

污泥基生物炭吸附重金属 Cd 的动力学和热力学

范世锁^{1,2,*} 李 雪¹ 胡 凯¹ 李龙飞¹ 张俊森¹

(1. 安徽农业大学资源与环境学院, 合肥 230036; 2. 农业部合肥农业环境科学观测实验站, 合肥 230036)

摘 要 炭化是污泥资源化利用的重要途径。研究了污泥基生物炭对 Cd 的吸附过程, 探讨了污泥基生物炭吸附重金属 Cd 的动力学和热力学特征。结果显示污泥基生物炭对 Cd 的吸附符合准二级动力学方程。Freundlich 方程能较好的模拟吸附等温线。随着温度增加, 吸附呈现逐渐增强趋势。吸附热力学结果显示 35 ℃ 时吸附并非自发进行, 随着温度增加, 吸附转为吸热并自发进行。污泥基生物炭对 Cd 的吸附主要以化学吸附为主, 同时存在多种机制共同作用。研究结果表明污泥基生物炭有作为重金属 Cd 污染废水修复剂的潜力。

关键词 污泥基生物炭; Cd; 动力学; 热力学

中图分类号 X703 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2016)10-5971-07 DOI 10.12030/j.cjee.201505069

Kinetics and thermodynamic adsorption of cadmium by biochar derived from sewage sludge

FAN Shisuo^{1,2,*} LI Xue¹ HU Kai¹ LI Longfei¹ ZHANG Junsen¹

(1. School of Resources and Environment, Anhui agricultural university, Hefei 230036, China;

2. Hefei Scientific Observing and Experimental Station of Agro-Environment, Ministry of Agriculture, Hefei 230036, China)

Abstract Carbonization is an important pathway for sludge resource utilization. The adsorption of Cd^{2+} on sewage-derived biochar, especially the kinetic and isotherm characteristics of such, was investigated in this study. The kinetics showed that adsorption of Cd^{2+} on sewage-derived biochar could be fitted to a second-order kinetic model. Adsorption data were described by the Freundlich isotherm equation. With an increase in temperature, the adsorption amount increased. The thermodynamics results showed that the adsorption process was not spontaneous at 35 ℃. However, with an increase in temperature, the adsorption could be spontaneous. Chemical adsorption was predominant. The adsorption of Cd^{2+} on sewage-derived biochar was controlled by various mechanisms interactions. Sludge-derived biochar could be used effectively as an adsorbent to remove Cd from wastewater.

Key words sewage-derived biochar; cadmium; kinetics; thermodynamic

近年来, 由于在废弃物资源化利用、温室气体控制及污染控制方面的广泛应用, 生物炭的研究引起了广泛的关注^[1]。生物炭制备的原料包括农林废弃物、工业和城市产生的有机固体废弃物等。由于具有表面积大、呈现碱性、含有丰富的有机官能团和无机灰分等特点, 生物炭在重金属控制和修复方面的研究逐渐增多^[2-3]。

重金属 Cd 的环境风险大, 具有潜在的“三致”效应。Cd 处理方法包括物理吸附、化学沉淀和生

物处理等。由于具有简单、见效快等特点, 吸附法被广泛的采用, 然而, 常用商业活性炭的成本较高。因此, 研发低廉、效果好、可持续的吸附剂是研究的重点^[4-5]。

污泥处理是限制城市污水厂发展的关键。污泥处理的方式包括土地利用、堆肥、厌氧发酵、干化等^[6]。热解是污泥资源化利用的重要途径, 同时还可以得到固态资源化产品污泥基生物炭^[7-9]。目前关于污泥基生物炭吸附 Cd 的研究报道甚少。耿勤

基金项目: 安徽农业大学青年基金资助项目(2014zn004, jz2015-23)

