## 高岭石表面吸附铅和镉的模拟计算

杨飞1, 房晓红1,2, 曾凡桂1,3, 张雅怡1

## (1. 太原理工大学 地球科学与工程系,山西 太原 030024;2. 太原理工大学 新材料界 面科学与工程教育部重点实验室,山西 太原 030024;3. 太原理工大学 煤与煤系气地质 山西省重点实验室,山西 太原 030024)

摘要:为了探究重金属离子铅和镉在高岭石(001)表面的吸附机理,通过 Materials Studio 软件,采用分子动力学和蒙特卡洛方法进行吸附模拟计算,在288、293、298、303和308K,恒压101 kP条件下分别在Pb<sup>2+</sup>和Cd<sup>2+</sup>的单一体系和共存体系中进行模拟计算。结果表明:单独对Pb<sup>2+</sup>吸附时,主要分为3个吸附层,303 K之前主要吸附峰和次要吸附峰有所增加,但是游离吸附层逐渐消失。303 K之后主要吸附峰和次要吸附峰都随温度的增加而下降,吸附量在整个过程中都在下降;单独对Cd<sup>2+</sup>吸附时,主要吸附峰在298 K时发生转折,T层对Cd<sup>2+</sup>的吸附能力大于O层,在298 K之后次要吸附峰逐渐降低,直至消失,并且在303 K时获得足够能量,突破O层吸附能垒开始逃逸,在整个过程中吸附量也是下降的;共存体系下,Pb<sup>2+</sup>的吸附量远大于Cd<sup>2+</sup>的吸附量,并且随着温度的升高,Pb<sup>2</sup>的吸附量减少,而Cd<sup>2+</sup>的吸附量增加,两者之间存在竞争吸附行为。

关键词:重金属离子;高岭石;模拟计算;竞争吸附;Pb<sup>2+</sup>;Cd<sup>2+</sup>

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2020.05.031

中图分类号: TD989; P573 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2020) 05-0196-08

随着矿山开采和冶炼等工业活动,以及污水 灌溉、施用污泥和劣质化肥等农业活动的进行,镉 和铅等有害重金属不断进入农业环境中,对农田和 菜地等造成污染<sup>[1]</sup>。根据 2014 年全国土壤污染状 况调查公报显示,抽取的土壤点位样品中镉含量超 标 7% (0.3 mg/kg),是无机污染物点位超标中最 严重的;铅污染点位超标 1.5% (250 mg/kg),也 较为严重<sup>[2]</sup>。重金属离子时常见的有毒污染物,在 水和土壤中都不具有降解性,尤其是镉离子和铅离 子,容易引起严重的食品和环境污染,其通过食物

复法<sup>[5]</sup> 虽然操作简单,但由于修复时往往需要添 加一些其他外加剂,容易造成二次污染。生物吸附 法<sup>[6]</sup> 由于其周期长,吸附类型比较单一,所以应 用有局限性。何宏平等<sup>[7]</sup> 通过室内试验发现,粘 土矿物对于重金属有较好的吸附性,并且由于粘土 矿物来源广、成本低并且由于采用的物理吸附原理 不会对环境产生二次污染,因此,粘土矿物对重金 属离子的吸附具有重要的研究价值。

前人<sup>[7-9]</sup>大多采用采集样品在实验室内进行试验研究,然后从宏观上进行分析,本文采用的分子 模拟技术可以从微观结构上更好地分析粘土矿物的

对于处理重金属污染的方法主要有物理修复法、化	吸附机理,对于最常见且研究较多的高岭石矿物
学修复法和生物吸附法等。物理修复法[4]由于成	采用经典力学中的分子动力学 (MD) 和蒙特卡洛
本高、限制条件多而难以大规模推广使用。化学修	(MC) 方法进行模型的构建、优化和吸附模拟等,

**收稿日期**: 2019-08-08; **改回日期**: 2019-09-04 **作者简介**:杨飞(1994-),男,硕士研究生,主要从事粘土矿物结构与应用方面的研究。 从分子角度研究 Pb<sup>2+</sup> 和 Cd<sup>2+</sup> 在不同温度下的吸附 行为,期望能为如何促进高岭石去除铅离子和镉离 子提供理论指导。

