

任乐晨,徐一航,陈龙雨,等.痕量 Fe(III)条件下 MXene/PMS 控制腐殖酸-镉复合污染 [J]. 中国环境科学, 2025,45(6):3102-3110.

Ren L C, Xu Y H, Chen L Y, et al. Study on the control of humic acid-cadmium composite pollution by MXene/PMS under trace Fe(III) conditions [J]. China Environmental Science, 2025,45(6):3102-3110.

## 痕量 Fe(III)条件下 MXene/PMS 控制腐殖酸-镉复合污染

任乐晨,徐一航,陈龙雨,张旭东,鲁旭康,李杰,胡学伟,李晨,宋浩然\*,赵群,田森林 (昆明理工大学环境科学与工程学院,云南昆明 650500)

**摘要:** 本文提出了一种在痕量 Fe(III)条件下,利用 MXene/单过硫酸盐(PMS)体系同步控制 HA-Cd 复合污染方法.结果表明,腐殖酸存在下,过渡金属碳/氮氧化(MXene)材料对  $Cd^{2+}$  的吸附去除率从 70%降低至 48%,添加  $0.5\mu\text{mol/L}$  Fe(III)和  $50\mu\text{mol/L}$  PMS 能够将  $Cd^{2+}$  的去除率提高到 60%以上.PMS 的添加量过多或不足均会抑制  $Cd^{2+}$  的去除.将 Fe(III)从  $1.0\mu\text{mol/L}$  降到  $0.3\mu\text{mol/L}$  会促进  $Cd^{2+}$  的去除.MXene 材料的强还原性及其与金属离子之间的强相互作用,触发了 Fe(III)/Fe(II)循环并抑制了铁离子的水解,实现了中性条件下 HA-Cd 复合污染的高效去除.反应体系生成的活性物种主要为羟基自由基和硫酸根自由基.在西江原水背景条件下,该技术保持了良好的去除效果.

**关键词:**  $Ti_3C_2T_x$  MXene; Cd; 高级氧化; Fe(III); 过一硫酸盐

中图分类号: X522 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2025)06-3102-09

**Study on the control of humic acid-cadmium composite pollution by MXene/PMS under trace Fe(III) conditions.** REN Le-chen, XU Yi-hang, CHEN Long-yu, ZHANG Xu-dong, LU Xu-kang, LI Jie, HU Xue-wei, LI Chen, SONG Hao-ran\*, ZHAO Qun, TIAN Sen-lin (Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China). *China Environmental Science*, 2025,45(6): 3102~3110

**Abstract:** In this study, a method for control of humic acid-cadmium composite pollution using MXene/PMS process in the presence of trace Fe(III) was proposed. The results showed that the removal efficiency of  $Cd^{2+}$  by MXene material in the presence of humic acid decreased from 70% to 48%, and addition of  $0.5\mu\text{mol/L}$  Fe(III) and  $50\mu\text{mol/L}$  peroxymonosulfate increased the removal efficiency of  $Cd^{2+}$  to above 60%. too much or less PMS inhibited the removal of  $Cd^{2+}$ . Reducing Fe(III) from  $1.0\mu\text{mol/L}$  to  $0.3\mu\text{mol/L}$  promoted the removal of  $Cd^{2+}$ . The strong reducing property of MXene material and its strong interaction with metal ions triggered the Fe(III)/Fe(II) cycle and inhibited the hydrolysis of iron ions, realizing the efficient removal of humic acid-cadmium composite pollution under neutral conditions. The reactive species generated in the reaction system were mainly hydroxyl radicals and sulfate radicals. Under the background condition of Xijiang river, this technique maintained good removal effect.

**Key words:**  $Ti_3C_2T_x$  MXene; Cd; advanced oxidation; Fe(III); PMS

由于采矿活动、工业废水排放、化肥和农药过度使用等原因,我国水体,农用地及蔬菜中镉(Cd)超标的情况频繁出现<sup>[1-3]</sup>.Cd在天然水体中主要以  $Cd^{2+}$  的形式存在,其余的则以有机和无机络合物的形式存在<sup>[4-5]</sup>.Cd 不仅会与  $Cl^-$ 、 $SO_4^{2-}$  等阴离子结合,还会与溶解性有机物(DOM)形成络合物<sup>[6]</sup>.重金属络合物通常具有强的稳定性和迁移能力,难以被常规的吸附或沉淀方法去除<sup>[7]</sup>.需要对有机物-重金属污染物进行破络,释放出游离态重金属离子,便于后续处理处置.

基于单过硫酸盐(PMS)的类芬顿高级氧化工艺(AOPs)是一种有效的重金属络合物破络方法<sup>[8-9]</sup>.然而,类芬顿高级氧化破络仍旧存在以下问题:(1)活化

PMS 需要消耗大量低价过渡态金属催化剂(Fe(II)和 Co(II)等),并生成大量金属污泥<sup>[10]</sup>;(2)天然水体的 pH 值往往呈现近中性,而类芬顿高级氧化通常要求强酸性反应条件<sup>[11-12]</sup>,不仅增加运行成本,还限制了技术的广泛应用;(3)高级氧化技术破除重金属-有机物络合物后,游离态的重金属离子重新释放到水环境中,仍需通过吸附或者沉淀工艺去除.

MXene 是一类过渡金属碳/氮化物材料,可以用  $M_{n+1}X_nT_x$  来表示,其中 M 代表早期过渡金属元素,X

收稿日期: 2024-11-02

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52100077);国家重点研发计划项目(2023YFC3708103);广东省基础与应用基础研究基金资助项目(2020A1515410002)

\* 责任作者,特聘教授, shr3478@126.com

代表 C 或 N,  $T_x$  代表表面终端(包括 -O, -OH 或 -F)<sup>[13]</sup>. 本课题组的研究<sup>[14]</sup>发现 MXene 材料具有强还原性, 能够促进 Fe(III)、Cu(II)向 Fe(II)、Cu(I)的转换, 从而减少类芬顿反应过渡金属催化剂的消耗量. 此外, MXene 材料具备高比表面积<sup>[15]</sup>、丰富的 -OH, -O 基团<sup>[16-17]</sup>以及负表面电荷<sup>[18]</sup>特性, 对重金属离子具有强的吸附去除能力. 因此, 使用 MXene 材料强化类芬顿反应, 用于有机物-重金属复合污染控制, 有望破除有机物对重金属去除的抑制作用, 同时实现重金属离子的吸附去除.

