



## (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106669614 A

(43)申请公布日 2017.05.17

(21)申请号 201710036665.1

(22)申请日 2017.01.18

(71)申请人 湖南大学

地址 410082 湖南省长沙市岳麓区麓山南路湖南大学环境馆

(72)发明人 江卢华 刘云国 曾光明 刘少博  
尹志红

(51)Int.Cl.

*B01J 20/22*(2006.01)

*B01J 20/30*(2006.01)

*C02F 1/28*(2006.01)

*C02F 101/34*(2006.01)

*C02F 101/30*(2006.01)

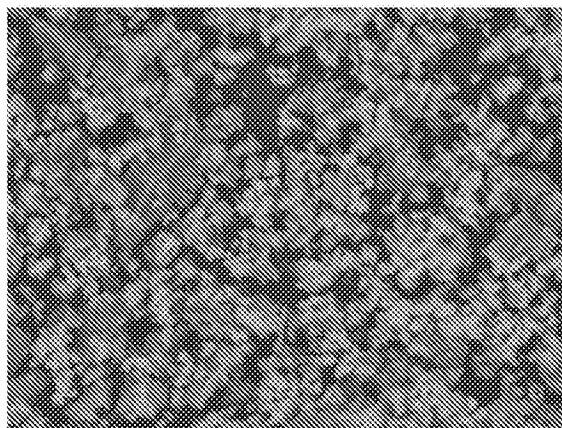
权利要求书2页 说明书4页 附图2页

### (54)发明名称

CTAB表面活化粘土矿物负载纳米金属氧化物的制备及其用途

### (57)摘要

本发明涉及一种去除水体中新兴有机污染物17 $\beta$ -雌二醇的CTAB表面活化粘土矿物负载纳米铁锰氧化物吸附剂的制备方法及其应用。本发明利用CTAB对凹凸棒石粘土矿物进行表面化处理,再将铁锰氧化物负载在其表面,增加材料的吸附位点,从而增强凹凸棒石对水体中污染物的吸附性能。制备的具体步骤为:先用盐酸和氯化钠对凹凸棒石进行预处理,再用CTAB对凹凸棒石进行表面活化,之后将铁锰氧化物加载到其表面,增加吸附位点。本发明方法制备得到的CTAB表面活化粘土矿物负载纳米铁锰氧化物吸附剂对水体中的17 $\beta$ -雌二醇具有较高去除能力。CTAB表面活化粘土矿物负载纳米铁锰氧化物吸附剂吸附速率快,能够较快处理水体中的17 $\beta$ -雌二醇。该材料成本低,简单易行,可大规模生产,产品无毒无害,是一种应用前景较好的有机物吸附材料。



1. 一种吸附去除水体中新兴污染物17β-雌二醇的CTAB表面活化粘土矿物负载铁锰氧化物吸附剂,其特征在于,利用CTAB对凹凸棒石粘土矿物进行表面化处理,再将铁锰氧化物负载在其表面,增加材料的吸附位点,从而增强凹凸棒石对水体中17β-雌二醇污染物的吸附性能。

2. 一种如权利要求1所述的一种吸附去除水体中17β-雌二醇污染物的CTAB表面活化粘土矿物负载铁锰氧化物吸附剂的制备方法,包括以下步骤:

将20g凹凸棒石加入500mL稀释盐酸溶液(25%)中搅拌8h,交换层间阳离子包括Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>等,离心分离。再加入5g氯化钠混合6h,用Na<sup>+</sup>交换层间阳离子。然后,用离心机分离凹凸棒石,再洗涤,干燥和粉碎。预处理后的凹凸棒石和CTAB(0.008mol,100mL)混合超声。然后,反复用蒸馏水清洗,去除水溶性的粒子,再用滤纸过滤。最后,干燥和过筛,得到相同粒子大小的CTAB活化凹凸棒石。

将2.37g高锰酸钾溶解于200ml的去离子水中,再将2g的CTAB活化凹凸棒石加入该溶液中,在转速为180rpm的振荡器中振荡24h。在该步骤开始前,先通入氮气,将12.51g硫酸亚铁溶解于200mL的去离子水中。在强磁力搅拌下,将硫酸亚铁缓慢的加入高锰酸钾溶液中,同时通入氮气,与此同时,用1M的NaOH溶液调节溶液PH值在7~8的范围内。添加后,持续搅拌上清液1h,并在室温下(水浴锅)陈化12h。然后用去离子水反复清洗,pH为中性。过滤上清液,然后在105℃温度中干燥4h。捣碎干燥材料,并将其存放在干燥器中,以备使用。

