



落叶生物炭对水中 Cd(II) 的吸附性能及机理

米世灿¹, 陈芳^{1,2,✉}, 刘梦琦^{1,2}, 么强³, 赵博^{1,2}, 周可欣^{1,2}, 蔺满凤^{1,2}, 李晓斌⁴

1. 东北大学资源与土木工程学院, 沈阳 110819; 2. 东北大学秦皇岛分校资源与材料学院, 秦皇岛 066004; 3. 河北农业大学海洋学院, 秦皇岛 066003; 4. 承德市水资源和节约用水发展中心, 承德 067000

摘要 针对水体重金属污染和落叶难以有效利用的问题, 本研究以三球悬铃木和垂柳 2 种树木的落叶为原料制备生物炭, 采用 BET、SEM、FTIR 等方法对其微观结构和组成进行分析, 并通过吸附实验研究了 2 种生物炭对水中镉离子 (Cd²⁺) 的吸附性能及其影响因素。结果表明, Cd²⁺ 的去除率与溶液 pH 和生物炭的投加量呈正相关, 与电解质 CaCl₂ 浓度呈负相关。2 种生物炭的吸附过程均符合 Elovich 方程和准二阶动力学方程, 以非均相化学吸附为主。三球悬铃木落叶生物炭 (BCP) 和垂柳落叶生物炭 (BCS) 的吸附过程分别符合 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线, 最大的吸附量分别为 5.57 和 10.18 mg·g⁻¹。根据正交实验, BCP 和 BCS 对水中 Cd²⁺ 的最佳吸附条件分别为: CaCl₂ 浓度为 0.05 mol·L⁻¹, pH=7, BCP 投加量为 0.05 g, 热解温度为 500 °C; CaCl₂ 浓度为 0 mol·L⁻¹, pH=7, BCS 投加量为 0.05 g, 热解温度为 400 °C。本研究为水中 Cd²⁺ 的去除以及落叶的资源化利用提供了可借鉴的方法和重要的科学依据。

关键词 生物炭; 落叶; Cd²⁺; 吸附; 重金属

随着工农业的发展, 水体重金属污染已逐渐成为我们所面临的一大亟待解决的问题。由于重金属离子不可被生物降解且具有生物富集和放大作用, 因此, 对水生生态系统安全和人体健康造成了巨大威胁^[1-4]。特别是重金属镉离子 (Cd²⁺), 因工业排放、大气沉降以及化肥农药不当使用等诸多因素, 导致其大量进入自然水体中, 造成水体 Cd²⁺ 含量超标, 已成为水体重金属污染的一个典型代表, 面对这一严峻形势, 对镉污染水体治理工作也迫在眉睫。近年来, 生物炭因其原料广泛、成本低、比表面积大、孔隙度高等优点, 在水体重金属修复领域备受青睐。研究显示, 生物炭可以通过共沉淀、离子交换、配位和络合等方式对水中重金属离子进行吸附、固定和分离, 从而达到净化水体的目的^[5-8], 在水中重金属污染治理中展现出巨大的潜力和优势, 被认为是一种颇具应用前景的治理方法^[9]。

落叶是一种常见城市园林绿化固体废物, 我国每年城市落叶近亿吨, 如果处理不当, 就会出现堵塞排水系统、引发火灾、导致病虫害等问题, 对生态环境造成不利影响。同时, 落叶是一种生物质资源, 如果直接废弃, 会造成资源的极大浪费。目前, 落叶主要由环卫部门收集, 作为城市垃圾处理, 其资源化利用的研究非常有限, 仅有少量探索采用落叶制备景观砖和堆肥的可行性研究, 尚未形成规模化应用^[10-11]。因此, 对于落叶的资源化利用, 迫切需要探索更为高效环保的解决途径。本研究将落叶制备成生物炭用于水中 Cd²⁺ 吸附, 不仅为水中镉污染治理技术探索新途径, 同时, 还可以促进了落叶资源化利用, 达到碳减排的目的。三球悬铃木 (*Platanus orientalis* L.) 和垂柳 (*Salix babylonica* L.) 是我国绿化、景观园林中使用最为普遍的 2 种落叶乔木。其中, 三球悬铃木叶片宽阔似掌, 较为敦厚, 而垂柳叶片为线状披针形, 较薄, 与三球悬铃木宽阔叶片形成鲜明对比。

已有研究表明, 以秸秆、污泥等为原料制备的生物炭对于水中 Cd²⁺ 均具有较好的吸附性能, 这为探究落叶生物炭对水中 Cd²⁺ 的吸附特性, 奠定了基础^[5,7]。因此, 为探究落叶生物炭对水中 Cd²⁺ 的吸附机理、影响因素以及最优的吸附条件, 本研究采用三球悬铃木和垂柳 2 种树木的落叶为原料, 制备成生物炭, 并利用同

收稿日期: 2023-12-04 录用日期: 2024-09-26

基金项目: 国家自然科学基金青年资助项目 (41501514); 2023 年河北省硕士在读研究生创新能力培养资助项目 (CXZZSS2023198); 河北省自然科学基金面上资助项目 (D2019501004); 河北省重点研发计划项目 (19224204D)

第一作者: 米世灿 (2001—), 男, 硕士研究生, 研究方向为新型污染修复材料, 1481142618@qq.com ✉通信作者: 陈芳 (1978—), 女, 博士, 副教授, 研究方向为污染生态修复, chenfangyq@163.com

步热分析仪 (STA)、孔径比表面积分析仪 (BET)、电子扫描显微镜 (SEM)、傅立叶变换红外吸收光谱仪 (FTIR) 等手段对生物炭的微观结构和组成进行分析; 通过批量吸附实验探究三球悬铃木和垂柳 2 种落叶生物炭对水中 Cd^{2+} 的吸附性能及影响因素; 采用正交实验, 对最佳吸附条件进行研究; 使用准一级动力学、准二级动力学、Elovich 方程和 Webber-Morris 颗粒内扩散模型以及 Freundlich 和 Langmuir 等温吸附模型深入分析其吸附机理。以此为落叶制备成生物炭, 作为新兴吸附材料, 用于水中 Cd^{2+} 吸附提供理论基础和实践依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

氯化钙 (CaCl_2)、氢氧化钠 (NaOH)、氯化镉 ($\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$) 和盐酸 (HCl) 分别购于天津市科密欧化学试剂有限公司、天津市凯通化学试剂有限公司和天津福晨化学试剂有限公司, 均为分析纯。镉溶液标准物购于国家有色金属及电子材料分析测试中心, 为标准品。

1.2 生物炭的制备及表征

以三球悬铃木和垂柳的落叶为原料, 分别在 300、400 和 500 $^{\circ}\text{C}$ 下进行限氧热解, 制备生物炭。落叶收集于东北大学秦皇岛分校 (119.55 $^{\circ}\text{E}$, 39.92 $^{\circ}\text{N}$)。将收集的落叶置于阴凉通风处自然风干, 粉碎后过 60 目标准筛, 将原料置于管式炉 (TL1200 型管式炉, 天津玛福尔科技有限公司) 中, 通入 N_2 作为保护气氛, 进行限氧热解, 制备生物炭。制得的生物炭过 150 目标准筛, 进行后续实验。三球悬铃木落叶生物炭记为 BCP, 垂柳落叶生物炭记为 BCS, 热解参数详见表 1。

生物炭理化特性和形貌分析。采用 STA(HCT-2, 北京恒久科学仪器厂) 进行热学特征研究; BET(SSA-4300, 北京彼奥德电子技术有限公司) 测定比表面积和孔隙结构; SEM(SUPRA55 SAPPHERE, CARLZEISS, 德国) 观察表面特征; FTIR(8400S, SHIMADZU, 日本) 对生物炭吸附前后官能团特征变化进行测定。吸附后生物炭 FTIR 测定, 首先, 将溶液过 0.45 μm 的膜, 用于分离生物炭, 将载有生物炭的滤膜经真空干燥 24 h 后, 再采用 KBr 压片法, 进行 FTIR 测定。

