

# 水热炭的制备及其对Cr(VI)离子吸附效果的研究

杜欣<sup>1</sup>, 马明华<sup>2</sup>, 王森<sup>3</sup>

<sup>1</sup>西安市自来水有限公司, 陕西 西安

<sup>2</sup>西安润诚环境检测技术有限公司, 陕西 西安

<sup>3</sup>陕西科技大学环境科学与工程学院, 陕西 西安

收稿日期: 2023年3月11日; 录用日期: 2023年4月11日; 发布日期: 2023年4月19日

## 摘要

本文研究了剩余污泥(SS)和玉米秸秆(CS)混合物制备的水热炭(WBC), 并研究了水热炭对水中Cr(VI)的吸附性能; 通过单因素和正交实验得到制备WBC的最佳工艺条件为: 秸秆与污泥的比例为1:4, 水热温度为220°C, 水热时间为1 h, 固液比为1:10。对不同混合比例原料制备的水热炭产率分析表明, 当秸秆与污泥的比例为1:4时, CS中的纤维素、木质素等物质才能充分反应; 对正交实验得到的不同水热炭产率进行分析, 证明了220°C为水热反应的最佳温度。

## 关键词

剩余污泥, 玉米秸秆, 水热炭, Cr(VI), 吸附

# Study on Preparation of Hydrothermal Carbon and Its Adsorption Effect on Cr(VI)

Xin Du<sup>1</sup>, Minghua Ma<sup>2</sup>, Sen Wang<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Xi'an Water Supply Corporation Limited, Xi'an Shaanxi

<sup>2</sup>Xi'an Runcheng Environmental Testing Technology Co., Ltd., Xi'an Shaanxi

<sup>3</sup>School of Environmental Science and Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an Shaanxi

Received: Mar. 11<sup>th</sup>, 2023; accepted: Apr. 11<sup>th</sup>, 2023; published: Apr. 19<sup>th</sup>, 2023

文章引用: 杜欣, 马明华, 王森. 水热炭的制备及其对 Cr(VI)离子吸附效果的研究[J]. 水污染及处理, 2023, 11(2): 31-40.  
DOI: 10.12677/wpt.2023.112005

## Abstract

In this paper, the modified hydrothermal carbon (WBC) prepared by the mixture of excess sludge (SS) and corn stover (CS) was studied, and the adsorption performance of hydrothermal carbon on Cr(VI) in water was studied. Through single factor and orthogonal experiments, the optimum conditions for preparing WBC were as follows: the ratio of straw to sludge is 1:4, the hydrothermal temperature is 220°C, the hydrothermal time is 1 h, and the solid-liquid ratio is 1:10. The analysis of the yields of hydrothermal carbon prepared from raw materials with different mixing ratios showed that when the ratio of straw to sludge was 1:4, cellulose, lignin and other substances in CS could fully react; the analysis of different hydrothermal carbon yields obtained by orthogonal experiment proved that 220°C was the optimum temperature for the hydrothermal reaction.