收稿日期: 2015-05-12; 修订日期: 2015-06-26

作者简介: 范世锁(1985—), 男, 博士, 讲师, 研究方向: 固体废弃物处理与资源化利用。E-mail: fanshisuo@ahau.edu.cn

* 通讯联系人

等^[10]用秸秆生物炭研究了对废水中 Cd 的吸附。将污泥制备成生物炭用于废水中 Cd 的去除是“以废治废”的典型。

为此,本文以城市生活污水厂污泥为研究对象,在 300 ℃ 下热解制备成污泥基生物炭,研究对 Cd 的吸附。本研究的主要意义在于:1)探讨了污泥基生物炭吸附重金属 Cd 的动力学和热力学特征;2)提出了污泥基生物炭有作为含 Cd 废水修复剂的潜力。

1 材料与方法

1.1 污泥生物炭制备

污泥来自合肥市某生活污水处理厂的剩余污泥,经过脱水处理后含水率在 80% ~ 82%。将风干后污泥放入坩埚中,上盖后放在马弗炉(SRJX-8-13,泰斯特,天津)中,温度升至 300 ℃ 后保持 2 h,冷却后将污泥基生物炭磨碎过 100 目筛,保存备用,生物炭得率为 67.54%。

污泥及污泥基生物炭消解的方法是按照四酸消解(HCl-HNO₃-HF-HClO₄),消解总耗时 6 ~ 8 h,消解至近干无色,用 2% 的 HNO₃ 定容至 25 mL,保存待测。重金属测试的仪器是 ICP-OES(Perkin Elmer,2100DV,USA)用于分析测试 Cu、Zn、Pb、Cd、Ni 和 As。实验中所用到的试剂均为优级纯。污泥及污泥基生物炭中 pH 的测试是按固液比 1:20,振荡 1 h 后,静置 30 min 测上清液 pH。生物炭的水浸出液中并未检测到 Cd 的存在,排除吸附过程中污泥基生物炭中 Cd 的浸出。

1.2 吸附动力学

通过预实验确定了吸附实验条件,选择具有代表性的实验条件进行动力学吸附实验。具体是:1 L 锥形瓶中加入 500 mL 浓度为 30 mg · L⁻¹ 的 Cd²⁺ 溶液,放在预先设置好的 25 ℃ 温度条件下的恒温磁力搅拌器上进行恒温搅拌,加入污泥基生物炭 0.5 g, pH 调至 6.0,于 20 ~ 600 min 内不同的时间点分别取样,过 0.45 μm 水系滤膜后 4 ℃ 低温保存。原子吸收(Thermo Elemental,M5 型,美国)测定滤液中 Cd²⁺ 浓度。

1.3 吸附等温线

取适量 Cd²⁺ 储备液以 0.01 mol · L⁻¹ 的 NaNO₃ 溶液作为支持电解质,配制浓度分别为 10、20、30、40、50 和 60 mg · L⁻¹ 的 Cd²⁺ 溶液。准确称取 0.05 g 污泥基生物炭于 50 mL 聚乙烯离心管中,再加入

40 mL 不同浓度的 Cd²⁺ 溶液,并用稀 HNO₃ 和 NaOH 溶液调节 pH 至 6.0 ± 0.05。在恒温水浴振荡器上分别于 35、45、55 ℃ 以 200 r · min⁻¹ 振荡 12 h,以 2 000 r · min⁻¹ 离心 10 min,过 0.45 μm 滤膜,用原子吸收测定滤液中 Cd²⁺ 浓度。

1.4 吸附量

污泥基生物炭对 Cd²⁺ 的吸附量 Q_e 。计算公式如下:

$$Q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m}$$

式中, Q_e 为单位生物炭吸附溶液中重金属的量,mg · g⁻¹; V 溶液的体积,L; C_0 和 C_e 为初始和吸附平衡后 Cd²⁺ 的质量浓度,mg · L⁻¹; m 为生物炭的质量,g。

2 结果与分析

2.1 污泥及污泥基生物炭中的重金属及 pH

表 1 显示的是污泥及污泥基生物炭中重金属的变化及 pH 变化。从表 1 可见,污泥中重金属含量较高的是 Zn、Cu 和 Ni。热解制备成生物炭之后 Zn、As 和 Cd 的浓度有一定程度的富集,这与污泥热解有机质不断分解有关。Ni、Pb 和 Cu 的浓度略有降低,推测与重金属的形态变化有关。相比于原状污泥,污泥基生物炭的 pH 也略有增加,与污泥中含有较多的灰分有关。

