

蒙脱土负载纳米零价铁去除水体中 PFOS 污染的机理研究^①

周 依^{1,2}, 王 晴², 张 波¹, 宋 昕^{2,3*}

(1 湖南工业大学材料与先进制造学院, 湖南株洲 412007; 2 土壤与农业可持续发展全国重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京 211135; 3 中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要: 本研究通过液相还原法将纳米零价铁(nZVI)负载到蒙脱土(MMT)上制备了蒙脱土负载纳米零价铁(MMT/nZVI), 并探究了其去除水溶液中全氟辛烷磺酸及其盐类(PFOS)的效果及机理。试验结果表明: nZVI 改性显著提升了 MMT 对水溶液中 PFOS 的吸附去除效果。MMT/nZVI 对 PFOS 的吸附过程符合准一级动力学模型和 Langmuir 等温吸附模型, 理论最大吸附量为 0.34 mg/g, 是 MMT(0.08 mg/g)的 4.25 倍。不同 pH 下 MMT/nZVI 表现出比 MMT 更优的 PFOS 去除效果, 在 pH 为 3 时, PFOS 去除率可达 74.97%。Cl⁻ 和 SO₄²⁻ 的存在对 PFOS 的去除效果影响较小, 而 CO₃²⁻ 对 PFOS 的去除效果有显著抑制作用。在 CO₃²⁻ 存在下, MMT/nZVI 对 PFOS 的最大去除率仅为 15.87%, 而 MMT 几乎无法去除 PFOS, 去除效果接近零, 这表明 MMT/nZVI 相比于 MMT 具有更好的抗离子干扰能力。XRD、FTIR 和 XPS 等表征结果及吸附试验结果表明, MMT/nZVI 对 PFOS 的去除主要依赖于氢键、络合以及疏水作用的协同作用。nZVI 的引入不仅增强了 MMT 的疏水性, 还促进了 PFOS 与铁氧化物之间的络合反应, 这些作用使得 MMT/nZVI 的吸附性能得到显著提升, 表现出比 MMT 更高的 PFOS 吸附能力。

关键词: 蒙脱土; 纳米零价铁; PFOS; 络合反应; 氢键; 疏水相互作用

中图分类号: X703; TQ424; TB383.1 **文献标志码:** A

PFOS Removal from Aqueous Solutions by Montmorillonite-Loaded Nano Zero-Valent Iron: Performance and Mechanisms

ZHOU Yi^{1,2}, WANG Qing², ZHANG Bo¹, SONG Xin^{2,3*}

(1 College of Materials and Advanced Manufacturing, Hunan University of Technology, Zhuzhou, Hunan 412007, China; 2 State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 211135, China; 3 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Montmorillonite-loaded nano zero-valent iron (MMT/nZVI) was prepared from montmorillonite (MMT) by liquid-phase reduction using nano zero-valent iron (nZVI). The experimental results showed that the adsorption process of perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) by MMT/nZVI followed the pseudo-first-order kinetic model and Langmuir isotherm model. The theoretical maximum adsorption amount was 0.34 mg/g, which was 4.25 times higher than that of MMT (0.08 mg/g). MMT/nZVI exhibited better removal efficiency than MMT under different pH conditions, with the highest removal efficiency reaching 74.97% at pH 3. Additionally, the presence of Cl⁻ and SO₄²⁻ had minimal effects on PFOS removal, while CO₃²⁻ significantly inhibited the removal efficiency. In the presence of CO₃²⁻, MMT showed almost no PFOS removal efficiency, whereas MMT/nZVI exhibited the maximum removal efficiency of 15.87%, suggesting that MMT/nZVI performed better than MMT under the interference of ions in solutions. The surface characterization results of XRD, FTIR and XPS, in combination with the results from sorption performance, demonstrated that MMT/nZVI mainly relied on hydrogen bonding, complexation and hydrophobic interactions for the adsorption removal of PFOS. The integration of nZVI enhanced the hydrophobicity of MMT and promoted the complexation reaction between PFOS and iron oxide minerals, which synergistically improved the adsorption performance of MMT/nZVI, resulting in the higher adsorption capacity for PFOS than that of MMT.

① 基金项目: 中国建筑第八工程局有限公司技术开发项目(CSCEC-PT-009)和山东省绿色产业与环境安全创新创业共同体项目(2013-LSGTT-CX-004)资助。

* 通信作者(xsong@issas.ac.cn)

作者简介: 周依 (1999—), 女, 湖南邵阳人, 硕士研究生, 主要从事纳米材料在 PFAS 环境污染治理中的应用研究。E-mail: zhouyi@issas.ac.cn

Key words: Montmorillonite; Nanoscale zero-valent iron; PFOS; Complexation reactions; Hydrogen bonding; Hydrophobic interactions

全氟辛烷磺酸及其盐类(Perfluorooctane sulfonic acid, PFOS), 作为一类传统的全氟和多氟烷基化合物(Per- and polyfluoroalkyl compounds, PFAS), 最早由美国 3M 公司于 1950 年开始商业化生产。由于其具有优异的耐高温性、疏水性和防污性而被广泛应用于纺织品、化妆品、消防泡沫、食品包装和防污涂料等领域^[1-4]。PFOS 的广泛使用及其在环境中的持久性, 使其在土壤、水体、空气、食物、动物甚至人体内均被广泛检出^[5-7]。研究表明, PFAS 对人体健康具有多方面的负面影响, 包括免疫毒性、肝毒性、致癌性, 以及对发育和生殖具有潜在危害^[8-10]。目前, 国际癌症研究机构(IARC)已将 PFOS 列为 2B 类致癌物^[11], 并于 2009 年将其列入《斯德哥尔摩公约》^[12]。在中国, 针对饮用水中的 PFOS, 建议限值不超过 40 ng/L^[13]。然而, 在实际地下水中, PFOS 浓度常常超出这一限值, 尤其在工业区、机场和军事设施等特定区域的地下水中, PFOS 污染问题尤为严重^[14]。因此, 有效去除水体中的 PFOS, 是亟待解决的环境治理难题之一。

现有的水体中 PFOS 污染的去处方法包括吸附^[15]、生物降解^[16]和化学氧化^[17]。其中, 吸附具有操作简单、适用范围广、高效、经济的优点。先前的研究表明, 使用各种吸附剂(如活性炭、树脂、胺化生物质和黏土)进行吸附是去除水中 PFAS 的有效方法^[18-21]。蒙脱土(Montmorillonite, MMT)作为一种天然黏土矿物, 成本低, 天然储量丰富, 具有较大的比表面积和发达的传质通道, 且不会造成二次污染, 因而在污水污染修复领域得到了广泛的应用研究^[22-23]。此外, MMT 具有特殊的层状结构以及特有的表面和层间插层化学性质, 这使得其具有良好的改性潜力^[24]。然而, MMT 的亲水性和表面带永久性负电荷的特点限制了其对于某些疏水性有机污染物的去除。因此, 针对 PFOS 中碳氟链的疏水性和官能团的亲水性, 及其能与多种官能团发生不同相互作用的性质, 对 MMT 进行特定改性, 有望实现对 PFOS 的有效去除^[25-26]。

MMT 的改性手段主要包括酸活化、热处理和插层。其中, 插层可以有效改变蒙脱土的结构和性能, 尤其在提升吸附能力、增强稳定性、改善与有机物质相互作用等方面具有显著效果。纳米零价铁(Zero-valent iron nanoparticle, nZVI)是一种成本低、易制备、具有高比表面积和强大还原能力的环境友好型材料^[27], 被广泛用于氯化有机物、重金属和硝酸盐

等污染修复^[28-30]。近年来, 随着对 PFAS 污染问题的关注不断增加, nZVI 也开始被应用于 PFAS 的降解和去除研究^[31-32]。然而, nZVI 的实际应用仍然面临重重阻碍, 如在水溶液中, 不同的溶液化学参数可能使裸露的 nZVI 迅速失活, 从而缩短其寿命^[33-35]。此外, nZVI 颗粒的聚集会影响其稳定性, 从而降低其反应效率^[36]。综合考虑 MMT 和 nZVI 的性能及优缺点, 将 nZVI 插层到 MMT 中, 可提高 nZVI 分散性^[37], 并在一定程度上降低 MMT 的亲水性和表面负电荷密度, 提高 MMT 对 PFOS 的去除性能。然而, 目前尚无使用 MMT 负载 nZVI(MMT/nZVI)去除 PFOS 的研究。

因此, 本研究拟合成 MMT/nZVI 复合材料, 分析其理化特性, 探究其对 PFOS 的去除性能, 并解析溶液 pH、共存离子及离子强度的变化对 MMT/nZVI 去除 PFOS 的影响, 以揭示 MMT/nZVI 去除 PFOS 的吸附机理。