将0.01mol MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O溶解于100ml的蒸馏水中,加入上述材料1g,按照锰铁摩尔质量比,Mn:Fe=1:3加入FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O。在强磁力搅拌下,慢慢调节pH值到10,并继续搅拌30min。之后在水浴锅内加热2h,使温度达到95-100℃。冷却以后,反复用蒸馏水冲洗已制备的材料直至中性。通过磁性分离,将固体从水中分离出来,并在70℃的温度中干燥24h。磨碎上述材料,并将其存放在干燥器中,即得CTAB表面活化粘土矿物负载铁锰氧化物材料。

3. 一种如权利要求2所述的吸附去除水体中17β-雌二醇污染物的CTAB表面活化粘土矿物负载铁锰氧化物吸附剂的制备方法,其特征在于,制备的顺序是先用CTAB对凹凸棒石进行活化,再将铁锰氧化物加载到其表面。

4. 一种如权利要求2所述的吸附去除水体中17β-雌二醇污染物的CTAB表面活化粘土矿物负载铁锰氧化物吸附剂的制备方法,其特征在于,凹凸棒石和CTAB的质量分别为20g和0.008mol。

5. 一种如权利要求2所述的吸附去除水体中17β-雌二醇污染物的CTAB表面活化粘土矿物负载铁锰氧化物吸附剂的制备方法,其特征在于,活化凹凸棒石、高锰酸钾和硫酸亚铁分别为2g,2.37g和12.51g。

6. 一种如权利要求2所述的吸附去除水体中17β-雌二醇污染物的CTAB表面活化粘土矿物负载铁锰氧化物吸附剂的制备方法,其特征在于,反应中滴加结束后,应在室温下陈化16h。

7. 一种如权利要求2所述的吸附去除水体中17β-雌二醇污染物的CTAB表面活化粘土矿物负载铁锰氧化物吸附剂的制备方法,其特征在于,所述MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O和FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O的摩尔质量比为1:3。

8. 一种如权利要求2所述的吸附去除水体中17β-雌二醇污染物的CTAB表面活化粘土矿物负载铁锰氧化物吸附剂的制备方法,其特征在于,在水浴锅内加热2h,使温度达到95-100

°C。

9. 一种如权利要求2所述的吸附去除水体中17 $\beta$ -雌二醇污染物的CTAB表面活化粘土矿物负载铁锰氧化物吸附剂的用途,其特征在于,用所述材料用于吸附去除水体中的内分泌干扰物17 $\beta$ -雌二醇。

10. 根据权利要求9所述的用途,其特征在于,本发明方法制备得到的新兴有机污染物对水体中的17 $\beta$ -雌二醇污染物具有较高去除能力,并且17 $\beta$ -雌二醇污染物能被快速去除。

## CTAB表面活化粘土矿物负载纳米金属氧化物的制备及其用途

### 技术领域

[0001] 本发明属于环境功能材料和水处理新技术领域,具体涉及一种去除水体中的新兴有机污染物17 $\beta$ -雌二醇的CTAB表面活化粘土矿物负载纳米铁锰氧化物吸附剂的制备方法及其应用。

### 背景技术

[0002] 环境内分泌干扰物(Environmental Endocrine Disrupting Chemicals,EDCs)是一类能够紊乱生物体正常内分泌功能的化合物,通常在环境中它们浓度极低,且急性毒性很弱,起初并未引起人们的重视。雌激素作为雌激素内分泌干扰物的一种,一般以微量或痕量浓度存在于环境中,其化学性质稳定,不易被降解,可在体内长期存在并积蓄,且随着食物链由低向高传递并在更高一级生物体内富集。近年来性腺癌和前列腺癌发病率的上升、精子数量的减少,女性乳腺癌、子宫癌发病率的增加以及鸟类、鱼类和哺乳动物生育率的下降,部分生态系统中动物雌雄比例失调,雌激素类物质都起着不容忽视的作用,因此雌激素研究越来越引起世界的关注。17 $\beta$ -雌二醇是雌激素的主要污染物,广泛存在于地表水、地下水和土壤中。因此,寻求一种快速去除17 $\beta$ -雌二醇的方法是当前科学研究的关键性问题。

