

# 煤气化灰渣渗滤液中重金属离子吸附去除的 分子动力学模拟

刘倩如<sup>1</sup>, 黄淄博<sup>1</sup>, 周文静<sup>1</sup>, 郝南京<sup>1</sup>, 魏进家<sup>1</sup>, 张浩<sup>2</sup>, 田佰起<sup>2</sup>

(1. 西安交通大学 化学工程与技术学院, 陕西 西安 710049; 2. 陕西未来能源化工有限公司, 陕西 榆林 719054)

**摘要:** 煤气化灰渣中的重金属离子对生态环境及人类健康存在严重潜在危害, 亟需开发高效的处理方法。碳纳米管(CNTs)具有比表面积大、稳定性高和吸附性能好等优势, 通过特定官能团的改性处理可进一步提高其对污染物的去除效果。本研究利用分子动力学模拟方法, 探讨了羧基功能化单壁碳纳米管(CNT-COO<sup>-</sup>)对煤气化灰渣污染水体中 Cu<sup>2+</sup> 和 Cd<sup>2+</sup> 重金属离子的吸附行为。模拟结果表明: 在重金属混合离子体系中, 一次性加入足量碳纳米管对重金属离子表现出较好的整体去除效果。为深入评估吸附机制, 本研究还分析了不同官能团覆盖率和溶液温度对吸附过程中径向分布数密度、均方位移等参数的影响。研究发现: 官能团覆盖率为 25% 的功能化碳纳米管能够在 0.1 mol/L 离子浓度下稳定吸附重金属离子, 且在混合体系中对 Cu<sup>2+</sup> 的吸附性能更优。随离子初始浓度增加, CNT-COO<sup>-</sup> 对重金属离子的吸附量增加, 但其吸附的相对比例逐渐降低。本研究结果为功能化碳纳米管用于重金属离子污染的吸附去除提供了重要参考, 同时也为碳基吸附剂的改性研究奠定了理论基础。

**关键词:** 碳纳米管; 煤气化灰渣; 重金属离子; 分子动力学

**中图分类号:** TQ 424 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-1964(2025)03-0512-12

## Removal of heavy metal ions in coal gasification ash leachate: A molecular dynamics study

LIU Qianru<sup>1</sup>, HUANG Zibo<sup>1</sup>, ZHOU Wenjing<sup>1</sup>, HAO Nanjing<sup>1</sup>,  
WEI Jinjia<sup>1</sup>, ZHANG Hao<sup>2</sup>, TIAN Baiqi<sup>2</sup>

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an, Shaanxi 710049, China;  
2. Shaanxi Future Energy and Chemical Co., Ltd., Yulin, Shaanxi 719054, China)

**Abstract:** Heavy metal ions in coal gasification ash pose significant risks to the environment and human health, necessitating the urgent development of efficient remediation methods. Carbon nanotubes (CNTs) exhibit advantageous properties such as large specific surface area, high stability, and superior adsorption performance, which can be further enhanced through modification with specific functional groups. In this study, molecular dynamics simulations were employed to investigate the adsorption behaviors of carboxyl-functionalized single-walled carbon nanotubes (CNT-COO<sup>-</sup>) toward heavy metal ions (Cu<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup>) present in water

收稿日期: 2024-12-17 修回日期: 2025-04-10 DOI: 10.13247/j.cnki.jcumat.2024.0604

基金项目: 国家重点研发计划项目(2023YFC3904301)

通信作者: 周文静(1984—), 男, 江西省上饶市人, 副教授, 博士生导师, 工学博士, 从事微纳尺度传热传质方面的研究。

E-mail: wj.zhou@mail.xjtu.edu.cn Tel: 029-88965843

引用格式: 刘倩如, 黄淄博, 周文静, 等. 煤气化灰渣渗滤液中重金属离子吸附去除的分子动力学模拟[J]. 中国矿业大学学报, 2025, 54(3): 512-523.

LIU Qianru, HUANG Zibo, ZHOU Wenjing, et al. Removal of heavy metal ions in coal gasification ash leachate: A molecular dynamics study[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2025, 54(3): 512-523.

contaminated by coal gasification ash. Simulation results indicated that adding a sufficient amount of CNTs simultaneously provided favorable overall removal efficiency for heavy metal ions in mixed-ion systems. To better understand the adsorption mechanisms, the effects of varying functionalization coverage and solution temperature on parameters such as radial distribution number density and mean square displacement were analyzed. It was found that CNTs functionalized with 25% carboxyl groups demonstrated stable adsorption performance for heavy metal ions at an ionic concentration of 0.1 mol/L, exhibiting superior adsorption affinity toward  $\text{Cu}^{2+}$  ions in mixed solutions. Additionally, the adsorption capacity of CNT-COO<sup>-</sup> increased with higher initial ion concentrations, though the relative proportion of adsorbed ions gradually decreased. The findings from this study provide valuable insights into the application of functionalized CNTs for the adsorption and removal of heavy metal ions, laying a theoretical foundation for further modifications of carbon-based adsorbents.

**Key words:** carbon nanotube; coal gasification ash; heavy metal ion; molecular dynamics

煤炭是我国能源结构的重要组成部分,煤气化是实现其清洁利用的有力手段。随着煤气化技术的广泛应用,煤气化灰渣的产量逐渐增加,累计堆存量已达到数亿吨<sup>[1]</sup>,多数采用填埋和堆放处理,且煤气化灰渣中含有相对容易浸出的重金属离子,对地表及地下水造成污染<sup>[2-3]</sup>,严重威胁生态环境安全以及人体健康。典型污染物包括镉(Cd)、铜(Cu)、铅(Pb)、铬(Cr)、汞(Hg)等重金属元素<sup>[4-7]</sup>。其中,Pb会引起婴幼儿多动症和生长迟缓,Cd阻碍人体对钙的吸收,Hg则严重损害肾脏和神经系统。重金属离子很容易在水体中高度分散,且难以被微生物降解,进入环境后的生物地球化学流动性也相对更强。因此,处理污水已成为必要措施,以显著改善饮用水质量并提升排放到环境中的水体水质。

随着技术的不断发展,化学沉淀法、膜分离法、离子交换法、电化学法和吸附法等多种技术已被广泛应用于去除污水中的重金属离子。然而这些方法大多存在各种缺点,如离子交换法的成本较高,不能大规模使用且分离后的树脂需要使用化学试剂进行回收处理,会造成严重二次污染<sup>[8]</sup>。相比而言,吸附法是从废水中去除重金属离子的有效手段,作为一种温和且节能的分离技术,具有操作简单,去除效率高,处理范围广泛等优势,其关键在于高效吸附剂的设计与开发。

碳是一种丰富、低成本、可再生、环保的材料,已作为吸附剂广泛应用在各个领域<sup>[9]</sup>。目前,碳纳米材料因其具有较大的比表面积及大量活性位点等优势表现出高效的吸附作用,展现出良好的应用前景。各种碳纳米材料如沸石<sup>[10]</sup>、活性炭<sup>[11]</sup>和碳纳米管<sup>[12-13]</sup>已经被用于去除水中的重金属离

子,其中碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)具有质量轻、比表面积大、稳定性高、吸附效果显著的优点,且其吸附过程在大多数情况下是可逆的,具有良好的循环利用潜力<sup>[12,14-16]</sup>。碳纳米管表面的疏水性会削弱其吸附效果,但通过表面改性可以克服这一问题。在不改变碳纳米管固有结构的前提下,对其表面特性进行修饰能够显著提升其吸附性能<sup>[16-19]</sup>。

