

污泥生物炭对重金属Cd²⁺的吸附效果及作用机理

隽茂玲^{1,2}, 吴敏^{1,2*}

¹同济大学环境科学与工程学院, 长江水环境教育部重点实验室, 上海

²同济大学环境科学与工程学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海

收稿日期: 2022年3月6日; 录用日期: 2022年4月6日; 发布日期: 2022年4月15日

摘要

使用450°C下热解制得的污泥生物炭(SBC)对重金属Cd进行吸附实验,并结合各种表征方法,研究SBC对Cd²⁺的吸附效果及作用机理。在本研究中,在初始Cd²⁺浓度为20~250 mg/L,反应时间为0~1440 min, pH值(2~8)和生物炭投加量(0.2~0.8 g)下进行批次吸附实验。实验结果表明最佳投加量0.3 g, pH值对吸附效果有显著影响。拟二级动力学模型和Langmuir等温线比其他模型更符合实验数据,表明污泥生物炭的吸附主要是单层化学吸附。根据吸附动力学和等温线分析,结合SEM、BET和FTIR结果,得出污泥生物炭对Cd²⁺的吸附机制主要为静电吸引、阳离子-π、表面络合以及沉淀作用。本研究得出结论,即剩余污泥制得的生物炭,可以作为一种低成本的吸附剂,用于去除废水中的重金属Cd。

关键词

污泥生物炭, 吸附, Cd²⁺, 作用机制

Adsorption Effect and Mechanism of Sludge Biochar on Heavy Metal Cd²⁺

Maoling Juan^{1,2}, Min Wu^{1,2*}

¹Key Laboratory of Yangtze Water Environment for Ministry of Education, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai

²State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai

Received: Mar. 6th, 2022; accepted: Apr. 6th, 2022; published: Apr. 15th, 2022

*通讯作者。

Abstract

The sludge biochar (SBC) produced by pyrolysis at 450°C was used to adsorb heavy metal Cd. Combined with various characterization methods, the adsorption effect and mechanism of SBC on Cd²⁺ were studied. In this study, batch adsorption experiments were carried out at initial Cd²⁺ concentration of 20~250 mg/L, contact time of 0~1440 min, different pH values (2~8) and biochar dose (0.2~0.8 g). The experimental results show that the optimal dosage is 0.3 g, and the pH value has a significant effect on the adsorption effect. The pseudo second-order kinetic model and Langmuir isotherm are more consistent with the experimental data than other models, indicating that the adsorption of sludge biochar is mainly monolayer chemical adsorption. According to the adsorption kinetics and isotherm analysis, combined with SEM, BET and FTIR results, it is concluded that the adsorption mechanism of sludge biochar on Cd²⁺ is mainly electrostatic attraction, cation- π , surface complexation and precipitation. This study concluded that the biochar prepared from excess sludge can be used as a low-cost adsorbent to remove heavy metal Cd in wastewater.

Keywords

Sludge Biochar, Adsorption, Cd²⁺, Mechanism

Copyright © 2022 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

生产力的巨大发展,使得人类对生活各方面的需求不断增加,也使得各种高污染行业迅速发展。工业废水中携带的种类繁多的污染物进入水环境,给人类健康以及生态环境造成极大的威胁。重金属污染就是工业废水中具有非生物降解性和致癌性的污染物之一[1]。镉(Cd)是最臭名昭著的有毒环境污染物之一,其在工业生产中的广泛应用引发了与环境 and 人类健康相关的各种问题[2]。世界卫生组织规定饮用水中的铬含量为 3 $\mu\text{g/L}$,中国规定的镉的最大限量为 5 $\mu\text{g/L}$ [3]。重金属离子 Cd²⁺会经水体中各种生物链的富集,由水产品进入人体,从而对人体的健康造成危险。

镉(Cd)被归类为一类人类致癌物,广泛分布于世界各地的河流和土壤中[4]。例如,对云南省的漓江流域的重金属浓度测定表明,其沿岸及下游区域水生态环境受到重金属 Cd 的严重污染[5]。此外,中国北方的阜阳河流域长期以来一直受到重金属工业化的严重污染, Cd 污染导致流域中游存在生态风险[6]。镉的毒性非常强,其主要积聚在人的体内肾脏,进而导致泌尿系统功能发生变化[7]。此外,镉元素会取代骨骼中的钙元素,进而导致骨骼发生严重软化,由此引发胃脏的功能失调,人体酶系统紊乱,继而使得血压升高。因此,有必要探索控制水体中镉含量的新方法,以减轻对生态系统和人类健康的损害。