[0003] 吸附是目前广泛采用的去除技术方法。该方法具有简单易行,成本较少,环境友好等优点。凹凸棒石是一种链层状结构的含水镁铝硅酸盐矿物,它由Si-O四面体和Mg(Al)-O(OH)八面体组成。由于凹凸棒石具有结构特殊、表面电荷低、镁含量高、比表面积大、储量丰富、价格便宜等特点,使其作为吸附剂被广泛应用。但是凹凸棒石的吸附能力有限,对有机物的去除效率表较低。十六烷基三甲基溴化铵(CTBA)作为一种表面活性剂,能够提高凹凸棒石对有机污染物的吸附停留时间和吸附能力。再通过适当的方法将纳米铁锰氧化物组装在凹凸棒石的表面,制备成铁锰氧化物修饰凹凸棒石的复合材料,能够丰富凹凸棒石的表面吸附位点,提高凹凸棒石对有机污染物的去除能力。

### 发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题是:针对目前内分泌干扰物污染的水体,开发一种高效的可用于处理污染物的CTAB表面活化粘土矿物负载铁锰氧化物的吸附剂。

[0005] 本发明提出的一种CTAB表面活化粘土矿物负载铁锰氧化物吸附剂的制备方法,是利用CTAB对凹凸棒石粘土矿物进行表面化处理,再将铁锰氧化物负载在其表面,增加材料的吸附位点,从而增强凹凸棒石对水体中污染物的吸附性能。并将制得的CTAB表面活化粘土矿物负载铁锰氧化物吸附剂应用于去除水体中17 $\beta$ -雌二醇污染物。具体步骤如下:

[0006] (1) CTAB表面活化凹凸棒石的制备

[0007] 将20g凹凸棒石加入500mL稀释盐酸溶液(25%)中搅拌8h,交换层间阳离子包括Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>等,离心分离。再加入5g氯化钠混合6h,用Na<sup>+</sup>交换层间阳离子。然后,用离心机分离凹凸棒石,再洗涤,干燥和粉碎。预处理后的凹凸棒石和CTAB(0.008mol,100mL)混合超声。

然后,反复用蒸馏水清洗,去除水溶性的粒子,再用滤纸过滤。最后,干燥和过筛,得到相同粒子大小的CTAB活化凹凸棒石。

[0008] (2) 负载铁锰氧化物的制备

[0009] 将2.37g高锰酸钾溶解于200ml的去离子水中,再将2g的CTAB活化凹凸棒石加入该溶液中,在转速为180rpm的振荡器中振荡24h。在该步骤开始前,先通入氮气,将12.51g硫酸亚铁溶解于200mL的去离子水中。在强磁力搅拌下,将硫酸亚铁缓慢的加入高锰酸钾溶液中,同时通入氮气,与此同时,用1M的NaOH溶液调节溶液PH值在7~8的范围内。添加后,持续搅拌上清液1h,并在室温下(水浴锅)陈化12h。然后用去离子水反复清洗,pH为中性。过滤上清液,然后在105℃温度中干燥4h。捣碎干燥材料,并将其存放在干燥器中,以备使用。

[0010] 将0.01mol  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 溶解于100ml的蒸馏水中,加入上述材料1g,按照锰铁摩尔质量比, $Mn:Fe=1:3$ 加入 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 。在强磁力搅拌下,慢慢调节pH值到10,并继续搅拌30min。之后在水浴锅内加热2h,使温度达到95-100℃。冷却以后,反复用蒸馏水冲洗已制备的材料直至中性。通过磁性分离,将固体从水中分离出来,并在70℃的温度中干燥24h。磨碎上述材料,并将其存放在干燥器中,即得CTAB表面活化粘土矿物负载铁锰氧化物材料。

[0011] 上述制备方法中,将凹凸棒石要加到稀释盐酸溶液(25%)中搅拌8h,交换层间阳离子包括 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 等。

[0012] 上述制备方法中,将凹凸棒石要加到氯化钠溶液中混合6h,用 $Na^+$ 交换层间阳离子。

[0013] 上述制备方法中,所述凹凸棒石和CTAB的质量分别为20g和0.008mol。

[0014] 上述制备方法中,所述活化凹凸棒石,高锰酸钾和硫酸亚铁分别为2g、2.37g和12.51g。

[0015] 上述制备方法中,反应中滴加结束后,应在室温下陈化16h。

[0016] 上述制备方法中,所述 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 和 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 的摩尔质量比为1:3。