文献[20]制备了纳米级氧化铁复合材料,结果表明,与非功能化碳纳米管相比,碳纳米管/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的吸附能力显著增强。在间歇模式下,该复合材料对 $\text{Cr}^{3+}$ 的吸附性能强烈依赖于接触时间、搅拌速度和pH值。文献[21]通过吸附试验结合Langmuir模型,测得单壁和多壁碳纳米管以及商业活性炭对锌离子的最大吸附量分别为43.66, 32.68, 13.04 mg/g,结果表明碳纳米管对锌离子的吸附效果优于活性炭。此外,在碳纳米管表面接枝羟基、羧基和巯基等活性基团,不仅可以提高碳纳米管的稳定性,还能显著增强其吸附能力。文献[22]用乙二胺对单壁碳纳米管进行表面改性,发现改性后的碳纳米管吸附能力显著提高,并得到最佳条件下 $\text{Pb}^{2+}$ 和 $\text{Cd}^{2+}$ 的吸附量分别为96.91%和93.47%。

文献[23]采用分子动力学方法研究了一COO<sup>-</sup>功能化碳纳米管及氮化硼碳纳米管去除污水中 $\text{Pb}^{2+}$ 的效果。结果显示,相较于未修饰的碳纳米管,这2种改性材料的 $\text{Pb}^{2+}$ 吸附性能均有显著提升。文献[24]通过分子动力学模拟对功能化单壁碳纳米管进行了研究,结果表明,使用羧基、羟基和酰胺官能团进行表面改性可显著提高其吸附能力。其中,羧基功能化的碳纳米管在吸附

重金属离子( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ )方面表现出优于羟基和酰胺功能化碳纳米管的吸附性能. 文献[25]模拟了一OH、 $-\text{COO}^-$ 和 $-\text{COOH}$ 基团功能化的碳纳米管从水溶液中去除铀酰离子, 在接枝 $-\text{COO}^-$ 官能团的情况下, 铀酰离子的扩散率大大降低, 与其他种类碳纳米管相比具有更大的吸附能力[23]. 因此在本文中采用 $-\text{COO}^-$ 官能团对碳纳米管进行表面改性.

计算技术的革新推动大规模分子动力学模拟的实现, 分子动力学模拟研究可以获取试验难以观测的数据并揭示相关物理化学的基本机理, 同时能够提供微观结构及粒子运动的清晰图像. 将分子动力学模拟技术与碳基材料吸附去除重金属离子过程相结合, 可以在原子尺度上更加直观地研究碳纳米管与金属离子的吸附过程, 阐明重金属与水分子以及其他离子的相互作用机制. 因此本文采用分子动力学方法, 模拟水溶液中碳纳米管对二元混合重金属离子组分的去除效果, 探索吸附剂与重金属离子间的相互作用机制, 本研究为污染水体修复提供理论支撑和技术路径.

## 1 分子动力学模拟

本文所用碳纳米管吸附剂的结构为单壁扶手椅型(6, 6), 长度为 24.6 Å, 并在碳纳米管侧壁接枝特定数量的 $-\text{COO}^-$ 官能团. 吸附质的选择依据陕西榆林地区煤气化灰渣样品中重金属元素含量, 本文对经过分级分质利用后的煤气化灰渣中典型金属离子组成采用瑞典科学家 Hakanson 提出的重金属潜在生态风险评价方法[26], 结合 BCR 顺序提取法对试验结果进行重金属污染质量评估, 如表 1 所示. 结果显示 Cd 存在极严重潜在风险, Cu 存在高潜在风险, 需优先考虑进行去除处理. 其余离子符合环境安全标准, 且可交换部分含量较低, 因此暂不考虑.

表 1 Hakanson 重金属潜在生态风险评价  
Table 1 Evaluation of potential ecological risks of heavy metals in Hakanson

测量元素	元素含量/ ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	评价方法污染参数	毒性响应因子	潜在风险指数
Cd	2.045 9	21.092 4	30	632.77
Cu	544.992 6	24.114 7	5	120.57
Co	7.127 4	0.561 2	5	2.81
Pb	26.477 3	1.018 3	5	5.09
Ni	33.562 8	1.247 7	5	6.24
Cr	536.599 9	8.796 7	2	17.59

利用 Packmol 建模软件构建初始构型, 将相应数量的水分子,  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$  随机分布在尺寸为  $63.0 \text{ \AA} \times 63.0 \text{ \AA} \times 29.5 \text{ \AA}$  的模拟盒子中,  $\text{NO}_3^-$  为体系中阴离子. 体系内的水分子采用 TIP3P 水模型进行描述[27]. 图 1 显示了  $\text{Cu}^{2+}$  浓度为 0.1 mol/L 的溶液盒子的初始状态, 其中蓝色表示水分子, 棕色为  $\text{Cu}^{2+}$ , 中空结构为碳纳米管. 金属离子、碳纳米管及官能团原子的相互作用采用 OPLS 参数[28-30], 关键参数见表 2[24]. 由于水合金属离子本身的复杂性, 更精确的力场参数或更高层次的多体势描述对于准确捕捉过渡金属离子的水合与扩散性质十分必要. 本工作所采用的经典力场对该体系给出了初步结果, 但仍需在后续研究中采用专门优化的参数集或结合量化计算进行更深层次的探讨. 碳纳米管中碳原子为电中性, 不对其施加固定操作. 远程静电相互作用通过粒子-粒子-粒子-网格(PPPM)技术进行处理, 非键相互作用的截断半径设定为 10 Å, 所有分子动力学模拟均在 LAMMPS 软件中完成[31].

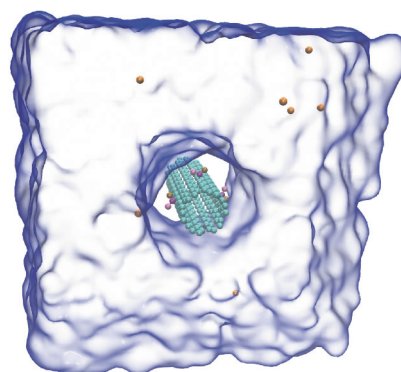


图 1 浓度为 0.1 mol/L  $\text{Cu}^{2+}$  的模拟系统  
Fig. 1 Simulation system with a  $\text{Cu}^{2+}$  concentration of 0.1 mol/L

首先, 在 298 K 下采用微正则系综(NVE)进行 1 ns 的弛豫过程, 对体系中原子位置进行合理初始化. 随后在恒压恒温系综(NPT)下进行 1 ns 的平衡模拟, 调节温度为 298 K, 压力为 101.325 kPa, 使系统达到平衡状态. 最后执行 NVT 系综生产性模拟(50 ns), 用于后续数据分析. 每 10 ps 输出原子运动轨迹, 并使用 VMD 软件进行可视化处理[32].