1 材料与方法

1.1 供试化学试剂

全氟辛烷磺酸盐($C_8F_{17}KO_3S$)和六水合氯化铁($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)由国药集团化学试剂有限公司提供。硼氢化钠($NaBH_4$)购自上海凌峰化学试剂有限公司。蒙脱土(MMT, 纯度 85%)由古丈县山磷石语矿产品有限公司提供。乙酸铵(CH_3COONH_4)和甲醇(CH_3OH , 色谱纯)分别购自上海西陇化工有限公司和德国默克化工技术(上海)有限公司。除 MMT 和甲醇外, 其余所有药剂均为分析纯。

1.2 MMT/nZVI 制备

将 50.0 g MMT 与 1 L 浓度为 0.1 mol/L 的 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 混合搅拌 6 h, 反应后, 固液分离。为了确保 MMT 的阳离子交换位点被 Fe^{3+} 完全饱和, 重复上述步骤 6 次。接着, 用去离子水多次洗涤离心后的固体, 直到 Cl^- 被完全去除。然后, 将固体与除氧去离子水混合, 并转移至 500 mL 三颈烧瓶中。烧瓶中间口连接滴液漏斗, 两侧口分别作为氮气入口和排气口, 接口处均用保鲜膜密封。再称取 4 g $NaBH_4$ 溶于 50 mL 除氧去离子水中, 转入滴液漏斗, 以 1 mL/min 的速率缓慢滴入烧瓶; 同时, 在 400 r/min 的磁力搅拌下进行反应。在滴加完成后, 关闭滴液漏斗活塞, 防止空气进入烧瓶, 并继续搅拌 1 h, 确保反应充分

进行。整个过程中,需持续通入氮气,保证溶液中无溶解氧,以防止合成过程中 Fe^0 的氧化钝化。最后,用除氧去离子水和甲醇洗涤悬浮液3次,通过离心分离得到固体,并将其真空干燥48 h,最终得到MMT/nZVI复合材料。

1.3 材料表征

采用扫描电子显微镜-能谱仪(SEM-EDS, Thermo Scientific Apreo 2S, 美国)观察MMT和MMT/nZVI的表面形貌和结构。为探究改性对MMT晶体结构的影响,以铜靶(40 kV/40 mA, $K\alpha$ $\lambda=0.154\ 053\ 8\ \text{nm}$)作为辐射源,采用X射线衍射仪(XRD, Bruker D8 ADVANCE, 德国)对MMT和MMT/nZVI分别在 $3^\circ\sim 10^\circ$ 和 $10^\circ\sim 85^\circ$ 的 2θ 范围内进行测定。通过X射线光电子能谱(XPS, Thermo Scientific Nexsa, 美国),在 $\text{Al-K}\alpha$ 光源下对吸附反应前后的MMT和MMT/nZVI表面元素组成和价态进行分析。采用傅里叶红外光谱仪(FTIR, Thermo Fisher -Nicolet is20, 美国)在波段为 $400\sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 的范围内对吸附反应前后的MMT和MMT/nZVI进行扫描,扫描次数32次,分辨率为 $4\ \text{cm}^{-1}$ 。使用接触角/表面张力测量仪(Dataphysics DCAT21, 德国)测试材料的水接触角。使用Zeta电位仪(BeNano 180 Zeta Pro, 中国)测量材料的表面电荷。

1.4 批试验

在50.0 mL聚丙烯离心管中加入20.0 mL的PFOS溶液,并向其中加入20.0 mg的吸附剂(用量为1.0 g/L),进行吸附去除批试验。将PFOS的储备溶液引入上述反应体系中,使最终浓度为1.0 mg/L(该浓度用于动力学试验及环境因素影响试验;等温吸附试验的初始浓度另行配制)。根据试验设计,使用0.1 mol/L HCl或NaOH调节溶液的初始pH,使用NaCl、 Na_2CO_3 、 Na_2SO_4 试剂调节溶液中的共存离子和离子强度。随后,将离心管置于MQL-61R型轨道摇床(中国上海民权仪器有限公司)上反应6 h,设定摇床温度为 25°C ,振荡速度为200 r/min。待反应结束后,取样分析,分析前用 $0.02\ \mu\text{m}$ 滤器过滤上清液。所有试验均重复3次,除非另有说明,所有试验步骤保持不变。

为了研究MMT和MMT/nZVI对PFOS的吸附行为,分别对两种材料进行了吸附动力学和吸附等温线试验。吸附动力学试验的取样时间分别设定为0、2、5、10、20、30、60 min;吸附等温线试验中PFOS的初始浓度分别设置为0.01、0.02、0.04、0.08、0.12、0.16、0.60和1.0 mg/L。为了探究不同环境因素对

MMT和MMT/nZVI吸附效果的影响,分别在不同的初始pH、共存离子及其强度条件下进行吸附试验。初始pH分别设置为3.0、5.0、7.0、9.0、11.0,共存离子分别设置为 Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} ,离子强度分别设置为1、5、10、20、50 mmol/L。

1.5 PFOS测定方法

使用配备AB SCIEX API3200质谱的Shimadzu LC-20A高效液相色谱-串联质谱(HPLC-MS/MS)系统检测溶液中的PFOS浓度,该系统采用多反应监测(MRM)的负电喷雾离子化(ESI)模式。色谱分离采用Agilent YMC-Triart C18色谱柱($150.0\ \text{mm}\times 4.6\ \text{mm}$, $5.0\ \mu\text{m}$ 粒径),分离温度为 40°C 。流动相为10 mmol/L的乙酸铵溶液(A)和色谱甲醇(B),进样量为 $10.0\ \mu\text{L}$,流速为0.8 mL/min。HPLC-MS/MS的定量限为 $0.2\ \mu\text{g/L}$ 。

1.6 数据处理与分析

分别采用准一级动力学方程(式(1))和准二级动力学方程(式(2))对MMT和MMT/nZVI去除PFOS的试验数据进行拟合,研究材料对PFOS的吸附过程并探究动力学特征^[38]。

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

$$Q_t = K_2 Q_e^2 t / (1 + K_2 Q_e t) \quad (2)$$

式中: t 为吸附时间, min; Q_t 为 t 时刻材料对PFOS的吸附量, mg/g; Q_e 为吸附平衡时材料中PFOS的吸附量, mg/g; k_1 为准一级反应速率常数, min^{-1} ; k_2 为准二级反应速率常数, $\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min})$ 。

吸附等温线采用Langmuir(式(3))和Freundlich(式(4))模型进行拟合^[38], 方程如下:

$$Q_e = (Q_{\max} b C_e) / (1 + b C_e) \quad (3)$$

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

式中: C_e 为吸附平衡时溶液中剩余的未被吸附的吸附质浓度, mg/L; $Q_{\max}$ 为最大吸附容量, mg/g; b 为吸附强度, L/mg; K_F 为吸附容量, $(\text{mg}^{1-1/n}\text{L}^{1/n})/\text{g}$; n 为吸附指数, 当 $n>1$ 时, 表明吸附过程是有利的, n 值越大, 吸附过程越有利。

使用Excel 2021进行数据计算与处理, 采用Origin 2025进行相关分析和绘图。

2 结果与讨论

2.1 MMT和MMT/nZVI理化性质表征

从图1A可观察到, MMT呈典型的层状结构, 且各层之间紧密结合; 而从图1B可以看出, MMT/nZVI的层间和表面出现了大量的均匀球形颗粒物, 这表明nZVI被成功负载到MMT上。与以往研究中nZVI以成簇的球形链状结构出现不同,

MMT/nZVI 中的 nZVI 颗粒分散性较好, 表明 MMT 的负载有效防止了 nZVI 颗粒的聚集。此外, 从图 1F 中可以看出, Fe 元素在 MMT/nZVI 的表面分布均匀。对比 Al 和 Si 元素(图 1D~1E)发现, Fe 元素含量在

MMT/nZVI 中较高, 质量占比为 34.8%。这一结果进一步证实 MMT 成功负载了 nZVI, 并提高了 nZVI 的分散性, 且 MMT 作为载体具有优异的负载能力, 能够为 nZVI 提供丰富的负载位点。