1.3 批式吸附实验

吸附动力学实验: 将 0.10 g 生物炭投加至 50 mL 质量浓度为 20 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CdCl_2 溶液中, 调节 pH 至 6, 置于恒温振荡器 (SHA-B, 常州国华电器有限公司), 在 25 $^{\circ}\text{C}$ 、150 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下振荡, 分别在 0.1、0.25、0.5、1、2、4、8、12、18、24 h 后取样, 样品过 0.45 μm 的滤膜, 使用火焰原子吸收光谱仪 (AA-6800F/G, SHIMADZU, 日本) 测定滤液中 Cd^{2+} 的质量浓度。

等温吸附实验: 将 0.10 g 生物炭投加至 50 mL 质量浓度分别为 1、2、3、5、8、10、15、20 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CdCl_2 溶液中, 调节 pH 至 6, 在 25 $^{\circ}\text{C}$ 、150 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下振荡 24 h 后取样, 样品过 0.45 μm 的滤膜, 测定滤液中 Cd^{2+} 的质量浓度。

静态吸附实验: 在静态吸附实验中 Cd^{2+} 的初始质量浓度为 10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在电解质 CaCl_2 浓度影响实验中, CaCl_2 溶液浓度设置为 0、0.05、0.10、0.15、0.15 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 生物炭的投加量为 0.10 g; 在生物炭投加量的影响实验中, 投加量分别设置为 0.01、0.05、0.10、0.15、0.20 g; 在 pH 影响实验中, pH 分别调至 2、3、4、5、6、7, 生物炭的投加量为 0.10 g。在 25 $^{\circ}\text{C}$ 、150 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下振荡 24 h 后取样, 样品过 0.45 μm 的滤膜, 测定滤液中 Cd^{2+} 的质量浓度, 以分析 3 个变量对吸附效果的影响。

正交实验: 除热解温度外, 选取对 Cd^{2+} 去除影响较大的 3 个因素: 电解质浓度、pH、投加量; 并根据单因素实验分别选取去除率较高的 3 个因子水平, 设计了四因素三水平的正交实验, 以探究生物炭对 Cd^{2+} 的最佳吸附条件。配制 20 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ CdCl_2 溶液, 取 50 mL 于离心管中, 根据表 2 进行正交实验, 在 25 $^{\circ}\text{C}$ 、

表 1 生物炭热解条件及编号

Table 1 Biochar pyrolysis conditions and numbers

编号	温度/ $^{\circ}\text{C}$	保留时间/h	升温速率/ $(^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$	升温时间/min
BCP300	300	2.5	5	60
BCP400	400	2.5	5	80
BCP500	500	2.5	5	100
BCS300	300	2.5	5	60
BCS400	400	2.5	5	80
BCS500	500	2.5	5	100

150 r·min⁻¹ 条件下恒温振荡 24 h 后取样，样品过 0.45 μm 的滤膜，测定滤液中 Cd²⁺ 的质量浓度，每个样品设置 3 个平行。

1.4 数据处理

生物炭的制备产率根据式 (1) 计算，生物炭对 Cd²⁺ 的吸附量和 Cd²⁺ 的去除率分别根据式 (2) 和式 (3) 计算。

$$R = \frac{m_1}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$Q = \frac{(C_0 - C)V}{m} \quad (2)$$

$$\eta = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中： R 为生物炭的制备产率，%； m_0 为热解前

落叶的质量，g； m_1 为热解后生物炭的质量，g； Q 为生物炭对 Cd²⁺ 的吸附量，mg·g⁻¹； C_0 为 Cd²⁺ 的初始质量浓度，mg·L⁻¹； C 为滤液中 Cd²⁺ 质量浓度，mg·L⁻¹； V 为体积，L； m 为生物炭投加量，g； η 为去除率，%。

采用准一级动力学 (式 (4))、准二级动力学 (式 (5))、Elovich 方程 (式 (6)) 和 Webber-Morris 颗粒内扩散模型 (式 (7)) 对动力学吸附实验中所获得的数据进行拟合^[12-13]。

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (4)$$

$$Q_t = \frac{k_2 Q_e^2 t}{1 + Q_e t} \quad (5)$$

$$Q_t = \frac{\ln(ab)}{b} + \frac{\ln t}{b} \quad (6)$$

$$Q_t = k_{id} t^{0.5} + C_i \quad (7)$$

式中： t 表示时间，h； Q_t 为 t 时刻吸附量，mg·g⁻¹； Q_e 为平衡吸附量，mg·g⁻¹； k_1 为准一级动力学速率常数，h⁻¹； k_2 为准二级动力学速率常数，g·(mg·h)⁻¹； a 为 Elovich 模型的起始吸附速率，mg·g⁻¹·h⁻¹； b 为 Elovich 模型的解吸常数，g·mg⁻¹； k_{id} 为颗粒内扩散速率常数，mg·g⁻¹·h^{-0.5}； C_i 是常数，mg·g⁻¹。

分别采用 Freundlich (式 (8))、Langmuir 吸附等温线模型 (式 (9)) 和 Langmuir 分离因子 (式 (10)) 对等温吸附实验中的数据进行拟合^[14-15]。

$$Q_e = k_f C_e^n \quad (8)$$

$$Q_e = \frac{Q_m k_l C_e}{1 + k_l C_e} \quad (9)$$

$$R_l = \frac{1}{1 + k_l C_0} \quad (10)$$

式中： Q_e 是吸附平衡后的吸附量，mg·g⁻¹； C_e 吸附平衡后的溶液质量浓度，mg·L⁻¹； k_f 是 Freundlich 吸附等温线常数，mg·g⁻¹； n 反应生物炭与 Cd²⁺ 的结合强度； Q_m 是生物炭对 Cd²⁺ 的最大吸附量，mg·g⁻¹； k_l 是 Langmuir 吸附等温线常数，L·mg⁻¹； R_l 是 Langmuir 吸附等温线的分离因子。

2 结果与讨论

2.1 生物炭表征

1) 生物炭产率。不同原料和热解温度下制备的生物炭产率见表 3。当热解温度由 300 °C 升至 500 °C 时，BCP 产率由 59.93% 下降至 38.87%，BCS 产率由 52.31% 降到了 35.82%。这应该是随着温度的升高，

表 2 生物炭正交实验表

Table 2 Table of orthogonal experiments on biochar

编号	电解质浓度/(mol·L ⁻¹)	pH	投加量/g	热解温度/°C
1	0	5	0.05	300
2	0	6	0.10	400
3	0	7	0.15	500
4	0.05	5	0.10	500
5	0.05	6	0.15	300
6	0.05	7	0.05	400
7	0.10	5	0.15	400
8	0.10	6	0.05	500
9	0.10	7	0.10	300

落叶中的水分和有机成分逐渐脱除、分解,从而使得产物质量逐渐下降,产率随温度升高而下降,后续对于落叶热学特征和红外分析的结果也证明了这一点。

2) 热学特征分析。三球悬铃木和垂柳落叶的热重分析结果见图1。2种落叶的热解过程均可分为3个阶段。三球悬铃木落叶热解的第1阶段为0~200℃,第2阶段为200~350℃,第3阶段为350~600℃;垂柳落叶热解的第1阶段为0~200℃,第2阶段为200~400℃,第3阶段为400~600℃。其中,第1阶段主要是水分的脱除,第2阶段主要是纤维素和半纤维素的分解,第3阶段主要是木质素的分解^[16-17]。