本文选取 Cd(II)和腐殖酸(HA)作为水体重金属和溶解性有机物的代表, 探究了痕量 Fe(III)存在条件下, MXene/PMS 体系去除 HA-Cd 复合污染的效能与机制. 研究了 MXene 浓度、PMS 浓度、Fe(III)浓度和溶液 pH 值等条件影响 Cd(II)离子去除规律. 通过鉴别反应体系活性物种, 表征 MXene 材料特性, 追踪 Cd(II)离子反应过程, 揭示 MXene/PMS 利用痕量 Fe(III)控制有机物-Cd 复合污染机制, 评估西江原水背景下该技术的应用潜力.

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

浓硝酸 ( $\text{HNO}_3$ ), 硫酸  $\text{Cd}(\text{CdSO}_4)$ , 硫酸铁 ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ), 氢氧化钠 ( $\text{NaOH}$ ), 单过硫酸氢钾 ( $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ , PMS), 腐殖酸(HA), 亚硫酸钠 ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ), 甲醇 ( $\text{MeOH}$ ), 叔丁醇 (TBA) 购自阿拉丁科学公司.  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  陶瓷粉末购自吉林省一一科技有限公司. 实验中使用的所有化学药品均为分析纯或更高纯度.

### 1.2 MXene 材料的制备

$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 采用  $\text{HCl/LiF}$  刻蚀法制备<sup>[19]</sup>, 在 9M  $\text{HCl}/12\text{M LiF}$  混合溶液中加入 5g  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  陶瓷粉, 在 35℃ 水浴中反应 36h. 使用超纯水洗涤混合物, 并在 2000r/min 转速下离心 5min, 弃去酸性上清液. 重复以上步骤, 直至上清液 pH 值大于 5.0. 以 2000r/min 的转速离心 5min, 收集上层溶液, -65℃ 真空冷冻干燥 48h 得到单层或少层 MXene 材料.

### 1.3 实验方法

在研究 MXene 对 Cd 的吸附动力学实验中, 使用稀硝酸和氢氧化钠溶液调节  $\text{CdSO}_4$  溶液 pH 值. 将 MXene 加入到  $\text{CdSO}_4$  溶液中启动反应. 在研究 HA

与 Cd 竞争吸附的实验过程中, 预先添加 HA 到  $\text{CdSO}_4$  溶液中. 在 HA-Cd 复合污染控制实验过程中, 使用移液枪依次添加  $\text{FeCl}_3$ 、PMS、MXene 溶液到  $\text{CdSO}_4$  与 HA 混合溶液中. 在自由基淬灭实验中, 预先将过量的甲醇/叔丁醇添加到  $\text{CdSO}_4$  溶液中. 在一定的时间间隔使用移液枪取出 2.50mL 样品, 通过 0.22 $\mu\text{m}$  滤膜过滤至 5mL 离心管中, 添加硝酸酸化之后, 测定 Cd 浓度. 实验设计 2 组平行对照, 得出数据均为平均值.

### 1.4 分析及表征方法

使用火焰原子吸收仪光谱 (TAS-990, 北京普析通用仪器有限公司) 测定 Cd(II) 浓度. 使用 pH 计 (pH-3C, 上海精密科学, 中国) 测量溶液 pH 值. 使用 TDS 测试笔 (Portable A1TDS&EC meter) 测量江水电导率. 使用纳氏试剂-分光光度法测定江水氨氮含量. 使用邻菲罗琳分光光度法测定溶液 Fe(II) 的含量. 使用总有机碳分析仪 (CD-800S, 杭州启鲲科技有限公司, 中国) 测定江水总有机碳含量. 通过扫描电子显微镜 (德国, Zeiss Sigma300) 观察 MXene 形貌结构. 使用三维荧光光谱 (日本 Hitachi, F7000) 观察 HA 结构. 使用 X 射线光电子能谱 (美国 Thermo, ESCALAB250) 研究材料的元素成分, 使用 advantage 软件进行分峰拟合. 使用 X 射线衍射仪 (日本 Rigaku SmartLab SE) 测定材料的晶型结构, 使用 jade 软件进行数据分析. 使用顺磁共振波谱仪 (德国 Bruker EMXplus-6/1) 获得材料的电子顺磁共振 (EPR) 波谱. 最终数据结果使用 origin 软件作图.

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料形貌及官能团表征

如图 1 所示, 制备的  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 材料为薄片状结构, 表面整洁光滑, 主要由 Ti、C、O 和 F 元素组成. 氧化反应后 MXene 材料维持了良好的片状结构, 表明其在反应过程中具有良好的结构稳定性<sup>[19]</sup>. 在反应后的 MXene 表面检测到了 Cd 和 Fe 元素, 证明 MXene 对 Cd 和 Fe 具有良好的吸附去除能力.

由表 1 可见, 反应后 MXene 材料的 Ti、C、F 元素含量显著下降, 但 O 元素含量从 20.84% 提高到了 30.96%, 表明 MXene 材料在反应过程中被氧化<sup>[20]</sup>.

如图 2 所示, 反应前后 MXene 材料的 XRD 图谱

没有发生显著的变化.位于  $6.3^\circ$  的 MXene 材料特征峰<sup>[20-21]</sup>也表明 MXene 材料在反应过程中保持了良好的结构稳定性<sup>[22]</sup>.

