联剂质量分数为 0.5%、涂层时间为 3 min 的条件下, 不同交联剂质量分数复合纳滤膜各元素结合能及质量分数如表 2 所示。由表 2 中可以看出, 随着交联时间的增加, 反应转化率提高, 交联时间从 10 min 提高至 30 min, 季铵 N 占总 N 的质量分数从 31.5% 提升至 61.5%, 提高了近 1 倍, 表明表面的季铵化反应程度有较大幅度提高, 线性的 PDM 季铵化后形成三维网络结构, 膜表面更加致密, 对盐离子和水分子的透过阻力均提高; 当交联时间从 30 min 提高至 50 min 的过程中, 季铵 N 质量分数的增长趋势变缓, 这是由于当膜表面的季铵基团密度较高时, 反应基团叔胺基的减少和空间位阻的影响使反应程度随时间的增加不再显著提高, 因而 PDM/PES 纳滤膜的通量和截留率随交联时间的增加不再有显著变化^[17]。



1—膜通量; 2—截留率

图 7 交联时间对膜通量和截留率的影响

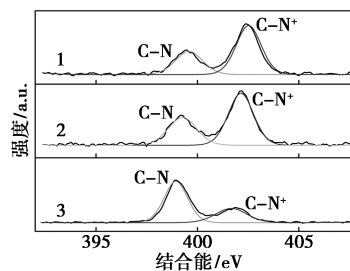
注: 制膜条件: 浸涂液 PDM 质量分数为 1.0%, 交联剂质量分数为 0.5%, 浸涂时间为 3 min; 测试条件: $MgSO_4$ 水溶液质量浓度为 1 000 mg/L, 操作压力为 0.8 MPa, 操作温度为 25℃。

表 2 不同交联时间下复合纳滤膜各元素的质量分数

交联时间/ min	C	O	Br	S	N		
					N*	N**	N**/N
10	74.2	16.9	1.6	0.0	5.0	2.3	31.5
30	75.4	16.2	3.2	0.0	2.0	3.2	61.5
50	76.0	15.5	3.3	0.0	1.8	3.5	66.0

注: N* 来自 PDM 的叔胺基, 其结合能为 399 eV; N** 来自 PDM 的季铵基, 其结合能为 402 eV; N**/N 为季铵 N 占总 N 的质量分数。

不同交联时间复合纳滤膜 XPS 谱图如图 8 所示。



1—PDM/PES-1; 2—PDM/PES-2; 3—PDM/PES-3

图 8 不同交联时间复合纳滤膜 XPS 谱图

注: 制膜条件: PDM/PES-1/2/3 涂层液 PDM 质量分数为 1.0%, 涂层时间为 3 min, 交联剂质量分数为 0.5%, 交联时间分别为 50、30、10 min。

3 结论

采用 PES 超滤膜为基膜、PDM 为活性层材料、1,4-二溴-2-丁烯为交联剂, 通过界面交联成功制备了 PDM/PES 荷正电复合纳滤膜, 主要结论如下:

(1) 制膜条件影响纳滤膜性能, 在 PDM 溶液质量分数为 1%、1,4-二溴-2-丁烯溶液质量分数为 0.5%、涂层时间为 3 min、交联时间为 30 min 的条件下, 纳滤膜脱盐性能较好, 水通量为 $8.9 L/(m^2 \cdot h)$,

MgSO₄ 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 TiO₂ 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 CO₂/N₂ 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 CO₂/N₂ 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. ■