

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2018 年 9 月 20 日 (20.09.2018)



(10) 国际公布号
WO 2018/166238 A1

(51) 国际专利分类号:
B01J 23/745 (2006.01) **C02F 101/38** (2006.01)
C02F 1/72 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/112450

(22) 国际申请日: 2017 年 11 月 23 日 (23.11.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201710155827.3 2017 年 3 月 16 日 (16.03.2017) CN

(71) 申请人: 华南理工大学 (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国

广东省广州市南沙区环市大道南 25 号华工大广州产研院, Guangdong 511458 (CN)。

(72) 发明人: 吴平霄 (WU, Pingxiao); 中国广东省广州市南沙区环市大道南 25 号华工大广州产研院, Guangdong 511458 (CN)。杨珊珊 (YANG, Shanshan); 中国广东省广州市南沙区环市大道南 25 号华工大广州产研院, Guangdong 511458 (CN)。朱能武 (ZHU, Nengwu); 中国广东省广州市南沙区环市大道南 25 号华工大广州产研院, Guangdong 511458 (CN)。

(74) 代理人: 广州粤高专利商标代理有限公司 (YOGO PATENT & TRADEMARK AGENCY LIMITED COMPANY); 中国广东省广州市天

(54) Title: ZERO-VALENT IRON PILLARED MONTMORILLONITE REPAIR MATERIAL, AND PREPARATION METHOD THEREFOR AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称: 一种零价铁柱撑蒙脱石修复材料及其制备方法与应用

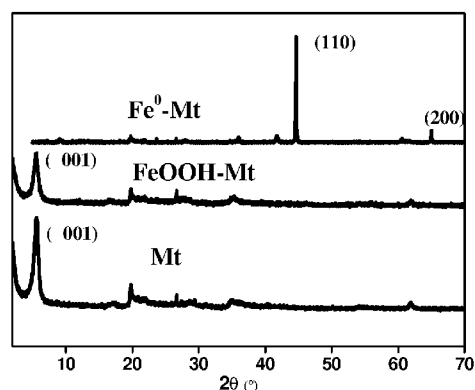


图 1

(57) Abstract: A zero-valent iron pillared montmorillonite repair material, relating to the field of environment function materials. The preparation method thereof is mainly to obtain a zero-valent iron pillared montmorillonite repair material by reducing hydroxyl-iron pillared montmorillonite at high temperature in a mixed atmosphere of hydrogen and nitrogen, and mainly comprises: (1) preparation of sodium montmorillonite; (2) preparation of a poly-hydroxy iron pillaring solution; (3) preparation of hydroxy-iron pillared montmorillonite; and (4) obtaining the zero-valent iron pillared montmorillonite repair material by means of high temperature reduction calcination in the mixed atmosphere of hydrogen and nitrogen. The zero-valent iron pillared montmorillonite repair material can be used for removing degradation-resistant organic pollutants, and degrading organics into small molecular organics by means of peroxymonosulfate (PMS).

(57) 摘要: 一种零价铁柱撑蒙脱石修复材料, 属于环境功能材料领域。其制备方法主要在氢气和氮气的混合气氛中通过高温还原羟基铁柱撑蒙脱石得到零价铁柱撑蒙脱石修复材料, 主要包括: (1) 钠基蒙脱石的制备; (2) 聚羟基铁柱化液的制备; (3) 羟基铁柱撑蒙脱石的制备; (4) 在氢气和氮气的混合气氛中通过高温还原煅烧得到零价铁柱撑蒙脱石修复材料。该零价铁柱撑蒙脱石修复材料能应用于去除难降解的有机污染物, 有机物被过一硫酸盐(PMS)降解为小分子有机物。

河区体育西路中石化大厦B塔4416室,
Guangdong 510620 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则4.17的声明:

— 发明人资格(细则4.17(iv))

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

一种零价铁柱撑蒙脱石修复材料及其制备方法与应用

[1] 技术领域

[2] 本发明属于环境功能材料领域，具体涉及一种零价铁柱撑蒙脱石修复材料及其制备方法与应用。

[3] 背景技术

[4] 溴代阻燃剂（BFRs）作为目前全球消耗量最大的有机阻燃剂，被广泛地应用于塑料、纺织品、电路板等易燃物中，降低其可燃性。溴代阻燃剂主要包括四溴双酚 A（TBBPA）、多溴联苯醚（PBDEs）、多溴联苯（PBBs）和六溴环十二烷（HBCD）。其中，TBBPA 阻燃性能好，合成工艺简单，是应用最广泛的溴代阻燃剂，使用量占全球的 59%，在亚洲地区则高达 76%。TBBPA 具有亲油性、生物富集性、持久性、长程大气迁移性等特性，已在大气、水体、土壤、水生生物、人体血液及母乳中检测出来，甚至在远离产地和使用地的北极熊体内也能检测出 TBBPA。TBBPA 具有与甲状腺素相似的结构，具有免疫毒性、甲状腺干扰效应、雌激素干扰效应等，是一种潜在的内分泌干扰物，对人们的生存环境和身体健康的负面影响已引起了全球的广泛关注。