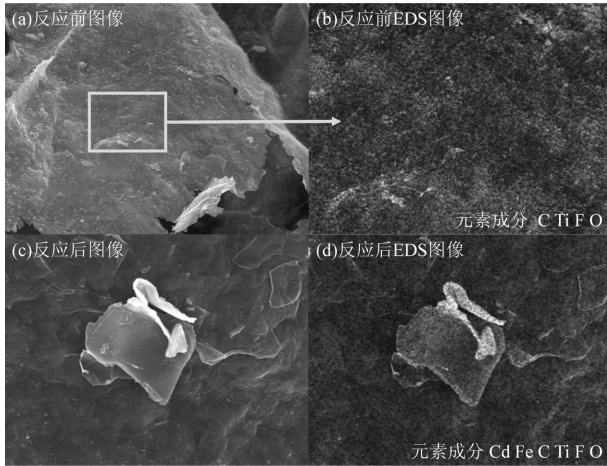


图1 MXene 材料的 SEM 图像和 EDS 图谱

Fig.1 SEM images and EDS mapping images of MXene material

表1 反应前后 MXene 材料的 EDS 谱

Table 1 EDS spectra of MXene material before and after reaction

项目		C	O	F	Ti	Fe	Cd
反应前	wt (%)	24.81	16.28	17.97	40.93	/	/
	at (%)	42.29	20.84	19.37	17.50	/	/
反应后	wt (%)	13.66	19.82	8.33	55.13	0.82	2.24
	at (%)	28.44	30.96	10.96	28.77	0.37	0.50

注:wt为质量百分数,at为原子百分数.

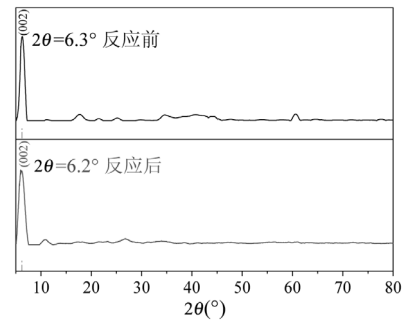


图2 MXene 反应前后的 XRD 分析

Fig.2 XRD analysis before and after MXene reaction

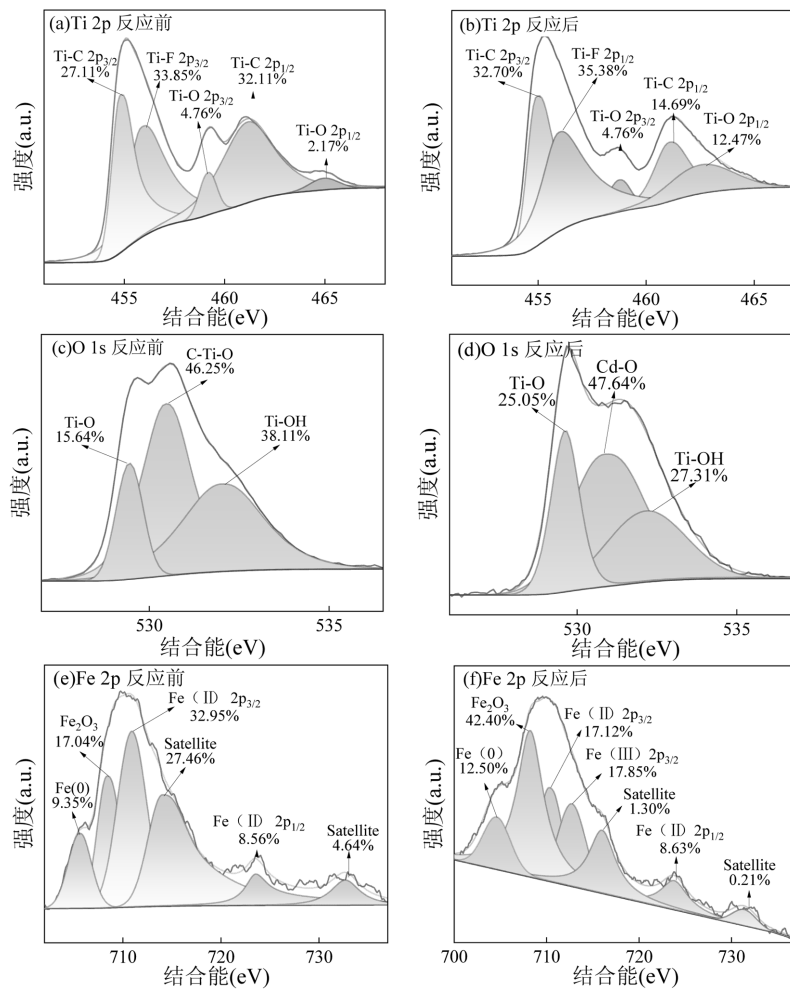


图3 反应前后 MXene 的 XPS 分析

Fig.3 XPS analysis of MXene before and after reaction

如图 3 所示, MXene 材料的 Ti 2p 峰主要由 Ti-O 2p<sub>3/2</sub>(455.70eV 和 459.50eV)、Ti-O 2p<sub>1/2</sub>(461.40eV 和 465.00eV)、Ti-C 2p<sub>1/2</sub>(461.20eV) 和 O-Ti-F (456.80eV) 组成(图 3(a))<sup>[23]</sup>. 反应后, 材料 Ti-O 2p<sub>1/2</sub> 峰明显增强(图 3(b)), 表明 MXene 材料发生了氧化反应. 在 O 1s XPS 谱图中, 材料原本存在的 C-Ti-O 峰(图 3(c), 530.9eV) 被 Cd-O 峰(图 3(d), 531.60eV) 取代, 表明 MXene 材料能够吸附去除 Cd.

如图 3(e)-(f) 所示, MXene 与 FeCl<sub>3</sub> 混合反应后产生了显著的 Fe(0)(707.19eV) 和 Fe(II) 峰(711.40eV), 表明 MXene 能够还原 Fe<sup>3+</sup>. 氧化反应后, Fe(0) 和 Fe(II) 峰强度显著下降, 并生成了新的 Fe(III) 峰(714.48eV).

以上实验结果表明, MXene 材料对 Fe(III) 具备优异的还原能力<sup>[20]</sup>, 并且能够同步吸附去除溶液中的 Cd 和 Fe<sup>[24-26]</sup>.

## 2.2 MXene 对 Cd(II) 的吸附动力学

2.2.1 MXene 投加量的影响 由图 4(a) 所示, 在 Cd(II) 溶液中加入 1.0mg MXene, 溶液中的 Cd(II) 含量在 1min 内快速下降, 并在 1~10min 稳定, Cd(II)

的去除率约为 25%. 增加 MXene 的投加量(1.5mg, 2.5mg, 3.5mg) 能够显著提升 Cd 的去除率(50%, 70%, 99%).