表 1 污泥及污泥基生物炭中重金属含量及 pH 变化
Table 1 Change of heavy metal content and pH in sludge and sludge-derived biochar

指标	污泥	污泥基生物炭
pH	6.24	6.39
Zn/(mg · kg ⁻¹)	438.4	544.4
Cu/(mg · kg ⁻¹)	334.2	310.4
Ni/(mg · kg ⁻¹)	164.5	146.8
As/(mg · kg ⁻¹)	123.8	159.3
Pb/(mg · kg ⁻¹)	67.6	49.5
Cd/(mg · kg ⁻¹)	8.1	10.6

2.2 吸附动力学

采用拟一级动力学方程、拟二级动力学方程、颗粒内扩散和 Elovich 方程对污泥基生物炭吸附 Cd 的实验结果进行拟合,动力学方程如下所示。

拟一级动力学方程:

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

拟二级动力学方程:

$$Q_t = \frac{Q_e^2 k_2 t}{1 + Q_e k_2 t}$$

颗粒内扩散方程:

$$Q_t = K_{id} t^{1/2} + C$$

Elovich 动力学方程:

$$Q_t = (1/\beta) \ln(\alpha\beta) + (1/\beta) \ln(t)$$

式中: Q_t 和 Q_e 分别为 t 时刻和吸附平衡时 Cd 的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; t 为吸附时间, min ; k_1 、 k_2 、 k_{id} 分别为拟一级、拟二级和颗粒内扩散模型的速率常数, 单位分别是 h^{-1} 、 $\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$ 、 $\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h}^{0.5})^{-1}$ 。 α 为初始吸附系数, $\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min}^{-1})$; β 为脱附速率常数, $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$ 。

图 1 显示的是污泥基生物炭对 Cd^{2+} 的吸附量随时间的变化情况以及不同动力学曲线的拟合。由图可知, 200 min 前吸附较快, 在 600 min 时趋于平衡。

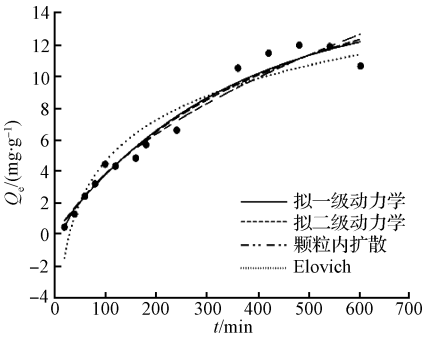


图 1 污泥基生物炭对 Cd 吸附的动力学曲线拟合
Fig. 1 Kinetics of Cd^{2+} adsorption onto sludge-derived biochar

由图 1 可知, 拟一级动力学方程、拟二级动力学方程和颗粒内扩散及 Elovich 可以较好的模拟吸附动力学过程。本研究中, 拟一级动力学拟合得到的 $Q_e(14.610\ 2)$ 与实际 Q_e 较为接近 (见表 2)。拟一级动力学能反映污泥基生物炭对 Cd 的初期的吸附过程, 说明吸附初期主要是受到扩散控制^[11]。拟二级动力学吸附的主要因子是化学键形成, 说明以化学吸附为主^[12]。颗粒内扩散动力学拟合曲线没

有经过原点, 表明吸附过程是多种吸附机理共同作用^[13]。Elovich 模型拟合表明污泥基生物炭吸附 Cd 有单分子化学吸附过程的发生^[14]。可见, 污泥基生物炭对 Cd 的吸附过程是多种机理的共同作用。

2.3 吸附等温线

Langmuir 和 Freundlic 吸附等温方程用于描述污泥基生物炭对 Cd^{2+} 的吸附过程。

Langmuir 方程:

$$Q_e = \frac{K_L Q_m C_e}{1 + K_L C_e}$$

Freundlich 方程:

$$Q_e = K_f C_e^{1/n}$$

式中: Q_e 是吸附平衡时 Cd 的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; K_L 是 Langmuir 特征吸附常数, $\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$; Q_m 是最大吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; C_e 为吸附平衡时 Cd 的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; K_f 为 Freundlich 吸附容量参数; n 为 Freundlich 指数。