## Keywords

Excess Sludge, Corn Stalks, Hydrothermal Carbon, Cr(VI), Adsorption

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

制革废水的污染物组成和水量会因为皮革行业原料以及工艺的不同而不同。但是铬及铬化合物是制革废水行业中的主要金属污染物[1]。制革生化尾水因为其可生化性不佳,水量大,水中的污染物成分也比较复杂,国内外主要的处理铬金属的方法有加碱沉淀法[2]、高级氧化法[3]、离子交换法[4]、物理化学除杂回收利用[5]、化学除杂回收利用[6]。这些处理技术对六价铬都有一定的处理效果,但是都有一些不足。生物碳去除重金属所具有的独特优点已经使其成为研究人员热点研究的对象。一方面生物碳的原料获取简单、种类繁多和成本低廉并且符合废弃物资源化利用的思想,另一方面水热炭化处理得到的生物碳官能团丰富,这使得生物碳能更好地与水体中的污染物发生作用,进而净化水体。孙迎超等[7]采用水热制备的生物炭对含 Cr(VI)废水处理,结果发现,因为玉米芯生物炭表面存在丰富的含氧官能团,其对 Cr(VI)的吸附率可达 99.2%。Ramesh 等[8]对槟榔壳水热炭化及其产物对重金属吸附的潜在应用进行了探讨,结果表明,通过表征证实了槟榔壳氢焦中  $Pb^{2+}$  的存在和官能团的变化。此外,水热炭化过程及生物炭产物的改性处理可以调控表面官能团,提高重金属的处理效果。Guo 等[9]以茶树枝干废弃物为原料,采用尿素/ $ZnCl_2$  在 1.0~9.8 MPa、120~280°C、2 h 的条件下原位水热炭化法制备了氮掺杂生物炭,氮掺杂生物炭可以成功地去除金属离子  $Cu^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$  和  $Cr^{6+}$ 。王航等[10]通过 KOH 对水热炭进行改性处理后,其对水体中镉和铜离子吸附效果都较好,而且吸附过程与 Lagergren 伪二级动力学模型和 Langmuir/Freundlich 吸附等温模型拟合良好。虽然目前有较多不同种类原料制备不同类型的水热炭来吸附水中重金属,但是都只是停留在实验室阶段,实际的污染水体比较复杂,所以日后在模拟实际废水方面需要模拟得更加全面,进而加大制备的生物炭对实际废水的去除效果。因此,本文以污泥稳定化与资源化为目标,以低浓度的 Cr(VI)作为去除对象,最后在实际的制革生化尾水中进行验证实验应用,不仅探究了炭产物性质受水热参数的影响情况,从而得到最佳炭化条件,而且还研究了改性水热炭对重金属 Cr(VI)的吸附效果。该方法达到了废弃物资源化利用的标准,同时实现了以废治废的要求,为我国农业秸秆和城市污泥处置及其资源化利用提供参考。

## 2. 实验部分

### 2.1. 实验试剂与仪器

实验所需主要试剂和仪器设备分别列于表 1 和表 2 中。

**Table 1.** Experimental main reagents

**表 1.** 实验主要试剂

名称	纯度及型号	生产厂商
氢氧化钠	分析纯	天津市科密欧化学试剂有限公司
磷酸	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
乙醇	分析纯	天津市鼎盛鑫化工有限公司
丙酮	分析纯	天津市大茂化学试剂厂
重铬酸钾	分析纯	天津市科密欧化学试剂有限公司
二苯碳酰二肼	分析纯	阿拉丁试剂

**Table 2.** Experimental main instruments and equipment

**表 2.** 实验主要仪器设备

名称	型号	生产厂商
多功能粉碎机	FW100	永康铂欧有限公司
紫外分光光度计	SP-UV1100	上海尤尼柯有限公司
鼓风干燥箱	XGQ-2000	西安拉卡仪器设备有限公司
磁力搅拌器	XMTD-231	西安拉卡仪器设备有限公司
水热反应釜	YZHR-100	上海岩征实验仪器有限公司
循环水真空泵	SHZ-D(III)	上海江仪仪器有限公司
数显水浴恒温振荡器	SHZ-82A	常州市金坛科兴仪器厂
pH 计	PHSJ-3F	上海仪电科学仪器有限公司
傅里叶红外光谱仪	Vertex70	德国布鲁克公司
X-射线衍射仪	D/max2200	Rigaku (日本)
扫描电镜	SEMVEGA TS 5136XM	FEI (美国)
比表面积分析仪	GemVII239	麦克默瑞提克仪器公司(美国)
元素分析仪	Vario EL III	德国 elementar 公司

### 2.2. 实验方法

#### 2.2.1. 实验材料

剩余污泥(SS)取自西安市第五污水处理厂的经机械脱水后的污泥,将 SS 中的杂质用镊子挑出,放入冰箱 4℃ 的条件下冷鲜储存。玉米秸秆(CS)取自陕北地区的农作物,CS 经粉碎机粉碎后,选用粒度在 80 目的筛子对原料粉末进行筛分,筛分后的玉米秸秆粉末均放入密封袋内,置于干燥器内备用。对剩余污泥和玉米秸秆中的含水率进行测定,通过 CJ/T 221-2005《城市污水处理厂污泥检验方法》中的方法得到测定值,取适量的两者物质放入 105℃ 的鼓风干燥箱内烘干数小时,最后得到 SS 和 CS 的含水率分别为