2.2.2 pH 值的影响 如图 4(b) 所示, 当 pH=3.0 时, 2.5mg MXene 对 Cd(II) 的去除率为 50%; 提高溶液 pH 值, MXene 对 Cd(II) 的去除率上升. pH=9.0 时, MXene 对 Cd(II) 的去除率为 80%.

溶液 pH 值会显著影响水环境中 Cd 离子的存在形式, 是影响 MXene 吸附 Cd(II) 的重要因素. 使用 medusa 软件对 Cd(II) 的水解情况进行模拟, 结果如图 4(d) 所示. 强酸性条件下, Cd 主要以 Cd(II) 的形式存在; 在 pH 值大于 6.0 时, Cd(OH)<sup>+</sup> 开始出现; 在 pH 值大于 9.5 时, 会形成 Cd(OH)<sub>2</sub> 沉淀<sup>[27]</sup>. 在实验研究的 pH 值范围内, Cd 主要以 Cd<sup>2+</sup> 或 Cd(OH)<sup>+</sup> 形式存在. MXene 对 Cd<sup>2+</sup> 的去除率随 pH 值升高而增加的原因是两者之间的电荷相互作用导致的. MXene 材料的等电点在 pH=2.7 左右<sup>[28]</sup>, 随着 pH 值的升高, 其表面电势由正转负, 有利于吸附去除带正电荷的 Cd<sup>2+</sup> 或 Cd(OH)<sup>+</sup>. 由于天然水体的 pH 值主要呈现近中性, 因此反应体系在天然水体中具有良好的应用潜力.

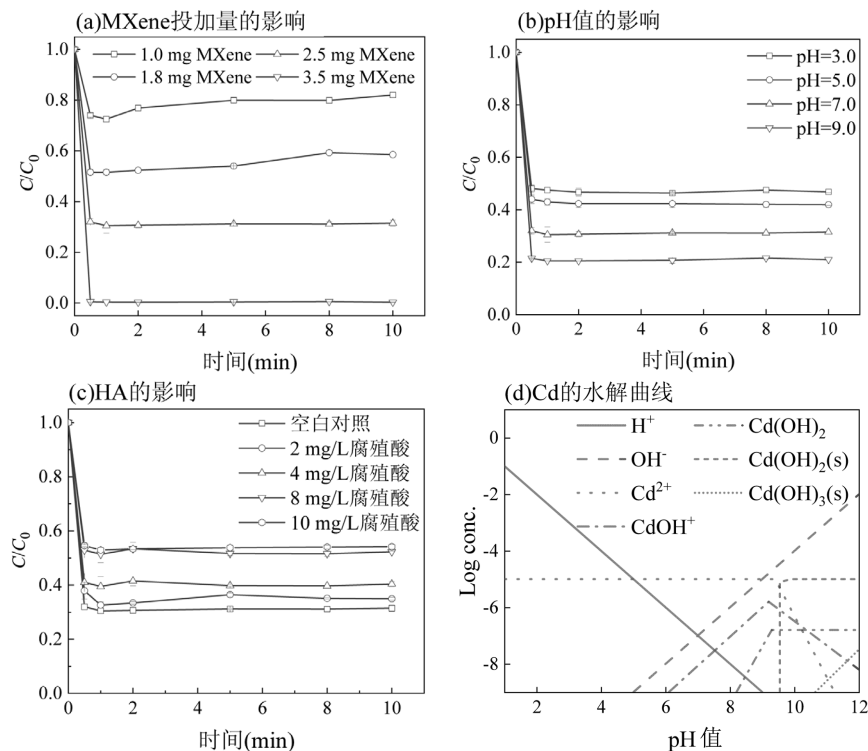


图 4 MXene 对 Cd(II) 的吸附去除

Fig.4 Adsorption and removal of Cd(II) by Mxene

CdSO<sub>4</sub>=1.0mg/L, 反应时间 10.0min

### 2.3 HA 与 Cd 的竞争吸附

由图 4(c)可知,投加 2mg/L HA, MXene 对 Cd(II) 的去除率为 66%, 增加 HA 浓度到 4, 8, 10mg/L, Cd(II) 的去除率分别下降到 60%, 48%, 46%。以上实验结果表明 HA 的存在对 MXene 吸附 Cd(II) 具有抑制效果, 并且其抑制效果随着 HA 浓度的升高而增加。

MXene 对重金属的吸附主要通过静电吸附和层间作用<sup>[29]</sup>, 而 HA 具有丰富的苯环、羧基、醇羟基、酚羟基和氨基<sup>[30-31]</sup>, 能够与 Cd(II) 发生交换、吸附和螯合反应, 影响 MXene 对 Cd(II) 的吸附。天然水体中 HA 的含量在 1~10mg/L<sup>[32]</sup>, 由于 8 与 10mg/L 的 HA 对 Cd(II) 去除的抑制效果接近, 采用 8mg/L HA 作为后续实验条件。

### 2.4 MXene/PMS 利用痕量 Fe(III) 去除 HA-Cd 复合污染

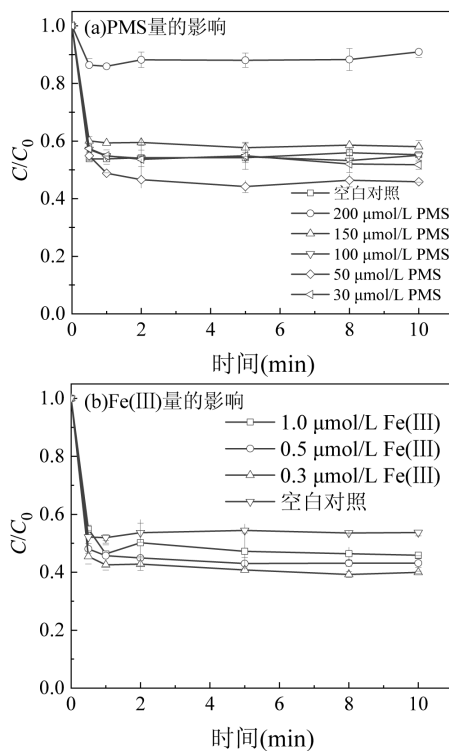


图 5 痕量 Fe(III) 存在下 MXene/PMS 对 HA-Cd 的去除  
Fig.5 Removal of HA-Cd by MXene/PMS in the presence of trace Fe(III)