1 吸附剂和吸附质模型构建

## 1.1 高岭石的单胞模型构建

高岭石的初始模型采用美国矿物学家晶体结构数据库中Bish<sup>[10]</sup>在实验室中得到的低温中子衍射结构数据: a=5.15Å、b=8.94Å、c=7.39Å、α=91.93°、β=105.05°、γ=89.80°。空间群为C1,其分子式为Al4[Si4O10](OH)8,单胞共34个原子,晶系是三斜晶系,属于低晶族矿物,结构为TO型,即结构单元层由硅氧四面体片与铝氧八面体片连结形成的结构层沿c轴堆垛而成。层间没有阳离子或水分子存在,层间由氢键链接。

为了获得相对稳定的吸附剂结构模型,本文 在 Forcite 模块下对高岭石单胞进行几何优化。模 拟计算中对力场的选择十分重要,在力场设置中 采用 Universal 力场即普适力场(UFF),与孙仁 远等<sup>[11]</sup> 采用的 Dreiding 力场相比,UFF包括了元 素周期表内的所有元素,可以指定计算电荷的方法, 计算精度较高。算法采用 smart 灵活优化法,收敛 质量偏差设置为 Ultra-fine,数值为 0.001 kcal/mol, RMS Force 为 0.1 kcal/mol, RMS Displacement 设 置为 0.03Å,电荷计算采用电荷平衡法,截断半径 为 4.5 Å,键齿宽度为 1 Å,缓冲宽度为 0.5 Å,采 用基于原子的范德华作用,静电作用采用 Ewald 法, 迭代计算步数设置为 5000,反复迭代计算之后得 到的高岭石单胞稳定构型见图 1。



## 1.2 高岭石超胞模型的构建

在获得了高岭石稳定结构模型后,考虑到高 岭石的单胞不能完全代表高岭石晶体对称结构整 体的周期性,并且单胞吸附量可能比较少,为了 更好的统计吸附结果,结合高岭石的 a 和 b 值的 大小,建立一个 4a × 2b × c 的超胞结构模型,此 外前人研究指出高岭石在 (001) 面发生的解理只 是断裂了结构单元层之间的氢键,并无化学键的 断裂,并且在自然破碎状态下 (001) 面的解理相 较于其他面其晶面更加完全,在宏观上,高岭石 的 (001) 面在高岭石颗粒总面积中所占的比例也 是最大的<sup>[12]</sup>。因此,本文选择高岭石 (001) 面作 为表面吸附的研究对象。

运行 Visualizer 界面下的 Build surfaces 程序, 在 cleave surface 中选择 (001) 面作为截取的截面, 调整截面顶点位置、截取厚度等信息,由于所有的 计算都要考虑周期性的边界条件,为了在计算时减 小相邻结构单元层之间的互相影响,需要在 c 轴方 向建立一个 1 nm 的真空层。得到构建好的高岭石 (001) 面超胞吸附剂模型后运用 Forcite 模块在最 陡下降法 (steepest descent)下来对体系进行优化, 消除体系中的重叠构象,最大迭代步数设置为, 力场、电荷、静电作用和范德华作用的参数同单胞 优化时的设置,最终优化得到高岭石表面吸附剂模 型。并且通过表 1 的模型结构优化前后的能量对比 可以得到模型整体的能量是降低的,说明模型整体 结构趋于稳定,最终得到的稳定构型见图 2。

## 表 1 高岭石吸附剂优化前后能量对比

 
 Table 1
 Energy comparison of kaolinite adsorbents before and after optimization

	优化前 /(kJ·mol <sup>-1</sup> )	优化后	
Late Ale			_

$\mathbf{Q}$	0 00 00			铤屁	kJ/mol	186.899
			价电	键角能	9313.569	8426.492
- 🍞			子能	扭转能	7.076	5.637
Ē		- Lager leger		价电子总能	8619.023	103.254
*				范德华能	78.429	-19930.877
	(a) 优化前	(b) 优化后	非键能	静电能	-18720.877	-19827.627
	图 1 高岭石单胞	优化前后的构型变化		非键总能	-18642.627	-18642.541
Fig.1	Configuration changes kaolinit	before and after optimization of e unit cell	体系	总能量	-8192.489	-10023.519