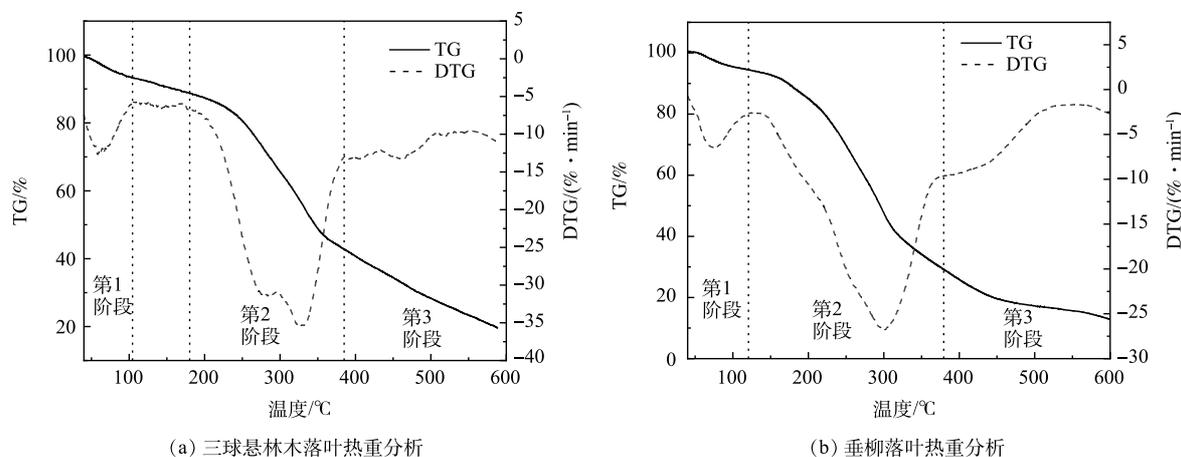


图1 三球悬铃木落叶和垂柳落叶的热重分析图

Fig. 1 Thermogravimetric analysis of fallen leaves of *Platanus orientalis* L. and *Salix babylonica* L.

3) 比表面分析。孔径大小直接影响了生物炭的表面特性和传质性能,从而影响其吸附性能。BCP和BCS的比表面积和孔径分布见表4。当温度由300℃升高至500℃时,BCP的比表面积由 $2.25\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 升高至 $4.56\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,BCS的比表面积由 $0.92\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 升高至 $1.75\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,这表明随着热解温度的升高,所制备的生物炭出现了更发达的孔隙结构,在后续SEM扫描中也体现了这点,这与其他研究者的研究结果一致^[18]。此外,在相同实验条件下,BCP的比表面积均高于BCS的比表面积,一方面这可能是由于,二者在热解过程中,三球悬铃木落叶比垂柳落叶分解了更多的纤维素、半纤维素和木质素,从而形成更多的孔隙结构,使生物炭的比表面积增大。另一方面,结合SEM分析可知,相较于BCS,BCP的孔隙结构更为完整且发达,这可能是由于垂柳落叶较薄,在热解过程中导致一些孔隙结构坍塌,从而导致BCS比表面积小于BCP。

4) SEM分析。生物炭的表面结构对重金属离子的吸附具有较大的影响,表面越光滑、结构越明显、孔隙越多,所能吸附的重金属量越多^[4,19]。2种生物炭的SEM表征见图2。在温度为300℃(图2(a)和图2(d))时,由于热解温度较低,热解不充分,材料还未形成明显的碳骨架和孔隙结构,随着热解温度的升高,2种生物炭的碳骨架结构越来越明显,孔隙结构越来越发达,表面更加平整且附着物越来越少,这使得其表面具

表3 BCS和BCP产率分析表

Table 3 BCS and BCP yield analysis table

编号	热解前质量/g	热解后质量/g	产率/%
BCP300	18.90	11.32	59.93
BCP400	18.74	8.65	46.15
BCP500	19.34	7.52	38.87
BCS300	21.16	11.07	52.31
BCS400	21.02	8.57	40.74
BCS500	21.33	7.64	35.82

表4 生物炭比表面分析

Table 4 Specific surface analysis of biochar

热解温度/℃	BET/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	孔隙/($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	平均孔径/nm
BCP300	2.25	0.01	10.63
BCP400	2.26	0.01	10.06
BCP500	4.56	0.03	11.93
BCS300	0.92	0.01	17.73
BCS400	1.25	0.01	19.98
BCS500	1.75	0.02	19.25

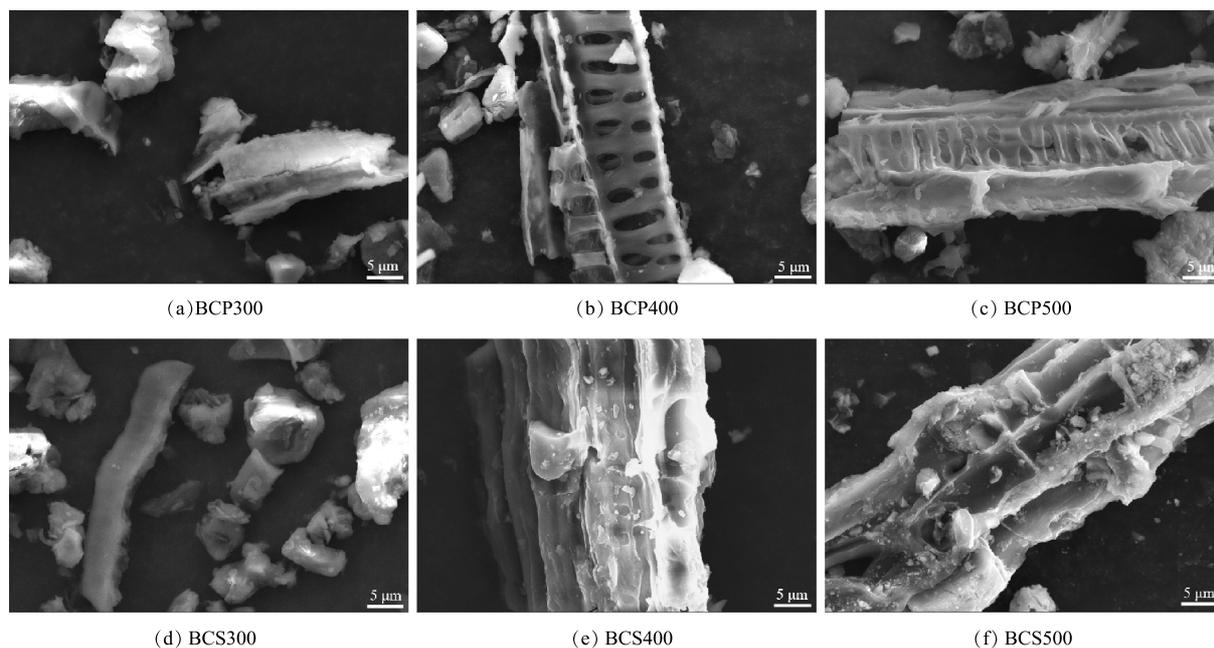


图 2 BCP 和 BCS 生物炭 SEM 图像

Fig. 2 SEM images of BCP and BCS biochar

有较多的吸附位点，从而具有更高吸附容量。

2.2 吸附机理分析

1) 动力学特征。图 3 是准一级动力学、准二级动力学方程和 Elovich 方程的拟合结果，拟合参数见表 5。BCP 的准一级动力学和准二级动力学方程拟合的可决系数 R^2 分别为 0.96 和 0.97，两者均大于 0.90 且相近，表明这两个动力学方程均可较好地拟合 BCP 对 Cd^{2+} 的吸附过程；BCS 的准一级动力学方程的可决系数 R^2 为 0.58，准二级动力学方程更符合 BCS 对 Cd^{2+} 的吸附。此外，BCP 和 BCS 的准二级动力学方程的拟合结果均较好，这表明不管是 BCP 还是 BCS，对 Cd^{2+} 的吸附过程主要受化学吸附的控制^[20]。BCP 和 BCS 的 Elovich 方程拟合的可决系数 R^2 分别为 0.98、0.96，表明 Elovich 方程也能反映 BCP 和 BCS 对 Cd^{2+} 的吸附过程，因此，可以认为 BCP 和 BCS 对 Cd^{2+} 的吸附过程主要以非均相的化学吸附为主。