CdSO<sub>4</sub>=1.0mg/L, pH=7.0, HA=8.0mg/L, MXene=25.0mg/L, 反应时间 10.0min

**2.4.1 PMS 浓度对 Cd(II) 吸附的影响** 由图 5(a) 所示, 投加 200μmol/L PMS 条件下, Cd(II) 的去除率仅为 18%。降低 PMS 浓度到 150, 100 和 50μmol/L,

Cd(II) 的去除率逐渐提高到 55%。进一步降低 PMS 投加量到 30μmol/L, Cd(II) 的去除率下降至 50%。因此, 投加过量或不足量的 PMS 均无法促进 MXene 对 Cd(II) 的去除。这是因为 PMS 具有氧化性, 而 MXene 具有强还原性<sup>[33]</sup>, 过量 PMS 会氧化 MXene 材料, 降低 MXene 对 Cd(II) 的吸附能力。而 PMS 投加量不足会导致产生的活性物种不足以将 HA 氧化去除。

**2.4.2 Fe(III) 浓度对 Cd(II) 吸附的影响** 由图 5(b) 所示, 投加 1.0μmol/L Fe(III), Cd(II) 的去除率为 54%; 减少 Fe(III) 的投加量到 0.5 和 0.3μmol/L, Cd(II) 的去除率增加到 55% 和 60%。Fe(III) 的存在不仅为 PMS 的活化提供了 Fe(II) 来源, 还会与 Cd(II) 竞争 MXene 的吸附位点。因此, 过量的 Fe(III) 会影响 MXene 对 Cd(II) 的吸附效果, 以上实验结果证明了, MXene 材料能够利用水体环境中超低浓度的 Fe(III) 物种, 实现有机物重金属复合污染的协同控制。

### 2.5 MXene 对 Fe(III) 水解的抑制作用

Fe<sup>3+</sup> 在溶液 pH 值大于 4.0 条件下, 会发生急剧水解作用。而 MXene/PMS 体系在 pH=7.0 条件下依然促进了 HA-Cd 复合污染物的去除, 这主要是因为 MXene 材料与 Fe(III) 之间的强相互作用抑制了 Fe<sup>3+</sup> 的水解<sup>[26]</sup>, 为了验证以上推测, 设计了 3 组实验。

第一组 (Fe-Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 组) 用 100mL pH 值为 7.0 的超纯水配置硫酸铁溶液, 反应 10min 后将溶液通过 0.22μm 滤膜, 并向滤液中加入过量的 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>; 第二组 (MXene-Fe 组) 用 100mL pH 值为 7.0 的超纯水配置硫酸铁溶液, 反应 10min 后向溶液中加入 2.5mg MXene, 再次反应 10min, 将溶液通过 0.22μm 滤膜; 第三组 (Fe-MXene 组) 向 100mL 超纯水中加 2.5mg MXene, 将 pH 值调节至 7.0, 向溶液中加入一定量的硫酸铁, 反应 10min 后将溶液通过 0.22μm 滤膜。3 组实验中 Fe(III) 的浓度均为 50μmol/L/L。使用邻菲罗啉分光光度法测定溶液中 Fe(II) 的浓度。

由图 6 可知, Fe-Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 组测得 Fe(II) 浓度为 50.18μmol/L, MXene-Fe 组中的 Fe(II) 浓度为 49.71μmol/L/L, 接近溶液中所含 Fe 的总量 (50.00μmol/L/L), 表明所有的 Fe(III) 都能够被 MXene 还原为 Fe(II)。Fe-MXene 组中 Fe(II) 浓度为 27.37μmol/L/L, 显著低于 MXene-Fe 组的 Fe(II) 浓度。MXene-Fe 组由于 MXene 的存在, Fe(III) 在进入溶液后迅速被还原为 Fe(II), 并且被吸附在 MXene

材料表面,从而抑制了 Fe 的水解,而在 Fe-MXene 组中 Fe(III)在中性水溶液中迅速水解,形成 Fe(OH)<sub>3</sub> 沉淀,难以被 MXene 材料还原,导致生成 Fe(II)的量减少.以上结果证实 MXene 材料能够在中性条件下抑制 Fe(III)水解,从而拓宽反应体系的 pH 值适用范围.

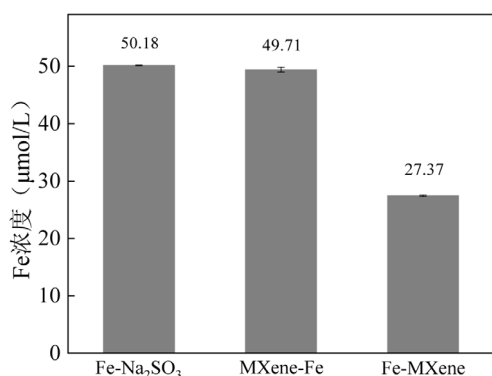


图 6 邻菲罗啉分光光度法测得 Fe(II) 的浓度  
Fig.6 Determination of Fe(ii) concentration by spectrophotometric method of o-phenanthroline

## 2.6 活性自由基的鉴定

PMS 经过活化会产生羟基自由基( $\text{HO}^\bullet$ )和硫酸根自由基( $\text{SO}_4^{\bullet-}$ )<sup>[34]</sup>.采用甲醇(淬灭  $\text{HO}^\bullet$  和  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ )和叔丁醇(淬灭  $\text{HO}^\bullet$ )<sup>[35]</sup>进行活性自由基的鉴定实验,结果如图 7(a)所示.

甲醇存在下 Cd(II) 的去除率为 50%,叔丁醇存在下 Cd(II) 的去除率接近 56%,未添加淬灭剂的对照实验中,Cd(II) 的去除率为 60%.以上结果表明,在反应过程羟基自由基和硫酸根自由基都参与了污染物的去除过程.使用电子顺磁共振(EPR)测定了反应过程中活性自由基的产生(图 7(b)),DMPO 同时捕捉到了羟基自由基和硫酸根自由基的信号<sup>[36]</sup>,进一步证明了上述结论.