各原子之间的非键间相互作用参数  $U_{\text{nonbond}}$  采用式(1)计算得到:

$$U_{\text{nonbond}} = 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}, \quad (1)$$

式中:  $\epsilon_{ij}$  为两分离的原子对的势能阱深度;  $\sigma_{ij}$  为相互作用势能正好为 0 时的两原子对间的距离;  $q_i$  和  $q_j$  分别为原子  $i$  和  $j$  上的电荷;  $r_{ij}$  为原子  $i$  和

原子  $j$  之间的中心距离;  $\epsilon_0$  为介电常数。

非键间相互作用参数见表 2。

表 2 非键间相互作用参数

Table 2 Non-bond interaction parameters				
类型	原子类型	电荷/e	$\sigma/\text{\AA}$	$\epsilon/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
H <sub>2</sub> O	O (H <sub>2</sub> O)	-0.834	3.151	0.636
	H (H <sub>2</sub> O)	0.417	0	0
CNT	C	0.000	3.400	0.360
	C(CNT)	0.100	3.400	0.360
CNT	C(FG)	0.700	3.750	0.456
	O(C=O)	-0.800	2.960	0.879
	O(C-O <sup>-</sup> )	-1.000	2.960	0.879
-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	N	0.950	3.207	0.670
	O	-0.650	3.349	0.712
Cd <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	2.000	2.700	0.025
Cu <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	2.000	2.130	0.209

注:  $\epsilon$  和  $\sigma$  分别为 LJ 作用势的能量参数和长度参数。

键相互作用参数  $U_{\text{bond}}$  及角相互作用参数  $U_{\text{angle}}$  均采用谐振势参数计算, 见式(2)和式(3), 不同类型原子之间的相互作用参数则通过 Lorentz-Berthelot 混合规则进行计算<sup>[33]</sup>。

$$U_{\text{bond}} = \frac{1}{2} k_r (r - r_{\text{eq}})^2, \quad (2)$$

$$U_{\text{angle}} = \frac{1}{2} k_\theta (\theta - \theta_{\text{eq}})^2, \quad (3)$$

式中:  $k_r$  和  $k_\theta$  分别为键长和键角的力常数;  $r$  为 2 个原子之间的距离;  $\theta$  为键角;  $r_{\text{eq}}$  为平衡键长;  $\theta_{\text{eq}}$  为平衡键角。

金属离子的均方位移 (MSD, 简称为  $D_{\text{MS}}$ ) 计算, 使用公式(4)进行求解。

$$D_{\text{MS}}(\Delta t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [|\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t)|]^2, \quad (4)$$

式中:  $t$  为初始时刻;  $\Delta t$  为时间间隔;  $\mathbf{r}_i(t)$  为原子  $i$  在  $t$  时刻的矢量位置;  $N$  为二价金属离子的原子数。

## 2 模拟结果及分析

图 2 所示为在相同参数碳纳米管表面接枝不同覆盖率的官能团(-COO<sup>-</sup>)时 Cu<sup>2+</sup>/Cd<sup>2+</sup> 的均方位移曲线和数密度径向分布曲线。

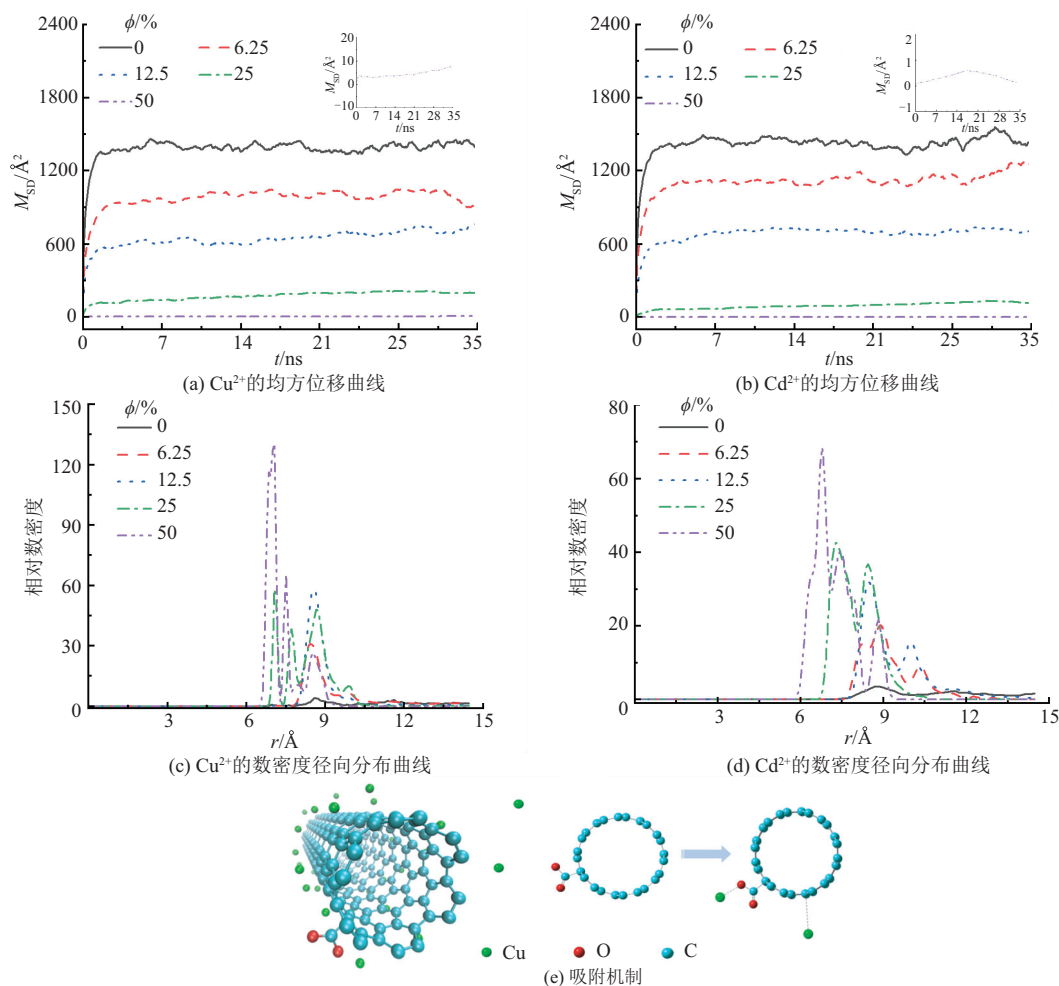


图 2 不同官能团覆盖率下的均方位移与径向分布数密度及吸附机制  
Fig. 2 Mean-square displacement and radial distribution number densities for different numbers of functional groups and adsorption mechanisms

离子浓度均控制在 0.1 mol/L, 官能团与裸碳纳米管的质量比  $\phi$  分别为 0, 6.25%, 12.5%, 25% 和 50%。考虑到模拟误差, 本文研究选取前 70% 计算时间的数据用于统计分析。从图 2a 和 2b 中可以看出, 随着官能团覆盖率的增加, 2 种金属离子的均方位移均逐渐减小。当质量比达到 25% 时, 离子的均方位移较低; 在质量比为 50% 功能化碳纳米管中, 2 种离子的均方位移则几乎为零, 表明其发生了稳定吸附。这是因为在弛豫过程中, 功能化碳纳米管对重金属离子形成了稳定的吸附作用。对于  $\text{Cu}^{2+}$  离子体系, 6.25% 和 12.5% 功能化碳纳米管的均方位移相较于裸碳纳米管分别降低了 34.85% 和 61.33%。对于  $\text{Cd}^{2+}$  离子体系, 6.25% 和 12.5% 功能化碳纳米管的扩散系数相较于裸碳纳米管分别降低了 24.04% 和 54.48%。这表明官能团显著限制了离子的运动, 提高了碳纳米管的吸附性能。

如图 2c 和 2d 所示, 碳纳米管在接枝官能团后, 吸附能力显著提升。对比质量比为 50% 和 25% 时的曲线可以看出, 质量比为 50% 时的峰值位置更接近碳纳米管表面。这表明, 由于引入了更多的一  $\text{COO}^-$  官能团, 增强了对金属离子的吸附效果, 使更多金属离子趋向靠近碳纳米管表面。碳纳米管表面修饰羧基官能团能够显著提高其吸附性

能, 这与已有的研究结果一致<sup>[24,34]</sup>。可以看到, 在裸碳纳米管或接枝较少官能团的情况下, 离子仅形成 1 个吸附峰, 即配位壳结构。随着官能团覆盖率的增加, 进一步观察到在距离碳纳米管中心线 10 Å 内可以观察到 2~3 个配位壳。其中在不同的官能团覆盖率条件下, 均在距离碳纳米管中心线 8.5 Å 处呈现出金属壳层, 这是由于裸碳纳米管本身对重金属离子的吸附作用, 其中范德华力占主要地位。而在 6~8 Å 之间形成的金属壳层则是由于官能团中的氧原子活性位点与金属离子之间的强烈相互作用所致, 吸附机制见图 2e。