图 2 显示的是污泥基生物炭对 Cd 吸附等温线的拟合。可知, 随着温度增加, 吸附等温线逐渐上移, 吸附量逐渐增加。

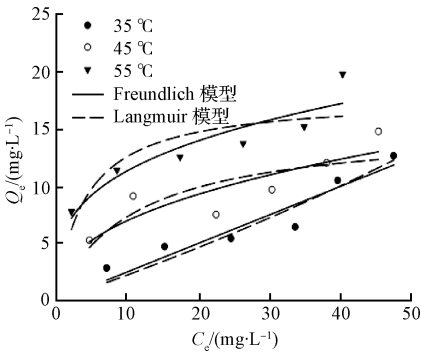


图 2 污泥基生物炭对 Cd 吸附的等温线拟合
Fig. 2 Sorption isotherms of Cd^{2+} ions on sludge-derived biochar

表 3 显示的是污泥基生物炭对 Cd 吸附等温线的拟合结果。由表可见, Langmuir 和 Freundlich 均能较好地拟合吸附过程, 其中 Freundlich 效果更佳。

表 2 污泥基生物炭对 Cd^{2+} 的吸附动力学方程拟合参数				
Table 2 Parameters of kinetics models for adsorption of Cd^{2+} on sewage-derived biochar				
动力学方程	拟合方程	参数 1	参数 2	R^2
Pseudo-first-order 方程	$Q_t = 14.610\ 2(1 - e^{-0.003\ 0t})$	$Q_e = 14.610\ 2$	$k_1 = 0.003\ 0$	0.963\ 8
Pseudo-second-order 方程	$Q_t = 0.045\ 8t/(1 + 0.002\ 0t)$	$Q_e = 22.900\ 0$	$k_2 = 8.733\ 6 \times 10^{-5}$	0.983\ 2
颗粒内扩散方程	$Q_t = 0.609\ 1t^{0.5} - 2.264\ 6$		$K_{id} = 0.609\ 1$	0.958\ 7
Elovich 方程	$Q_t = 3.780\ 1\ln(t) - 12.796\ 7$	$\alpha = 0.128\ 1$	$\beta = 0.264\ 5$	0.922\ 0

表 3 污泥基生物炭吸附 Cd²⁺ 的吸附等温线拟合结果

Table 3 Isotherms parameters for Cd²⁺ adsorption onto sewage-derived biochar

吸附等温线	温度/℃	拟合方程	拟合参数 1	拟合参数 2	R ²
Freundlich	35	$Q_e = 0.251\ 7 C_e^{0.998\ 6}$	$K_f = 0.251\ 7$	$1/n = 0.998\ 6$	0.894\ 8
	45	$Q_e = 2.704\ 1 C_e^{0.412\ 2}$	$K_f = 2.704\ 1$	$1/n = 0.412\ 2$	0.757\ 6
	55	$Q_e = 5.662\ 6 C_e^{0.3014}$	$K_f = 5.662\ 6$	$1/n = 0.301\ 4$	0.854\ 9
Langmuir	35	$Q_e = 0.216\ 1 C_e / (1 - 0.003\ 5 C_e)$	—	—	0.900\ 1
	45	$Q_e = 1.407\ 0 C_e / (1 + 0.092\ 0 C_e)$	$Q_m = 15.293\ 5$	$K_L = 0.092\ 0$	0.662\ 9
	55	$Q_e = 4.303\ 2 C_e / (1 + 0.124\ 2 C_e)$	$Q_m = 34.647\ 3$	$K_L = 0.124\ 2$	0.717\ 8

注：—表示无法拟合。

Langmuir 吸附等温线定义的一个无量纲的分离因子： $R_L = 1 / (1 + bC_0)$ ， R_L 为表征吸附能力的 Langmuir 吸附常数， $0 < R_L < 1$ ，表明有利于吸附； $R_L > 1$ ，表明不利于吸附； $R_L = 1$ 属于线性分配； R_L 趋于 0 表示不可逆吸附。本研究中，由表 2 可知，35 ℃ 时 $b < 0$ ，不利于吸附。45、55 ℃ 时 $b > 0$ ，并且随着温度升高， b 逐渐增大，故 $0 < R_L < 1$ ，吸附温度升高更有利污泥基生物炭对 Cd 吸附。