目前含镉废水的处理方法大致分为 3 大类即化学法、生物法和物理法[8]。化学沉淀法是传统的化学除镉方法,其原理是指向含镉废水中添加化学试剂,将水中的重金属 Cd²⁺转化为沉淀而去除的方法。常见中和剂有消石灰、生石灰以及硫化物等。尽管化学沉淀法具有经济适用以及自动化高等特点,但是也存在达不到深度处理效果,污泥产量大以及二次污染等缺点[9]。植物修复法是生物法中常见的一种方法。其原理是指通过绿色植物的根系和茎叶吸收、转化、富集水体中重金属以达到去除或降低水体中重金属

的目的[10]。该方法虽然原材料广泛且操作简单,同时能在一定程度上改善生态环境。但是处理效率较低,污染的土壤难以治理。

考虑到这些传统方法的高成本和大量剩余污泥,吸附法被认为是更好的选择。吸附是指溶液中的溶质由于物理或化学作用而沉积在固体表面的传质过程。粉煤灰、高炉矿渣等从工厂废料中提取的低成本吸附剂来替代传统的吸附剂治理含镉废水已被证明是很有前途的材料。尽管广泛使用且具有良好的吸附性能,但由于价格昂贵,仍然需要寻求性价比高的吸附材料[11]。

生物炭被定义为在氧气限制环境中,低于 900℃的温度下,生物质的热化学转化产生的富含碳的固体材料[12]。由于生物炭具有较大的比表面积、多孔结构、表面官能团和较高的矿物含量,生物炭的这些特性常被用来吸附各种污染物[13]。生物炭的吸附特性取决于生产生物炭所用的原料。制备生物炭常用的原料包括农业残渣、城市固体废物以及污水厂剩余污泥等[11]。

本研究为更契合实际应用,选用二价金属离子 Cd^{2+} 为重金属污染废水中的典型污染物。以剩余污泥为原材料制备污泥生物炭。进行生物炭投加量、初始溶液 pH 等影响因素下的批次试验,使用吸附动力学、吸附等温线等模型进行数据拟合,结合 SEM、BET、FTIR 等表征手段,研究了 450℃条件下热解得到的污泥生物炭(SBC)对 Cd^{2+} 的吸附效果及作用机理,确定其实际应用潜力,为有效去除重金属废水提供理论参考。

2. 实验部分

2.1. 试剂

本文使用的四水合硝酸镉($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)以及其他化学药剂均为分析纯并购自国药集团。实验用水均为去离子水。

2.2. 生物炭制备

将污水处理厂取得的剩余污泥在 80℃烘箱内干燥,然后在 450℃的管式炉中通入氮气热解 1 h 制成污泥生物炭。污泥生物炭被研磨成粉末,并通过 0.15 mm 筛(100 目),干燥保存。进行后续表征分析及吸附实验。污泥生物炭命名为 SBC。

2.3. 生物炭的表征

本文使用场发射扫描电镜(ESEM Quanta FEG 250)来测定生物炭材料的表面形貌。生物炭的比表面积和孔隙结构使用全自动比表面积及孔隙度分析仪(TriStar II 3020)测得。生物炭样品的 Zeta 电位使用 Zeta 电位分析仪(Zetasizer Nano Z 型)测得。采用 Nicolet 5700 型智能傅立叶红外光谱仪对生物炭吸附前后的表面官能团进行分析。

2.4. 批次吸附试验

使用四水合硝酸镉晶体($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)制备 Cd^{2+} 储备溶液(1000 mg/L),后续实验稀释到相应浓度。所有实验中 Cd^{2+} 溶液 pH 值均使用 0.1 mol/L 的 NaOH 和 0.1 mol/L 的 HCl 进行调节。在 250 mL 的具塞锥形瓶加入初始浓度为 100 mg/L Cd^{2+} 溶液,分别添加 0.2~0.8 g 生物炭以研究生物炭投加量的影响。调节 pH 值分别为 2~8,研究初始溶液 pH 值的影响。分别反应 0~1440 min,以研究吸附动力学。吸附等温线是在初始 Cd^{2+} 浓度为 20~250 mg/L 范围内进行的。以上实验均在 25℃的摇床中以 180 rpm 的转速振荡反应相应时间。批次吸附试验结束后,取上清液过 0.45 μm 针头滤器,利用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES-5110)分析平衡溶液上清液中 Cd^{2+} 的浓度。

2.5. 数据处理

根据以下公式计算吸附量和去除率[14]:

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

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

拟一级动力学模型和拟二级动力学模型分别用等式(3)和(4)表示[15]:

$$Q_t = Q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

$$Q_t = \frac{Q_e^2 k_2 t}{1 + Q_e k_2 t} \quad (4)$$

Langmuir 和 Freundlich 等温线模型分别用等式(5)和(6)表示[16]:

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (6)$$

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_e} \quad (7)$$

式中, Q_t 为 t 时刻生物炭对污染物的吸附量, mg/g; C_t 和 C_0 分别代表污染物在溶液中 t 时刻浓度和初始浓度, mg/L; V 是溶液的体积, L; M 是投加生物炭样品的质量, g; R 是生物炭对污染物的去除率, %。 k_1 是拟一级方程速率常数, min^{-1} ; k_2 是拟二级方程的速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。 Q_e (mg/g)和 C_e (mg/L)分别为生物炭吸附污染物的平衡量和污染物的平衡浓度; Q_m 为生物炭对污染物的最大吸附量, mg/g; K_L 是描述吸附能量的 Langmuir 常数, L/mg; K_F (mg/g)和 n 分别是代表吸附容量和吸附强度的 Freundlich 参数。对分离因子 R_L 进行分类(式 7), 以确定吸附过程是否有利于 Langmuir 型吸附过程[17]。

3. 结果与讨论

3.1. 生物炭投加量的影响

吸附剂投加量是吸附过程中的重要影响因素, 决定了溶液体系的吸附剂 - 吸附质平衡[18]。生物炭投加量对 SBC 吸附 Cd^{2+} 的影响如图 1 所示。由图可知, SBC 对 Cd^{2+} 的吸附量随着生物炭投加量的增加而增加, 而去除率却逐渐降低。当投加量从 0.1 g 增加到 0.4 g, 相应的 Cd^{2+} 吸附量从 37.5 g 降低到 31.1 g, 去除率从 33% 增加到 98%, 而后趋于最大值。SBC 对 Cd^{2+} 吸附量下降的原因, 可能是较高的投加量使得生物炭上的部分吸附位点重叠和聚集, 因此吸附剂的一部分吸附位点不会被使用, 导致高投加量低吸附容量。由图 1 可知, 吸附量与去除率的交点对应的生物炭投加量大致为 0.3 g 左右, 此时吸附量达 31.8 mg/g, 选择此剂量为最佳投加量, 因为此时既可以保证吸附效果, 又能节约吸附剂的成本。

3.2. 初始溶液 pH 的影响

吸附实验中溶液的初始 pH 值对重金属离子的吸附过程有很大影响。当 $\text{pH} > 8$ 时, $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{aq})$ 、 $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$ 等相继出现[19], 为了避免沉淀对吸附产生的影响, 选择 pH 的研究范围为 2~8。初始溶液 pH 对 SBC 吸附 Cd^{2+} 的影响如图 2 所示。随着 pH 的增加, SBC 对 Cd^{2+} 的吸附量整体上是增加的。SBC 的 Zeta 电位如图 2 所示, SBC 的零电荷点 pHpzc 大致为 2.8 左右, 这说明当 pH 小于 pHpzc 时, SBC 表面

电荷为正, 溶液中存在大量的氢离子, 会与 Cd^{2+} 产生静电斥力, 从而抑制 SBC 对 Cd^{2+} 的吸附[20]; 而当 pH 大于 pH_{pzc} 时, SBC 表面电荷为负值, 且 Zeta 电位越低, 表面负电荷越多, 越有利于 SBC 对 Cd^{2+} 的吸附。由图 2 可以看出, 当 pH 从 2 增加到 4 时, 正好为 Zeta 电位从正到负的过程, 而此时的吸附量急剧增加。并且随着 pH 的增加, Zeta 电位与 Cd^{2+} 吸附量呈现相似的波动趋势, 这在一定程度上说明静电作用是 SBC 吸附 Cd^{2+} 过程中的重要影响机制[21]。