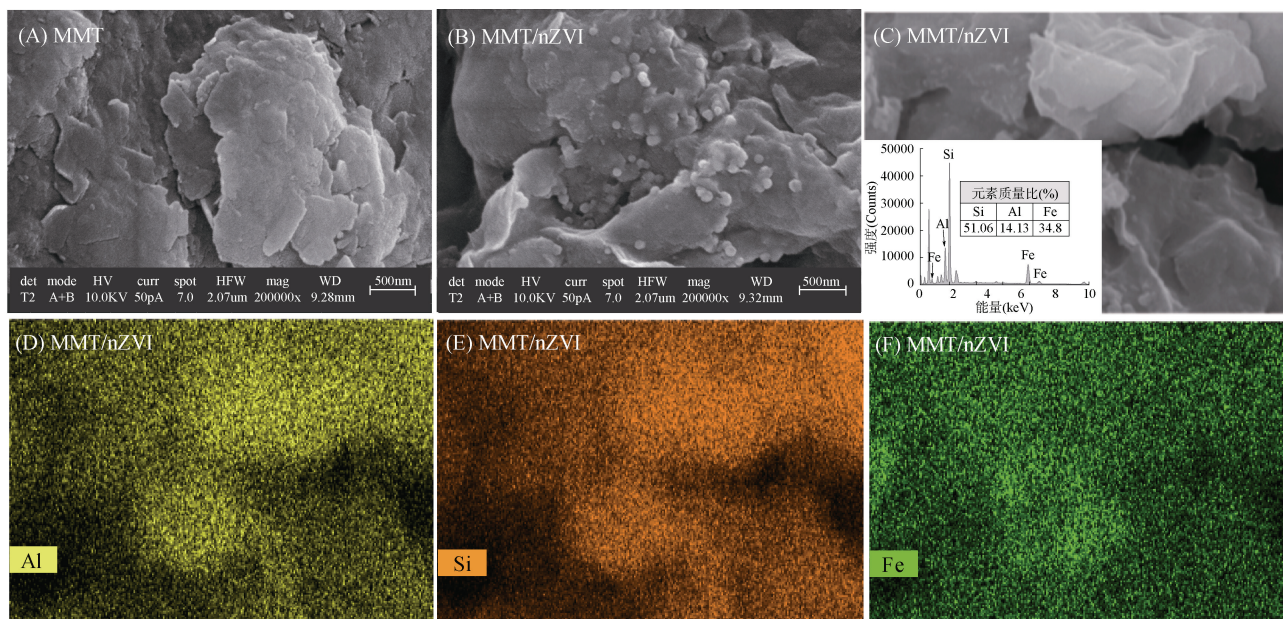


图 1 MMT(A)和 MMT/nZVI(B)的 500 nm SEM 图像及 MMT/nZVI 的 EDS 元素映射图(C~F)
Fig. 1 500 nm SEM images of MMT(A)and MMT/nZVI(B), and EDS elemental mappings of MMT/nZVI(C~F)

为进一步研究改性对 MMT 层间距和晶体结构的影响, 采用 XRD 技术对 MMT 和 MMT/nZVI 进行了检测分析。从图 2A 中可以看到, 未改性的 MMT 的层间距为 1.24 nm, 而当 nZVI 被负载到 MMT 上后, MMT 的层间距缩小至 1.17 nm。这一变化与 Xu 等^[39]的研究结果相一致, 他们同样发现, 与 MMT 相比, MMT/nZVI 的层间距有减小的趋势。从图 2B 中可观察到, MMT/nZVI 的 XRD 图谱分别在 2θ 为 19.9° 、 26.7° 、 35.1° 、 54.1° 和 62.0° 时显示出与 MMT 典型

衍射峰一致的特征峰^[37,40]。这些结果表明, 负载 nZVI 并未改变 MMT 的晶体结构, 说明 MMT 的结构具有良好的稳定性。此外, 在 30.1° 和 35.68° 处还观察到与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相关的微弱衍射峰^[41-42], 表明 Fe^0 的表面可能发生了钝化, 形成了以 Fe^0 为中心的核壳结构, 从而可以防止 Fe^0 的快速氧化^[43-45]。值得注意的是, 在 MMT/nZVI 的 XRD 谱图中并未检测到 Fe^0 的特征衍射峰, 这表明复合材料中不存在聚集的 Fe^0 ^[46], nZVI 在 MMT 上的分散较好。

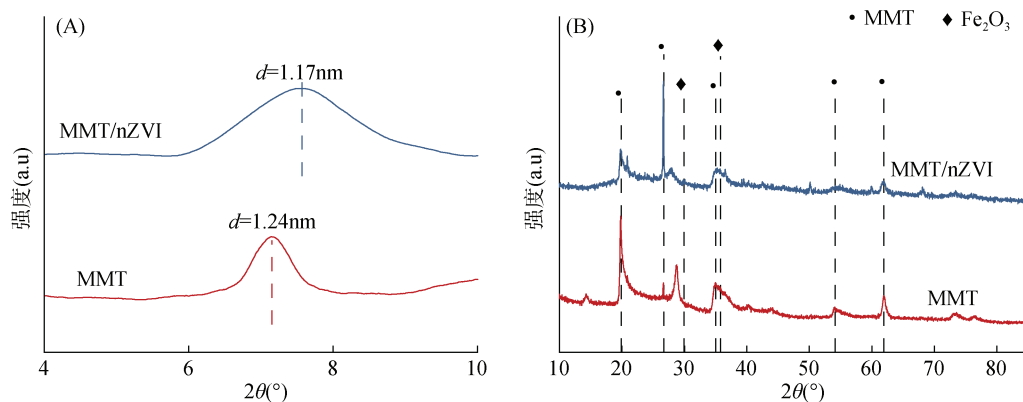


图 2 MMT 和 MMT/nZVI 的 X 射线衍射图谱(A: 2θ 范围为 $4^\circ\sim10^\circ$; B: 2θ 范围为 $10^\circ\sim85^\circ$)
Fig. 2 XRD spectra of MMT and MMT/nZVI: (A) 2θ range of $4^\circ\sim10^\circ$; (B) 2θ range of $10^\circ\sim85^\circ$

材料的润湿性是影响其与环境相互作用的关键特性之一,也是其与污染物之间反应的重要影响因素。本研究通过测量水接触角来表征材料的润湿性,测试结果如图3所示。从图3中可以看到,MMT的水接触角几乎为 0° ,表明其具有较强的亲水性。然而,负载了nZVI后,MMT/nZVI的水接触角明显上升,达到了 25.7° ,表明材料的疏水性得到增强。这种变化可能会使MMT/nZVI对疏水性污染物的吸附亲和力和提高。



图3 MMT(A)和MMT/nZVI(B)的水接触角
Fig. 3 Water contact angles of MMT(A) and MMT/nZVI(B)

在不同pH环境下,材料的表面电荷可能会受pH的影响而发生变化,从而影响其对污染物的吸附^[47]。因此在室温、0.01 mol/L 硝酸钾恒定离子强度背景下,使用Zeta电位分析仪在pH为3.0~11.0的范围内分别测试了MMT和MMT/nZVI表面的Zeta电位变化情况,结果如图4所示。在pH为3.0~11.0的范围内,MMT和MMT/nZVI的Zeta电位值始终为负,表明材料表面带负电荷,这些负电荷主要来自于MMT的边缘电荷和结构电荷位点。边缘电荷是由于羟基的去质子化,而结构电荷是由于四面体层(Si^{4+} 被 Al^{3+} 取代)和八面体层(Al^{3+} 被 Mg^{2+} 或其他低价阳离子取代)发生了异价类质同象置换,从而产生的永久性负电荷^[48-49]。此外,随着pH的增加,两种材料的Zeta电位值均呈降低趋势,且在整个pH范围内,MMT/nZVI的Zeta电位始终高于MMT。这是因为在

低pH条件下,溶液中的 H^+ 与MMT表面上的羟基会发生质子化($\text{M}-\text{OH}_2^+$),使其表面正电荷增加,而随着pH逐渐升高,MMT表面的羟基会失去一个 H^+ ,发生去质子化($\text{M}-\text{O}^-$),从而留下带负电荷的氧原子,导致Zeta电位下降^[50]。然而负载nZVI后,nZVI颗粒可以与MMT表面的官能团(如羟基、硅氧基等)发生相互作用,从而中和部分负电荷,使MMT/nZVI整体的负电荷密度降低。负电荷密度的降低可以削弱材料与阴离子污染物之间的静电排斥作用,对于阴离子污染物的吸附是有利的。