图 2 高岭石吸附剂稳定构型 Fig.2 Kaolinite adsorbent stable configuration

## 1.3 吸附质模型的构建

本文模拟对 Pb<sup>2+</sup> 和 Cd<sup>2+</sup> 的吸附,其模型在 Visualizer 窗口下手动绘制,并添加电荷数。

2 吸附模拟计算

## 2.1 吸附模拟条件

模拟计算以常温 298 K 为平均温度,每5 K 为 一个梯度,设置5 种不同的温度环境:288、293、 298、303 和 308 K,在恒压 101 kP 条件下在 Pb<sup>2+</sup> 和 Cd<sup>2+</sup> 的单一体系中和共存体系中进行模拟吸附计 算。

## 2.2 吸附模拟参数设置

吸附模拟计算采用蒙特卡洛法,此法主要是 解决分子随机扩散的问题,目前广泛应用在材料、 化学和物理等方面。

假设高岭石模型在吸附过程中不变形,层间 距不变,即高岭石模型为刚体,仅考虑表面吸附。 对 Pb<sup>2+</sup>和 Cd<sup>2+</sup>的吸附在 Sorption 模块下进行计算, 任务选择 fixed pressure,采用 Metropolis 方法,模 拟平衡步数和过程步数都设置为 1.5×10<sup>6</sup> 步,固定 压力 101 kP,力场采用普适力场(UFF),电荷选 用电荷平衡法(Qeq),采用基于原子的范德华作用, 静电作用采用 Ewald 法,返回 5 个最低能量构型, 分别在温为 288、293、298、303 和 308K 下进行模 拟吸附计算。 2.3 分子动力学模拟参数设置 在完成模型的吸附计算后,需要运用分子动 力学对系统内分子运动轨迹进行研究,通过计算可 以得到吸附浓度数据。

选择返回的最低能量构型,在Forcite 模块下 选择 Dynamics 任务,采用正则系综(NVT)进行 模拟计算,温度选择分别对应吸附时的温度。将 模拟的时间步长设置为 1fs,总步数为 1×10<sup>6</sup>步, 总的模拟时间为 1000 ps,其他参数设置同吸附模 拟参数。

3 吸附模拟结果分析

## 3.1 Pb<sup>2+</sup> 和 Cd<sup>2+</sup> 单一体系下吸附

在 288、293、298、303 和 308K 下分别对 Pb<sup>2+</sup> 和 Cd<sup>2+</sup> 的单一体系进行吸附模拟计算,得到吸附 量数据见表 2、表 3。

## 表 2 不同温度下 Pb<sup>2+</sup> 的吸附量

Table 2Adsorption amount of lead ions at different<br/>temperatures

吸附量/(mmol·g <sup>-1</sup> )	288K	293K	298K	303K	308K
<u></u>					
半均	7.581	7.477	7.349	7.200	6.990
最小	5.329	5.814	5.087	4.360	4.603
最大	8.479	8.479	8.479	8.236	8.479

### 表 3 不同温度下 Cd<sup>2+</sup> 的吸附量

 Table 3
 Adsorption amount of cadmium ions at different temperatures

吸附量 /(mmol·g <sup>-1</sup> )	288K	293K	298K	303K	308K
平均	0.092	0.086	0.080	0.075	0.071
最小	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
最大	1.211	1.211	1.453	1.453	1.211

从表 2 和表 3 可以得出,随着温度的增加, Pb<sup>2+</sup>和 Cd<sup>2+</sup>相对应的平均吸附量都在减小,其原 因是升温虽然使整个体系的熵值增加,即系统混乱 度增加,使得 Pb<sup>2+</sup>和 Cd<sup>2+</sup>接触高岭石 (001)面的

机会增大,但是由于温度升高,Pb<sup>2+</sup>和Cd<sup>2+</sup>获得 较多的动能,使得其突破了矿物活性表面的吸附能 垒,最终使逃离的离子多于固定下来的,此外高岭 石在吸附重金属离子时主要是一个放热过程的物理 吸附形式,所以随着温度的升高相对应的吸附量也 会逐渐减小。

#### 表 4 不同温度下 Pb<sup>2+</sup> 的等量吸附热

 Table 4
 Isometric adsorption heat of lead ions at different temperatures

		-			
吸附量 /(mmol·g <sup>-1</sup> )	288K	293K	298K	303K	308K
平均	4.114	4.098	4.070	4.047	4.009
最小	-0.224	-0.062	0.048	-0.418	-0.308
最大	5.689	5.694	5.699	5.861	5.762