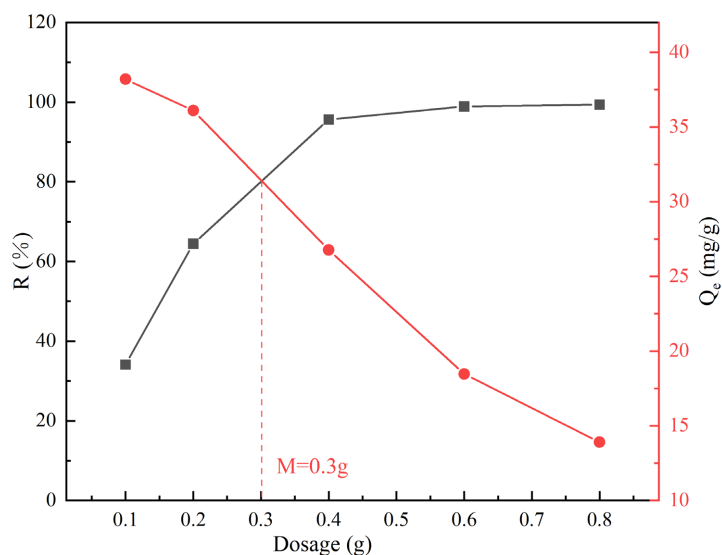


Figure 1. Effect of biochar dosage on SBC adsorption of Cd^{2+}

图 1. 生物炭投加量对 SBC 吸附 Cd^{2+} 的影响

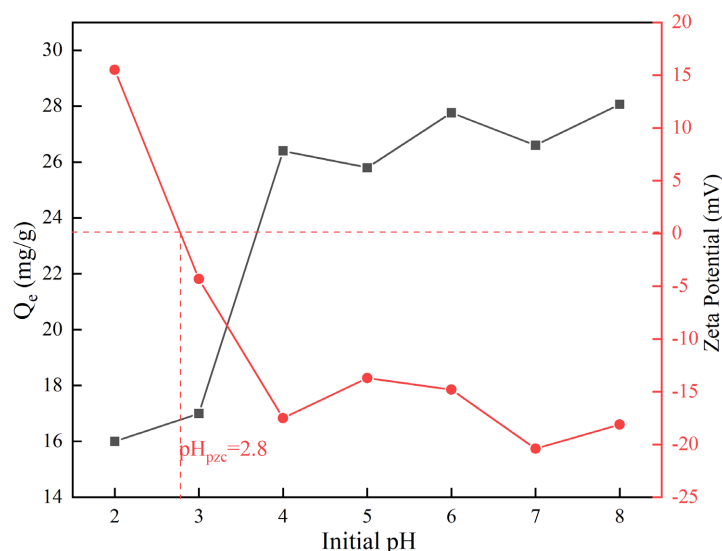


Figure 2. Effect of initial solution pH value on SBC adsorption of Cd^{2+}

图 2. 初始溶液 pH 值对 SBC 吸附 Cd^{2+} 的影响

3.3. 吸附动力学

吸附动力学通常用于评估吸附速率和确定吸附类型。在 pH 分别为 2、4、6、8 条件下, SBC 对 Cd^{2+} 的动力学拟合曲线及相关参数见图 3 与表 1。

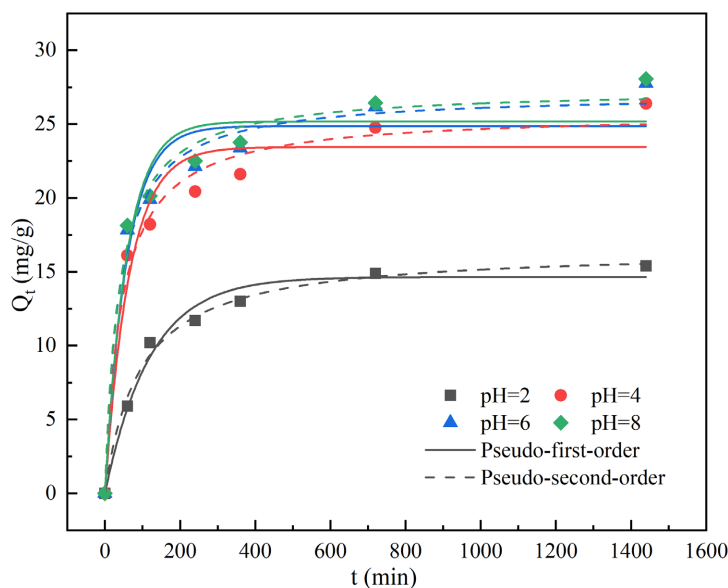


Figure 3. Adsorption kinetics of Cd²⁺ on SBC
图 3. SBC 对 Cd²⁺ 的吸附动力学

在研究范围内的所有 pH 下, 生物炭对 Cd²⁺ 的吸附量在前 300 min 内表现出高效的去除效率, 在 24 h 内达到吸附平衡。在任何时刻 SBC 对 Cd²⁺ 吸附量均以 pH 较大值为优。由一阶和二阶动力学方程的计算结果可知(表 1), 任何 pH 下, 基于拟二级动力学模型计算的回归系数($R^2 = 0.933\sim 0.978$)均大于拟一级动力学模型($R^2 = 0.980\sim 0.992$), 这表明拟二级动力学模型可以更好地描述本研究中 SBC 对 Cd²⁺ 的吸附过程。基于拟二阶模型假设, SBC 对 Cd²⁺ 吸附机理受到二者之间表面络合或静电吸引等化学作用的限制[22]。而拟一级动力学模型假设吸附质的扩散主导吸附速度。综上, 化学吸附过程可能是 Cd²⁺ 吸附过程中的限速步骤。