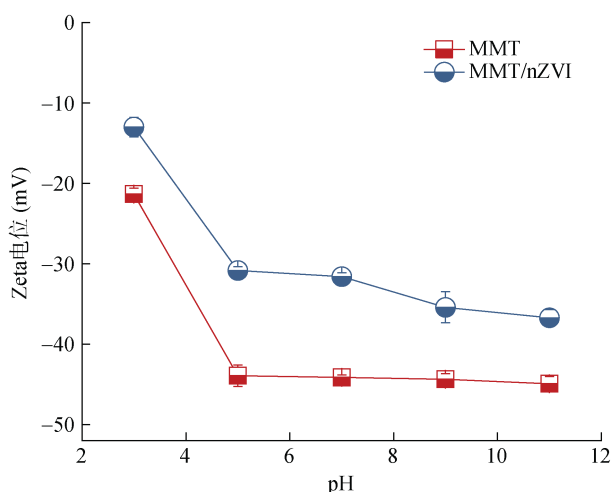


图4 MMT和MMT/nZVI的Zeta电位变化图
Fig. 4 Zeta potential changes of MMT and MMT/nZVI

2.2 MMT和MMT/nZVI去除PFOS的吸附动力学与吸附等温线

2.2.1 吸附动力学 图5显示了不同反应时间下,MMT和MMT/nZVI对PFOS的去除率以及动力学拟合结果。从图5A中可以看出,MMT对PFOS的去

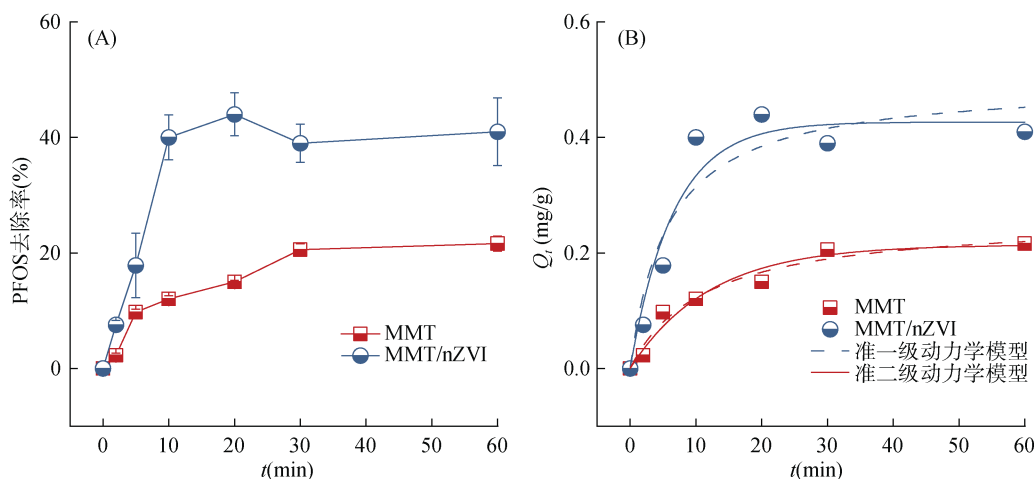


图5 MMT和MMT/nZVI对PFOS的去除率随时间的变化曲线(A)和吸附动力学拟合曲线(B)
Fig. 5 Removal rates versus time (A) and adsorption kinetics fitting curves (B) of MMT and MMT/nZVI for PFOS

除率最高仅为 21.6%，并在反应 30 min 后达到吸附平衡，去除效果较差。这是由于 MMT 表面带负电荷，而 PFOS 在水溶液中也以阴离子的形式存在，两者之间存在静电排斥，从而导致吸附效果较差。而负载 nZVI 后，MMT/nZVI 对 PFOS 的去除呈先上升后下降的趋势，最后在反应 30 min 后达到吸附平衡，且最大去除率为 41.0%。MMT/nZVI 较 MMT 的去除效果得到了提升。

采用准一级和准二级动力学模型对 MMT 和 MMT/nZVI 吸附 PFOS 的动力学曲线进行拟合，拟合结果及参数见图 5B 和表 1。其中，MMT 的准一级和

准二级动力学模型拟合相关系数 R^2 分别为 0.960 6 和 0.967 3，两模型的拟合参数差异不大，表明物理吸附和化学吸附在 MMT 去除 PFOS 的反应过程中均发挥了重要作用。而 MMT/nZVI 对 PFOS 的去除则更偏向符合准一级动力学模型，表明反应过程中物理吸附占主导地位。根据准一级动力学反应速率常数 k_1 可知，MMT/nZVI 去除 PFOS 的速率是 MMT 的 1.8 倍；根据平衡吸附量 Q_e 可知，MMT/nZVI 吸附 PFOS 的量是 MMT 的 2 倍。综上所述，MMT/nZVI 更有利于 PFOS 的吸附去除。

表 1 MMT 和 MMT/nZVI 对 PFOS 吸附的准一级和准二级动力学模型拟合参数
Table 1 Pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetics parameters for PFOS adsorption by MMT and MMT/nZVI

材料	准一级动力学模型拟合参数			准二级动力学模型拟合参数		
	$k_1(\text{min}^{-1})$	$Q_e(\text{mg/g})$	R^2	$k_2(\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min}))$	$Q_e(\text{mg/g})$	R^2
MMT	0.08	0.21	0.960 6	0.34	0.26	0.967 3
MMT/nZVI	0.15	0.43	0.936 1	0.35	0.50	0.890 0

2.2.2 吸附等温线 图 6 展示了不同 PFOS 初始浓度下，MMT 和 MMT/nZVI 对 PFOS 吸附的影响及吸附等温线拟合结果。由图 6A 和 6B 可知，当 PFOS 初始浓度从 0.01 mg/L 增加至 0.60 mg/L 时，MMT 和 MMT/nZVI 对 PFOS 的吸附量也随之增加。这是因为 PFOS 初始浓度的升高，会使分布于吸附材料周围的 PFOS 分子数量相应增加，浓度梯度的增大使得传质推动力提高，从而使吸附进行得更彻底^[51]。而当 PFOS 浓度从 0.6 mg/L 增加至 1.0 mg/L 时，MMT 和 MMT/nZVI 对 PFOS 的吸附量不再增加，此时 MMT 和 MMT/nZVI 对 PFOS 的吸附量分别为 0.05 mg/g 和 0.21 mg/g。这是由于吸附材料的投加量一定时，其只能提供固定数量的吸附位点，随着 PFOS 浓度的增加，吸附位点逐渐饱和，难以继续吸附溶液中的 PFOS，从而导致吸附量不再增加^[52]。值得注意的是，PFOS 在自然环境中通常以纳克级(ng/L)的浓度存在，因此即使 MMT/nZVI 对 PFOS 的吸附量只有 0.21 mg/g，但对于环境中的 PFOS，该吸附量是有效的，且 MMT/nZVI 价格低廉、易于制备，这使得其有可能成为一种具有良好经济效益的 PFOS 吸附剂。

分别采用 Langmuir 模型与 Freundlich 模型对 MMT 和 MMT/nZVI 去除 PFOS 的吸附曲线进行拟合(图 6C、6D)，拟合参数如表 2 所示。从表 2 中的拟合相关系数 R^2 可以看出，MMT 和 MMT/nZVI 对 PFOS 的吸附去除更加符合 Langmuir 模型， R^2 分别为 0.98 和 0.96，这说明吸附过程以均匀的单分子层吸附为主^[53]。由 Langmuir 模型的拟合参数可知，MMT/

nZVI 对 PFOS 的理论最大吸附容量为 0.34 mg/g，而 MMT 的最大吸附容量仅为 0.08 mg/g，MMT/nZVI 的吸附量是 MMT 的 4.25 倍。这表明 nZVI 的负载，在 MMT/nZVI 吸附 PFOS 的过程中发挥了重要作用。Langmuir 吸附平衡常数 b 的大小直接与吸附过程的强度和效率相关， b 值越大，表明吸附剂对吸附质的亲和力越强，吸附越容易发生。拟合得出的 MMT 和 MMT/nZVI 吸附 PFOS 的 b 值分别为 2.59 和 2.73，表明 MMT/nZVI 对 PFOS 具有更强的吸附能力^[54]。

2.3 MMT 和 MMT/nZVI 吸附去除 PFOS 的影响因素

2.3.1 初始 pH 溶液 pH 是影响吸附材料吸附过程的因素之一。pH 的变化会影响吸附材料表面基团的电离情况，从而改变其表面电荷分布。图 7 展示了在 pH 3~11 范围内 MMT 和 MMT/nZVI 对 PFOS 的去除率变化情况。其中，由图 7A 可知，MMT 在酸性条件下对 PFOS 的去除率要高于碱性条件下，在 pH 5 时，PFOS 去除率最高为 18.83%，而在 pH 11 时，去除率仅为 0.57%。由于在酸性条件下，MMT 表面的羟基会质子化，形成带有更多正电荷的羟基($-\text{OH}_2^+$)，这种正电荷使 MMT 表面能够更有效地吸附带负电的 PFOS 阴离子，从而提升吸附效果。随着 pH 的升高，表面羟基开始去质子化，留下带负电的氧原子。由于静电排斥作用，带负电的氧原子与 PFOS 的阴离子产生相互排斥，导致 MMT 对 PFOS 的吸附能力下降^[50]。负载 nZVI 后，MMT/nZVI 对 pH 显示出更高的依赖性，但整体 PFOS 去除率均高于未改性