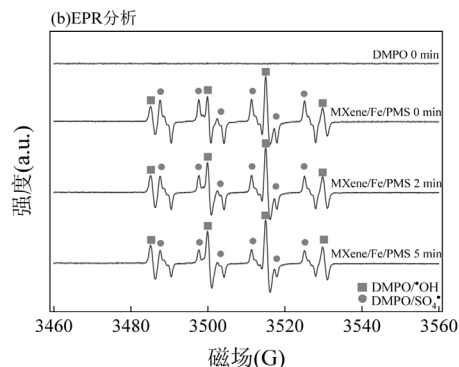
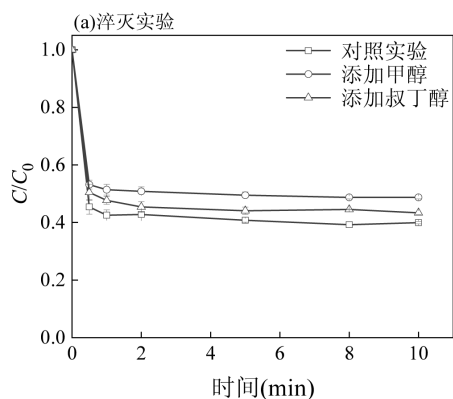


图 7 反应活性物种的鉴定

Fig.7 Identification of reactive species

CdSO<sub>4</sub>=1.0mg/L, pH=7.0, HA=8.0mg/L, MXene=25.0mg/L, PMS=500.0μmol/L, Fe<sup>3+</sup>=3.0 μmol/L,反应时间 10.0min

## 2.7 HA 的 EEM 分析

如图 8 所示,HA 的 EEM 光谱可分为芳香蛋白荧光区(I 区)、类富里酸荧光区(II 区)和腐殖质荧光区(III区)<sup>[37-38]</sup>.在纯 HA 酸溶液和 HA-Cd 溶液中,在 III区出现代表 HA 的峰,同时在 I 区和 II 区出现了少量的芳香蛋白小分子和富里酸(图 8(a),图 8(c),图 8(e)).向纯 HA 和 HA-Cd 溶液中加入 MXene,III区 HA 的峰未发生显著改变(图 8(b),图 8(d)).向纯 HA 和 HA-Cd 溶液分别加入 MXene、Fe(III)和 PMS 进行反应,II 区代表富里酸的峰和 III区代表 HA 的峰消失,说明 MXene/Fe(III)/PMS 体系与 HA 进行了反应,改变了 HA 的存在形态.

## 2.8 实际水体环境 MXene/Fe(III)/PMS 反应体系对络合态污染物的去除效果

为了验证反应体系在真实环境下对污染物的去除效果,使用西江原水作为背景开展了污染物去除实验.西江水质为弱碱性 (pH=8.0), 电导率 200.0mS/cm,氨氮含量 0.11mg/L,有机物含量和浊度较高(26.17mg/L,114.20NTU),环境条件复杂.使用西江水配置 1.0mg/L CdSO<sub>4</sub> 溶液,搅拌 1d 后进行吸附实验,并与纯水+HA 条件下的吸附效果对比.

如图 9(a)所示,在西江水中 MXene 对 Cd(II) 的去除率降低到 30%,小于纯水中的去除率,表明实际水体中存在的复杂物质会抑制 Cd 的吸附去除.在 MXene/PMS/Fe(III)体系中,西江水背景下 Cd(II) 的去除率为 55%,接近纯水条件下 Cd(II) 的去除率(60%).西江水中 MXene 的吸附效果被抑制,对 Cd 的吸附曲线显著滞后于纯水,这是江水较高的 TOC 和浊度导致.