质量比为 25% 和 50% 的功能化碳纳米管虽然效果较好, 但难以制备, 故本文中暂不考虑。相比之下, 6.25% 功能化碳纳米管效果明显, 实际应用成本也较低, 优势明显。因此后续模拟计算采用质量比为 6.25% 的功能化碳纳米管。

## 2.1 吸附过程的空间结构

图 3 所示为  $\text{Cu}^{2+}$  与羧基化碳纳米管在  $\text{Cu}^{2+}$  浓度为 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 和 0.5 mol/L 浓度下的吸附结构。距离纳米管壁小于 6.0 Å 的  $\text{Cu}^{2+}$  /  $\text{Cd}^{2+}$  的数量被认为处于吸附状态, 因为  $\text{Cu}^{2+}$  /  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附峰可以延伸到距离纳米管壁 6.0 Å 的地方<sup>[24,29]</sup>。

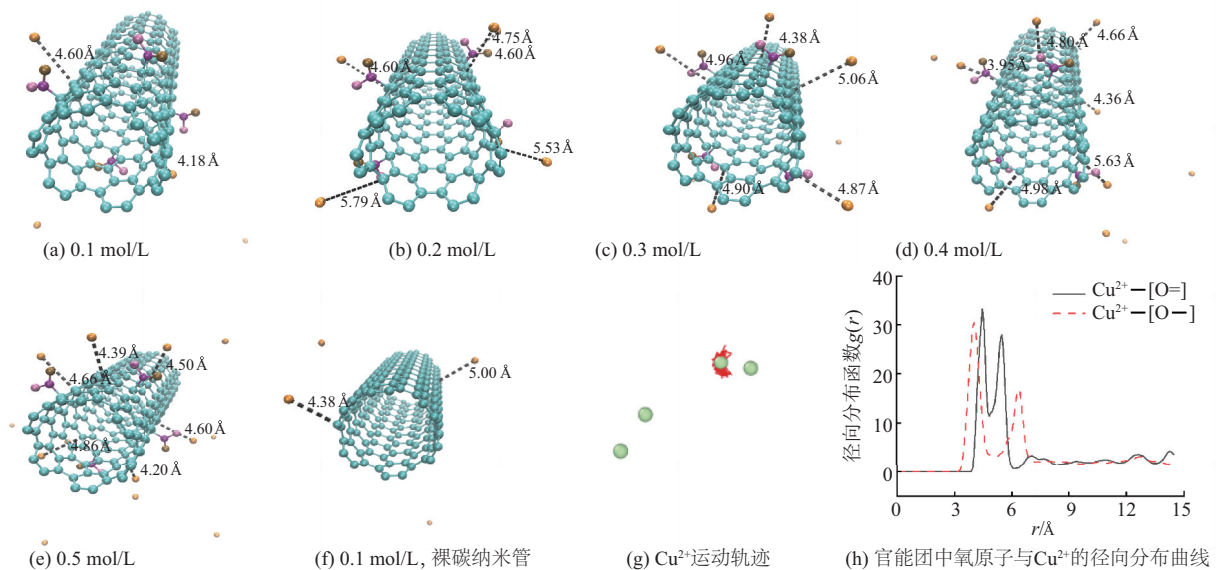


图 3 碳纳米管与不同浓度的  $\text{Cu}^{2+}$  吸附结构

Fig. 3 Carbon nanotubes adsorbed with copper ions at different concentrations

由图 3 可以看出, 在一  $\text{COO}^-$  基团存在的情况下, 相比于裸碳纳米管(图 3f), 更多的  $\text{Cu}^{2+}$  处于被吸附状态, 且被吸附离子的数量随离子浓度的增加而逐步增加。模拟结果表明, 重金属离子一旦被

捕获, 便在平衡位置以极其微小的位移晃动(图 3g)。其中红色线条表示被吸附后的  $\text{Cu}^{2+}$  的运动轨迹, 可以看出在选定的 15 ns 内原子的所处位置变化较小, 表明其被稳定吸附在碳纳米管上。从图 3h

可以看出,官能团中双键氧原子和单键氧原子与  $\text{Cu}^{2+}$  的径向分布曲线显示,带负电荷的单键氧原子与  $\text{Cu}^{2+}$  形成的第一金属壳层距离小于双键氧原子与  $\text{Cu}^{2+}$  形成的第一金属壳层距离. 但双键氧原子形成的吸附峰高度高于单键氧原子吸附峰. 这是由于单双键氧原子均是反应活性位点,带有负电荷的单键氧原子与带有正电荷的金属离子之间由于静电力作用较强.

## 2.2 径向吸附结构

图4显示了在不同浓度下,统计反应进入稳定状态的5 ns内,距离羧基化碳纳米管中心线一定距离处  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Cd}^{2+}$  离子的径向数量分布( $n'$ )及归一化径向数密度分布的均值. 从图4a和4b可以看出,在相同官能团覆盖率作用下,金属离子壳层的峰值位置保持在约8.5 Å附近,且峰值高度随着初始离子浓度的增加而逐渐升高. 这表明,随着初始离子浓度的增加,碳纳米管吸附的重金属离子数量增多,但吸附结构并未发生变化,在距离碳

纳米管中心8.5 Å处形成稳定的吸附区域. 这之前碳纳米管吸附重金属离子的吸附结构结果一致. 同时,曲线在  $r = [0, 4.07 \text{ Å}]$  范围内纵坐标值为0,说明金属离子几乎不进入碳纳米管内腔(半径为4.07 Å),即碳纳米管内部不存在金属离子. 根据密度分布,可以将空间划分为碳纳米管区、吸附层区和体相区.

在图4c和4d的归一化径向数密度分布中,不同重金属离子浓度的相对数密度与金属离子浓度呈反比关系. 这表明,尽管碳纳米管吸附的重金属离子数量在增加,但其吸附的金属离子的相对比例在下降. 这是由于吸附剂的活性吸附位点有限,随着吸附离子数量的增多,活性位点的吸附量逐渐趋于饱和. 在离子浓度为0.4 mol/L时,图4c和4d中的曲线在距离碳纳米管中心7.9 Å处出现较高的突起,这是由于模拟过程中,部分金属离子被碳纳米管表面捕获,产生了较强的作用力,导致在后续的模拟过程中几乎不发生位移.