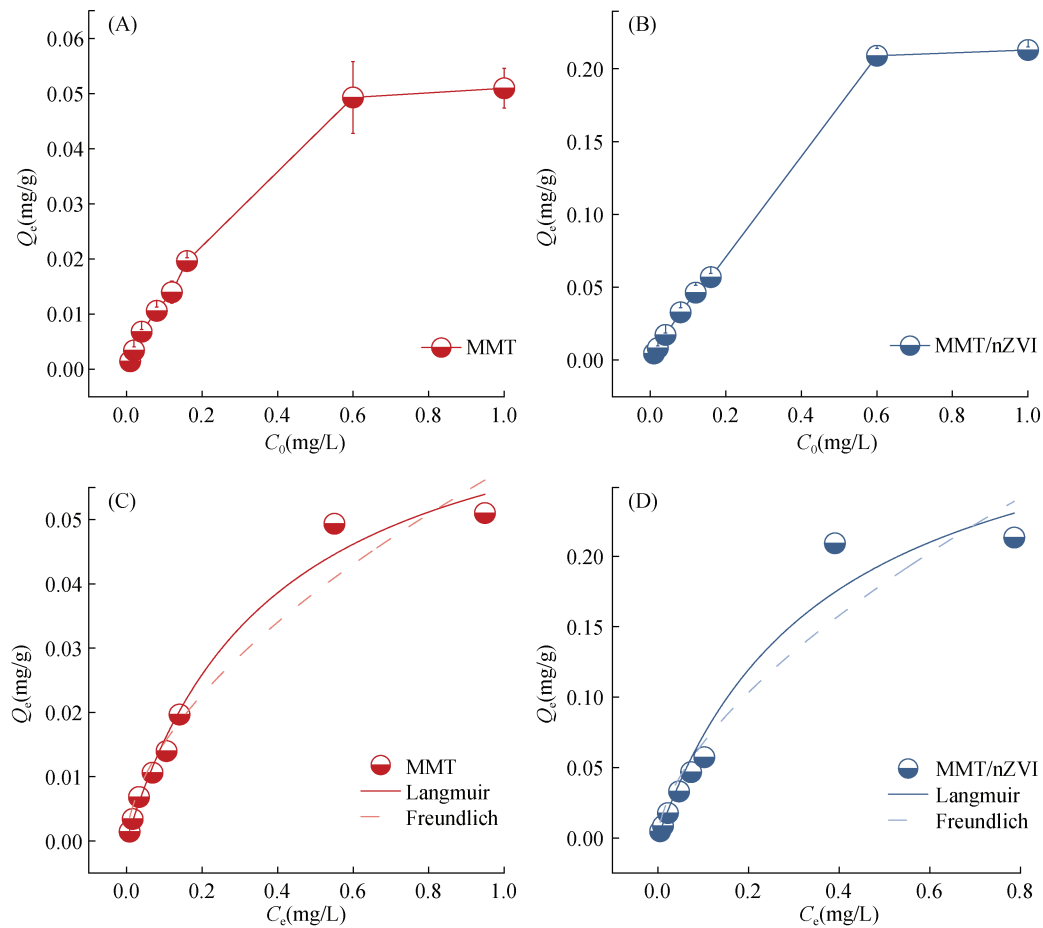


图 6 MMT 和 MMT/nZVI 对 PFOS 的吸附等温线(A、B)及模型拟合曲线(C、D)
Fig. 6 Adsorption isotherms (A, B) of PFOS on MMT and MMT/nZVI, and model fittings (C, D)

表 2 MMT 和 MMT/nZVI 吸附 PFOS 的等温吸附模型拟合参数
Table 2 Isotherm model fitting parameters of PFOS adsorption by MMT and MMT/nZVI

吸附质	吸附剂	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
		$Q_{\max}(\text{mg/g})$	$b(\text{L/mg})$	R^2	$K_F(\text{mg}^{1-1/n}\text{L}^{1/n}/\text{g})$	n	R^2
PFOS	MMT	0.08	2.59	0.98	0.06	1.72	0.95
	MMT/nZVI	0.34	2.73	0.96	0.28	1.63	0.91

MMT(图 7B)。MMT/nZVI 对 PFOS 的吸附随 pH 的增加而显著降低,在 pH 3 的强酸条件下,PFOS 去除率达到最高(74.97%),而在 pH 11 时,PFOS 去除率仅 14.83%。由于在酸性条件下,Fe⁰与溶液中 H⁺反应,使 MMT 表面产生大量 Fe 离子,而阴离子 PFOS 与铁阳离子之间存在静电吸引,这使得 MMT/nZVI 可以吸附更多的 PFOS。但在碱性条件下,溶液中的 OH⁻以及 MMT 表面去质子化产生的负电荷与 PFOS 之间存在静电排斥,这阻碍了 MMT/nZVI 对 PFOS 的吸附,从而导致吸附效果下降。

2.3.2 共存离子及离子强度 在自然环境的水体介质中,通常共存着多种溶解性组分,例如无机盐离子。为了评估 MMT/nZVI 在自然环境中的适应能力,

对水体介质中常见的 3 种阴离子(Cl⁻、SO₄²⁻和 CO₃²⁻)以及其离子强度(1、5、10、20、50 mmol/L)影响下 MMT 和 MMT/nZVI 对 PFOS 的去除性能进行了研究(图 8)。结果表明,Cl⁻和 SO₄²⁻的存在以及其浓度的增加,对 MMT 和 MMT/nZVI 吸附 PFOS 的影响并不明显。然而当溶液中存在 CO₃²⁻时,两种材料对 PFOS 的去除效果均明显降低,其中 MMT 的去除效果几乎为 0,MMT/nZVI 在 1~50 mmol/L 的 CO₃²⁻浓度范围内对 PFOS 最大去除率仅 15.87%。与 Cl⁻和 SO₄²⁻离子相比,CO₃²⁻的影响更大^[55]。这可能是因为 CO₃²⁻具有较强的碱性,其在水溶液中能够与水分子反应,生成 OH⁻和 HCO₃⁻,从而提高溶液的 pH,影响材料表面电荷分布。在 2.1 节的 Zeta 电位分析中,溶液 pH

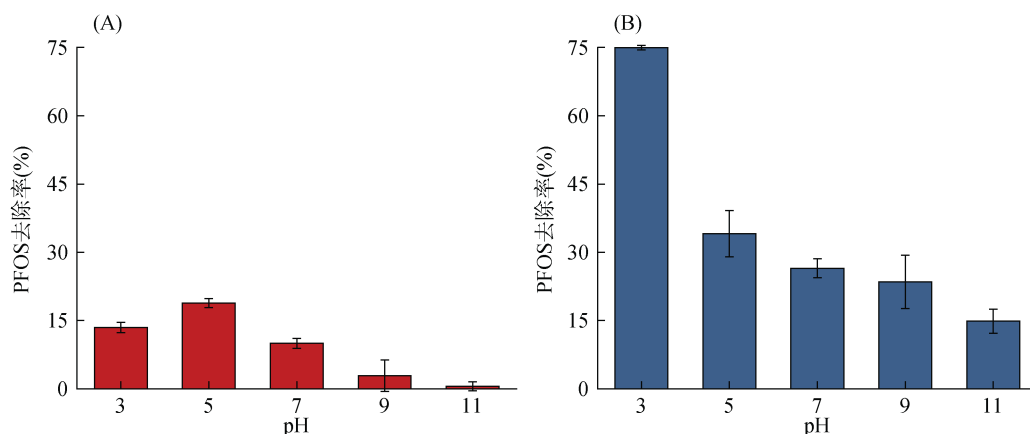


图 7 不同 pH 对 MMT(A)和 MMT/nZVI(B)去除 PFOS 的影响

Fig. 7 Effects of different pH on PFOS removal by MMT (A) and MMT/nZVI (B)