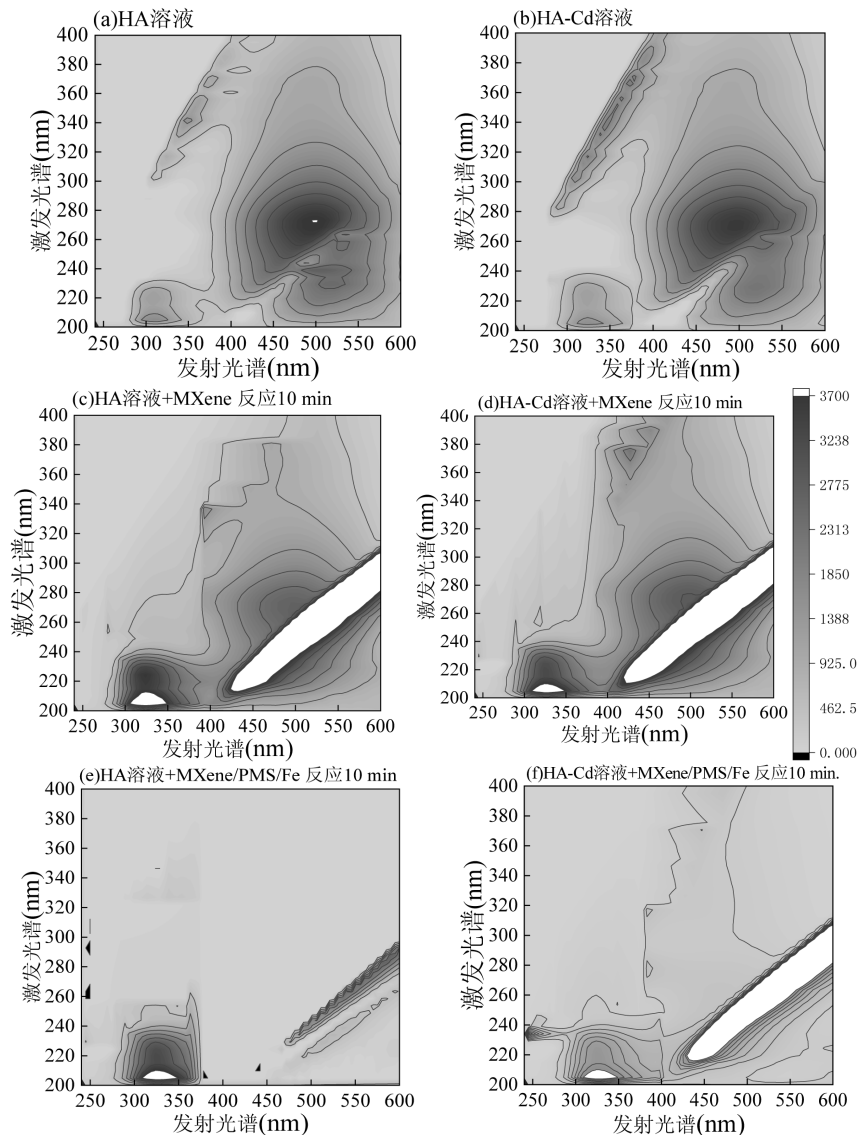


图 8 不同条件下的 3D-EEM 光谱

Fig.8 3D-EEM spectra under different conditions

$CdSO_4=1.0mg/L$ ,  $pH=7.0$ ,  $HA=8.0mg/L$ ,  $MXene=25.0mg/L$ ,  $PMS 50.0\mu mol/L$ ,  $Fe 4.0\mu mol/L$ , 反应时间 10.0min

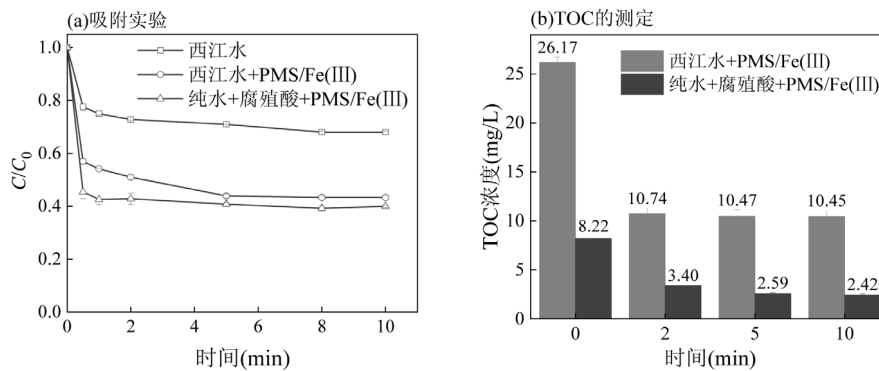


图 9 西江水背景下反应体系对 Cd(II) 的去除效果

Fig.9 Removal efficiency of Cd(II) by the reaction system in the context of Xijiang water

$CdSO_4=1.0mg/L$ ,  $pH=7.0$ ,  $HA=8.0mg/L$ ,  $MXene=25.0mg/L$ ,  $PMS 50.0\mu mol/L$ ,  $Fe 4.0\mu mol/L$ , 反应时间 10.0min

如图 9(b)所示,西江水实验组溶液 TOC 浓度从 26.17mg/L 下降到 10.45mg/L,去除率 62%.纯水实验

组 HA 的 TOC 从 8.22mg/L 下降到 2.42mg/L,去除率 70%。MXene/PMS/Fe(III)在江水高 HA 浓度背景下依然保持了良好的 Cd(II)去除效果,这主要是因为 MXene/PMS/Fe(III)能够有效降解 HA,消除 HA 竞争吸附、络合作用的抑制作用。因此,MXene/Fe/PMS 在实际水体背景下仍保持良好的性能,具备良好的应用的潜力。

### 3 结论

3.1 验证了在  $\mu\text{g/L}$  使用量 Fe(III)存在情况下 MXene/PMS 程序对 HA-Cd 复合污染进行去除的可行性,络合态 Cd 吸附去除率从 48%提升至 60%。

3.2 反应体系中产生的羟基自由基和硫酸根自由基破除了 HA 的抑制作用。

3.3 利用 MXene 还原性促进 Fe(III)/Fe(II)循环、MXene 与 Fe(III)强相互作用抑制 Fe 水解,能够实现 HA-Cd 复合污染的协同控制。