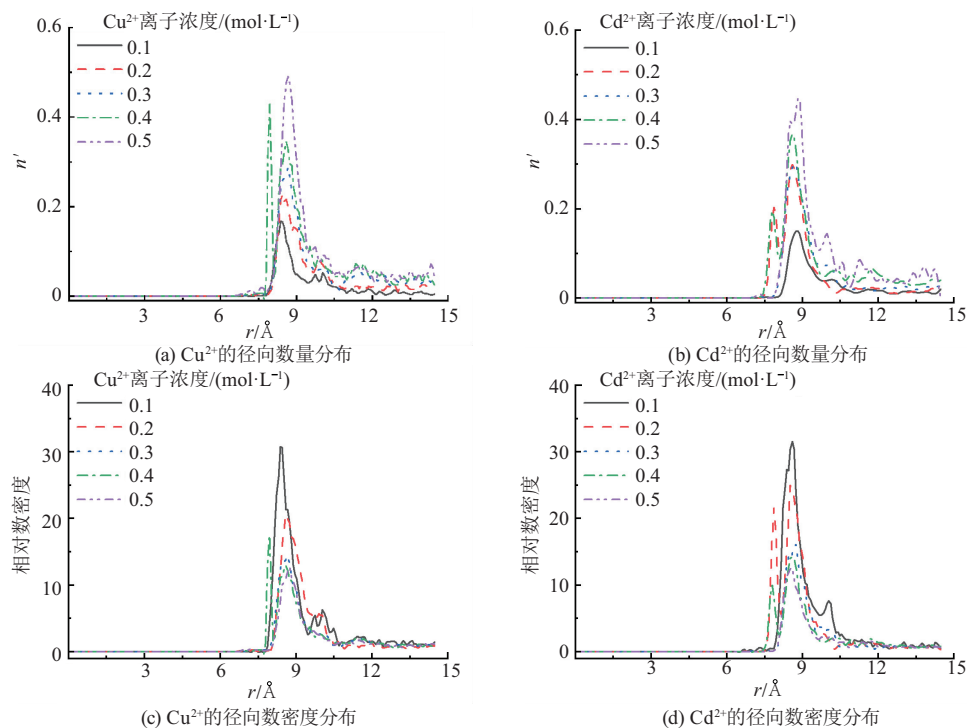


图4 不同浓度下  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$  与羧基化碳纳米管径向数量与数密度分布

Fig. 4 Quantity and number density distribution of radial distribution of  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$  with functionalized carbon nanotubes at different concentrations

## 2.3 溶液温度影响

等温吸附线是研究吸附质与吸附剂变化关系的常用数学模型,其中Langmuir和Freundlich吸附模型较为常见. Langmuir等温吸附模型是Langmuir提出的单分子层吸附模型<sup>[35]</sup>. 吸附平衡

方程表达式为

$$q_e = \frac{q_{\max} KC}{1 + KC}, \quad (5)$$

式中: $q_e$  为单位质量碳纳米管吸附的金属离子量, mmol/g;  $q_{\max}$  为金属离子的最大吸附量, mmol/g;  $K$  为常数, L/mol;  $C$  为溶液中离子的平衡浓度,

mol/L.

Freundlich 吸附模型是一个经验式模型,适用于非均质吸附体系. 该等温模型是由 Freundlich 依据恒温吸附试验结果推导而来的<sup>[36]</sup>, 表达式为

$$q_e = K_F C^{1/n}, \quad (6)$$

式中:  $K_F$  为 Freundlich 吸附容量参数, (mmol/g) (L/mol)<sup>1/n</sup>;  $n$  为 Freundlich 指数, 在一定温度下对于给定的体系是常数, 其与吸附剂的温度和物理性质有关.  $n$  值决定了等温线的形状.

图 5a 和 5b 显示了温度为 298 K 时接枝羧基官能团的碳纳米管对 Cu<sup>2+</sup> 和 Cd<sup>2+</sup> 的平衡吸附量, 并通过拟合 Langmuir 和 Freundlich 等温方程得到相应的等温吸附曲线<sup>[37-39]</sup>. 结果表明, Freundlich 等温方程的相关系数更接近 1, 表明二价金属离子在碳纳米管表面的吸附规律更符合 Freundlich

方程(式(6)). 结果表明, 随着初始离子浓度的增加, 平衡吸附量也逐渐增加, 但后期增长速度变缓, 表明此时碳纳米管对 2 种离子的吸附已接近饱和. 表 3 列出了 2 种吸附等温线拟合得到的参数. 根据式(5)计算, 功能化碳纳米管表面对 Cu<sup>2+</sup> 和 Cd<sup>2+</sup> 的最大吸附量分别为 5.583 27 和 4.966 32 mmol/g, Cu<sup>2+</sup> 的吸附量大于 Cd<sup>2+</sup>, 这一结果与前述的径向分布曲线结果一致.

图 5c 和 5d 分别显示了 0.1 mol/L 的 Cu<sup>2+</sup> 和 Cd<sup>2+</sup> 离子体系在 298~318 K 温度范围内的吸附情况. 可以看到, 随着温度的升高, 碳纳米管吸附的重金属离子数量逐渐下降. 这表明吸附效果随温度升高呈现单调下降趋势, 与文献[40]的试验结果一致, 验证了模拟结果的可靠性.

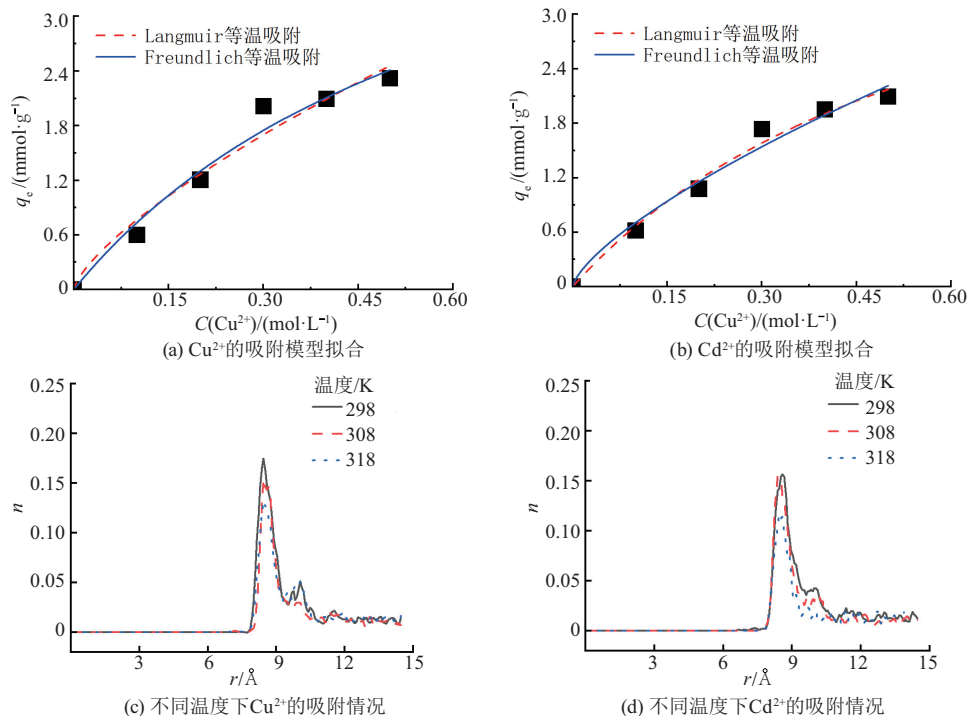


图 5 吸附等温线及不同温度下的吸附效果

Fig. 5 Adsorption isotherm and adsorption effect at different temperatures

表 3 CNT 吸附金属离子的等温线拟合参数

Table 3 Isotherm fitting parameters for CNT adsorption of metal ions

金属离子	Langmuir			Freundlich		
	$q_{\max}/(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	$K/(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})$	$R^2$	$K_F/(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})^{1/n}$	$n$	$R^2$
Cu <sup>2+</sup>	5.583 3	1.518 1	0.948 7	4.056 5	1.383 2	0.965 5
Cd <sup>2+</sup>	4.966 3	1.557 9	0.971 9	3.619 1	1.410 0	0.980 0

## 2.4 竞争吸附关系

图 6 显示了单一 Cu<sup>2+</sup>/Cd<sup>2+</sup> 与 Cu<sup>2+</sup> 和 Cd<sup>2+</sup> 二元混合体系中的径向分布数密度曲线. 通过对比碳纳米管对含有 0.1 mol/L Cu<sup>2+</sup> 和 Cd<sup>2+</sup> 的混

合体系与单一离子体系的吸附情况(图 6a 和 6b) 可以看出, 混合体系中 2 种金属离子的峰值均低于单一金属离子体系. 这主要是由于在吸附剂不变的情况下, 活性位点数量有限, 2 种离子之间产生

竞争吸附效应. 对曲线在  $r = [0, 10.04 \text{ \AA}]$  范围内进行积分发现, 当各离子初始浓度均为  $0.1 \text{ mol/L}$  时,  $\text{Cu}^{2+}$  在  $\text{Cd}^{2+}$  存在的情况下, 吸附效率相较于单体系降低了  $35.34\%$ , 而  $\text{Cd}^{2+}$  吸附效率降低了  $37.72\%$ ; 对离子初始浓度为  $0.2 \text{ mol/L}$  的

体系进行计算时,  $\text{Cu}^{2+}$  吸附效率增加  $16.10\%$ , 而  $\text{Cd}^{2+}$  降低了  $80.74\%$ ; 对离子初始浓度为  $0.3 \text{ mol/L}$  的体系进行计算时,  $\text{Cu}^{2+}$  吸附效率增加  $12.06\%$ , 而  $\text{Cd}^{2+}$  吸附效率降低了  $39.29\%$ .