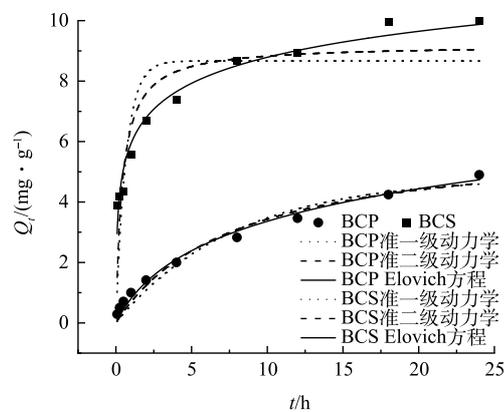


图 3 不同动力学模型拟合结果

Fig. 3 Fitting results of different kinetic models

表 5 BCP 和 BCS 吸附动力学拟合的参数表

Table 5 Fitting parameters of BCP and BCS adsorption kinetics

类别	准一级动力学方程			准二级动力学方程			Elovich方程		
	$Q_e/(mg \cdot g^{-1})$	$k_1/(h^{-1})$	R^2	$Q_e/(mg \cdot g^{-1})$	$k_2/(g \cdot mg^{-1} \cdot h^{-1})$	R^2	$a/(mg \cdot g^{-1} \cdot h^{-1})$	$b/(g \cdot mg^{-1})$	R^2
BCP	4.81	0.13	0.96	6.13	0.02	0.97	1.08	0.60	0.98
BCS	8.67	1.49	0.58	9.20	0.26	0.76	146.76	0.81	0.96

图 4 和表 6 分别为 2 种生物炭的 Webber-Morris 颗粒内扩散模型拟合图和模型参数。BCP 和 BCS 对水中 Cd^{2+} 的吸附可以分为 2 个阶段：快速吸附阶段 (0~4 h) 和慢速去除阶段 (4~24 h)。在快速吸附阶段，二者的吸附速率均较快，这可能是由于溶液中 Cd^{2+} 和 2 种生物炭表面的 Cd^{2+} 间存在较高的浓度差，扩散阻力小， Cd^{2+} 迅速地穿过液膜扩散到 BCP 和 BCS 外表面，并与表面的大量有效吸附点位结合，发生外表面扩散与吸附^[21-22]。第 2 阶段，二者吸附速率皆有所下降，这可能是由于固液两相间浓度差降低，扩散到 BCP 和 BCS 表面的 Cd^{2+} 数量减少，或是随着吸附过程的进行，生物炭表面的有效吸附位点减少，吸附在 BCP 和 BCS 表面的 Cd^{2+} 逐渐向孔隙中扩散^[23]。颗粒内扩散模型拟合结果说明 BCP 和 BCS 对 Cd^{2+} 的吸附是一个多步骤的吸附过程^[18]。

2) 等温吸附特征。图 5 为 Freundlich 和 Langmuir 2 种等温吸附模型拟合图，表 7 为拟合参数。相比于 Freundlich 等温吸附模型，Langmuir 等温吸附模型更适合用来描述 BCP 对溶液中 Cd^{2+} 的吸附，根据 Langmuir 模型计算得到的饱和吸附量与实验所得数据基本一致，表明其吸附过程更符合单分子层吸附；而对于 BCS 的吸附过程，

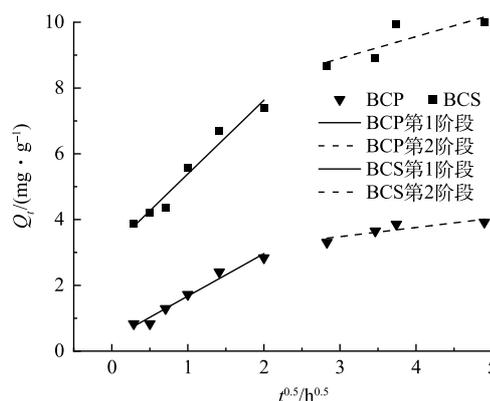


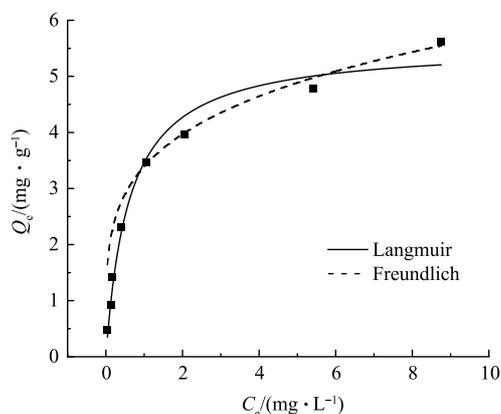
图 4 BCP 和 BCS 颗粒内扩散模型拟合图

Fig. 4 BCP and BCS intra-particle diffusion model fitting curves

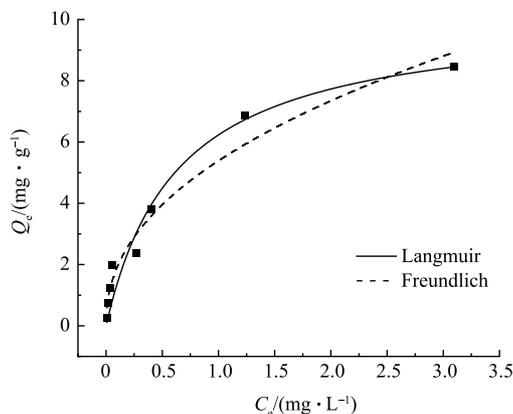
表 6 BCP 和 BCS 生物炭 Webber-Morris 颗粒内扩散模型参数

Table 6 Parameters of the Webber-Morris intraparticle diffusion model for BCP and BCS biochar

类别	第1阶段			第2阶段		
	$k_{id}/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-0.5}$)	$C_f/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	R^2	$k_{id}/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-0.5}$)	$C_f/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	R^2
BCP	1.29	0.38	0.96	0.28	2.65	0.64
BCS	2.24	3.15	0.95	0.73	6.59	0.86



(a) BCP 吸附等温线



(b) BCS 吸附等温线

图 5 BCP 和 BCS 吸附等温线拟合结果

Fig. 5 BCP and BCS adsorption isotherm fitting results

Freundlich 等温吸附模型比 Langmuir 等温吸附模型拟合效果更好，表明 BCS 存在着多分子层吸附。Freundlich 吸附等温线中 n 反映了吸附质与吸附剂之间吸附强度： $n < 1$ 时为物理吸附； $n = 1$ 时为线性吸附； $n > 1$ 时为化学吸附^[15]。结合表 7 可知，BCP 和 BCS 的吸附过程中 n 分别为 4.35 和 2.63，均大于 1，则说明 BCP 和 BCS 对水中

表 7 BCP 和 BCS 吸附等温线拟合参数

Table 7 BCP and BCS adsorption isotherm fitting parameters

生物炭种类	Langmuir			Freundlich		
	$Q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_f/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	R^2	$k_f/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	n	R^2
BCP	5.57	1.64	0.98	3.39	4.35	0.90
BCS	10.18	1.59	0.95	5.85	2.63	0.96

Cd²⁺的吸附主要是化学吸附。

分离因子 R_L 是 Langmuir 吸附等温线的一个重要特征参数，常用于预测吸附剂对吸附质的吸附过程是否具有促进作用^[24]。据此，可分为 4 类^[25]： $R_L=0$ ，吸附不可逆； $0<R_L<1$ ，促进； $R_L=1$ ，线性吸附； $R_L>1$ ，阻碍。图 6 是 Langmuir 吸附等温线的分离因子 R_L 与 Cd²⁺初始质量浓度 C_0 之间的关系。由图 6 可知，在不同初始浓度下， R_L 均位于 0 与 1 之间，说明此时的吸附环境对吸附过程的发生具有促进作用。同时， R_L 随 Cd²⁺初始质量浓度升高而减小，因此，增大 Cd²⁺初始质量浓度有助于促进 BCP 和 BCS 对 Cd²⁺的吸附。