Table 1. Parameters of Cd²⁺ adsorption kinetics on SBC
表 1. Cd²⁺ 在 SBC 上的吸附动力学参数

pH	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order		
	K_1 (min ⁻¹)	Q_e (mg/g)	R^2	K_2 [10 ⁴ g/(mg·min)]	Q_e (mg/g)	R^2
2	0.0083	14.646	0.978	6.553	16.540	0.992
4	0.0152	23.449	0.933	8.619	25.774	0.980
6	0.0173	24.869	0.944	9.669	27.088	0.984
8	0.0174	25.177	0.946	9.714	27.391	0.985

3.4. 吸附等温线

为了进一步解释 Cd²⁺ 在生物炭表面的吸附机理, 采用 Langmuir 和 Freundlich 模型对 SBC 吸附 Cd²⁺ 的等温过程进行拟合, 拟合结果如图 4 和表 2 所示。从图中可以看出, 随着初始 Cd²⁺ 浓度的增加, SBC 对 Cd²⁺ 的吸附量逐渐增大, 之后趋势减缓。当初始浓度为 250 mg/L 时, 吸附量达到最大值 27.8 mg/g。拟合结果表明, Langmuir 模型($R^2 = 0.991$)比 Freundlich 模型($R^2 = 0.942$)更符合实验数据, 这表明 Cd²⁺ 的化学吸附发生在生物炭的均质表面上, 并且化学吸附是单层吸附[23]。

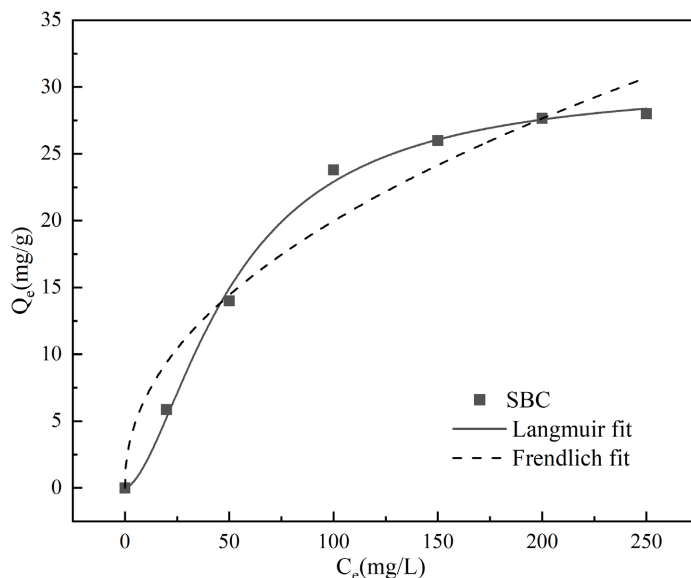


Figure 4. Adsorption isotherms model of Cd^{2+} on SBC
图 4. Cd^{2+} 在 SBC 上的吸附等温线模型

此外, 基于 Langmuir 模型, R_L 是一个无量纲常数, 其值表示等温线类型, 可以用来判别吸附过程是否有利。 $0 < R_L < 1$ 时, 表示为线型吸附过程; $R_L > 1$ 时, 不利于吸附; $R_L = 0$ 时, 为不可逆吸附[24]。 SBC 吸附 Cd^{2+} 的 R_L 值在 0~1 之间, 表明在当前实验条件下, Cd^{2+} 在 SBC 上的吸附是有利的。

Table 2. Parameters of Cd^{2+} adsorption isotherm on SBC
表 2. Cd^{2+} 在 SBC 上的吸附等温线参数

Biochar	Langmuir			Freundlich		
	Q_e (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	K_F ($\text{mg}^{1-n}\text{L}^n\text{g}^{-1}$)	$1/n$	R^2
SBC	30.412	0.0014	0.991	2.300	0.469	0.942

3.5. 吸附机理分析

污泥生物炭放大 10,000 倍以及 40,000 倍的 SEM 图像如图 5 所示。我们可以观察到, 污泥生物炭呈颗粒状, 表面极不平整, 粗糙杂乱。但 SBC 具有松散的多孔结构, 孔隙结构的形成可能与制备生物炭热解过程中有机组分的挥发有关, 多孔结构有益于生物炭的比表面积, 从而利于 SBC 对 Cd^{2+} 的吸附。该结论与表 3 中污泥生物炭的孔隙测定结果一致。

生物炭的孔隙结构会影响 Cd^{2+} 从炭表面扩散到内部的传输速率, 表 3 显示了污泥生物炭 SBC 的比表面积、总孔体积以及平均孔径的测定结果。SBC 的比表面积为 $32.370 \text{ m}^2/\text{g}$, 总孔隙体积为 $0.068 \text{ cm}^3/\text{g}$, 数据表明污泥生物炭是一种潜在的吸附剂。SBC 的平均孔径为 8.231 nm , 根据国际纯粹与应用化学联合会 IUPAC 的规定, SBC 为介孔材料(2~50 nm) [25] [26]。该结构有利于对重金属的吸附。