79.53%和 7.47%。

### 2.2.2. 水热炭的制备

#### 1) WBC 的制备

分别称取一定质量预处理的 SS 和 CS 样品,为了考察 SS 和 CS 混合生物质的不同质量比例对于制备水热炭的影响,以污泥为基础,秸秆的添加量分别为污泥的 0、25%、50%、75%、100%(干基质量比)时进行充分混合。称取以上物质和适量的水于水热反应釜内,将反应釜置于磁力搅拌器上,使反应釜内的水和物质充分混合,之后调节加热套的温度,使反应釜于 220℃下加热 2 h,等到水热反应结束后将反应釜放至温度降下来,水热制备的物质再使用去离子水、无水乙醇洗到 pH 值为中性为止,在 105℃的烘箱内将水热炭烘干,即可得水热炭,装入密封袋内备用。将不同比例下所得的水热炭分别记做 WBC-0、WBC-25%、WBC-50%、WBC-75%、WBC-100%。

#### 2) 水热正交实验

正交实验设计(Orthogonal experimental design)适用于 3 个或者 3 个以上的实验因素,因为在实际的工作中,往往需要考虑的因素较多,所以经常要用到正交实验。当在工作中遇到较多实验因素时,若每一项都开展,则会受到实验条件制约,所以正交实验能通过正交实验设计找出最优水平组合,不仅节约时间,而且高效率地设计实验方法。本实验需要考察三个不同的工艺参数对制备水热炭的影响,若采用单因素进行设计则需要进行 27 组实验,耗时耗力,因此选择正交实验对其进行考察更加合适。

因为水热炭材料的性能会受到水热条件的影响,因此利用秸秆污泥在最佳比例下制备的 WBC-25%为前驱体,采用正交实验的方法,设计了表 3 所示的正交实验(三因素三水平),探寻影响吸附材料的最佳固液比(S/L)、水热时间(h)和水热反应温度(℃)。

**Table 3.** Orthogonal experiment table for preparing OWBC

**表 3.** 制备 OWBC 的正交实验表

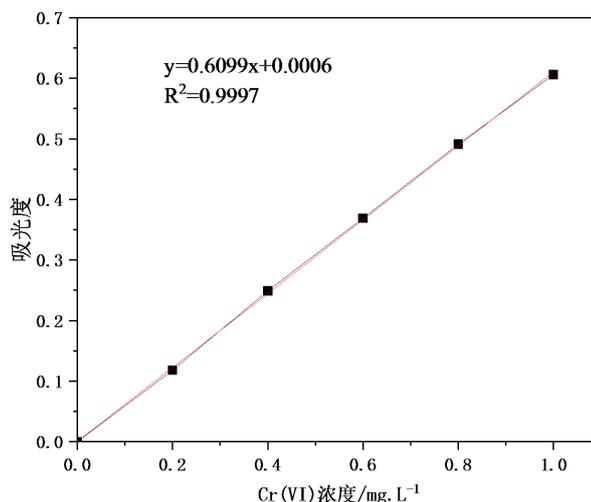
水平编号	固液比(S/L)	时间(h)	温度(℃)
	A	B	C
1	1:5	1	190
2	1:10	2	220
3	1:15	4	250

### 2.2.3. 水热炭对水中 Cr(VI)的吸附分析

#### 1) Cr(VI)浓度测定分析方法

实验 Cr(VI)浓度分析采用国家标准(GB/T 7467-87)二苯碳酰二肼分光光度法测量溶液中的 Cr(VI)离子的浓度。测定方法:首先取适量的预处理样品置于 50 mL 的比色管内,加去离子水至标线处,依次加入 0.5 mL 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液和 0.5 mL 的 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 溶液,摇匀;然后加入 2 mL 的显色剂摇匀静置 5~10 min,时间到了以后开始在 10 或 30 mm 的比色皿中倒入适量溶液,在 540 nm 波长处测定其溶液数值,最终得到的数值带入 Cr(VI)标准曲线内查的 Cr(VI)的含量及浓度。