Freundlich 方程中 n 值可作为生物炭对重金属离子吸附作用的强弱的指标， n 值越小，吸附能力越大， K_f 值越大，吸附能力越大。由表 2 可知，随温度的升高， n 变小， K_f 变大，污泥基生物炭对 Cd 的吸附能力增强。

2.4 吸附热力学

用 Frundlich 方程得到的 K_f 来计算 $\Delta G^{[15]}$ 。

$$\Delta G = -RT\ln K_f$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\ln K_f = \Delta S / R - \Delta H / (RT)$$

$\ln(K_f)$ 与 $1/T$ 关系见图 3，可以计算得到 ΔS 和 ΔH 。 ΔS 为吸附熵变， $J \cdot (mol \cdot K)^{-1}$ ； ΔH 为吸附焓变， $J \cdot mol^{-1}$ ； R 为通用气体常数， $8.314\ J \cdot (mol \cdot K)^{-1}$ ； T 为热力学温度，K。

由表 4 可知，在 35 ℃ 时，污泥基生物炭对 Cd 的吸附并非自发，但是随着温度的增加， ΔG 逐渐降低，吸附自发性逐渐增加。温度增加更有利于吸附行为的发生。

通常，吸附焓 $\Delta H < 40\ kJ \cdot mol^{-1}$ 时，作用力是范德华力，属物理吸附； $50\ kJ \cdot mol^{-1} < \Delta H < 200\ kJ \cdot mol^{-1}$ 时，作用力是化学键，属化学吸附^[16]。由表 4 可知，污泥基生物炭吸附 Cd 主要是以化学吸附为主，这与拟二级动力学拟合的结果也较为吻合，说明吸附过程主要是化学键形成，推测是污泥基生物

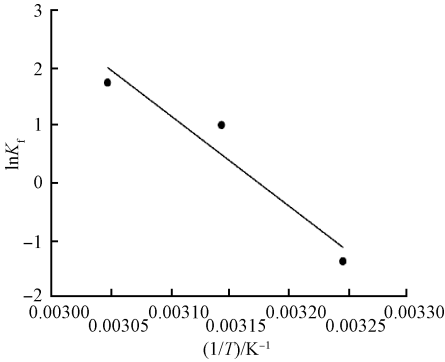


图 3 1/T 与 ln(K_f) 的关系

Fig. 3 Relationship of 1/T and ln(K_f)

炭表面的有机官能团或无机灰分与 Cd 的相互作用。

表 4 不同温度下污泥基生物炭吸附 Cd²⁺ 拟合得到的热力学参数

Table 4 Thermodynamic parameters for adsorption of Cd²⁺ onto sewage-derived biochar evaluated at different temperature

T/K	lnK _f / (kJ · mol ⁻¹)	ΔG/ (kJ · mol ⁻¹)	ΔH/ (kJ · mol ⁻¹)	ΔS/ (J · (mol · K) ⁻¹)
308.15	-1.379 5	3.534 2		
318.15	0.994 8	-2.631 3	131.54	417.48
328.15	1.733 8	-4.730 2		

3 讨 论

本文研究了污泥基生物炭对 Cd 的吸附研究。生物炭对 Cd 的吸附机理较为复杂，本研究通过动力学拟合表征发现污泥基生物炭对 Cd 吸附是多种机理的共同作用，主要是以化学作用为主。徐楠楠等^[17]研究了秸秆生物炭对 Cd 的吸附特征，发现化学吸附机制主要是表面羟基（—C—OH）和羰基