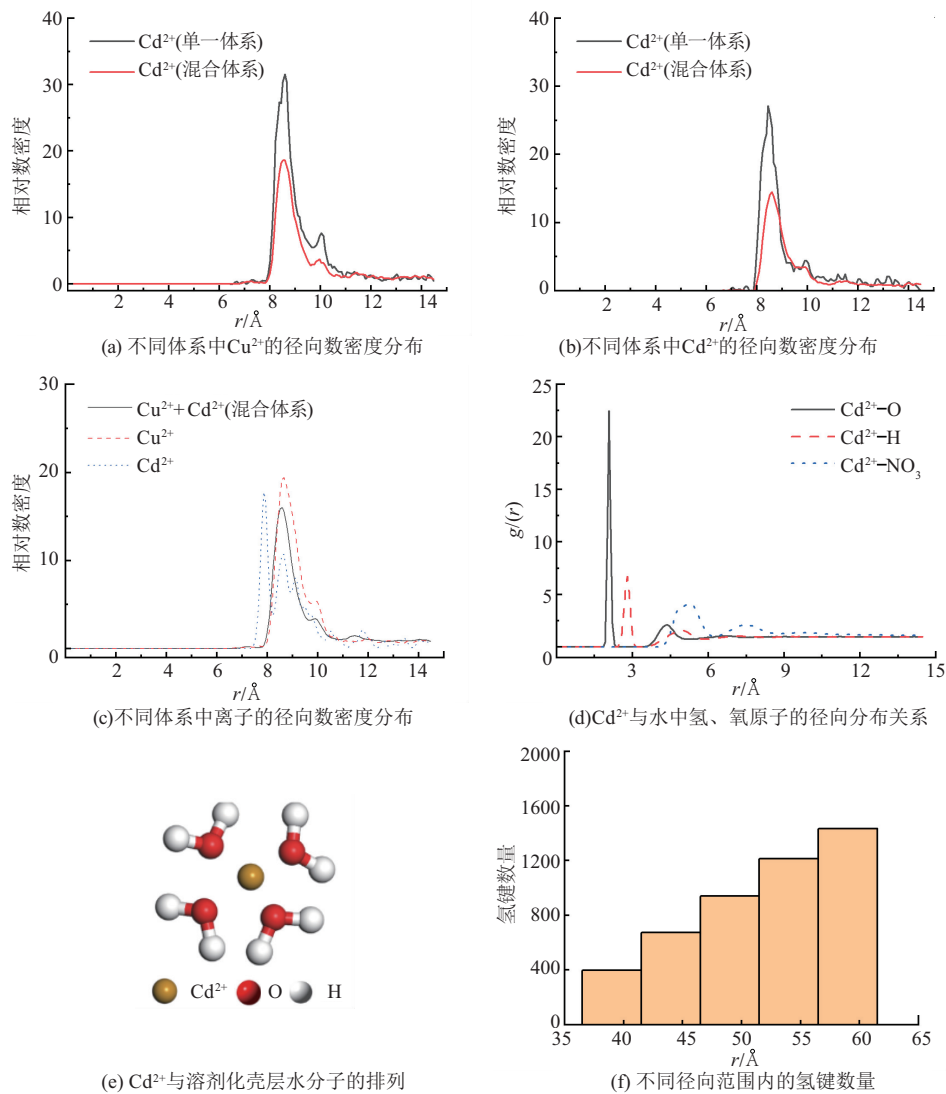


图 6 不同体系中的径向分布数密度及壳层结构

Fig. 6 Radial distribution of number densities in different systems and shell structure

这些结果表明在吸附剂条件相同情况下, 混合体系中离子浓度越高, 吸附离子数量越多, 这与 2.2 节结果一致. 此外可以看出混合体系中  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Cd}^{2+}$  在低浓度时表现出相互抑制的拮抗作用; 而在较高浓度时  $\text{Cu}^{2+}$  吸附能力相较于单离子体系得到增强, 而  $\text{Cd}^{2+}$  则表现出下降. 这表明在二元混合体系中,  $\text{Cu}^{2+}$  的竞争吸附能力明显高于  $\text{Cd}^{2+}$ , 且较高离子浓度下  $\text{Cd}^{2+}$  的存在促进了竞争性较强的  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附.

通过对比相同重金属离子数量下的二元混合体系与单离子体系的碳纳米管吸附曲线(图 6c),

发现混合体系形成的吸附层位置介于两单离子体系之间, 并由  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Cd}^{2+}$  共同组成; 在相同离子数量下, 混合体系的整体吸附效果较  $\text{Cu}^{2+}$  或  $\text{Cd}^{2+}$  单一体系有所减弱. 这是由于二元离子体系中存在竞争吸附现象, 导致金属离子在碳纳米管表面游离的概率受到抑制.

重金属离子吸附效率的差异性与离子的水合半径、电负性以及水合能密切相关.  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Cd}^{2+}$  具有相同的离子电荷、相似的离子半径和水合能, 因此在吸附过程中会产生拮抗效应.  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  的水合半径分别为  $426$  和  $419 \text{ pm}^{[41]}$ . 碳纳米管对

金属离子的吸附亲和力顺序与其水合半径呈相反顺序。一般来说,离子水合半径越大,水化壳层越稳定,即离子越难脱离水化壳层。图 6d 展示了 0.1 mol/L  $\text{Cd}^{2+}$  与水中氢、氧原子的径向分布关系。在图 6d 中,前 2 个峰分别对应  $\text{Cd}^{2+}$  对水分子中氧原子和氢原子的溶剂化结构,即离子的第一溶剂化壳层。水分子以偶极子形式放射状指向中心阳离子,倾向于对称排列以最小化排斥作用。金属离子与水分子之间的强烈相互作用和紧密结合导致金属离子随第一溶剂化层移动,而非孤立迁移。4 Å 处的第二溶剂壳层峰值较前处的峰值数值表现更为松散,氧、氢原子的位置出现更多交叉,表明第二溶剂化壳层中的水分子排布更加随机。第二溶剂壳层包括部分受到远程偶极作用影响的溶剂分子和游离阴离子,这可以从  $\text{Cd}^{2+}$  与硝酸根离子的径向分布函数(RDF)曲线中看出。图 6e 展示了模拟过程中  $\text{Cd}^{2+}$  与第一溶剂化壳层水分子的排列方式<sup>[42]</sup>。由于  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Cd}^{2+}$  的结果基本一致, $\text{Cu}^{2+}$  在此不再详细描述。