标准曲线的绘制:于一组 50 mL 的具塞比色管中,分别加入浓度为 5 mg/L 的标准液 0、1、2、4、8、10 mL,之后加入纯净水将其稀释至刻线处。向各比色管中依次加入(1+1)硫酸、磷酸各 0.5 mL,之后加入 1%二苯碳酰二肼溶液 0.5 mL,摇匀静置。放置 10 min 后,向比色瓶加入不少于 10 mL 的样品溶液,在波长为 540 nm 处测量吸光度。本法以去离子水作空白。标准曲线如图 1 所示。



**Figure 1.** Measurement of zero potential of BN/PANI surface  
**图 1.** BN/PANI 表面零电位的测定

## 2) 吸附实验及吸附量的计算

本实验需要对不同条件下得到的炭材料进行简单的吸附测试，因为处理的对象是 Cr(VI)，所以需要配制 Cr(VI)的标准储备液。Cr(VI)的标准储备液的配制方法：在 120℃ 的鼓风干燥箱内将重铬酸钾试剂烘干 4 h，之后称取标准质量的重铬酸钾 2.8286 g 与适量的去离子水在烧杯内溶解，随后将重铬酸钾溶液移至 1000 mL 的容量瓶中，定容放在遮光低温处保存备用，此时容量瓶内便是 1 g·L<sup>-1</sup> 的 Cr(VI)标准溶液。

从标准储备液的锥形瓶中取适量的溶液，之后将其稀释配制成 60 mL 的 10 mg·L<sup>-1</sup> 的重金属溶液，向溶液中加入 60 mg 秸秆和污泥混合生物质制备的水热炭，然后将吸附体系放在数显水浴恒温振荡器内进行震荡反应，设置振荡器的搅拌速率为 130 rpm，温度为 35℃，每吸附时间 1 h 后进行取样，样品需用 0.45 μm 的滤膜过滤处理后在波长为 540 的紫外分光光度计下进行测值，最后通过方程式(1)、(2)对滤液中的 Cr(VI)浓度进行计算，计算出相应的去除率和吸附容量。

$$R = \frac{(C_0 - C_t)V}{M} \quad (1)$$

$$Q = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中：

$R$ ——为水热炭的吸附量(mg/g)；

$C_0$ ——为溶液初始浓度(mg/L)；

$C_t$ ——为 t 时刻 Cr(VI)溶液浓度(mg/L)；

$V$ ——为溶液体积(L)；

$M$ ——为水热炭的质量(g)；

$Q$ ——为 Cr(VI)溶液的吸附去除率(%)。

### 2.2.4. 样品分析方法

#### 1) 扫描电子显微镜分析(SEM)

适量经过冷冻干燥处理的样品固定于粘有导电胶的载物台上，抽真空并进行喷金处理，利用场发式

扫描电子显微镜调节至适当倍率，以钨灯为灯源，设置加速电压为 20 KV 进行形貌表征。

## 2) 元素分析

采用《GB/T 212-2008 煤的工业分析方法》[11]对物质中的灰分进行测定分析，利用元素分析仪对 C、H、N 元素进行测定。因为物质中的其他元素相对含量非常小，可以忽略不计，因此 O 元素的含量可以通过下面(2)~(3)方程式进行计算：

$$O = 100 - C - H - N - \text{灰分} \quad (3)$$

式中：

C——物质中的碳元素的百分比含量(%)；

H——物质中的氢元素的百分比含量(%)；

O——物质中的氧元素的百分比含量(%)；

N——物质中的氮元素的百分比含量(%)。

## 3) 产率分析

WBC 的质量产率可以通过(2)~(4)公式进行计算：

$$\text{产率} = m_i / m_0 \times 100\% \quad (4)$$

式中：

$m_0$ ——表示生物质原料的质量(g)；

$m_i$ ——表示不同条件下制备的水热炭的质量(g)。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 形貌分析