(—C=O)与 Cd^{2+} 发生络合化学反应作用。李力等^[18]研究秸秆生物炭对 Cd 的吸附特征,表明阳离子- π 作用和离子交换共同决定了对 Cd 的吸附作用。王震宇等^[19]研究了花生壳和中药渣制备生物炭对 Cd 的吸附。结果表明生物炭吸附 Cd 的机制涉及沉淀、离子交换、阳离子- π 作用。ZHANG 等^[20]研究了水葫芦制备生物炭对 Cd 的吸附,结果表明离子交换和表面沉淀是吸附的主导机理。KIM 等^[21]研究了芒草 (*Miscanthus*) 制备生物炭对 Cd 的吸附,发现表面络合和沉淀时主要的吸附机理。TRAKAI 等^[22]运用地质化学和光谱手段研究了生物炭对 Cd 的吸附,发现离子交换是吸附的主导机理。INYANG 等^[23]用厌氧消化产物制备的生物研究对 Cd 的吸附,发现表面沉淀是吸附的主要机理。

CHEN 等^[24]用污泥制备的生物炭研究对 Cd 的吸附,吸附的主要机制是离子交换和表面沉淀。SUN 等^[15]研究指出,秸秆制备的生物炭对 Cd 吸附的主要机理是离子交换,与碳酸盐的表面沉淀及与含氧官能团的表面络合。综上可见,生物炭对 Cd 的吸附涉及的机理有表面沉淀和离子交换。高温制备的生物炭还存在阳离子- π 作用机制。因此,污泥基生物炭对 Cd 的吸附机制可能包括离子交换、表面络合和表面沉淀等。由于本研究中污泥基生物炭制备温度不高(300 ℃),故不存在阳离子- π 作用机制。

表 5 显示的是污泥基生物炭(45 和 55 ℃)与部分吸附剂对 Cd 最大吸附量的比较。可见,生物材料自身特性决定了其制备的生物炭对 Cd 的吸附性能,同时不同温度制备的生物炭吸附性能也不同,

表 5 不同吸附剂对 Cd 吸附量

Table 5 Biosorption capacities of Cd of various biosorbents

吸附剂类型	热解制备 温度/℃	$Q_m /$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	吸附条件			文献
			温度/℃	pH	浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	
水葫芦	250	49. 50	25	NA	0 ~ 1 000	[20]
水葫芦	350	69. 00	25	NA	0 ~ 1 000	[20]
水葫芦	450	70. 31	25	NA	0 ~ 1 000	[20]
水葫芦	550	34. 00	25	NA	0 ~ 1 000	[20]
芒草	300	11. 40	25	7. 0	1 ~ 50	[21]
芒草	400	11. 99	25	7. 0	1 ~ 50	[21]
芒草	500	13. 24	25	7. 0	1 ~ 50	[21]
芒草	600	12. 96	25	7. 0	1 ~ 50	[21]
花生壳生物炭	300	14. 93	25	6. 0	5 ~ 100	[19]
花生壳生物炭	350	15. 52	25	6. 0	5 ~ 100	[19]
中药渣生物炭	400	13. 36	25	6. 0	5 ~ 100	[19]
中药渣生物炭	600	9. 55	25	6. 0	5 ~ 100	[19]
花生壳生物炭	500	28. 99	NA	5. 0	10 ~ 800	[25]
玉米秸秆生物炭	550 ~ 600	18. 49	15	5. 0	5 ~ 40	[17]
玉米秸秆生物炭	550 ~ 600	23. 51	25	5. 0	5 ~ 40	[17]
玉米秸秆生物炭	550 ~ 600	23. 59	35	5. 0	5 ~ 40	[17]
玉米秸秆生物炭	550 ~ 600	24. 43	45	5. 0	5 ~ 40	[17]
玉米秸秆生物炭	700	52. 90	25	7. 0	5 ~ 80	[18]
牛粪生物炭	200	31. 90	NA	NA	0 ~ 560	[26]
牛粪生物炭	350	51. 40	NA	NA	0 ~ 560	[26]
活性炭	NA	8. 00	25	6. 0	5 ~ 80	[11]
污水厂污泥基生物炭	300	15. 29	45	6. 0	10 ~ 60	本研究
污水厂污泥基生物炭	300	34. 65	55	6. 0	10 ~ 60	本研究

通常是制备的温度越高,吸附效果越好。本研究中污泥基生物炭的吸附性能与花生壳、中药渣、玉米秸秆较为接近,而低于牛粪和水葫芦,但是大于常用的活性炭,表明污泥基生物炭有作为含 Cd 重金属废水吸附剂的潜力。