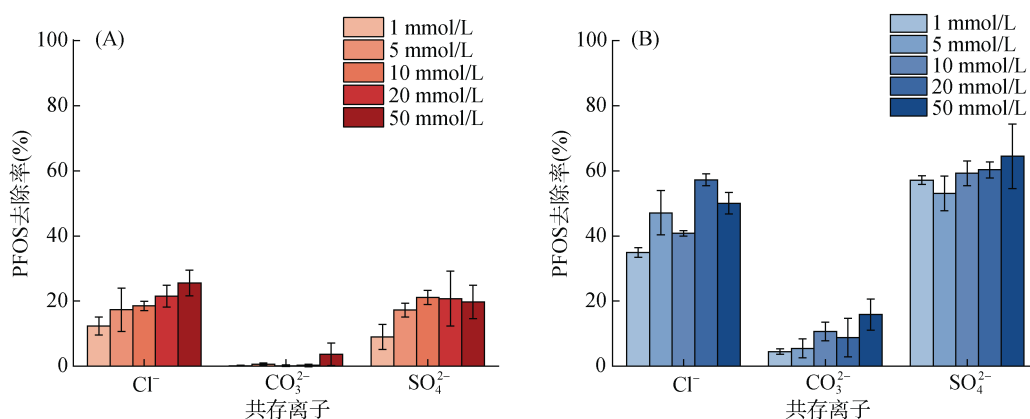


图 8 不同离子及离子强度对 MMT(A)和 MMT/nZVI(B)去除 PFOS 的影响

Fig. 8 Effects of different ions and ionic strengths on removal of PFOS by MMT(A) and MMT/nZVI(B)

越高, MMT 和 MMT/nZVI 表面所带负电荷越多。因此, 由于静电排斥以及离子竞争作用, 吸附材料对 PFOS 的吸附效果明显下降。

2.4 MMT/nZVI 去除 PFOS 的机理

图 9A 和 9B 展示了 MMT 和 MMT/nZVI 吸附 PFOS 反应前后的 FTIR 图谱, 结合表 3 可知, 反应后的 MMT/nZVI 显示出了与 MMT 相关的基本结构特征, 包括 Al-OH、Si-OH 以及层间水分子等官能团^[56-61]。通过对比反应前后的 FTIR 图谱, 发现反应后的 MMT 和 MMT/nZVI 在 800~1 000 cm⁻¹ 的范围内均出现了与 C-F 键相关的弯曲振动峰^[62], 表明两种材料均具备吸附 PFOS 的能力。进一步分析发现, 两种材料的 Al-OH 和 Si-OH 弯曲振动峰在反应后均发生了明显变化, 表明 MMT 上的铝氧化物和硅氧化物均参与了 PFOS 的吸附过程。以往的研究表明, PFOS 可能通过配体交换取代铝氧化物上的羟基^[63], 或通过静电作用以及与 MMT 表面的羟基形成氢键来实现对 PFOS 的吸附^[50,64]。此外, 还有研究发现, PFOS 的磺酸盐基团能够与矿物表面的金属原子反应, 形成

络合物^[65]。值得注意的是, MMT/nZVI 上 C-F 键的弯曲振动峰较 MMT 更强, 表明 MMT/nZVI 吸附的 PFOS 量更多。除利用 MMT 上的氧化物和羟基外, MMT/nZVI 可能与 PFOS 还发生了其他的反应。这一点可以从图 9B 中观察到, 即位于 795 和 473 cm⁻¹ 处的 Fe-OH 和 Fe-O 弯曲振动峰在吸附 PFOS 后发生了明显变化^[66], 这表明铁氧化物在 PFOS 的吸附过程中也发挥了积极作用。据以往研究, PFOS 的磺酸盐基团可以与 α -Fe₂O₃ 表面形成外球复合物^[67], 进而提高 MMT/nZVI 对 PFOS 的吸附量。

MMT 和 MMT/nZVI 在吸附 PFOS 反应前后的 O1s 结合能变化如图 9C 和 9D 及表 4 所示。反应前 MMT 的 O1s 峰被分成了两个小峰, 分别是结合能为 531.92、533.12 eV 的与 Al-OH、Si-O 键相关的峰^[68]。吸附 PFOS 后, Al-OH 和 Si-O 键的 O1s 峰结合能降低。结合能的降低是由于原子或分子的电子云密度增加, 而电子云密度的增加与新化学键以及氢键的形成有关^[69]。因此, 根据 XPS 表征结果, 铝氧化物和硅氧化物与 PFOS 反应形成了氢键和络合物。

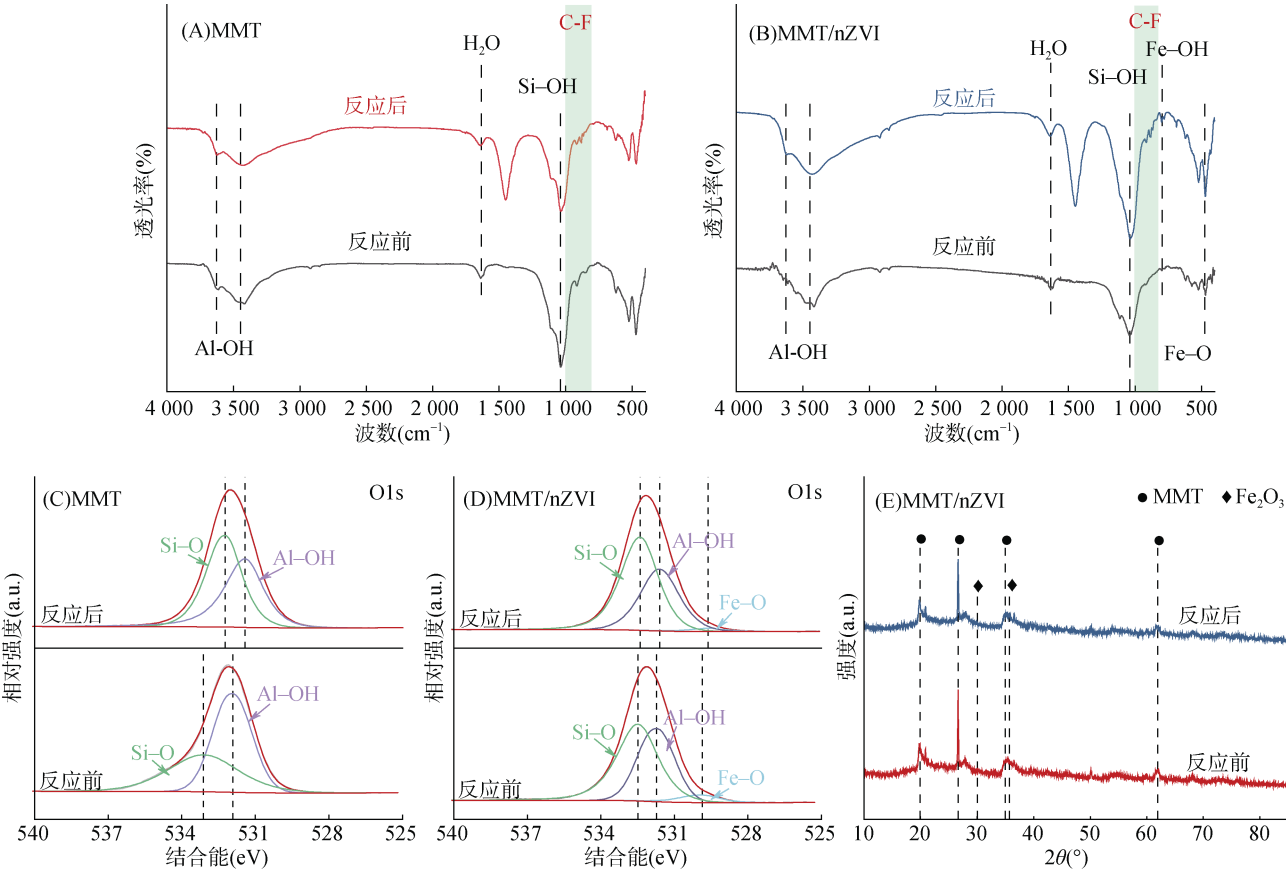


图 9 MMT 和 MMT/nZVI 吸附 PFOS 反应前后的红外光谱图(A、B)、O1s 精细谱图(C、D)和 X 射线衍射图谱(E)
Fig. 9 FTIR spectra(A, B), O1s orbital scan spectra (C, D), and X-ray diffraction patterns(E) of MMT and MMT/nZVI before and after reaction of adsorbed PFOS

表 3 FTIR 特征峰波数对应的官能团
Table 3 FTIR wavenumbers and their assignments

波数(cm^{-1})	官能团	波数(cm^{-1})	官能团
3 400~3 700	Al-OH 伸缩振动	1 041	Si-OH 伸缩振动
1 634	水分子的弯曲振动	795	Fe-OH 弯曲振动
800~1 000	C-F 的弯曲振动	473	Fe-O 弯曲振动