表 8 列举了不同研究生物炭对水中 Cd²⁺的最大吸附量。可见，生物炭对水中 Cd²⁺的最大吸附量在 2.87~85.80 mg·g⁻¹，本研究中 BCP 和 BCS 对 Cd²⁺的最大吸附量分别为 5.57 mg·g⁻¹ 和 10.18 mg·g⁻¹，表明以三球悬铃木和垂柳落叶为原料制备的生物炭的最大吸附量居于中等水平，虽然比秸秆等为原料制备的生物炭低，但比树皮等原料制备的生物炭高，这说明三球悬铃木和垂柳落叶制备的生物炭具备了成为新型水中 Cd²⁺吸附材料的潜质。未来可以通过改变落叶生物炭的热解温度、热解时间等制备条件或进行一些改性研究，进一步提高其最大吸附量；同时，也可以探索该生物炭对其他污染物的吸附，由于污染物本身性质的不同，其最大吸附量也会不同。

3) 吸附前后表面官能团变化。对 BCP 和 BCS 吸附 Cd²⁺前后的 FTIR 图谱(图 7) 进行分析可知，C—H(2 922~2 977 cm⁻¹)、—OH(3 408~3 437 cm⁻¹)、C—O—C(1 028~1 092 cm⁻¹) 等振动峰的存在，为 Cd²⁺的吸附提供了结构基础^[31]；同时，C=O(1 589~1 640 cm⁻¹)、芳香骨架 C=C 的振动峰(1 402~1 467 cm⁻¹)、芳香环 C—H 弯曲振动峰(852~882 cm⁻¹) 等的存在，证明了所制备的生物炭具有高度芳香化和杂环化结构，这就使得生物炭能提供 π 电子与 Cd²⁺形成稳定结构。生物炭随着热解温度的升高，其特征峰强度整体呈下降趋势，C—H 振动峰的减弱，烷基基团热解流失，生物炭芳香化程度随之提高；—OH、C—O—C、C=O 等吸收峰强度降低，则表明生物炭中氧含量降低，这可能是由于纤维素和木质素分解导致的，而随着温度的升高生物炭的缩合度变大。

由图 7 可知，BCP 和 BCS 在吸附 Cd²⁺前后官能团的特征峰均发生了明显变化。生物炭与重金属作用过程中，一方面重金属离子可以与生物炭表面的—OH 形成氢键^[32]；另一方面，在吸附前后—OH 的峰强发生改变，说明吸附过程中部分—OH 被 Cd²⁺取代，导致了分子内氢键作用力减小，同时也证明在生物炭吸附 Cd²⁺的过程中存在离子交换^[33]。在吸附反应之后，C=O、芳香环上的 C=C 和 C—H 吸收峰峰强均发生了改变，这表明阳离子- π 电子作用也存在于 BCP 和 BCS 吸附 Cd²⁺的过程中。通过以上对 BCS 和 BCP 吸附前后官能团变化的分析，BCS 和 BCP 吸附 Cd²⁺的过程中阳离子- π 电子作用和离子交换作用起着重要作用，这与相关的研究结果一致^[34]。

2.3 静态吸附实验

1) 电解质 CaCl₂ 浓度对吸附量的影响。不同浓度 CaCl₂ 对 Cd²⁺去除率和吸附量的影响如图 8 所示。随着 CaCl₂ 溶液浓度的增加，BCP 和 BCS 对 Cd²⁺的吸附量和去除率都呈现出明显的下降趋势，BCP 的去除率

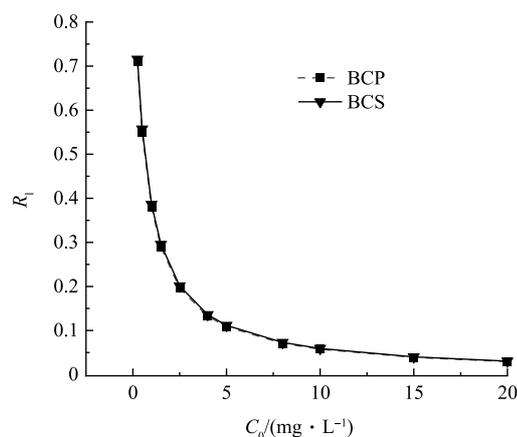


图 6 R_L 与 C_0 之间关系

Fig. 6 Relationship between R_L and C_0

表 8 不同生物炭对 Cd²⁺ 的最大吸附量

Table 8 Maximum adsorption amounts of Cd(II) by different biochars

吸附剂	Q_m /(mg·g ⁻¹)	数据来源
水稻秸秆	17.40	[26]
玉米秸秆	13.40	[27]
橡树皮	2.87	[28]
松树皮	85.80	[29]
花生壳	26.88	[19]
野牛草	9.70	[30]
BCP	5.57	本研究
BCS	10.18	本研究

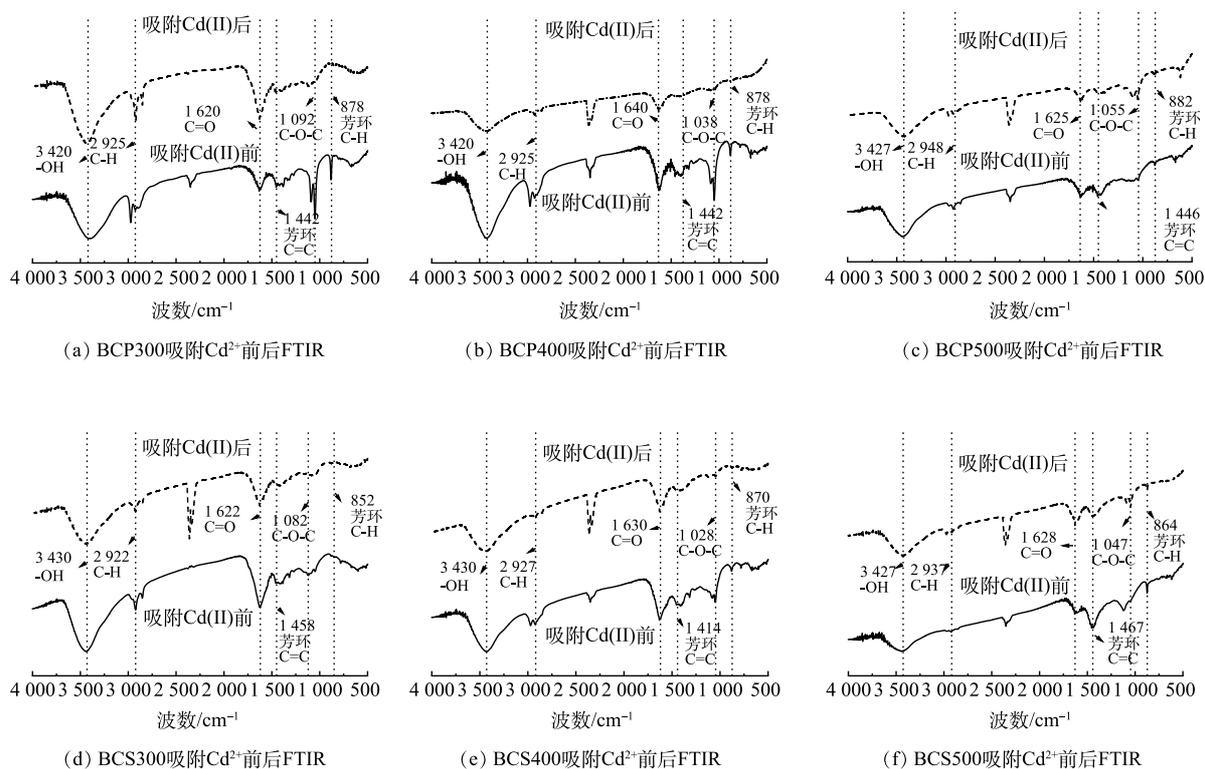
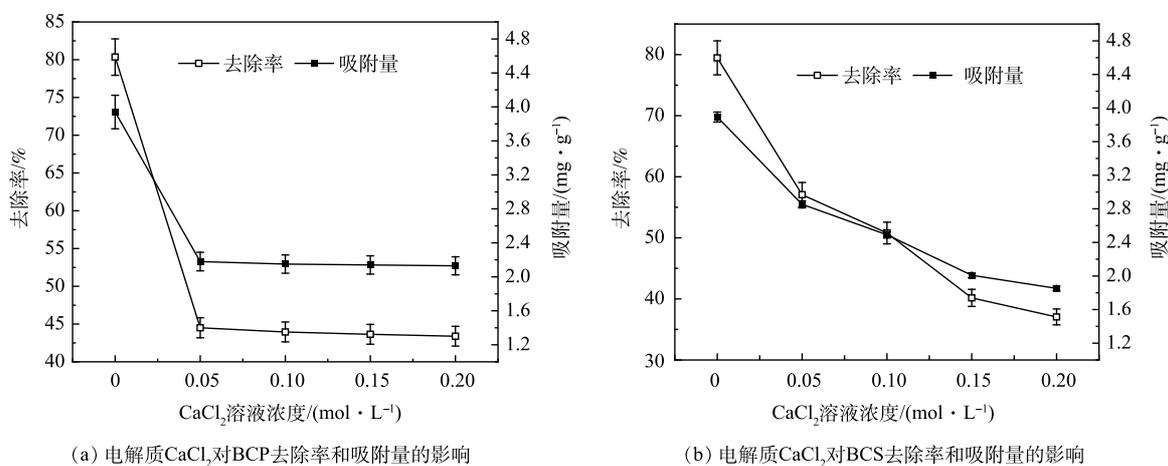
图 7 BCP 和 BCS 吸附 Cd²⁺前后 FTIR 图谱