SBC 对 Cd^{2+} 吸附前后的 FTIR 光谱如图 6 所示。从图中可以看出, 在 3428 cm^{-1} , 1610 cm^{-1} , 1420 cm^{-1} , 1039 cm^{-1} 以及 876 cm^{-1} 波长处均有明显的振动峰。 3428 cm^{-1} 处的吸收峰可能是生物炭吸水后羟基的振动产生的[27]。 1610 cm^{-1} 处的峰归因于 C=O 或 C=C 的伸缩振动[28], 其代表生物炭具有芳香性的特征。在 1420 cm^{-1} 左右观察到的振动可能与羧酸盐中的 C=O 有关。 1039 cm^{-1} 的峰归因于 C-O 的振动, 常见于酚类中。在大约 876 cm^{-1} 处观察到的谱带属于 CO_3^{2-} , 表示生物炭表面存在碳酸钙等晶体[29]。

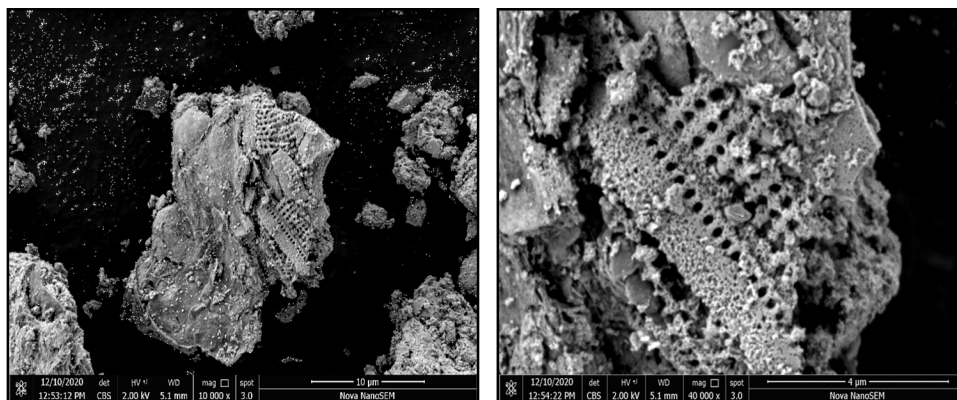


Figure 5. The SEM images of SBC
图 5. SBC 的 SEM 图像

Table 3. The specific surface area and pore structure of SBC
表 3. SBC 的比表面积与孔隙结构

Biochar	BET 比表面积(m ² /g)	总孔隙体积(cm ³ /g)	平均孔径(nm)
SBC	32.370	0.068	8.231

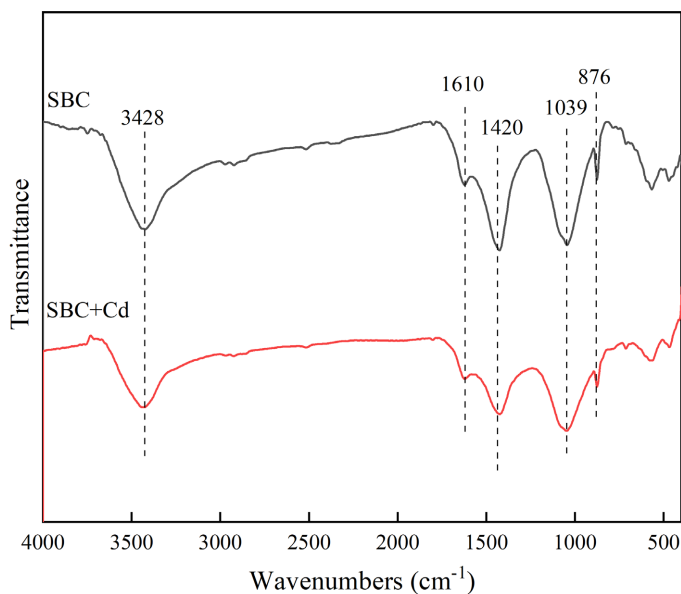


Figure 6. The FTIR spectrum of SBC before and after adsorption of Cd²⁺
图 6. SBC 吸附 Cd²⁺ 前后的 FTIR 光谱

SBC 吸附 Cd²⁺后, 在 1610 cm⁻¹ 以及 1039 cm⁻¹ 处的峰被削弱, 说明生物炭表面的芳香结构可能通过阳离子- π 作用促进了对 Cd²⁺的吸附[30]。在 1420 cm⁻¹ 处的波峰减弱程度较大, 说明污泥生物炭表面的羧基与重金属 Cd²⁺发生了络合作用。此外, 在 876 cm⁻¹ 处的峰发生了变化, 这可能是因为污泥生物炭表面 CO₃²⁻ 的释放促进了 CdCO₃ 沉淀的形成[29]。