#### 表 5 不同温度下 Cd<sup>2+</sup> 的等量吸附热

Table 5Isometric adsorption heat of cadmium ions at<br/>different temperatures

吸附量 /(mmol·g <sup>-1</sup> )	288k	293k	298k	303k	308k
平均	1.134	1.124	1.112	1.107	1.102
最小	-0.800	-0.794	-0.580	-0.784	-0.936
最大	2.235	2.241	2.298	2.251	2.256

等温吸附热可以描述吸附质与吸附剂之间吸 附能力的强弱关系,等温吸附热的数值越大,则吸 附能力越强,吸附质与吸附剂之间的相互作用力也 越强。傅献彩等人<sup>[13]</sup>提出吸附热小于 42 kJ/mol 时 为物理吸附,大于 42 kJ/mol 时为化学吸附。见表 4 和表 5,依据 Pb<sup>2+</sup>和 Cd<sup>2+</sup>在不同温度下的等温吸 附热可以得出与吸附量一样的规律,随着温度的升 高,吸附热也是逐渐减小的,从表中数值还可以得 出高岭石 (001)面吸附 Pb<sup>2+</sup>和 Cd<sup>2+</sup>时均为物理吸 附,所以从吸附热结果也可以得出此过程为一个放 热的物理吸附行为。

对吸附模型进行分子动力学模拟,见图 3 和 图 4 的不同温度下 Pb<sup>2+</sup> 和 Cd<sup>2+</sup> 的浓度分布。





Fig .4 Concentration distribution of cadmium ions at different temperatures

从图 3 可以看出 Pb<sup>2+</sup> 的吸附浓度主要分为三 个部分,主要吸附峰是在12Å左右,由高岭石结 构可知是靠近T层(硅氧层);次要吸附峰是在7.5Å 左右, 靠近 O 层 (铝氧层); 还有介于主要和次 要吸附峰之间的游离吸附层。主要吸附峰和次要吸 附峰的峰值随着温度的升高都是先升高后下降,在 303K 时都达到了最大值;游离吸附层峰值随着温 度升高逐渐下降直至消失。这说明在 303 K 之前随 着温度的升高, T 层和 O 层对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附能力变强, 游离吸附层的吸附能力下降,从吸附量上看,两峰 虽然对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附能力逐渐增加,可是两峰附近 的吸附空间有限,之前存在于两峰之间的游离层吸 附能力虽小但是空间范围大,游离层吸附量的减少 使整体的吸附量产生下降;在 303 K 之后温度再增 加使得 Pb<sup>2+</sup> 获得了逃脱高岭石表面吸附能垒的能 量,脱离了T层、O层和游离层的束缚,从而导致 主要和次要吸附峰的峰值下降以及游离层峰值的消 失,所以吸附量也随之进一步减少。

从图 4 看出 Cd<sup>2+</sup> 的吸附浓度峰值主要分为两

个部分,峰值位置如同图 3。随着温度的升高,靠 近 O 层的主峰逐渐减小,而靠近 T 层的次要峰却 在逐渐增大,在 298K 的时候主要峰反而变为次要 峰,这说明在 298K 之前,随着温度的升高,T 层 对于 Cd<sup>2+</sup> 的吸附能力逐渐比 O 层要大,将原本聚 集在 O 层附近的 Cd<sup>2+</sup> 吸附过去,所以 Cd<sup>2+</sup> 向 T 层

3.005

5.500

聚集。298K之后 303K 之前, 随着温度再增加, Cd<sup>2+</sup>获得了较高能量,脱离了T层的能垒发生逃离, 但此时 Cd<sup>2+</sup> 还没有获得足够的能量逃离 O 层的束 缚,因而此时看到温度再升高时T层附近的峰值 减小吸附能力降低,原本聚集在T层附近的Cd<sup>2+</sup> 发生逃离,O层附近又重新成为主要峰,大量聚集 Cd<sup>2+</sup>, 主要峰又出现在 O 层附近。303 K 之后 Cd<sup>2+</sup> 也获得了突破 O 层能垒所需的能量, 主要吸附峰 峰值也开始下降,次要吸附峰几乎消失。从吸附量 上看,在298 K之前,随着温度升高,主峰峰值减 小导致O层吸附能力下降,吸附量也减少,并且 次要峰峰值增加使得 T 层对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附能力增强, 吸附量也有所增大,但T层附近的吸附量增加有限, 比 O 层附近 Cd<sup>2+</sup> 的减小量要小,导致 Cd<sup>2+</sup> 整体的 吸附量减小; 298 K 之后 Cd<sup>2+</sup> 获得较高能量逐渐打 破 T 层和 O 层对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附能垒,大量逃离,导 致整体吸附量继续下降。