Fig. 7 FTIR spectra of BCP and BCS before and after Cd(II) adsorption

图 8 电解质 CaCl₂ 溶液对去除率和吸附量的影响Fig. 8 Effect of CaCl₂ electrolyte solution on removal rate and adsorption amount

由 80.35% 下降至 43.39%，吸附量由 $3.94 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 下降至 $2.13 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ；BCS 的去除率由 79.46% 下降至 37.05%，吸附量由 $3.89 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 下降至 $1.85 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。电解质 CaCl₂ 溶液对 BCP 和 BCS 吸附 Cd²⁺均具有较大的抑制作用，这可能是由于 Ca²⁺ 的加入，占据了部分 Cd²⁺ 的吸附位点，导致其去除率和吸附量均有所下降^[35-36]。

2) 生物炭投加量对吸附量的影响。生物炭的投加量是影响生物炭吸附性能的重要因素之一^[37]。不同生物炭投加量对 Cd²⁺ 吸附性能的影响结果见图 9。当 BCP 和 BCS 的投加量由 0.01 g 增加至 0.20 g 时，二者对 Cd²⁺ 的去除率显著升高，BCP 对 Cd²⁺ 的去除率由 45.37% 增加至 89.93%，BCS 对 Cd²⁺ 的去除率由 33.17% 增加至 55.89%，可见，在投加量对 Cd²⁺ 去除率影响方面，BCP 表现更为显著。去除率的升高主要归因于随

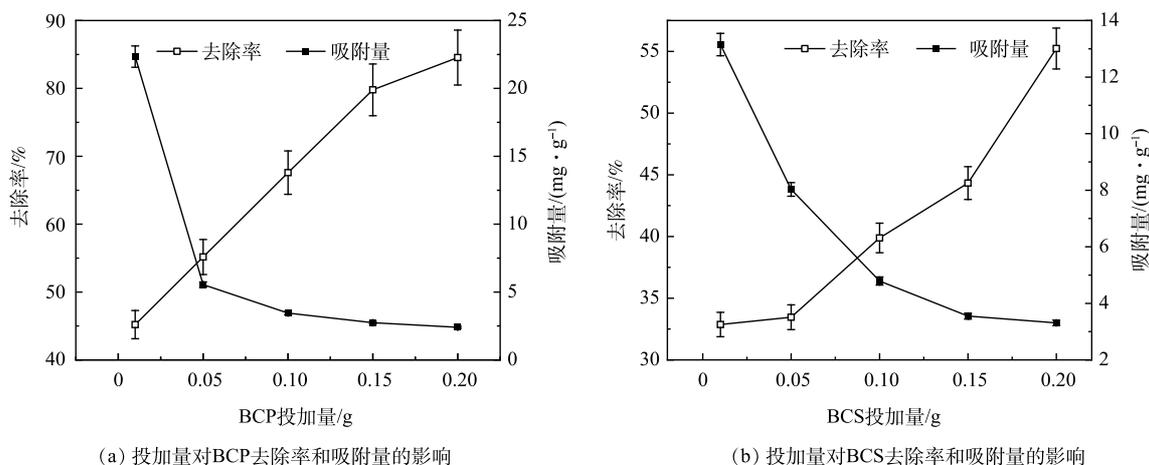


图 9 投加量对去除率和吸附量的影响

Fig. 9 Effect of biochar dosage on removal rate and adsorption amount

随着生物炭投加量的增加，官能团总数和有效的吸附位点总数均增加，从而促进了 Cd²⁺吸附^[38]。与去除率变化趋势相反，吸附量随投加量增加而降低，当 BCP 的投加量从 0.01 g 增加至 0.05 g 时，吸附量出现明显拐点，对 Cd²⁺的吸附量由 22.34 mg·g⁻¹ 迅速降至 5.55 mg·g⁻¹，之后随投加量的增加，吸附量的变化趋于平缓；BCS 随投加量的增加，对 Cd²⁺的吸附量由 13.12 mg·g⁻¹ 逐渐下降至 3.34 mg·g⁻¹，并未出现明显拐点。针对吸附量下降的原因，一方面，由于吸附位点随生物炭添加量的增加而增多，但吸附质的总量是不变的，因此，单位质量生物炭所吸附的 Cd²⁺的质量是降低的；另一方面，由于生物炭添加量的增加导致吸附位点发生聚集和重叠，导致有效吸附面积减小，从而导致单位质量生物炭的 Cd²⁺吸附量降低^[27]。

3) pH 的影响。pH 可以改变生物炭的表面电荷、矿物组分的溶解过程、重金属离子的存在形式，从而影响生物炭对重金属离子的吸附^[39-40]。BCP 和 BCS 在不同 pH 时，对 Cd²⁺的去除率和吸附量见图 10。由图可知，BCP 和 BCS 对溶液中 Cd²⁺的去除率和吸附量均随着 pH 的升高而升高。在 pH=2 时，BCP 和 BCS 的去除率和吸附量均较小，这可能是由于生物炭的吸附位点被大量的 H⁺所占据，H⁺和 Cd²⁺发生了竞争吸附，从而导致吸附量下降^[41]。而随着 pH 的升高，H⁺浓度下降，与 Cd²⁺的竞争减弱，使 Cd²⁺易与生物炭表面带负电荷的位点结合，去除率和吸附量升高。

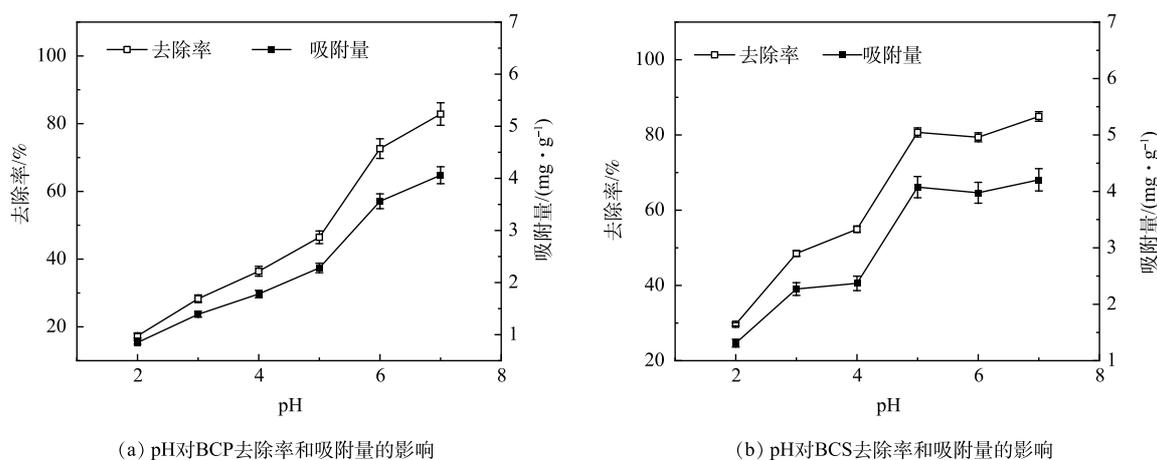


图 10 pH 对去除率和吸附量的影响

Fig. 10 Effect of pH on removal rate and adsorption amount

2.4 最佳吸附条件

1) BCP 正交实验。由表 9 方差分析和表 10 极差分析可知，影响 BCP 吸附 Cd²⁺的因素依次为：pH>热

解温度>投加量>电解质溶液浓度,最佳吸附条件为:CaCl₂溶液浓度 0.05 mol·L⁻¹、pH=7、投加量为 0.05 g、热解温度为 500 °C。方差分析也表明 pH、热解温度和投加量对 BCP 吸附 Cd²⁺有显著影响。