尽管污泥基生物炭对 Cd 吸附能力有限,但是由于污泥基生物炭的制备过程较为简易,没有活化过程,制备温度也较低(通常低于 700 ℃),同时是大量污泥资源化利用的途径选择,故具有一定的实际价值。因此,污泥基生物炭对特定温度的含 Cd 的工业废水有着一定的去除作用。

4 结 论

污泥基生物炭对 Cd 的吸附符合准二级动力学方程。Freundlich 方程能较好的模拟吸附等温线,随着温度增加,吸附逐渐增强。吸附热力学结果显示随着温度增加,污泥基生物炭对 Cd 的吸附由非自发转为自发进行。污泥基生物炭对 Cd 的吸附主要以化学吸附为主,存在多种机制共同作用。污泥基生物炭有作为重金属 Cd 污染废水修复剂的潜力。

参 考 文 献

- [1] LEHMANN J., JOSEPH S. Biochar for Environmental Management: Science and Technology. London, UK: Earthscan Ltd., 2009
- [2] MOHAN D., SARSWAT A., OK Y. S., et al. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent-A critical review. *Bioresource Technology*, 2014, 160: 191-202
- [3] BEESLEY L., MORENO-JIMÉNEZ E., GOMEZ-EYLES J. L., et al. A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils. *Environmental Pollution*, 2011, 159(12): 3269-3282
- [4] BAILEY S. E., OLIN T. J., BRICKA R. M., et al. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research*, 1999, 33(11): 2469-2479
- [5] ÜNLÜ N., ERSOZ M. Adsorption characteristics of heavy metal ions onto a low cost biopolymeric sorbent from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 136(2): 272-280
- [6] FYTILI D., ZABANIOTOU A. Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods-A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2008, 12(1): 116-140
- [7] 卢欢亮, 叶向东, 汪永红, 等. 热解温度对污泥生物炭的表面特性及重金属安全性的影响. *环境工程学报*, 2015, 9(3): 1433-1439
LU Huanliang, YE Xiangdong, WANG Yonghong, et al. Effects of pyrolysis temperature on surface properties and heavy metal safety of sludge-derived biochar. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2015, 9(3): 1433-1439 (in Chinese)
- [8] 程国淡, 黄青, 张凯松. 热解温度和时间对生物干化污泥生物炭性质的影响. *环境工程学报*, 2013, 7(3): 1133-1138
CHENG Guodan, HUANG Qing, ZHANG Kaisong. Effect of temperature and duration of pyrolysis on properties of bio-dried sludge biochar. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2013, 7(3): 1133-1138 (in Chinese)
- [9] 程国淡, 黄青, 张凯松. 热解温度和时间对污泥生物炭理化性质的影响. *环境工程学报*, 2012, 6(11): 4209-4214
CHENG Guodan, HUANG Qing, ZHANG Kaisong. Effect of pyrolysis temperature and duration on production and nutrient properties of sludge biochar. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2012, 6(11): 4209-4214 (in Chinese)
- [10] 耿勤, 张平, 廖柏寒, 等. 生物质炭对溶液中 Cd^{2+} 的吸附. *环境工程学报*, 2015, 9(4): 1675-1679
GENG Qin, ZHANG Ping, LIAO Bohan, et al. Adsorption of Cd^{2+} in aqueous solution by biochars. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2015, 9(4): 1675-1679 (in Chinese)
- [11] REDDAD Z., GERENTE C., ANDRES Y., et al. Adsorption of several metal ions onto a low-cost biosorbent: Kinetic and equilibrium studies. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(9): 2067-2073
- [12] FENG Ningchuan, GUO Xueyi, LIANG Sha, et al. Bio-sorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 185(1): 49-54
- [13] 柏静儒, 王擎, 秦宏, 等. 油页岩飞灰对重金属离子的吸附动力学及热力学. *燃料化学学报*, 2011, 39(5): 378-384
BAIJingru, WANG Qing, QIN Hong, et al. Kinetics and thermodynamics of adsorption of heavy metal ions onto fly ash from oil shale. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2011, 39(5): 378-384 (in Chinese)
- [14] PÉREZ-MARÍN A. B., ZAPATA V. M., ORTUÑO J. F., et al. Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste. *Journal of Hazardous Mate-*