3.2 Pb<sup>2+</sup> 和 Cd<sup>2+</sup> 共存体系下的吸附

吸附模拟计算在 (288、293、298、303 和 308) K 温度下对 Pb<sup>2+</sup> 和 Cd<sup>2+</sup> 的共存体系中进行,吸附量 数据见表 6、表 7。

表 6 不同温度下  $Pb^{2+}$ 和  $Cd^{2+}$ 的吸附量 Table 6 Adsorption of lead and cadmium ions at different temperatures

	temperatures					
温度 /K	吸附量 /(mmol·g <sup>-1</sup> )	平均	最小	最大		
288	Cd	0.025	0.000	0.727		
	Pb	7.066	4.360	8.236		
293	Cd	0.025	0.000	0.727		
	Pb	6.743	2.665	8.236		
298	Cd	0.026	0.000	0.969		
	Pb	6.298	1.938	8.236		

io	ns at different ter	mperature	s of lead and	1
温度 /K	吸附量/ (kJ·mL <sup>-1</sup> )	平均	最小	最大
288	Cd	1.281	-0.119	2.549
	Pb	4.037	-0.172	5.636
293	Cd	1.301	-0.323	2.659
	Pb	3.975	-0.585	5.642
200	Cd	1.307	-0.213	2.686
298	Pb	3.926	0.205	5.542
303	Cd	1.321	-0.208	2.819
	Pb	3.780	-0.470	5.600

Table 7 Isometric heat of adsorption of lead and cadmium

表 7 不同温度下 Pb<sup>2+</sup> 和 Cd<sup>2+</sup> 的等量吸附热

从表 6 的平均值可以看出, 虽然 Pb<sup>2+</sup> 的吸附 量远大于 Cd<sup>2+</sup> 的吸附量,但随着温度的升高,高 岭石 (001) 面对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附量逐渐增加, 而对 Pb<sup>2+</sup>的吸附量却在减小。

1.335

3.482

-1.197

-0.622

Cd

Pb

308

在表7中,我们还看到随着温度升高,Pb<sup>2+</sup> 的等量吸附热在减小, Cd<sup>2+</sup> 的等量吸附热在增加, 说明随着温度的升高,高岭石 (001) 面对 的吸附 强度逐渐增强,而对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附强度却在下降, 这也符合吸附量变化的规律,并且吸附热都小于 42 kJ/mol, 属于物理吸附。

通过对比单一体系和共存体系下的吸附结果, 可以发现,同一温度下,高岭石 (001) 面对 Pb<sup>2+</sup> 和 Cd<sup>2+</sup> 的吸附量都下降了, 说明共存体系中不仅 存在竞争吸附行为,并且吸附向着不利于增加吸附 量的方向讲行。

图 5 和图 6 为高岭石(001)面同时吸附两种 重金属离子时各自的吸附浓度分布。

500	Pb	3.141	0.000	7.752
209	Cd	0.034	0.000	0.969
303	Pb	5.297	0.000	7.994
303	Cd	0.030	0.000	0.969



图 5 共吸附时不同温度下 Pb<sup>2+</sup> 的浓度分布

Fig .5 Concentration distribution of lead ions at different temperatures during coadsorption





图 5 可知,高岭石 (001) 面对 Pb<sup>2+</sup> 和 Cd<sup>2+</sup> 的 吸附浓度如同图 3 分为三个吸附峰,共存体系中在 298 K 处出现转折,298 K 之前随着温度升高,主 要吸附峰和次要吸附峰都增大,但是中间的游离吸 附层却是逐渐降低,以至最后消失,说明此时随着 温度的升高,T 层和 O 层对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附能力都增 强了,并且将两峰之间的以游离层存在的 Pb<sup>2+</sup> 也 吸附过去,但从吸附量上看,两峰虽然对 Pb<sup>2+</sup> 的 吸附能力逐渐增加,可是吸附的空间有限,之前存