[0017] 上述制备方法中,在水浴锅内加热2h,使温度达到95-100℃。

[0018] 利用本发明方法制备得到的CTAB表面活化粘土矿物负载铁锰氧化物吸附剂去除水体中17β-雌二醇污染物。

[0019] 与现有技术相比,本发明的优点在于:

[0020] 1. 本发明的CTAB表面活化粘土矿物负载铁锰氧化物吸附材料的制备方法简单可行,生产速度快周期短,不需要复杂的化工设备,能够实现工业化生产。

[0021] 2. 产品无毒,对环境友好,原材料成本低。

[0022] 3. 本发明的CTAB表面活化粘土矿物负载铁锰氧化物吸附剂对17β-雌二醇污染物的去除效率高。

## 附图说明

[0023] 图1是本发明实施例1的CTAB表面活化粘土矿物负载铁锰氧化物的扫描电镜示意图;

[0024] 图2是本发明实施例1的CTAB表面活化粘土矿物负载铁锰氧化物在不同初始浓度下处理17β-雌二醇;

[0025] 图3是本发明实施例1的CTAB表面活化粘土矿物负载铁锰氧化物在不同时间下处

理17 $\beta$ -雌二醇；

### 具体实施方式

[0026] 以下将结合说明书附图和具体实施例对本发明做进一步详细说明。

[0027] 实施例1：

[0028] 一种本发明所述的CTAB表面活化粘土矿物负载铁锰氧化物的具体制备方法如下：

[0029] 将20g凹凸棒石加入500mL稀释盐酸溶液(25%)中搅拌8h,交换层间阳离子包括Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>等,离心分离。再加入5g氯化钠混合6h,用Na<sup>+</sup>交换层间阳离子。然后,用离心机分离凹凸棒石,再洗涤,干燥和粉碎。预处理后的凹凸棒石和CTAB(0.008mol,100mL)混合超声。然后,反复用蒸馏水清洗,去除水溶性的粒子,再用滤纸过滤。最后,干燥和过筛,得到相同粒子大小的CTAB活化凹凸棒石。

[0030] 将2.37g高锰酸钾溶解于200ml的去离子水中,再将2g的CTAB活化凹凸棒石加入该溶液中,在转速为180rpm的振荡器中振荡24h。在该步骤开始前,先通入氮气,将12.51g硫酸亚铁溶解于200mL的去离子水中。在强磁力搅拌下,将硫酸亚铁缓慢的加入高锰酸钾溶液中,同时通入氮气,与此同时,用1M的NaOH溶液调节溶液PH值在7~8的范围内。添加后,持续搅拌上清液1h,并在室温下(水浴锅)陈化12h。然后用去离子水反复清洗,pH为中性。过滤上清液,然后在105℃温度中干燥4h。捣碎干燥材料,并将其存放在干燥器中,以备使用。

[0031] 将0.01mol MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O溶解于100ml的蒸馏水中,加入上述材料1g,按照锰铁摩尔质量比,Mn:Fe=1:3加入FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O。在强磁力搅拌下,慢慢调节pH值到10,并继续搅拌30min。之后在水浴锅内加热2h,使温度达到95-100℃。冷却以后,反复用蒸馏水冲洗已制备的材料直至中性。通过磁性分离,将固体从水中分离出来,并在70℃的温度中干燥24h。磨碎上述材料,并将其存放在干燥器中,即得CTAB表面活化粘土矿物负载铁锰氧化物材料。

[0032] 制备得到的CTAB表面活化粘土矿物负载铁锰氧化物复合材料,在扫描电镜下观察,如图1所示,可以看到表面较为粗糙,铁锰氧化物负载在CTAB表面活化粘土矿物的表面。

[0033] 实施例2：

[0034] 本发明的CTAB表面活化粘土矿物负载铁锰氧化物复合材料处理水体中的17 $\beta$ -雌二醇,包括以下步骤：

[0035] 分别取0.2~6mg/L17 $\beta$ -雌二醇溶液50mL于锥形瓶中,每个锥形瓶中加入5mg该材料后,置于水浴恒温振荡器中,在25℃条件下反应。24h后,每个锥形瓶分别取10mL溶液进行离心,离心后通过0.45 $\mu$ m滤膜过滤,取滤液于离心管中。采用荧光分光光度计检测反应后的溶液浓度。结果如图2所示,在不同17 $\beta$ -雌二醇初始浓度条件下,该材料对水体中17 $\beta$ -雌二醇具有较高吸附能力。在初始浓度为0.2mg/L的条件下具有15.86mg/g的吸附量,并随初始浓度增加而增加,到6mg/L的条件下该吸附剂的吸附量达到253.40mg/g。