2) BCS 正交实验。由表 11 方差分析和表 12 极差分析可知, pH 对 BCS 吸附 Cd²⁺的影响最大,电解质溶液浓度、投加量影响次之、热解温度影响最小。最佳吸附条件为:CaCl₂溶液浓度 0 mol·L⁻¹、pH=7、投加量为 0.05 g、热解温度为 400 °C。此外,表 11 说明了在 BCS 吸附 Cd²⁺的过程中, pH 是影响生物炭吸附的主要因素,而电解质溶液浓度、投加量和热解温度影响不显著。

表 9 BCP 去除重金属 Cd²⁺方差分析Table 9 ANOVA for Cd²⁺ removal by BCP

方差来源	离差平方和	自由度	均方	F值	P值
pH	9 169.67	2	4 584.84	419.72	<0.05
投加量	723.55	2	3 61.78	33.12	<0.05
热解温度	1 076.28	2	538.14	49.26	<0.05
误差	21.85	2	10.92		

表 11 BCS 吸附 Cd²⁺的方差分析表Table 11 ANOVA table for Cd²⁺ adsorption by BCS

方差来源	离差平方和	自由度	均方	F值	P值
pH	12 182.14	2	6 091.07	128.48	<0.05
误差	284.44	6	47.41		

表 10 BCP 吸附 Cd²⁺的极差分析Table 10 Polar analysis of Cd²⁺ adsorption by BCP

编号	电解质浓度/(mol·L ⁻¹)	pH	投加量/g	热解温度/°C	去除率/%
1	0	5	0.05	300	19.45
2	0	6	0.1	400	61.73
3	0	7	0.15	500	99.59
4	0.05	5	0.1	500	27.35
5	0.05	6	0.15	300	56.68
6	0.05	7	0.05	400	99.49
7	0.1	5	0.15	400	0.73
8	0.1	6	0.05	500	97.88
9	0.1	7	0.10	300	73.91
K ₁	180.77	47.35	216.82	150.04	
K ₂	183.52	216.29	162.99	161.95	
K ₃	172.51	272.99	157.00	224.82	
k ₁	60.26	15.84	72.27	50.01	
k ₂	61.21	72.10	54.33	53.98	
k ₃	66.03	90.99	52.34	74.94	
R	5.78	75.15	19.94	24.93	
最优	0.05	7	0.05	500	

表 12 BCS 吸附 Cd²⁺的极差分析Table 12 Range analysis of Cd²⁺ adsorption by BCS

编号	电解质浓度/(mol·L ⁻¹)	pH	投加量/g	热解温度/°C	去除率/%
1	0	5	0.05	300	28.55
2	0	6	0.1	400	98.55
3	0	7	0.15	500	99.40
4	0.05	5	0.1	500	7.20
5	0.05	6	0.15	300	91.50
6	0.05	7	0.05	400	99.16
7	0.1	5	0.15	400	20.38
8	0.1	6	0.05	500	98.18
9	0.1	7	0.10	300	93.69
K ₁	226.50	56.13	225.88	213.74	
K ₂	197.86	288.23	199.44	218.09	
K ₃	212.24	292.24	211.29	204.78	
k ₁	75.50	18.71	75.29	71.25	
k ₂	65.95	96.08	66.48	72.70	
k ₃	70.75	97.41	70.43	68.26	
R	9.55	78.70	8.81	4.44	
最优	0	7	0.05	400	

3 结论

1) BCP 和 BCS 对水中 Cd²⁺的吸附过程符合准二级动力学方程、Elovich 方程,表明其吸附过程主要以表面非均相化学吸附为主;Webber-Morris 颗粒内扩散模型表明,BCP 和 BCS 在前 4 h 内吸附速率较快,后续反应速率下降直至吸附平衡。

2) BCP 对 Cd²⁺的吸附符合 Langmuir 吸附等温线,表明其吸附过程符合单分子层吸附;BCS 对 Cd²⁺的吸附符合 Freundlich 吸附等温线,表明其吸附过程存在多分子层吸附。BCP 和 BCS 对 Cd²⁺的最大吸附容量分别为 5.57 mg·g⁻¹ 和 10.18 mg·g⁻¹。

3) BCP 和 BCS 对水中 Cd^{2+} 的去除率和吸附量随溶液 pH 的升高、生物炭投加量的增加而升高, 随电解质 CaCl_2 浓度的升高而下降。

4) BCP 的最佳吸附条件为: 电解质溶液浓度为 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, pH=7, BCP 投加量为 0.05 g, 热解温度为 $500 \text{ }^\circ\text{C}$; BCS 的最佳吸附条件为: 电解质溶液浓度为 $0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, pH=7, BCS 投加量为 0.05 g, 热解温度为 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