## 聚集,整体吸附量又进一步下降。

图 6 中 Cd<sup>2+</sup> 的吸附峰在 288 K 与 308 K 的峰 值位置几乎相同,并且从图中看出,Cd<sup>2+</sup> 的吸附 峰只有一个,结合图 3、4 可以看出 Cd<sup>2+</sup> 的主要吸 附峰靠近 O 层一侧,而 Pb<sup>2+</sup> 的主要吸附峰实在 T 层一侧,并且从表 6 中得出对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附量远小 于对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附量,所以 T 层附近主要吸附的是 Pb<sup>2+</sup>,而这也使得 Cd<sup>2+</sup> 的次要吸附峰消失,说明两 者之间存在竞争吸附。

从图 6 中我们还可以看出,随着温度的增加, 在 298 K 之前 Cd<sup>2+</sup> 的吸附峰逐渐从靠近 O 层的位 置转向 T 层吸附,再结合图 5 分析,说明随着温度 增加 O 层对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附能力增加,对和 Cd<sup>2+</sup> 的吸 附能力减小,而且从图 4 的结论看,此时温度升高 T 层对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附能力是增大的,所以在二者的 作用下 Cd<sup>2+</sup> 的吸附峰会向靠近 T 层处发生转移。 在 298 K 之后由于能量的增加使得 Pb<sup>2+</sup> 获得了逃离 高岭石 T 和 O 层能垒的能量,并且 Pb<sup>2+</sup> 的吸附量 下降和图 4 分析得到此时 Cd<sup>2+</sup> 也获得足够的能量 脱离 T 层的吸附,致使 Cd<sup>2+</sup> 的吸附峰重新向 O 层 转移,这也足以说明两者之间存在竞争吸附。

从吸附量上看,在Cd<sup>2+</sup>的吸附峰向T层转移 时,Pb<sup>2+</sup>的游离吸附层逐渐消失,使得Cd<sup>2+</sup>得以 集中,吸附量增加。并且从图6看到,298 K的时 候Cd<sup>2+</sup>不仅有主要吸附峰,在原本Pb<sup>2+</sup>的游离层 吸附区间内还存在着Cd<sup>2+</sup>的次要吸附峰,使得吸 附量变大。298 K之后遵循图4的规律,在O层附 近大量聚集并且温度升高导致Pb<sup>2+</sup>在O层的吸附 峰减小,使得Cd<sup>2+</sup>的吸附量又有所增加。综上所述 可以得知,Cd<sup>2+</sup>的吸附量在整个过程中一直在增大。

在于两峰之间的游离层吸附能力虽小但是范围大,	可
游离层吸附量的减少反而影响整体的吸附量下降。	4
298 K 之后两峰的峰值又逐渐下降, 说明此时 Pb <sup>2+</sup>	
获得足够能量发生逃逸,中间游离层虽然有所聚集,	
但是也由于温度的升高使得更加震荡, Pb2+ 难以	+

4 结 论

(1) 当高岭石 (001) 面在 Pb<sup>2+</sup> 和 Cd<sup>2+</sup> 的单

一体系中吸附时,吸附量随着温度的升高而减少; 在共存体系中吸附时,两者存在竞争吸附行为,

随着温度的升高, Pb<sup>2+</sup> 的吸附量逐渐降低, 而 Cd<sup>2+</sup> 的吸附量逐渐增加,从吸附量上看,高岭石对去除 Pb<sup>2+</sup>,而不利于去除 Cd<sup>2+</sup>。

(2) 单一体系中吸附 Pb<sup>2+</sup> 时, 主要吸附峰靠 近T层(硅氧层),在303K时吸附峰发生转变, Pb<sup>2+</sup>获得足够能量开始逃离主要吸附层。

(3) 单一体系中吸附 Cd<sup>2+</sup> 时, 主要吸附峰在 O 层附近(铝氧层),在 298 K 时次要吸附峰逐渐 下降直至消失,此时 Cd<sup>2+</sup> 获得较多能量,突破了 T 层吸附的能垒,此时的靠近 T 层的主要吸附峰也 开始下降;在 303 K 时获得突破 O 层吸附能垒的能 量,靠近O层的吸附峰也开始下降。

(4) 共存体系中吸附时, Pb<sup>2+</sup> 的吸附峰先增 大后下降,游离吸附层逐渐减小,直至消失,Cd<sup>2+</sup> 的吸附峰逐渐靠近T层,然后又重新返回O层附近, 两者都于 298 K 时发生转折,两者之间存在竞争吸 附行为,对于实际吸附时共存体系对吸附不利。

(5) 不同体系中的吸附热都小于 42 kJ/mol, 均属于物理吸附。

参考文献:

[1] 杨璋梅, 方战强. 生物炭修复 Cd, Pb 污染土壤的研究进 展 [J]. 化工环保 ,2014, 34(6):525-531.