[0036] 实施例3：

[0037] 本发明的CTAB表面活化粘土矿物负载铁锰氧化物复合材料处理水体中盐17 $\beta$ -雌二醇,包括以下步骤：

[0038] 将0.01g该材料加入到50mL的6mg/L的17 $\beta$ -雌二醇溶液中,置于水浴恒温振荡器中,在25℃条件下反应。在不同的间隔时间点分别取10mL溶液进行离心,离心后通过0.45 $\mu$ m滤膜过滤,取滤液于离心管中。采用荧光分光光度计检测反应后的溶液浓度。不同时间下的

吸附量结果如附图3所示,CTAB表面活化粘土矿物负载铁锰氧化物复合材料对水体中17 $\beta$ -雌二醇的吸附量随着时间的增加不断增加。在10min到120min之间,吸附量快速增加,并在180min以后开始达到饱和。这说明CTAB表面活化粘土矿物负载铁锰氧化物复合材料能够快速吸附处理水体中的17 $\beta$ -雌二醇。

[0039] 实施例4:

[0040] 本发明的CTAB表面活化粘土矿物负载铁锰氧化物复合材料处理水体中盐17 $\beta$ -雌二醇,包括以下步骤:

[0041] 配置8份50mL的6mg/L的17 $\beta$ -雌二醇溶液,用1mol/L的NaOH和HCl调节pH分别为3.4,4.2,5.3,6.0,7.3,8.2,9.3和10.2。加入上述材料10mg。置于水浴恒温振荡器中,在25℃条件下反应。在不同的间隔时间点分别取10mL溶液进行离心,离心后通过0.45 $\mu$ m滤膜过滤,取滤液于离心管中。采用荧光分光光度计检测反应后的溶液浓度。不同pH下的吸附量结果如表1所示。

[0042] 表1:不同pH值下的吸附量数据

[0043]

pH	3.4	4.2	5.3	6.0	7.3	8.2	9.3	10.2
吸附量 (mg/g)	40.2	38.9	37.2	35.9	35.6	35.2	33.1	28.9