扫描电镜可以比较清晰地看出材料的表面特征。图 2(a)是剩余污泥的图片，从图片中可以看出，剩余污泥表面凹凸不平，没有规则。图 2(b)是玉米秸秆的扫描电镜图，玉米秸秆原样的结构是比较细密的纤维结构。图 2(c)是改性水热炭的最佳前驱体，即经过原料最佳混合比例实验和正交实验后得到的水热炭(WBC-25%-4)。从扫描电镜图中可以看到，剩余污泥和玉米秸秆经过水热炭化处理后，玉米秸秆纤维结构被破坏，污泥的表面也由原来的不规则形状变成了相对较为平整的形状，同时污泥和玉米秸秆也较好地融合在一起。

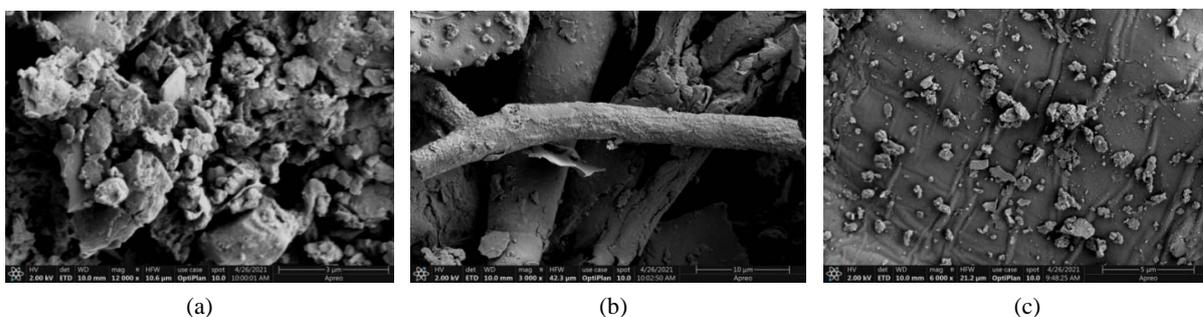


Figure 2. SEM images of biomass raw materials and biochar

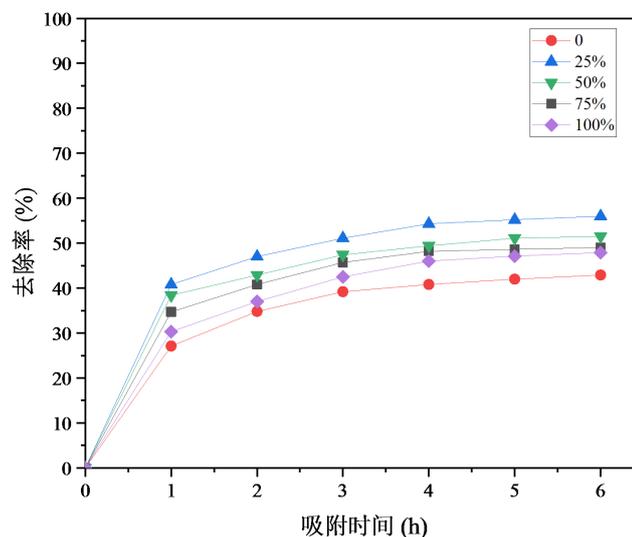
图 2. 生物质原料及生物炭的扫描电镜图

### 3.2. 元素分析

通过元素分析仪和工业分析法可以得出各自的碳、氢、氧、氮元素和灰分的含量，其数值见表 4。

**Table 4.** Physicochemical properties of biomass raw materials**表 4.** 生物质原料的理化性质

生物质原料	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	灰分(%)
剩余污泥	23.35	5.56	3.78	21.65	45.66
玉米秸秆	42.31	5.07	0.38	42.58	9.66

**Figure 3.** Adsorption of Cr(VI) by hydrothermal carbon prepared from biomass raw materials with different mixing ratios**图 3.** 不同混合比例生物质原料制备的水热炭对 Cr(VI)的吸附