Yang Z M, Fang Z Q. Research progress of Cd and Pb contaminated soil remediation by biochar [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2014, 34(6): 525-531.

[2] 环境保护部,国土资源部.全国土壤污染状况调查公报 [J]. 中国环保产业,2014,34(5):1689-1692.

Ministry of Environmental Protection, Ministry of Land and Resources. Bulletin of national Soil Pollution Survey [J]. China Environmental Protection Industry, 2014, 34(5): 1689-1692.

Liu L G. Development Trend of treatment and remediation of soil heavy metal pollution [J]. Anhui Agricultural Science, 2013(10): 4336-4337.

[5] 徐剑辉. 土壤重金属污染现状及修复方法 [J]. 安徽农业 科学,2016(5):161-162,238.

Xu J H. Status quo and remediation methods of heavy metal pollution in soil [J]. Anhui Agricultural Science, 2016(5): 161-162,238.

[6] 段杨慧 . 生物吸附法处理重金属离子废水研究进展 [J]. 中国锰业,2016,34(5):100-102.

Duan Y H. Progress in the treatment of heavy metal ion wastewater by biological adsorption [J]. China Manganese Industry, 2016, 34(5): 100-102.

[7] 何宏平, 郭九皋, 朱建喜. 蒙脱石、高岭石、伊利石 对重金属离子吸附容量的试验研究 [J]. 岩石矿物学杂 志,2001,20(4):573-578.

He H P, Guo J G, Zhu J X. Experimental study on adsorption Capacity of heavy metal Ions by Montmorillonite, kaolinite and illite [J]. Journal of rock mineralogy, 2001,20(4): 573-578.

[8] 吴宏海 , 刘佩红 , 张秋云 . 高岭石对重金属离子的吸附机 理及其溶液的 pH 条件 [J]. 高校地质学报,2005,11(1):85-91.

Wu H H, Liu P H, Zhang Q Y. Adsorption mechanism of kaolinite to heavy metal ions and pH conditions of the solution [J]. High School of Geology, 2005, 11(1) : 85-91.

[9] 魏俊峰,吴大清,刁桂仪.铅在高岭石表面的吸附模式 [J]. 地球化学, 2000, 29(4): 397-401.

Wei J F, Wu D Q, Diao G Y. Adsorption pattern of lead on kaolinite surface [J]. Geochemistry, 2000, 29(4): 397-401.

[10]Bish DL. Rietveld Refinement of the Kaolinite Structure at 1.5 K[J]. Clays and Clay Minerals, 1993, 41 (6) :738-744.

[11] 孙仁远, 张云飞, 范坤坤, 等. 页岩中黏土矿物吸附特 性分子模拟 [J]. 化工学报 ,2015, 66(4):2118-2122.

Sun R Y, Zhang Y F, Fan K K, et al. Molecular simulation of adsorption properties of clay minerals in shale [J]. Journal of Chemical Industry, 2015, 66(4): 2118-2122.

[12] 李海普, 胡岳华, 王淀佐, 等. 阳离子表面活性剂与高 岭石的相互作用机理 [J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2004,

[3] 邱素艳,魏益华,袁丽娟,等.一种同时快速吸附铬、镉 和铅重金属离子的方法 [P]. 中国专利: 201811380694.0, 2019-01-29.

Qiu S Y, Wei Y H, Yuan L J, et al. Method for simultaneous rapid adsorption of chromium, cadmium and lead heavy metal ions [P]. China: 201811380694.0.2019-01-29. [4] 刘兰岗. 土壤重金属污染治修复技术发展趋势 [J]. 安徽 农业科学,2013(10):4336-4337.

35(2):228-233.