- rials, **2007**, 139(1):122-131
- [15] SUN Jingkuan, LIAN Fei, LIU Zhongqi, et al. Biochars derived from various crop straws: Characterization and Cd (II) removal potential. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **2014**, 106:226-231
- [16] 周守勇, 赵宜江, 薛爱莲, 等. 盐泥吸附剂对直接染料的平衡吸附行为和热力学性质研究. *环境工程学报*, **2009**, 3(8):1414-1418
ZHOU Shouyong, ZHAO Yijiang, XUE Ailian, et al. Adsorption and thermodynamics of direct dyes on salt sludge adsorbents. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, **2009**, 3(8):1414-1418 (in Chinese)
- [17] 徐楠楠, 林大松, 徐应明, 等. 玉米秸秆生物炭对 Cd^{2+} 的吸附特性及影响因素. *农业环境科学学报*, **2014**, 33(5):958-964
XU Nannan, LINDasong, XU Yingming, et al. Adsorption of aquatic Cd^{2+} by biochar obtained from corn stover. *Journal of Agro-Environment Science*, **2014**, 33(5):958-964 (in Chinese)
- [18] 李力, 陆宇超, 刘娅, 等. 玉米秸秆生物炭对 Cd(II) 的吸附机理研究. *农业环境科学学报*, **2012**, 33(11):2277-2283
LI Li, LU Yuchao, LIU Ya, et al. Adsorption mechanisms of cadmium (II) on biochars derived from corn straw. *Journal of Agro-Environment Science*, **2012**, 33(11):2277-2283 (in Chinese)
- [19] 王震宇, 刘国成, Xing M., 等. 不同热解温度生物炭对 Cd(II) 的吸附特性. *环境科学*, **2014**, 35(12):4735-4744
WANGZhenyu, LIU Guocheng, XINGM., et al. Adsorption of Cd(II) varies with biochars derived at different pyrolysis temperatures. *Environmental Science*, **2014**, 35(12):4735-4744 (in Chinese)
- [20] ZHANG Feng, WANG Xin, YIN Daxia, et al. Efficiency and mechanisms of Cd removal from aqueous solution by biochar derived from water hyacinth (*Eichornia crassipes*). *Journal of Environmental Management*, **2015**, 153:68-73
- [21] KIM W. K., SHIM T., KIM Y. S., et al. Characterization of cadmium removal from aqueous solution by biochar produced from a giant *Miscanthus* at different pyrolytic temperatures. *Bioresource Technology*, **2013**, 138:266-270
- [22] TRAKAL L., BINGÖL D., POHOŘELÝ M., et al. Geochemical and spectroscopic investigations of Cd and Pb sorption mechanisms on contrasting biochars: Engineering implications. *Bioresource Technology*, **2014**, 171:442-451
- [23] INYANG M., GAO Bin, YAO Ying, et al. Removal of heavy metals from aqueous solution by biochars derived from anaerobically digested biomass. *Bioresource Technology*, **2012**, 110:50-56
- [24] CHEN Tan, ZHANG Yaxin, WANG Hongtao, et al. Influence of pyrolysis temperature on characteristics and heavy metal adsorptive performance of biochar derived from municipal sewage sludge. *Bioresource Technology*, **2014**, 164:47-54
- [25] 程启明, 黄青, 刘英杰, 等. 花生壳与花生壳生物炭对镉离子吸附性能研究. *农业环境科学学报*, **2014**, 33(10):2022-2029
CHENG Qiming, HUANG Qing, LIU Yingjie, et al. Adsorption of cadmium (II) on peanut shell and its biochar. *Journal of Agro-Environment Science*, **2014**, 33(10):2022-2029 (in Chinese)
- [26] XU Xiaoyun, CAO Xinde, ZHAO Ling, et al. Removal of Cu, Zn, and Cd from aqueous solutions by the dairy manure-derived biochar. *Environmental Science and Pollution Research*, **2013**, 20(1):358-368