表 4 根据 XPS 数据计算的 O1s 结合能(eV)
Table 4 O1s binding energies calculated from XPS data

样品	O1s		
	Al-OH	Si-O	Fe-O
MMT	531.92	533.12	—
MMT+PFOS	531.42	532.23	—
MMT/nZVI	531.72	532.49	529.87
MMT/nZVI+PFOS	531.6	532.4	529.63

MMT/nZVI 由于负载了 nZVI,除出现与 Al-OH 和 Si-O 键相关的峰外,还在 529.87 eV 处出现与 Fe-O 键相关的峰^[70]。与 MMT 一致,MMT/nZVI 在吸附 PFOS 后,所有峰的结合能均下降。但值得注意的是,MMT/nZVI 的 Al-OH、Si-O 和 Fe-O 键结合能下降得并不多,说明络合和氢键并非 MMT/nZVI 吸附 PFOS 的唯一方式。

据 2.1 节中 MMT/nZVI 水接触角表征分析,推测疏水相互作用也参与了 PFOS 的吸附过程。

图 9E 为 MMT/nZVI 在反应前后 2θ 为 10° ~ 85° 范围内的 XRD 谱图,从中可观察到,吸附 PFOS 后的 MMT/nZVI 出现了与 MMT 典型衍射峰一致的特征峰。这表明 MMT 的结构具有良好的稳定性。与反应前的 MMT/nZVI 相比,原本在 2θ 为 30.1° 和 35.68° 处出现的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 衍射峰未被观察到。结合 FTIR 表征结果,XRD 表征再次证明了 Fe_2O_3 与 PFOS 之间存在相互作用。

3 结论

本研究通过液相还原法将 nZVI 负载到 MMT 上,制备了 MMT/nZVI 复合材料。这种改性不仅增

加了 MMT 的疏水性,降低了其表面负电荷密度,还有效提高了 nZVI 的分散性,有利于吸附以阴离子形式存在的疏水性污染物。XRD、FTIR 和 XPS 等表征结果表明,MMT/nZVI 中的铁氧化物、硅氧化物和铝氧化物能够与 PFOS 反应,形成氢键和络合物,从而有效吸附 PFOS。此外,MMT/nZVI 还能通过疏水相互作用进一步增强对 PFOS 的吸附,提高 PFOS 吸附去除效率。本研究揭示了 MMT/nZVI 对 PFOS 的吸附机理,为 MMT/nZVI 的应用提供了理论基础和试验依据,也为 MMT 吸附 PFOS 提供了新的改性思路。

参考文献:

- [1] Paul A G, Jones K C, Sweetman A J. A first global production, emission, and environmental inventory for perfluorooctane sulfonate[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(2): 386–392.
- [2] Barzen-Hanson K A, Roberts S C, Choyke S, et al. Discovery of 40 classes of per- and polyfluoroalkyl substances in historical aqueous film-forming foams (AFFFs) and AFFF-impacted groundwater[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(4): 2047–2057.
- [3] Gebbink W A, van Asseldonk L, van Leeuwen S P J. Presence of emerging per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in river and drinking water near a fluorochemical production plant in the Netherlands[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(19): 11057–11065.
- [4] Chen W B, Yang F, Hu E, et al. Occurrence, fate and risk assessment of per- and polyfluoroalkyl substances in wastewater treatment plants in Shaanxi, China[J]. *Environmental Pollution (Barking, Essex)*, 2022, 314: 120226.
- [5] Evich M G, Davis M J B, McCord J P, et al. Per- and polyfluoroalkyl substances in the environment[J]. *Science*, 2022, 375(6580): eabg9065.
- [6] Savage N. How to take ‘forever’ out of forever chemicals[J]. *Nature*, 2023, 624(7991). DOI: 10.1038/d41586-023-03876-9.
- [7] Giesy J P, Kannan K. Global distribution of perfluorooctane sulfonate in wildlife[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(7): 1339–1342.
- [8] Lau C, Anitole K, Hodes C, et al. Perfluoroalkyl acids: A review of monitoring and toxicological findings[J]. *Toxicological Sciences*, 2007, 99(2): 366–394.
- [9] Wang F Q, Liu W, Jin Y H, et al. Transcriptional effects of prenatal and neonatal exposure to PFOS in developing rat brain[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(5): 1847–1853.
- [10] Wang F Q, Liu W, Ma J S, et al. Prenatal and neonatal exposure to perfluorooctane sulfonic acid results in changes in miRNA expression profiles and synapse associated proteins in developing rat brains[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(12): 6822–6829.
- [11] Zahm S, Bonde J P, Chiu W A, et al. Carcinogenicity of perfluorooctanoic acid and perfluorooctanesulfonic acid[J]. *The Lancet Oncology*, 2024, 25(1): 16–17.
- [12] Chen Z H, Teng Y, Mi N, et al. Highly efficient hydrated electron utilization and reductive destruction of perfluoroalkyl substances induced by intermolecular interaction[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(6): 3996–4006.
- [13] Xian A, Wei C L, Tang Z W, et al. Fluorinated LDHs for selective sorption of PFOS: Unveiling the roles of increased hydrophobicity and F-F interactions[J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 362: 131851.
- [14] Ackerman Grunfeld D, Gilbert D, Hou J, et al. Underestimated burden of per- and polyfluoroalkyl substances in global surface waters and groundwaters[J]. *Nature Geoscience*, 2024, 17(4): 340–346.
- [15] Senevirathna S T M L D, Tanaka S, Fujii S, et al. A comparative study of adsorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) onto granular activated carbon, ion-exchange polymers and non-ion-exchange polymers[J]. *Chemosphere*, 2010, 80(6): 647–651.
- [16] Kwon B G, Lim H J, Na S H, et al. Biodegradation of perfluorooctanesulfonate (PFOS) as an emerging contaminant[J]. *Chemosphere*, 2014, 109: 221–225.
- [17] Trzcinski A P, Harada K. Adsorption of PFOS onto graphite intercalated compound and analysis of degradation by-products during electro-chemical oxidation[J]. *Chemosphere*, 2023, 323: 138268.
- [18] Cantoni B, Turolla A, Wellmütz J, et al. Perfluoroalkyl substances (PFAS) adsorption in drinking water by granular activated carbon: Influence of activated carbon and PFAS characteristics[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 795: 148821.
- [19] Karbassiyazdi E, Kasula M, Modak S, et al. A juxtaposed review on adsorptive removal of PFAS by metal-organic frameworks (MOFs) with carbon-based materials, ion exchange resins, and polymer adsorbents[J]. *Chemosphere*, 2023, 311: 136933.
- [20] Mastropietro T F, Bruno R, Pardo E, et al. Reverse osmosis and nanofiltration membranes for highly efficient PFASs removal: Overview, challenges and future perspectives[J]. *Dalton Transactions*, 2021, 50(16): 5398–5410.
- [21] Gao Y X, Deng S B, Du Z W, et al. Adsorptive removal of emerging polyfluoroalkyl substances F-53B and PFOS by anion-exchange resin: A comparative study[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 323(Pt A): 550–557.
- [22] Liu X L, Ma R, Wang X X, et al. Graphene oxide-based materials for efficient removal of heavy metal ions from aqueous solution: A review[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 252: 62–73.
- [23] Pang H W, Wu Y H, Wang X X, et al. Recent advances in composites of graphene and layered double hydroxides for water remediation: A review[J]. *Chemistry – An Asian Journal*, 2019, 14(15): 2542–2552.