通过生物质原料的理化性质表 4 中可以看出, 剩余污泥中的含碳量和灰分分别为 23.35%、45.66%, 相比玉米秸秆而言, 含碳量较低, 灰分含量较高, 这样就会使得制备出的水热炭吸附性能较差, 当添加碳含量相对较高的玉米秸秆(碳含量为 45.66%)时, 会使制备的水热炭吸附性能有所增加。

### 3.3. 正交优化结果分析

在正交实验前需要确定污泥和玉米秸秆混合生物质制备的最佳前驱体材料。将不同混合物生物质在相同条件下制得的水热炭对配制的 Cr(VI)进行吸附, 其吸附结果如图 3 所示。

从图 3 中可以看出, 在连续 6 个小时的吸附过程中, 添加秸秆制备的水热炭对 Cr(VI)的吸附均优于原污泥制备的水热炭对 Cr(VI)的吸附效果, 且 WBC-25%吸附效果最好, 在第 6 个小时时对 Cr(VI)的去除率已经超过 50%。因此, 采用玉米秸秆添加量占剩余污泥的 25% (干基质量比)混合生物质原料制得的水热炭为前驱体。因为后续需要对水热温度、水热时间和固液比对实验的影响进行考察, 因此选用满足三因素三水平的正交实验表 L9 ( $3^4$ )进行实验, 如表 5 所示。该正交表有 9 种工艺条件, 需要依次对 9 个编号的优选实验进行水热炭的制备, 依次探究水热温度( $^{\circ}\text{C}$ )、水热时间(h)和固液比(S/L)对制备水热炭的影响。

按照正交设计表 5 的 9 组编号依次进行实验, 采用各组水热炭对 Cr(VI)的吸附量作为正交实验结果的评价指标, 从中找到制备水热炭的最佳条件, 正交结果如下表 6 所示。

从表 6 中可以看出, 不同水平组合制备的水热炭对 Cr(VI)的吸附性能有所不同, 因此可以通过极差来找出制备水热炭的最佳的工艺条件, 正交实验分析结果见表 7。表 7 中  $k_1$ 、 $k_2$ 、 $k_3$  代表不同因素的指标

平均值, R 为极差。

**Table 5.** Orthogonal experimental design table  $L_9(3^4)$

**表 5.** 正交实验设计表  $L_9(3^4)$

实验编号	因素		
	温度(°C) A	时间(h) B	固液比(S/L) C
1	190	1	1:5
2	190	2	1:10
3	190	4	1:15
4	220	1	1:10
5	220	2	1:15
6	220	4	1:5
7	250	1	1:15
8	250	2	1:5
9	250	4	1:10

**Table 6.** Orthogonal experimental results

**表 6.** 正交实验结果

水热炭	温度(°C) A	时间(h) B	固液比(S/L) C	Cr(VI)的吸附量 (mg/L)
$A_1B_1C_1$	190	1	1:5	5.40
$A_1B_2C_2$	190	2	1:10	5.47
$A_1B_3C_3$	190	4	1:15	5.43
$A_2B_1C_2$	220	1	1:10	6.05
$A_2B_2C_3$	220	2	1:15	5.84
$A_2B_3C_1$	220	4	1:5	5.68
$A_3B_1C_3$	250	1	1:15	5.60
$A_3B_2C_1$	250	2	1:5	5.72
$A_3B_3C_2$	250	4	1:10	5.80

**Table 7.** Analysis of orthogonal experiment results

**表 7.** 正交实验结果分析

分析指标	数据类型	A	B	C
Cr(VI)的吸附量 (mg/L)	$k_1$	5.43	5.68	5.60
	$k_2$	5.86	5.67	5.77
	$k_3$	5.71	5.64	5.62
	R	0.43	0.04	0.17
因素主→次		ACB (水热温度 > 固液比 > 反应时间)		
最优方案		$A_2B_1C_2$		

R 值越大, 代表对应的因素对其实验结果的影响越大, R 值越小, 代表对应的因素对其实验结果的影响就越小, 因此 R 值的大小能够很好地反映不同水平因素对实验结果的影响, 本实验采用正交实验的方法考察水热条件对制备水热炭的影响, 能够根据 R 值找出制备水热炭的最佳工艺参数。