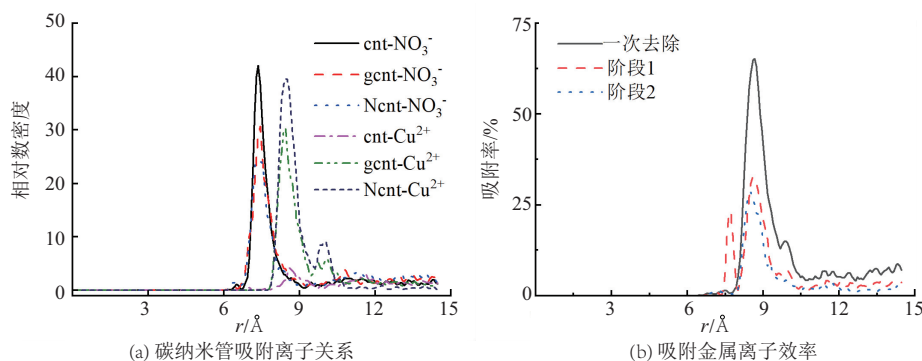


图 7 吸附质与吸附剂的相互作用变化

Fig. 7 Changes in the interaction between the adsorbate and the adsorbent

结果表明,未改性碳纳米管对硝酸根离子的吸附效果优于对金属离子的吸附效果,此时范德华力占据主要地位;羧基化碳纳米管对硝酸根离子吸附作用次之,N元素掺杂碳纳米管的吸附效率在三者中最低。可以观察到,3种碳纳米管均在距离中心线 7.4 Å 处形成吸附层。考虑到碳纳米管对硝酸根离子的吸附主要依赖于范德华力,而改性碳纳米管通过增强对  $\text{Cu}^{2+}$  的分子间作用力,在活性位点的吸附竞争中表现出优势。对比 3 种碳纳米管对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附效果,发现 N 元素掺杂碳纳米管吸附效率最高,羧基化碳纳米管次之,未改性碳纳米管表现最差。因此,在处理过程中,可以优先使用未改性碳纳米管处理阴离子,以降低经济成本。

在目前常用的吸附剂中,碳纳米管因其优异

依据文献[43-44]的氢键判断标准,当 2 个水分子的氧原子间距离小于 3.6 Å,供体氢原子与受体氧原子间距离小于 2.4 Å,且供体分子内连接 2 个氧分子的矢量与连接氧和氢原子的矢量之间的角度  $\theta$  小于  $30^\circ$  时,认为存在氢键。在模拟过程中,对不同径向范围内的氢键数量进行了统计(图 6f),结果显示氢键数量随着碳纳米管表面距离的增加而增加。这是由于水分子与碳纳米管之间的相互作用力使得溶液中水分子围绕碳纳米管形成壳层结构,从而重新分布氢键数量。

## 2.5 吸附去除措施

在吸附过程中,由于范德华力对于吸附质不具选择性,吸附质中的阴离子也会围绕在碳纳米管附近。然而,已有研究通常未综合考虑阴离子的影响。通过对比裸碳纳米管(cnt)、羧基化碳纳米管(gcnt)及单一 N 元素掺杂碳纳米管(Ncnt)的作用下  $\text{Cu}^{2+}$  与硝酸根离子间径向分布数密度曲线(图 7a),发现不同类型的碳纳米管对阴离子和金属离子的吸附表现存在显著差异。

的吸附能力而被广泛应用。为了优化现有体系,本文对比了在相同混合体系中一次性加入与分两步加入相同质量的碳纳米管吸附材料(图 7b)。对归一化径向分布数密度曲线在  $r = [0, 10.04 \text{ \AA}]$  范围内进行积分,结果表明,当吸附材料一次性全部加入时,吸附效率可达 67.61%,明显高于分阶段加入时的 38.30% 和 27.36%。因此,建议在实际处理过程中一次性加入适量的吸附材料,以节省时间并简化操作。

## 3 结论

1) 随着碳纳米管表面接枝官能团覆盖率的增加,碳纳米管能够稳定吸附的重金属离子数量也随之增加。官能团之间未因相互作用力而产生排斥作用。当重金属离子浓度为 0.1 mol/L 时,25%

功能化的碳纳米管能够实现对重金属离子的稳定吸附。

2)在相同吸附剂条件下,碳纳米管通过吸附作用在溶液中形成吸附层结构。随着初始重金属离子浓度的增加,吸附离子数量随之增加,但相对比例逐渐减少。

3)在混合体系中,由于存在竞争吸附关系,整体吸附效果相较于相同离子数量的单离子体系有所减弱。同时,在较高离子浓度下, $\text{Cd}^{2+}$ 的存在促进了竞争性较高的 $\text{Cu}^{2+}$ 的吸附。

4)建议在吸附去除过程中采用未改性且经济性较好的吸附材料,而后一次性加入适量改性吸附材料去除混合体系中的重金属离子。

#### 参考文献:

- [1] 傅文煜,孙文强,王连勇. 煤气化渣资源化利用技术研究进展[J]. 环境工程, 2023, 41(12):319-328.  
FU Wenyu, SUN Wenqiang, WANG Lianyong. Advance in resource utilization technologies for coal gasification slag[J]. Environmental Engineering, 2023, 41(12):319-328.
- [2] 石旭,初茉,董建飞,等. 气流床气化细渣中碳-灰的结合形态及其解离特性[J]. 中国矿业大学学报, 2023, 52(3):576-584.  
SHI Xu, CHU Mo, DONG Jianfei, et al. Combined morphology and dissociation characteristics of carbon-ash in fine slag of entrained flow gasification[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2023, 52(3):576-684.
- [3] ZHANG S, DAI S, FINKELMAN R B, et al. Leaching characteristics of alkaline coal combustion by-products: A case study from a coal-fired power plant, Hebei Province, China [J]. Fuel, 2019, 255:115710.
- [4] 付佳,谌伦建,徐冰,等. 模拟煤炭气化废水中苯酚的微生物降解[J]. 化工进展, 2023, 42(1): 526-537.  
FU Jia, CHEN Lunjian, XU Bing, et al. Microbial degradation of phenol in simulated coal gasification wastewater[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2023, 42(1): 526-537.
- [5] 廖昌建,王晶,金平,等. 煤气化渣理化特性及其所含重金属迁移规律综述[J]. 煤炭科学技术, 2025, 53(2): 426-443.  
LIAO Changjian, WANG Jing, JIN Ping. Review of physical and chemical characteristics and heavy metal migration rules of coal gasification slag[J]. Coal Science and Technology, 2025, 53(2): 426-443.
- [6] 马晶,马玉龙,朱莉,等. 煤气化渣结构组成及其主要金属元素赋存形态[J]. 化工进展, 2024, 43(10): 5857-5866.  
MA Jing, MA Yulong, ZHU Li, et al. Structure composition of coal gasification slag and speciation of main metals in coal gasification slag[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2024, 43(10): 5857-5866.
- [7] STRUGALA-WILCZEK A, STANCZYK K. Leaching behaviour of metals from post-underground coal gasification cavity residues in water differing in mineralization[J]. Fuel, 2016, 173: 106-114.
- [8] INGLEZAKIS V J, STYLIANOU M A, GKANTZOU D, et al. Removal of Pb(II) from aqueous solutions by using clinoptilolite and bentonite as adsorbents[J]. Desalination, 2007, 210(1): 248-256.
- [9] ZHANG Y G, TIN Q Z. Carbon and other light element contents in the Earth's core based on first-principles molecular dynamics [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2012, 109(48): 19579-19583.
- [10] LI Z, BEACHNER R, MCMANAMA Z, et al. Sorption of arsenic by surfactant-modified zeolite and kaolinite[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2007, 105(3): 291-297.
- [11] 刘娟,姚鑫,庄林生,等. 纳米铁催化活化调节煤基活性炭孔结构及机制研究[J]. 中国矿业大学学报, 2023, 52(4): 822-830.  
LIU Juan, YAO Xin, ZHUANG Linsheng, et al. Effect and mechanism of regulating pore structure of coal based activated carbon by catalytic activation with nano iron[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2023, 52(4): 822-830.
- [12] MASHKOOR F, NASAR A, INAMUDDIN. Carbon nanotube-based adsorbents for the removal of dyes from waters: A review [J]. Environmental Chemistry Letters, 2020, 18(3): 605-629.
- [13] RAO G P, LU C, SU F. Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by carbon nanotubes: A review[J]. Separation and Purification Technology, 2007, 58(1): 224-231.
- [14] 孙一喆,詹健. 水环境中微塑料去除技术研究进展[J]. 应用化工, 2024, 53(2): 447-452.  
SUN Yizhe, ZHAN Jian. Advances in microplastic removal technologies in the aquatic environment[J]. Applied Chemical Industry, 2024, 53(2): 447-452.
- [15] 赵毅毅. 等离子体改性碳纳米管及碳纳米管气凝胶吸附染料分子的性能及机理研究[D]. 西安:西北大学, 2022.