- [24] Huang W J, Liu J H, She Q M, et al. Recent advances in engineering montmorillonite into catalysts and related catalysis[J]. *Catalysis Reviews*, 2023, 65(3): 929–985.
- [25] Yadav S, Ibrar I, Al-Juboori R A, et al. Updated review on emerging technologies for PFAS contaminated water treatment[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2022, 182: 667–700.
- [26] Maimaiti A, Deng S B, Meng P P, et al. Competitive adsorption of perfluoroalkyl substances on anion exchange resins in simulated AFFF-impacted groundwater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 348: 494–502.
- [27] Cao Z, Li H, Xu X H, et al. Correlating surface chemistry and hydrophobicity of sulfidized nanoscale zerovalent iron with its reactivity and selectivity for denitration and dechlorination[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 394: 124876.
- [28] Wang C B, Zhang W X. Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs[J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31(7): 2154–2156.
- [29] Alazaiza M Y D, Albahnasawi A, Coptly N K, et al. Nanoscale zero-valent iron application for the treatment of soil, wastewater and groundwater contaminated with heavy metals: A review[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2022, 253: 194–210.
- [30] Zhang Y, Li Y M, Li J F, et al. Enhanced removal of nitrate by a novel composite: Nanoscale zero valent iron supported on pillared clay[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 171(2): 526–531.
- [31] Liu Y Y, Ptacek C J, Baldwin R J, et al. Application of zero-valent iron coupled with biochar for removal of perfluoroalkyl carboxylic and sulfonic acids from water under ambient environmental conditions[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 719: 137372.
- [32] Xiao J, Huang J, Chen Y C, et al. The introduction of nano zero-valent iron in constructed wetlands simultaneously enhanced the removal of perfluorooctanoic acid (PFOA) and nutrients[J]. *Journal of Environmental Management*, 2025, 376: 124285.
- [33] Liu Y Q, Lowry G V. Effect of particle age (Fe0 content) and solution pH on NZVI reactivity: H₂ evolution and TCE dechlorination[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(19): 6085–6090.
- [34] Tratnyek P G, Salter-Blanc A J, Nurmi J T, et al. Reactivity of zerovalent metals in aquatic media: Effects of organic surface coatings[M]//*Aquatic Redox Chemistry*. Washington, DC: American Chemical Society, 2011: 381–406.
- [35] Sun Y K, Li J X, Huang T L, et al. The influences of iron characteristics, operating conditions and solution chemistry on contaminants removal by zero-valent iron: A review[J]. *Water Research*, 2016, 100: 277–295.
- [36] Stefaniuk M, Oleszczuk P, Ok Y S. Review on nano zerovalent iron (nZVI): From synthesis to environmental applications[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 287: 618–632.
- [37] Zhang Y Y, Jiang H, Zhang Y, et al. The dispersity-dependent interaction between montmorillonite supported nZVI and Cr(VI) in aqueous solution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 229: 412–419.
- [38] Zheng M M, Wang J, Fu D, et al. Anchored growth of highly dispersed LDHs nanosheets on expanded graphite for fluoride adsorption properties and mechanism[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 442: 130068.
- [39] Xu B D, Li D C, Qian T T, et al. Boosting the activity and environmental stability of nanoscale zero-valent iron by montmorillonite supporting and sulfidation treatment[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 387: 124063.
- [40] Bhowmick S, Chakraborty S, Mondal P, et al. Montmorillonite-supported nanoscale zero-valent iron for removal of arsenic from aqueous solution: Kinetics and mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 243: 14–23.
- [41] Sun Y M, Feng L, Yang L. Degradation of PCB67 in soil using the heterogenous Fenton process induced by montmorillonite supported nanoscale zero-valent iron[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 406: 124305.
- [42] Nogueira F G E, Lopes J H, Silva A C, et al. Catalysts based on clay and iron oxide for oxidation of toluene[J]. *Applied Clay Science*, 2011, 51(3): 385–389.
- [43] Sun Y P, Li X Q, Cao J S, et al. Characterization of zero-valent iron nanoparticles[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2006, 120(1/2/3): 47–56.
- [44] Martin J E, Herzing A A, Yan W L, et al. Determination of the oxide layer thickness in core-shell zerovalent iron nanoparticles[J]. *Langmuir*, 2008, 24(8): 4329–4334.
- [45] Li X Q, Zhang W X. Sequestration of metal cations with zerovalent iron Nanoparticles—A study with high resolution X-ray photoelectron spectroscopy (HR-XPS)[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(19): 6939–6946.
- [46] Gu C, Jia H Z, Li H, et al. Synthesis of highly reactive subnano-sized zero-valent iron using smectite clay templates[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(11): 4258–4263.
- [47] Zhang Y X, Lin Y H, Li Y J, et al. Study of stability and aggregation kinetics of coated zero-valent iron nanoparticles[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2022, 262: 298–311.
- [48] Long H, Wu P X, Zhu N W. Evaluation of Cs⁺ removal from aqueous solution by adsorption on ethylamine-modified montmorillonite[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 225: 237–244.
- [49] Wang T H, Liu T Y, Wu D C, et al. Performance of phosphoric acid activated montmorillonite as buffer materials for radioactive waste repository[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 173(1/2/3): 335–342.
- [50] Lu X Y, Deng S B, Wang B, et al. Adsorption behavior and mechanism of perfluorooctane sulfonate on nanosized inorganic oxides[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, 474: 199–205.

- [51] 刘真贞, 向紫杨, 胡思萌, 等. 改性生物炭对罗丹明 B 的吸附性能及机理研究[J]. 环境科学与技术, 2024, 47(S2): 168–177.
- [52] Somsiripan T, Sangwichien C. Enhancement of adsorption capacity of Methylene blue, Malachite green, and Rhodamine B onto KOH activated carbon derived from oil palm empty fruit bunches[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2023, 16(12): 105270.
- [53] Wang Z H, Shen D K, Shen F, et al. Kinetics, equilibrium and thermodynamics studies on biosorption of Rhodamine B from aqueous solution by earthworm manure derived biochar[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2017, 120: 104–114.
- [54] Zhi F K, Zhou W J, Chen J R, et al. Adsorption properties of active biochar: Overlooked role of the structure of biomass[J]. Bioresource Technology, 2023, 387: 129695.
- [55] Akbour R A, El Gaayda J, Titchou F E, et al. Adsorption of anionic dyes from aqueous solution using polyelectrolyte PDADMAC-modified-montmorillonite clay[J]. Desalination and Water Treatment, 2020, 208: 407–422.
- [56] Shi Y, Wang X, Zhong S T, et al. Nano zero-valent iron/montmorillonite composite for the removal of Cr(VI) from aqueous solutions: Characterization, performance, and mechanistic insights[J]. Applied Clay Science, 2024, 253: 107345.
- [57] Liu B X, Chen C, Li W, et al. Effective removal of Cr(VI) from aqueous solution through adsorption and reduction by magnetic S-doped Fe-Cu-La trimetallic oxides[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(3): 107433.
- [58] Duan Z H, Zhang W H, Lu M W, et al. Magnetic Fe₃O₄/activated carbon for combined adsorption and Fenton oxidation of 4-chlorophenol[J]. Carbon, 2020, 167: 351–363.
- [59] Zhou C J, Ren G L, Fan X Q, et al. Probing the effect of thickener microstructure on rheological and tribological properties of grease[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2022, 111: 51–63.
- [60] Zhang R M, Yan W, Jing C Y. Mechanistic study of PFOS adsorption on kaolinite and montmorillonite[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2014, 462: 252–258.
- [61] Zviagina B B, McCarty D K, Śródoń J, et al. Interpretation of infrared spectra of dioctahedral smectites in the region of OH-stretching vibrations[J]. Clays and Clay Minerals, 2004, 52(4): 399–410.
- [62] Alonso-de-Linaje V, Mangayayam M C, Tobler D J, et al. Enhanced sorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate by hydrotalcites[J]. Environmental Technology and Innovation, 2021, 21: 101231.
- [63] Wang F, Liu C S, Shih K. Adsorption behavior of perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) on boehmite[J]. Chemosphere, 2012, 89(8): 1009–1014.
- [64] Zhao L X, Bian J N, Zhang Y H, et al. Comparison of the sorption behaviors and mechanisms of perfluorosulfonates and perfluorocarboxylic acids on three kinds of clay minerals[J]. Chemosphere, 2014, 114: 51–58.
- [65] Kasprzyk-Hordern B. Chemistry of alumina, reactions in aqueous solution and its application in water treatment[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2004, 110(1/2): 19–48.
- [66] Wang H, Zhu J, Fu Q L, et al. Phosphate adsorption on uncoated and humic acid-coated iron oxides[J]. Journal of Soils and Sediments, 2016, 16(7): 1911–1920.
- [67] Gao X D, Chorover J. Adsorption of perfluorooctanoic acid and perfluorooctanesulfonic acid to iron oxide surfaces as studied by flow-through ATR-FTIR spectroscopy[J]. Environmental Chemistry, 2012, 9(2): 148–157.
- [68] Zhang N N, Ejtemaei M, Nguyen A V, et al. XPS analysis of the surface chemistry of sulfuric acid-treated kaolinite and diasporite minerals with flotation reagents[J]. Minerals Engineering, 2019, 136: 1–7.
- [69] Guo F Y, Li D B, Fein J B, et al. Roles of hydrogen bond and ion bridge in adsorption of two bisphenols onto montmorillonite: An experimental and DFT study[J]. Applied Clay Science, 2022, 217: 106406.
- [70] Zhang Y L, Li Y T, Dai C M, et al. Sequestration of Cd(II) with nanoscale zero-valent iron (nZVI): Characterization and test in a two-stage system[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 244: 218–226.

(责任编辑: 于 飞)