Li H P, Hu Y H, Wang D Z, et al. Interaction mechanism between cationic surfactants and kaolinite [J]. Journal of Central South University (Natural Science edition), 2004, 35(2): 228-233. [13] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬. 物理化学上册 [M]. 4版. 北京: 高等教育出版社,1990. Fu X C, Shen W X, Yao T Y. Physical Chemistryvol. I [J]. fourth deition Beijing: Higher Education Press, 1990. (下转100页)

• 100 •

and selective. In the flotation test of binary artificial mixture of pure collophane and quartz the collophane concentrate showed a  $P_2O_5$  recovery of 71.88% and no quartz recovery at pH 6 and a collector dosage of 150 mg/L, confirming the great selectivity of the reagent. Flotation tests with an actual collophane ore sample that had been subjected to reverse flotation for magnesium removal at pH 6 show that a closed-circuit flotation process of one rougher and two scavengers with the KDJ collector at the same pH and a dosage of only 1.25 kg/t obtained a good performance of 81.95%  $P_2O_5$  recovery, 29.75%  $P_2O_5$  grade and 12.63% SiO<sub>2</sub> in the concentrate. The novel reagent overcomes the drawbacks of existing collectors of the same type and provides a great collector choice for purifying a large amount of similar collophane ore under weakly acidic conditions.

Keywords: Collophane; Silicon removal reagent; Reverse flotation

# *(*上接 202页)

## Simulation Calculation of Adsorption of Lead and Cadmium on Kaolinite Surface

Yang Fei<sup>1</sup>, Fang Xiaohong<sup>1, 2</sup>, Zeng Fangui<sup>1, 3</sup>, Zhang Yayi<sup>1</sup>

(1. Department of Earth Science & Engineering, Taiyuan University of Techonlogy, Taiyuan, Shanxi, China; 2. Key Laboratory of Interface Science & Engineering in Advanced Materials, Ministry of Education, Taiyuan University of Techonlogy, Taiyuan, Shanxi, China; 3. Key Laboratory of Geology of Coal and Coal Measure Gas,Shanxi Province, Taiyuan University of Techonlogy,Taiyuan, Shanxi, China)

Abstract: In order to explore the adsorption mechanism of heavy metal ions lead and cadmium on kaolinite (001) surface, molecular dynamics and Monte Carlo method were used to simulate the adsorption simulation by Materials Studio software. The simulation calculation was carried out in a single system and a coexistence system of  $Pb^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  under the pressure of 101 kP and at 288 K, 293 K, 298 K, 303 K and 308 K. The results show that when adsorbing  $Pb^{2+}$ alone, it is mainly divided into three adsorption layers. Before 303 K, the main adsorption peak and the secondary adsorption peak increase, but the free adsorption layer gradually disappears. After 303 K, the main adsorption peak and the secondary adsorption peak are all with temperature. The adsorption amount is decreased in the whole process. When adsorbing  $Cd^{2+}$  alone, the main adsorption peak turns at 298 K, the adsorption capacity on T layer to  $Cd^{2+}$  is larger than that on O layer. The secondary adsorption peak gradually after 298 K decreases until disappearing. They obtain enough energy at 303 K to break the O-layer adsorption energy barrier and start to escape. The adsorption amount is also decreased during the whole process. Under the coexistence system, the adsorption amount of  $Pb^{2+}$  is much larger than the adsorption amount of  $Cd^{2+}$ . With the temperature increasing the amount of adsorption  $pcd^{2+}$  is much larger than the adsorption amount of  $Cd^{2+}$ . With the temperature increasing the amount of adsorption  $pcd^{2+}$  is much larger than the adsorption amount of  $Cd^{2+}$ . With the temperature increasing the amount of adsorption  $pcd^{2+}$  is much larger than the adsorption amount of  $Cd^{2+}$ . With the temperature increasing the amount of adsorption  $pcd^{2+}$  is much larger than the adsorption amount of  $Cd^{2+}$ . With the temperature increasing the amount of adsorption  $pcd^{2+}$  is much larger than the adsorption amount of  $Cd^{2+}$ . With the temperature increasing the amount of adsorption  $pcd^{2+}$  is much la

of  $Pb^{2+}$  decreases, and the amount of adsorption of  $Cd^{2+}$  are increased. There exists a competitive adsorption behavior between the  $Pb^{2+}$  and  $Cd^{2+}$ 

Keywords: Injecting powder at converter bottom; Powder distribution; Numerical simulation