4. 结论

本文通过不同影响因素下的批次试验, 研究了 450℃ 条件下热解得到的污泥生物炭对重金属 Cd 的吸

附效果。批次实验结果表明, SBC 对 Cd^{2+} 的最佳投加量为 0.3 g, 此剂量下吸附量达 31.8 mg/g。pH 是影响重金属吸附的重要因素, SBC 对 Cd^{2+} 的吸附与 Zeta 电位的变化有关, 说明静电作用是重要的作用机制。SBC 对 Cd^{2+} 的吸附更符合拟二级动力学模型, 表明化学吸附过程可能是 Cd^{2+} 吸附过程中的限速步骤。等温模型拟合结果表明 Langmuir 模型更符合实验数据, 表明 Cd^{2+} 的化学吸附发生在生物炭的均质表面上, 并且是单层吸附。 R_L 值结果表明 Cd^{2+} 在 SBC 上的吸附是有利的。对实验前后生物炭进行表征以研究 SBC 吸附 Cd^{2+} 的潜在机理。表征结果说明, 污泥生物炭具有发达的孔隙结构及较大的比表面积。SBC 对 Cd^{2+} 的吸附机理可能归因于与芳香族 C=C 有关的阳离子- π 作用, 与含氧官能团羧基有关的络合作用以及与不溶性化合物 CdCO_3 形成有关的沉淀作用。本文确定了污泥生物炭在吸附重金属 Cd 方面的应用潜力, 为有效去除废水中 Cd 提供理论参考。

参考文献

- [1] Inyang, M., Gao, B., Yao, Y., *et al.* (2012) Removal of Heavy Metals from Aqueous Solution by Biochars Derived from Anaerobically Digested Biomass. *Bioresource Technology*, **110**, 50-56. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.01.072>
- [2] Bind, A., Kushwaha, A., Devi, G., *et al.* (2019) Biosorption Valorization of Floating and Submerged Macrophytes for Heavy-Metal Removal in a Multi-Component System. *Applied Water Science*, **9**, Article No. 95. <https://doi.org/10.1007/s13201-019-0976-y>
- [3] Kumar, M., Kushwaha, A., Goswami, L., *et al.* (2021) A Review on Advances and Mechanism for the Phycoremediation of Cadmium Contaminated Wastewater. *Cleaner Engineering and Technology*, **5**, Article ID: 100288. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100288>
- [4] Liao, Q.L., *et al.* (2015) Association of Soil Cadmium Contamination with Ceramic Industry: A Case Study in a Chinese Town. *Science of the Total Environment*, **514**, 26-32. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.01.084>
- [5] Xiao, H., *et al.* (2020) Heavy Metal Pollution, Ecological Risk, Spatial Distribution, and Source Identification in Sediments of the Lijiang River, China. *Environmental Pollution*, **269**, Article ID: 116189. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.116189>
- [6] Zhao, J., Wu, E., Zhang, B., *et al.* (2021) Pollution Characteristics and Ecological Risks Associated with Heavy Metals in the Fuyang River System in North China. *Environmental Pollution*, **281**, Article ID: 116994. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116994>
- [7] Pan, K. and Wang, W.X. (2012) Trace Metal Contamination in Estuarine and Coastal Environments in China. *Science of the Total Environment*, **421-422**, 3-16. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.03.013>
- [8] Chai, W.S., Cheun, J.Y., Kumar, P.S., *et al.* (2021) A Review on Conventional and Novel Materials towards Heavy Metal Adsorption in Wastewater Treatment Application. *Journal of Cleaner Production*, **296**, Article ID: 126589. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126589>
- [9] Chen, Q., Yao, Y., Li, X., Lu, J., Zhou, J. and Huang, Z. (2018) Comparison of Heavy Metal Removals from Aqueous Solutions by Chemical Precipitation and Characteristics of Precipitates. *Journal of Water Process Engineering*, **26**, 289-300. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.11.003>
- [10] Yu, Q.W., Wu, F.P., Zhang, Z.F., *et al.* (2020) Technical Inefficiency, Abatement Cost and Substitutability of Industrial Water Pollutants in Jiangsu Province, China. *Journal of Cleaner Production*, **280**, Article ID: 124260. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124260>
- [11] Luo, Z., Yao, B., Yang, X., *et al.* (2022) Novel Insights into the Adsorption of Organic Contaminants by Biochar: A Review. *Chemosphere*, **287**, Article ID: 132113. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132113>
- [12] Mohan, D., Sarwat, A., Ok, Y.S. and Pittman Jr., C.U. (2014) Organic and Inorganic Contaminants Removal from Water with Biochar, a Renewable, Low Cost and Sustainable Adsorbent—A Critical Review. *Bioresource Technology*, **160**, 191-202. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.01.120>
- [13] Cha, J.S., Park, S.H., Jung, S.C., *et al.* (2016) Production and Utilization of Biochar: A Review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **40**, 1-15. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.06.002>
- [14] Chen, Z.L., Zhang, J.Q., Huang, L., *et al.* (2019) Removal of Cd and Pb with Biochar Made from Dairy Manure at Low Temperature. *Journal of Integrative Agriculture*, **18**, 201-210. [https://doi.org/10.1016/S2095-3119\(18\)61987-2](https://doi.org/10.1016/S2095-3119(18)61987-2)
- [15] Lagergren, S. (1898) Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, **24**, 1-39.