[0044] 由表1可知,不同pH条件对吸附存在影响。pH较高时不利于吸附剂对17 $\beta$ -雌二醇的去除,随着pH升高,吸附量逐渐下降。

[0045] 以上仅是本发明的优选实施方式,本发明的保护范围并不局限于上述实施例,与本发明构思无实质性差异的各种工艺方案均在本发明的保护范围。

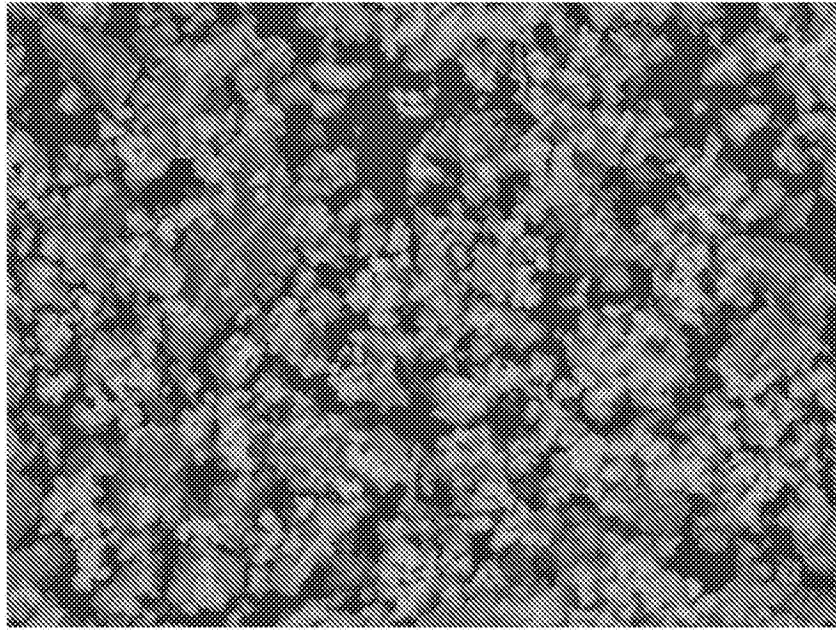


图1

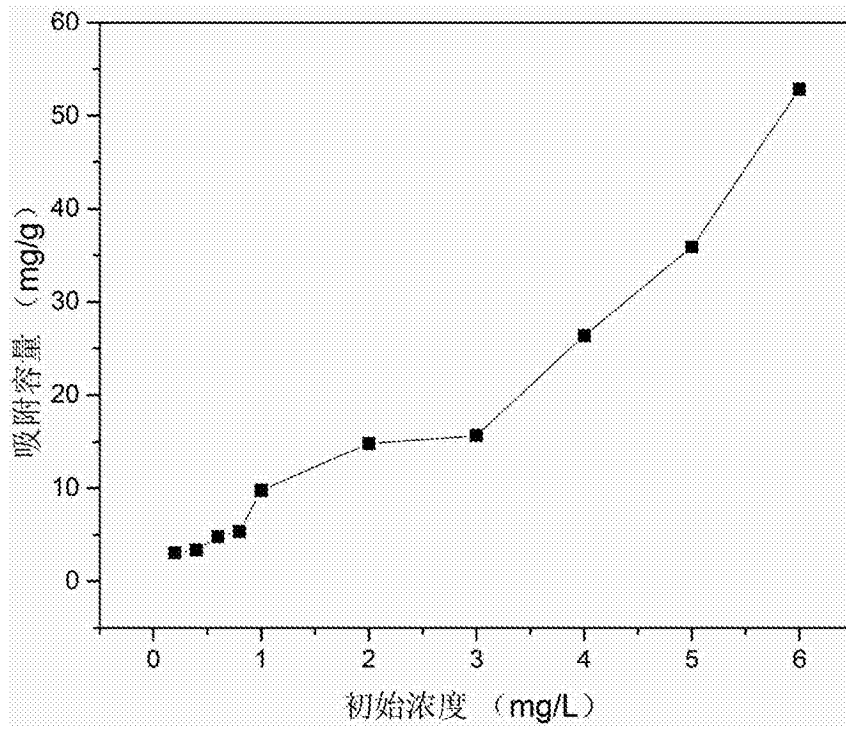


图2



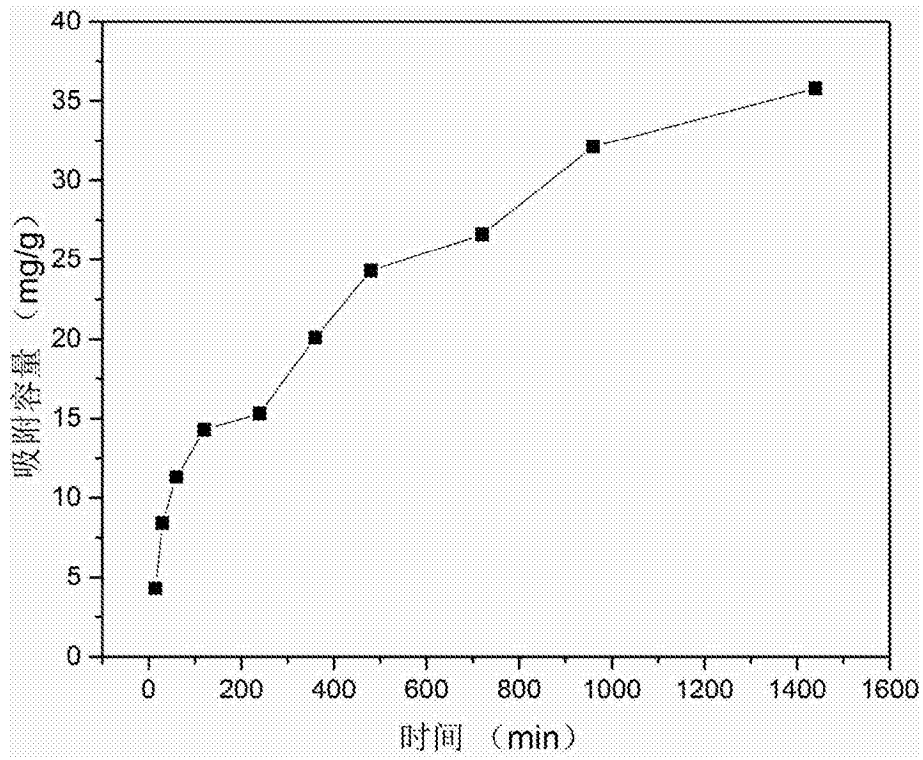


图3