#### 参考文献:

- [1] Chen H, Tang Z, Wang P, et al. Geographical variations of cadmium and arsenic concentrations and arsenic speciation in Chinese rice [J]. *Environmental Pollution*, 2018,238:482-490.
- [2] 彭 驰,何亚磊,郭朝晖,等.中国主要城市土壤重金属累积特征与风险评估 [J]. *环境科学*, 2022,43(1):1-10.  
Peng C, He Y L, Guo C H, et al. Characterization and risk assessment of soil heavy metal accumulation in major Chinese cities [J]. *Environmental Science*, 2022,43(1):1-10.
- [3] Fan S Q. Effects of water and fertilizer treatments on soil Cd fugacity patterns and crop uptake characteristics [D]. Shenyang: Shenyang Agricultural University, 2018.
- [4] Krishnamurti G S R, Naidu R. Solid-solution equilibria of cadmium in soils [J]. *Geoderma*, 2003,113(1/2):17-30.
- [5] Sauve S, Norvell W A, McBride M, et al. Speciation and complexation of cadmium in extracted soil solutions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2000,34(2):291-296.
- [6] Loganathan P, Vigneswaran S, Kandasamy J, et al. Cadmium Sorption and Desorption in Soils: A Review [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2012,42(5):489-533.
- [7] 徐西蒙,陈远航.水体重金属-有机物复合污染的协同处理技术研究进展 [J]. *化工环保*, 2020,40(5):467-473.  
Xu X M, Chen Y X, Research progresses on synergistic treatment technology for heavy metal-organics combined pollution of water body [J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2020,40(5): 467-473.
- [8] Yang H, Luo B, Lei S, et al. Enhanced humic acid degradation by  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /ultrasound-activated peroxymonosulfate: Synergy index, non-radical effect and mechanism [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021,264:118466.
- [9] Du J, Zhang B, Li J, et al. Decontamination of heavy metal complexes by advanced oxidation processes: A review [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2020,31(10):2575-2582.
- [10] Deng F, Olvera-Vargas H, Zhou M, et al. Critical Review on the Mechanisms of  $\text{Fe}^{2+}$  Regeneration in the Electro-Fenton Process: Fundamentals and Boosting Strategies [J]. *Chemical Reviews*, 2023,123(8):4635-4662.
- [11] Yang X, Cheng X, Elzatahry A A, et al. Recyclable Fenton-like catalyst based on zeolite Y supported ultrafine, highly-dispersed  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles for removal of organics under mild conditions [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2019,30(2):324-330.
- [12] Kang Y W, Hwang K. Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process [J]. *Water Research (Oxford)*, 2000, 34(10):2786-2790.
- [13] Ihsanullah I. MXenes (two-dimensional metal carbides) as emerging nanomaterials for water purification: Progress, challenges and prospects [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020,388:124340.
- [14] Song H, Zu D, Li C, et al. Ultrafast activation of peroxymonosulfate by reduction of trace  $\text{Fe}^{3+}$  with  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{MXene}$  under neutral and alkaline conditions: Reducibility and confinement effect [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021,423:130012.
- [15] Yaqub A, Shafiq Q, Khan A R, et al. Recent advances in the adsorptive remediation of wastewater using two-dimensional transition metal carbides (MXenes): a review [J]. *New Journal of Chemistry*, 2021, 45(22):9721-9742.
- [16] Caffrey N M. Effect of mixed surface terminations on the structural and electrochemical properties of two-dimensional  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$  and  $\text{V}_2\text{CT}_2\text{MXenes}$  multilayers [J]. *Nanoscale*, 2018,10(28):13520-13530.
- [17] Naguib M, Kurtoglu M, Presser V, et al. Two-Dimensional Nanocrystals Produced by Exfoliation of  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  [J]. *Advanced Materials*, 2011,23(37):4248-4253.
- [18] Zhang Y, Luo J, Feng B, et al. Delamination of multilayer  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene alters its adsorption and reduction of heavy metals in water [J]. *Environmental Pollution*, 2023,330:121777.
- [19] Alhabeab M, Maleski K, Anasori B, et al. Guidelines for Synthesis and Processing of Two-Dimensional Titanium Carbide ( $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene) [J]. *Chemistry of Materials*, 2017,29(18):7633-7644.
- [20] Huang P, Zhang S, Ying H, et al. Fabrication of Fe nanocomplex pillared few-layered  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene with enhanced rate performance for lithium-ion batteries [J]. *Nano Research*, 2021,14(4):1218-1227.
- [21] Li Z, Wang L, Sun D, et al. Synthesis and thermal stability of two-dimensional carbide MXene  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  [J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2015,191:33-40.
- [22] Qu L, Zhao Z, Li Z, et al. Synthesis and formation mechanism of  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Cl}_x$  MXene by molten salt method [J]. *Ceramics International*, 2024,50(14):25115-25121.
- [23] Näslund L, Persson I. XPS spectra curve fittings of  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  based on first principles thinking [J]. *Applied Surface Science*, 2022,593: 153442.
- [24] Ilyas M, Younas M, Shah M U H, et al. MXene-based 2D  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  nanosheets for highly efficient cadmium ( $\text{Cd}^{2+}$ ) adsorption [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2023,55:104131.

- [25] Zheng H, Zhang Y, Lu M, et al. Zero-valent iron-loaded  $Ti_3C_2$ -MXene activated by persulfate for the degradation of tetracycline hydrochloride: Efficiency and mechanism [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024,12(4):113265.
- [26] Qian J, Gao X, Pan B. Nanoconfinement-mediated water treatment: From fundamental to application [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020,54(14):8509–8526.
- [27] Mishra S P, Singh V K. Efficient removal of cadmium ions from aqueous solutions by hydrous ceric oxide – A radiotracer study [J]. *Radiochimica Acta*, 2013,68(4):251–256.
- [28] Alhabeib M, Maleski K, Mathis T S, et al. Selective etching of silicon from  $Ti_3SiC_2$ (MAX) To obtain 2D titanium carbide (MXene) [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2018,57(19):5444–5448.
- [29] Xu H, Ma J, Ding M, et al. Mechanistic insights into the removal of PFOA by 2D MXene/CNT membrane with the influence of  $Ca^{2+}$  and humic acid [J]. *Desalination*, 2022,529:115643.
- [30] 马永飞,谢观雷,刘 朕.浅谈腐殖酸的修复原理与食品安全 [J]. *食品安全导刊*, 2020,(16):55–57.  
Ma Y F, Xie G L, Liu Z, On the principle of humic acid restoration and food safety. *China Food Safety Magazine*, 2020,(16):55–57.
- [31] 黄 敬.外源有机酸对土壤—水稻系统 Cd 迁移的影响研究 [D]. 长沙:中南林业科技大学, 2020.  
Huang J. Effects of organic acids on Cd migration and accumulation in soil-rice systems [O]. Changsha: Central South University of Forestry & Technology, 2020.
- [32] 吴 鹏.云南典型高原湖泊溶解性有机质特征研究 [D]. 天津:天津大学, 2020.  
Wu P. Study on dissolved organic matter characteristics of typical plateau lakes in Yunnan Province [D]. Tianjin: Tianjin University, 2020.
- [33] Ying Y, Liu Y, Wang X, et al. Two-dimensional titanium carbide for efficiently reductive removal of highly toxic chromium(VI) from water[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015,7(3):1795–1803.
- [34] Qiu Y, Zhang Q, Wang Z, et al. Degradation of anthraquinone dye reactive blue 19 using persulfate activated with Fe/Mn modified biochar: Radical/non-radical mechanisms and fixed-bed reactor study [J]. *Science of The Total Environment*, 2021,758:143584.
- [35] Buxton G V, Greenstock C L, Helman W P, et al. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ( $\cdot OH/O_2^{\cdot -}$  in Aqueous Solution [J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1988,17(2):513–886.
- [36] Gao H, Huang C, Mao L, et al. First direct and unequivocal electron spin resonance spin-trapping evidence for pH-dependent production of hydroxyl radicals from sulfate radicals [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020,54(21):14046–14056.
- [37] Wang X, Wu Z, Wang Y, et al. Adsorption – photodegradation of humic acid in water by using ZnO coupled  $TiO_2$ /bamboo charcoal under visible light irradiation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013,262:16–24.
- [38] Liu H, Ye M, Ren Z, et al. Towards synergistic combination of biochar/ultrasonic persulfate enhancing removal of natural humic acids from water [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(3).

**作者简介:** 任乐晨(2000-),男,河南三门峡人,昆明理工大学硕士研究生,主要研究方向为高级氧化及煤矸石生态化利用.1739000722@qq.com.