- [16] Foo, K.Y. and Hameed, B.H. (2010) Insights into the Modeling of Adsorption Isotherm Systems. *Chemical Engineering Journal*, **156**, 2-10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>
- [17] Chen, X.J. (2015) Modeling of Experimental Adsorption Isotherm Data. *Information*, **6**, 14-22. <https://doi.org/10.3390/info6010014>
- [18] Chen, T., Zhou, Z., Han, R., et al. (2015) Adsorption of Cadmium by Biochar Derived from Municipal Sewage Sludge: Impact Factors and Adsorption Mechanism. *Chemosphere*, **134**, 286-293. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.04.052>
- [19] Liu, R., Wang, H., Han, L., Hu, B. and Qiu, M. (2021) Reductive and Adsorptive Elimination of U(VI) Ions in Aqueous Solution by SFeS@Biochar Composites. *Environmental Science and Pollution Research*, **28**, 55176-55185. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-14835-0>
- [20] Meng, J., et al. (2014) Adsorption Characteristics of Cu(II) from Aqueous Solution onto Biochar Derived from Swine Manure. *Environmental Science and Pollution Research*, **21**, 7035-7046.
- [21] Qiu, Y., Cheng, H., Xu, C. and Sheng, G.D. (2008) Surface Characteristics of Crop-Residue-Derived Black Carbon and Lead(II) Adsorption. *Water Research*, **42**, 567-574. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.07.051>
- [22] Liu, G., Song, Y., Sheng, H., et al. (2019) Adsorption Kinetics of 2,2',4,4'-Tetrabromodiphenyl Ether (BDE-47) on Maize Straw-Derived Biochars. *Pedosphere*, **29**, 721-729. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(18\)60063-3](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(18)60063-3)
- [23] Zhang, F., Wang, X., Yin, D., et al. (2015) Efficiency and Mechanisms of Cd Removal from Aqueous Solution by Biochar Derived from Water Hyacinth (*Eichornia crassipes*). *Journal of Environmental Management*, **153**, 68-73. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.01.043>
- [24] Cui, X., Fang, S., Yao, Y., et al. (2016) Potential Mechanisms of Cadmium Removal from Aqueous Solution by *Canna indica* Derived Biochar. *Science of the Total Environment*, **562**, 517-525. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.03.248>
- [25] Zhang, L., Cao, S., Li, Z., et al. (2021) Pore Structure of Sludge Char and Simultaneously NO Removal Characteristics in the Treated Flue Gas from Ca-L. *Fuel*, **289**, Article ID: 119937. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119937>
- [26] Jing, F., et al. (2018) Insight into Mechanism of Aged Biochar for Adsorption of PAEs: Reciprocal Effects of Ageing and Coexisting Cd²⁺. *Environmental Pollution*, **242**, 1098-1107. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.07.124>
- [27] Yin, K., Wang, J., Zhai, S., et al. (2022) Adsorption Mechanisms for Cadmium from Aqueous Solutions by Oxidant-Modified Biochar Derived from *Platanus orientalis* Linn Leaves. *Journal of Hazardous Materials*, **428**, Article ID: 128261. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.128261>
- [28] Zhang, L., et al. (2020) Preparation of Biochar by Mango Peel and Its Adsorption Characteristics of Cd(II) in Solution. *RSC Advances*, **10**, 35878-35888. <https://doi.org/10.1039/D0RA06586B>
- [29] López, J.E., Builes, S., Salgado, M.A.H., et al. (2020) Adsorption of Cadmium Using Biochars Produced from Agro-Residues. *The Journal of Physical Chemistry C*, **124**, 14592-14602. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c02216>
- [30] Chang, R., Sohi, S.P., Jing, F., et al. (2019) A Comparative Study on Biochar Properties and Cd Adsorption Behavior under Effects of Ageing Processes of Leaching, Acidification and Oxidation. *Environmental Pollution*, **254**, Article ID: 113123. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113123>