由表 7 可以看出,  $RA > RC > RB$ , 因此通过 Cr(VI) 吸附量这个指标可以得出, 影响制备水热炭的主要因素顺序为  $A > C > B$ 。也就是说, 水热炭对水中 Cr(VI) 的吸附性能受制备水热炭的水热温度的影响最大, 而水热时间对其影响最小, 且  $A_2B_1C_2$  条件下制备的水热炭对水中 Cr(VI) 的吸附量最大, 吸附量为 6.05 mg/L。因此, 由分析结果可以得出, 在保证水热炭对水中 Cr(VI) 有较大的吸附量且提高后续改性水热炭对 Cr(VI) 的吸附性能的前提下, 最终确定制备水热炭的最佳工艺条件为: 水热温度为 220℃, 水热时间 1 h, 固液比为 1:10。

### 3.4. 水热炭的产率分析

#### 1) 不同混合比例生物质制备的水热炭产率

不同混合比例 SS 和 CS 制备的水热炭产率如表 8 所示。从表中可以看出, 当其它水热条件相同时, WBC 的产率随着 CS 的添加量增多而增大。说明当 CS 的添加量增多时, CS 中更多的纤维素、木质素等物质无法得到充分的分解反应, 因为在水解反应过程中, 物质中的半纤维素、纤维素和木质素具有不同的反应条件。水解反应中半纤维素更容易发生, 而其他物质反应过程比较杂乱。因此, 随着 CS 所占混合生物质原料比例的逐渐增大, WBC 的产率呈现逐渐上升的趋势。

**Table 8.** Hydrothermal carbon yields prepared from biomass with different mixing ratios

**表 8.** 不同混合比例生物质制备的水热炭产率

WBC-0	WBC-25%	WBC-50%	WBC-75%	WBC-100
45.42%	49.29%	52.26%	54.19%	59.44%

#### 2) 正交实验水热炭产率

根据表 9 正交实验得出 9 种水热炭, 其不同水热温度、水热时间、固液比的条件下产率如下表所示。从表 9 中可以看出, 在水热时间和固液比都相同的条件下, 随着水热温度的升高, WBC 的产率逐渐降低。当水热温度从 190℃ 升高到 220℃ 时, WBC 的产率降低 2.55%~6.72%, 而水热温度继续升高时, WBC 的产率降低 9%~13.59%, WBC 的产率降低明显, 原因为随着温度的升高, 生物质原料中的半纤维素和纤维素发生的脱水、脱羧反应逐渐增强。其过程发生的反应为: 一部分高分子聚合物水解在水中, 以有机酸、醛等形式存在, 另一部分分解成气态物质, 如 CO、CO<sub>2</sub> 等[12]。因此, 根据产率结果, 两种生物质在水热温度为 190~250℃ 时, 均可发生脱水脱羧反应, 但是, 当温度从 220℃ 升高到 250℃ 时, WBC 的产率过低导致投资的成本过高, 为了使生物质较好地反生水热反应, 同时结合表 7 的正交实验得出的最佳水热温度, 于是可以总结出 220℃ 时是生物质水热炭化的关键因素。

**Table 9.** Orthogonal experimental WBC yields

**表 9.** 正交实验 WBC 产率

水热炭	温度(°C) A	时间(h) B	固液比(S/L) C	产率 (%)
A <sub>1</sub> B <sub>1</sub> C <sub>1</sub>	190	1	1:5	56.01
A <sub>1</sub> B <sub>2</sub> C <sub>2</sub>	190	2	1:10	53.42
A <sub>1</sub> B <sub>3</sub> C <sub>3</sub>	190	4	1:15	51.42

## Continued

A <sub>2</sub> B <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	220	1	1:10	49.29
A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	220	2	1:15	47.22
A <sub>2</sub> B <sub>3</sub> C <sub>1</sub>	220	4	1:5	48.87
A <sub>3</sub> B <sub>1</sub> C <sub>3</sub>	250	1	1:15	39.90
A <sub>3</sub> B <sub>2</sub> C <sub>1</sub>	250	2	1:5	36.21
A <sub>3</sub> B <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	250	4	1:10	35.28