参考文献

- [1] 刘诗婷, 么强, 陈芳, 等. 腐殖酸联合铁氧化物去除水体中重金属的研究进展[J]. *工业水处理*, 2020, 40(5): 7-11.
- [2] 汪涛, 高国龙, 王庆, 等. 无机有机复合材料对重金属污染土壤的修复效应[J]. *环境科技*, 2018, 31(5): 29-34.
- [3] 肖琴, 刘有才, 曹占芳, 等. 生物炭吸附废水中重金属离子的研究进展[J]. *环境科技*, 2019, 32(1): 68-73.
- [4] 谢超然, 王兆伟, 朱俊民, 等. 核桃青皮生物炭对重金属铅、铜的吸附特性研究[J]. *环境科学学报*, 2016, 36(4): 1190-1198.
- [5] FAN S S, LI H, WANG Y, et al. Cadmium removal from aqueous solution by biochar obtained by co-pyrolysis of sewage sludge with tea waste[J]. *Research Chemical Intermediates*, 2018, 44(1): 135-154.
- [6] GUO X J, HE X S, LI C W, et al. The binding properties of copper and lead onto compost-derived DOM using Fourier-transform infrared, UV-vis and fluorescence spectra combined with two-dimensional correlation analysis[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 365: 457-466.
- [7] LIU L, FAN S S. Removal of cadmium in aqueous solution using wheat straw biochar: effect of minerals and mechanism[J]. *Environment Science and Pollution Research*, 2018, 25(9): 8688-8700.
- [8] TRAKAL L, VESELSKÁ V, SAFARIK I, et al. Lead and cadmium sorption mechanisms on magnetically modified biochars[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 203: 318-324.
- [9] XIE T, REDDY K R, WANG C W, et al. Characteristics and applications of biochar for environmental remediation: a review[J]. *Critical Reviews in Environment Science and Technology*, 2015, 45(9): 939-969.
- [10] 寇一鸣, 周苒纯, 陆沁凝, 等. 基于落叶资源化利用的景观生态砖开发研究[J]. *安徽农业科学*, 2020, 48(20): 225-228.
- [11] 聂阳, 姜高亮, 张雅君, 等. 基于枯枝落叶堆肥资源化利用初探[J]. *广东化工*, 2017, 44(15): 40-41+60.
- [12] JUNG K W, LEE S Y, LEE Y J. Hydrothermal synthesis of hierarchically structured birnessite-type MnO_2 /biochar composites for the adsorptive removal of Cu(II) from aqueous media[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 260: 204-212.
- [13] SHENVI S S, ISLOOR A M, ISMAIL A F, et al. Humic acid based biopolymeric membrane for effective removal of methylene blue and rhodamine B[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(18): 4965-4975.
- [14] FEBRIANTO J, KOSASIH A N, SUNARSO J, et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 162(2/3): 616-645.
- [15] WIBOWO E, ROKHMAT M, SUTISNA, et al. Reduction of seawater salinity by natural zeolite (Clinoptilolite): Adsorption isotherms, thermodynamics and kinetics[J]. *Desalination*, 2017, 409: 146-156.
- [16] HU X J, LIU Y G, ZENG G M, et al. Effects of background electrolytes and ionic strength on enrichment of Cd(II) ions with magnetic graphene oxide-supported sulfanilic acid[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014, 435: 138-144.
- [17] HUANG X K, YIN H C, ZHANG H, et al. Pyrolysis characteristics, gas products, volatiles, and thermo-kinetics of industrial lignin via TG/DTG-FTIR/MS and in-situ Py-PI-TOF/MS[J]. *Energy*, 2022, 259: 125062.
- [18] 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[J]. *环境科学*, 2014, 35(12): 4735-4744.
- [19] 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[J]. *农业环境科学学报*, 2014, 33(10): 2022-2029.
- [20] LU H L, ZHANG W H, YANG Y X, et al. Relative distribution of Pb^{2+} sorption mechanisms by sludge-derived biochar[J]. *Water Research*, 2012, 46(3): 854-862.
- [21] LIU L H, YUE T T, LIU R, et al. Efficient absorptive removal of Cd(II) in aqueous solution by biochar derived from sewage sludge and calcium sulfate[J]. *Bioresource Technology*, 2021, 336: 125333.
- [22] 张立志, 易平, 方丹丹, 等. 超顺磁性纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ 功能化材料对镉的吸附机制[J]. *环境科学*, 2021, 42(6): 2917-2927.
- [23] ZHANG S Y, ARKIN K, ZHENG Y X, et al. Preparation of a composite material based on self-assembly of biomass carbon dots and sodium alginate hydrogel and its green, efficient and visual adsorption performance for Pb^{2+} [J]. *Journal Environment Chemical Engineering*, 2022, 10(1): 106921.
- [24] 丁洋, 靖德兵, 周连碧, 等. 板栗内皮对水溶液中镉的吸附研究[J]. *环境科学学报*, 2011, 31(9): 1933-1941.
- [25] NIBOU D, MEKATEL H, AMOKRANE S, et al. Adsorption of Zn^{2+} ions onto NaA and NaX zeolites: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 173(1-3): 637-646.
- [26] 来张江, 吴山, 李涵, 等. 不同热解温度的秸秆源生物炭对 Cd(II) 吸附机理[J]. *南昌大学学报(理科版)*, 2022, 46(4): 446-453.
- [27] CHEN F, SUN Y S, LIANG C, et al. Adsorption characteristics and mechanisms of Cd^{2+} from aqueous solution by biochar derived from corn stover[J]. *Scientific Reports*, 2022, 12(1): 17714.
- [28] MOHAN D, KUMAR H, SARSWAT A, et al. Cadmium and lead remediation using magnetic oak wood and oak bark fast pyrolysis bio-chars[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 236: 513-528.
- [29] PARK J H, WANG J J, KIM S H, et al. Cadmium adsorption characteristics of biochars derived using various pine tree residues and pyrolysis temperatures[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 553: 298-307.
- [30] ROH H, YU M R, YAKKALA K, et al. Removal studies of Cd(II) and explosive compounds using buffalo weed biochar-alginate beads[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 26: 226-233.
- [31] MUKOME F N D, ZHANG X M, SILVA L C R, et al. Use of Chemical and physical characteristics to investigate trends in biochar feedstocks[J]. *Journal of*

- [Agricultural and Food Chemistry](#), 2013, 61(9): 2196-2204.
- [32] CHEN X C, CHEN G C, CHEN L G, et al. Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution[J]. [Bioresource Technology](#), 2011, 102(19): 8877-8884.
- [33] 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[J]. [农业环境科学学报](#), 2012, 31(11): 2277-2283.
- [34] 陈再明, 陈宝梁, 周丹丹. 水稻秸秆生物炭的结构特征及其对有机污染物的吸附性能[J]. [环境科学学报](#), 2013, 33(1): 9-19.
- [35] AKSU Z, ISOGLU I A. Removal of copper(II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp[J]. [Process Biochemistry](#), 2005, 40(9): 3031-3044.
- [36] DI NATALE F, LANCIA A, MOLINO A, et al. Removal of chromium ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon and char[J]. [Journal of Hazardous Materials](#), 2007, 145(3): 381-390.
- [37] EL-ASHTOUKHY E S Z, AMIN N K, ABDELWAHAB O. Removal of lead (II) and copper (II) from aqueous solution using pomegranate peel as a new adsorbent[J]. [Desalination](#), 2008, 223(1-3): 162-173.
- [38] 李乃玮, 陈月琴, 罗维, 等. 壳聚糖/生物炭复合材料对 Cr 离子的吸附性能[J]. [应用化工](#), 2022, 51(2): 406-410+425.
- [39] HO Y S. Effect of pH on lead removal from water using tree fern as the sorbent[J]. [Bioresource Technology](#), 2005, 96(11): 1292-1296.
- [40] KOLODYNSKA D, WNETRZAK R, LEAHY J J, et al. Kinetic and adsorption characterization of biochar in metal ions removal[J]. [Chemical Engineering Journal](#), 2012, 197: 295-305.
- [41] 崔志文, 任艳芳, 王伟, 等. 碱和磁复合改性小麦秸秆生物炭对水体中镉的吸附特性及机制[J]. [环境科学](#), 2020, 41(7): 3315-3325.
- (责任编辑: 曲娜)

Adsorption characteristics and mechanisms of fallen leaves biochar towards Cd(II) in water

MI Shican¹, CHEN Fang^{1,2,*}, LIU Mengqi^{1,2}, YAO Qiang³, ZHAO Bo^{1,2}, ZHOU Kexin^{1,2}, LIN Manfeng^{1,2}, LI Xiaobin⁴

1. School of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. School of Resources and Materials, Northeastern University at Qinhuangdao, Qinhuangdao 066004, China; 3. Ocean College, Hebei Agriculture University, Qinhuangdao 066003, China; 4. Water Resources and Water Conservation Development Center of Chengde, Chengde 067000, China

*Corresponding author, E-mail: chenfangyq@163.com

Abstract Given the problems of heavy metal pollution in water and the difficulty in effectively utilizing the fallen leaves, biochars were prepared with fallen leaves of *Platanus orientalis* L. and *Salix babylonica* L. in this study. The microstructure and composition of biochars were analyzed by BET, SEM and FTIR. Their adsorption characteristics and influence factors to Cd²⁺ were studied through adsorption experiments. The results showed that the removal rate of Cd²⁺ was positively correlated with solution pH and biochar dosage, and negatively correlated with electrolyte CaCl₂ concentration. The adsorption processes of both types of biochar conformed to the Elovich equation and the quasi second-order kinetic equation and were dominated by heterogeneous chemisorption. The adsorption processes of the *Platanus orientalis* L. fallen leaves biochar (BCP) and *Salix babylonica* L. fallen leaves biochar (BCS) followed Langmuir and Freundlich adsorption isotherms, with maximum adsorption amounts of 5.57 mg·g⁻¹ and 10.18 mg·g⁻¹, respectively. According to the orthogonal experiments, the optimal adsorption conditions for BCP and BCS were as follows: the concentration of CaCl₂ solution was 0.05 mol·L⁻¹, pH=7, BCP dosage was 0.05 g, and the pyrolysis temperature was 500 °C; the concentration of CaCl₂ solution was 0 mol·L⁻¹, pH=7, BCS dosage was 0.05 g, and the pyrolysis temperature was 400 °C. This study provides a reference method and important scientific basis for the removal of Cd(II) in water and the effective utilization of fallen leaves.

Keywords biochar; fallen leaves; Cd(II); adsorption; heavy metal