- ZHAO Yiyi. Properties and mechanisms of plasma-modified carbon nanotube and carbon nanotube aerogels for adsorption of dye molecules [D]. Xi'an: Northwest University, 2022.
- [16] GHASEMI S S, HADAVIFAR M, MALEKI B, et al. Adsorption of mercury ions from synthetic aqueous solution using polydopamine decorated SWCNTs [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2019, 32: 100965.
- [17] FAUR-BRASQUET C, KADIRVELU K, LE CLOIREC P. Removal of metal ions from aqueous solution by adsorption onto activated carbon cloths: adsorption competition with organic matter [J]. *Carbon*, 2002, 40(13): 2387-2392.
- [18] HUANG L L, SHAO Q, LU L H, et al. Helicity and temperature effects on static properties of water molecules confined in modified carbon nanotubes [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2006, 8(33): 3836-3844.
- [19] MORADI O, ZARE K, MONAJJEMI M, et al. The studies of equilibrium and thermodynamic adsorption of Pb(II), Cd(II) and Cu(II) ions from aqueous solution onto SWCNTs and SWCNT-COOH surfaces [J]. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2010, 18(3): 285-302.
- [20] GUPTA V K, AGARWAL S, SALEH T A. Chromium removal by combining the magnetic properties of iron oxide with adsorption properties of carbon nanotubes [J]. *Water Research*, 2011, 45(6): 2207-2212.
- [21] LU C Y, CHIU H S. Adsorption of zinc(II) from water with purified carbon nanotubes [J]. *Chemical Engineering Science*, 2006, 61(4): 1138-1145.
- [22] FARDE M, PARVAREH A, MORAVAJI M K. Optimization of removal of lead and cadmium from industrial wastewater by ethylenediamine-modified single-walled carbon nanotubes [J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2022, 19(4): 2747-2760.
- [23] GHASEMI Z, FARZAD F, ZABOLI A, et al. State-of-the-art predictive modeling of heavy metal ions removal from the water environment using nanotubes [J]. *Scientific Reports*, 2023, 13(1): 11377.
- [24] ANITHA K, NAMSANI S, SINGH J K. Removal of heavy metal ions using a functionalized single-walled carbon nanotube: A molecular dynamics study [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2015, 119(30): 8349-8358.
- [25] CHOPRA M, CHOUDHURY N. Adsorption of uranyl ions from its aqueous solution by functionalized carbon nanotubes: A molecular dynamics simulation study [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 294: 111569.
- [26] HAKANSON L. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach [J]. *Water Research*, 1980, 14(8): 975-1001.
- [27] JORGENSEN W L, CHANDRASEKHAR J, MADURA J D, et al. Comparison of simple potential functions for simulating liquid water [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1983, 79(2): 926-935.
- [28] GIRI A K, CORDEIRO M N D S. Heavy metal ion separation from industrial wastewater using stacked graphene membranes: A molecular dynamics simulation study [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 338: 116688.
- [29] SAHU P, SINGHADEB A K, ALIS K M, et al. Tailoring of carbon nanotubes for the adsorption of heavy metal ions: Molecular dynamics and experimental investigations [J]. *Molecular Systems Design & Engineering*, 2018, 3(6): 917-929.
- [30] SAPPIDI P, SINGH J K. Molecular dynamics study on the adsorption of  $UO_2^{2+}$  from an aqueous phase: Effect of grafting dibenzo crown ether and dicyclohexano crown ether on the polystyrene surface [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2020, 65(3): 1051-1059.
- [31] THOMPSON A P, AKTULGA H M, BERGER R, et al. LAMMPS: A flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales [J]. *Computer Physics Communications*, 2022, 271: 108171.
- [32] HUMPHREY W, DALKE A, SCHULTEN K. VMD: Visual molecular dynamics [J]. *Journal of Molecular Graphics*, 1996, 14(1): 33-38.
- [33] FRENKEL D, SMIT B. *Understanding molecular simulation: From algorithms to applications* [M]. New York: Academic Press, Inc., 1996.
- [34] 魏栖梧. 磁性碳纳米管的制备及其对水中重金属离子的吸附性能与机理研究 [D]. 南昌: 南昌航空大学, 2020.
- WEI Qiwu. Preparation of magnetic carbon nanotube for the adsorption properties and mechanisms of heavy metals ions from aqueous solution [D]. Nanchang: Nanchang Hangkong University, 2020.
- [35] LANGMUIR I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1916, 38

- (11): 2221-2295.
- [36] FREUNDLICH H M F. Over the adsorption in solution [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1906, 57: 385-471.
- [37] 胡彩霞, 黄丹, 陈若婷, 等. 马来酸酐改性马蹄皮吸附重金属  $Cd^{2+}$  的行为研究[J]. *东华理工大学学报(自然科学版)*, 2023, 46(2): 194-200.  
HU Caixia, HUANG Dan, CHEN Ruoting, et al. Study on the adsorption behavior of eleocharis tuberosa peel modified by maleic anhydride on  $Cd^{2+}$  [J]. *Journal of East China University of Technology (Natural Science)*, 2023, 46(2): 194-200.
- [38] 解晨阳. 压裂液  $Ba^{2+}$  在页岩储层中的吸附特征及运移规律研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2023.  
XIE Chenyang. Adsorption characteristics and migration law of fracturing fluid  $Ba^{2+}$  in shale reservoir [D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2023.
- [39] OGATA F, IWATA Y, KAWASAKI N. Properties of novel adsorbent produced by hydrothermal treatment of waste fly ash in alkaline solution and its capability for adsorption of tungsten from aqueous solution[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2015, 3(1): 333-338.
- [40] SELLAOUI L, SCHNORR C E, DHAOUADI F, et al. Modeling the adsorption of divalent metallic cations onto multi-walled carbon nanotubes functionalized with COOH [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 366: 120275.
- [41] LI Y, STEWART T C, TANG H L. A comparative study on electrosorptive rates of metal ions in capacitive deionization[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2018, 26: 257-263.
- [42] 胡殿俭. 金属离子在水溶液中的溶剂化研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2008.  
HU Dianjian. The solvation investigation of metal cations in water [D]. Qingdao: China University of Petroleum (East China), 2008.
- [43] BAI Y L, ZHAO J P, ZHOU W J, et al. A study on hydrogen bonding and energy variation during bubble nucleation in water on a grooved substrate by molecular dynamics simulation [J]. *Langmuir*, 2024, 40(30): 15857-15868.
- [44] XI B H, ZHAO T, GAO Q W, et al. Surface wettability effect on heat transfer across solid-water interfaces[J]. *Chemical Engineering Science*, 2022, 254: 117618.

(责任编辑 沈菊全 腾)