## 4. 结论

1) 对污泥和秸秆的原料进行元素分析发现, 剩余污泥中的含碳量较低, 灰分含量较高, 这会使得制备出的水热炭吸附性能不佳, 因此选择添加碳含量相对较高的玉米秸秆(碳含量为 45.66%)时, 会使得制备的水热炭吸附性能有所增加。

2) 以污泥为基础, 秸秆的添加量为污泥的 25%时(干基质量比)制备的 WBC-25%, 其对 Cr(VI)吸附效果最佳。对原料不同混合比例制备的 WBC 进行产率分析, 结果表明: WBC 的产率随着 CS 的添加量增多而增大, 当 CS 的添加量过多时, CS 中更多的纤维素、木质素等物质无法得到充分的分解反应, 从而影响 WBC 对 Cr(VI)的吸附效果。

3) 以 WBC-25%为材料前驱体, 通过正交实验确定最佳工艺参数。以 Cr(VI)的吸附量为评价指标进行极差分析, 结果表明: 水热炭对水中 Cr(VI)的吸附性能受制备水热炭的水热温度的影响最大, 而水热时间对其影响最小, 最终确定制备水热炭的最佳工艺条件为: 水热温度为 220℃, 水热时间 1 h, 固液比为 1:10。

4) 正交实验得到的不同水热炭产率, 结果表明: 随着水热温度的升高, WBC 的产率逐渐降低, 温度越高, 产率降低越显著。为了使生物质既能较好地发生水热反应, 又能避免因为 WBC 的产率过低而导致的投资成本过高, 所以证明了 220℃为水热反应的最佳温度。

## 参考文献

- [1] 程玉林, 张金伟, 唐剑锋, 等. 碱沉淀铬鞣废液铬泥制备再生铬鞣剂研究[J]. 皮革科学与工程, 2018, 28(4): 5-9.
- [2] 李建成, 李仲谨, 苏秀霞. 铬鞣废液的处理与循环利用[J]. 中国皮革, 2003, 32(17): 9-10.
- [3] 李章良, 黄建辉, 郑盛春. 超声-Fenton 联用技术深度处理皮革综合废水生化出水[J]. 环境工程学报, 2013, 7(6): 2038-2044.
- [4] 赵浩然. 皮革加工工艺污染物排放特征研究[D]: [硕士学位论文]. 哈尔滨: 黑龙江大学, 2018.
- [5] 陈正健. 制革铬鞣废液循环利用实用技术研究[J]. 科技情报开发与经济, 1999(1): 63-64.
- [6] 刘存海. 铬鞣废水中铬的回收及其循环利用的研究[J]. 中国皮革, 2004, 33(19): 3-5.
- [7] 孙迎超, 王栋, 姚冬梅, 等. 水热制生物炭对含 Cr(VI)废水吸附特性的研究[J]. 工业水处理, 2016, 36(10): 40-44.
- [8] Ramesh, S., Sundararaju, P., Banu, K.S.P., et al. (2019) Hydrothermal Carbonization of Arecanut Husk Biomass: Fuel Properties and Sorption of Metals. *Environmental Science and Pollution Research*, **26**, 3751-3761. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3888-8>
- [9] Guo, S., Gao, Y., Wang, Y., et al. (2019) Urea/ZnCl<sub>2</sub> in Situ Hydrothermal Carbonization of *Camellia sinensis* Waste to Prepare N-Doped Biochar for Heavy Metal Removal. *Environmental Science and Pollution Research*, **26**, 30365-30373. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06194-8>
- [10] 王航, 杨子健, 刘阳生. 改性城市污泥水热炭对铜和镉的吸附实验[J]. 环境工程, 2019, 37(5): 4-11.
- [11] 韩立亭, 林玉佳, 陈科全. GB/T 212-2008 煤的工业分析方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [12] Poerschmann, J., Weiner, B., Woszidlo, S., Koehler, R. and Kopinke, F.-D. (2015) Hydrothermal Carbonization of Poly(Vinyl Chloride). *Chemosphere*, **119**, 682-689. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.07.058>