[5] 根据降解 TBBPA 的作用原理不同，TBBPA 的降解技术主要有微生物降解技术、物理方法和化学降解技术。关于 TBBPA 的氧化降解技术主要分为类

[6] Fenton 法氧化、光催化氧化、催化后的硫酸根自由基氧化、金属氧化物氧化以及它们之间相互组合的联合技术。目前，利用过硫酸盐活化产生的硫酸根自由基降解有机污染物正在成为一类新型的高级氧化技术。过硫酸盐比较稳定，在常温下反应速率较慢，对有机物的降解效果不好。但在热、光和过渡金属离子等条件下，过硫酸根离子活化分解产生强氧化性 SO_4^- ，被广泛应用于废水、地下水及土壤中的有机污染物的治理。过一硫酸盐主要以 $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ 三盐化合物的形式存在，商品名为 Oxone，是一种用途广泛且环境友好的酸式过氧化物氧化剂。

[7] 蒙脱土是一种 2:1 型的层状硅酸盐矿物，它的立体结构是一个硅氧四面体骨架

。天然蒙脱土主要钠基蒙脱土、钙基蒙脱土的形式存在。蒙脱土是在自然中形成的，主要由基性火成凝灰岩在自然环境中风化而成，火山灰被分解之后产生的物质，并且斑脱岩、皂土和漂白土这三种矿物其组成部分也大多是蒙脱土。蒙脱土在我国资源丰富，储量大，分布地广，属于非常廉价易得的一种矿物，在冶金、机械、化工、石油、环保等领域应用广泛。

- [8] 纳米零价铁（nZVI）是指粒径大小在 1~100 nm 范围内的 Fe^0 颗粒。随着颗粒粒径的减小，纳米颗粒的比表面积和表面活性也迅速增大。纳米零价铁化学性质活泼，电负性比较大，电极电位为 -0.44 V ，还原能力很强，能还原多类重金属污染物；其有电化学特性，纳米零价铁还具有微电解作用；其在氧化过程中会生成絮状沉淀（氢氧化铁和氢氧化亚铁等），纳米零价铁还具有混凝吸附作用。纳米零价铁作为一种快速、高效、低成本的修复材料，在饮用水处理、污染土壤及地下水修复等领域得到了广泛的应用，能处理多种有机污染物及重金属污染。
- [9] 已有研究中利用零价铁修饰蒙脱石的方法多采用化学还原法（硼氢化钠）制备零价铁颗粒，从而拓宽蒙脱石在环境污染修复领域内的应用。同时零价铁修饰蒙脱石的应用主要集中在吸附处理重金属污染废水及还原降解有机污染物，而作为催化剂活化过硫酸盐去除难降解有机物的报道非常少。基于零价铁的强还原能力以及硫酸根自由基的强氧化能力，零价铁柱撑蒙脱石复合材料可以作为高效催化剂活化过一硫酸盐产生硫酸根自由基，实现同步还原及氧化降解难降解有机污染物的目的。零价铁柱撑蒙脱石技术的开发和应用对难降解有机污染物废水的处理具有重大的现实意义。
- [10] 发明内容
- [11] 本发明的目的在于提供一种零价铁柱撑蒙脱石 修复 材料的制备方法。
- [12] 本发明的另一个目的在于提供一种由上述制备方法制备得到的零价铁柱撑蒙脱石 修复 材料及其高效活化过一硫酸盐（PMS）应用于去除难降解有机物的方法。
- [13] 本发明的目的通过以下技术方案实现。
- [14] 一种零价铁柱撑蒙脱石修复材料的制备方法，包括以下步骤：

- [15] (1) 将蒙脱石分散在 NaCl 溶液中, 恒温水浴搅拌、静置、离心; 重复以上分散、水浴搅拌、静置、离心步骤, 然后洗涤, 干燥, 得到钠基蒙脱石;
- [16] (2) 将 Na_2CO_3 溶液滴入 FeCl_3 溶液中, 将得到的红褐色半透明柱撑液继续搅拌、陈化, 得聚羟基铁柱化液;
- [17] (3) 将步骤 (1) 得到的钠基蒙脱石加入水中配成钠基蒙脱石浆液, 再将聚羟基铁柱化液滴入钠基蒙脱石浆液中, 搅拌、陈化、离心、洗涤、干燥和过筛, 得到羟基铁柱撑蒙脱石;
- [18] (4) 将步骤 (3) 得到的羟基铁柱撑蒙脱石在氢气和氮气的混合气氛中高温还原得到零价铁柱撑蒙脱石修复材料。
- [19] 优选的, 步骤 (1) 所述蒙脱石为纯化的钙基蒙脱石; 所述 NaCl 溶液的浓度为 0.05-0.15M, 进一步优选为 0.1M; 所述恒温水浴的温度为 50 °C ~70 °C; 所述重复的次数为 2~4 次。
- [20] 优选的, 步骤 (2) 中 Na_2CO_3 与 FeCl_3 的摩尔比为 0.5:1~1.5:1; 进一步优选为 1: 1。
- [21] 优选的, 步骤 (3) 中羟基铁 / 钠基 蒙脱石的比例为 5mmol/g~10 mmol/g; 进一步优选为 10 mmol/g。
- [22] 优选的, 步骤 (2) 和 (3) 中搅拌时间为 1~3 h, 陈化时间为 12~48 h。
- [23] 优选的, 步骤 (4) 中混合气氛中氢气和氮气的体积比为 10: 90~90: 7; 所述高温还原的条件是由室温按 5~10 min/°C 的升温速率升温至 200 °C ~1000 °C 煅烧 2~4h。
- [24] 由以上所述的制备方法制备得到的一种零价铁柱撑蒙脱石修复材料。
- [25] 以上所述的一种零价铁柱撑蒙脱石 修复 材料应用于活化过一硫酸盐去除难降解有机污染物中, 该应用包括以下步骤:
- [26] (1) 配制 10 mg/L~30 mg/L 的有机污染物溶液;
- [27] (2) 向有机污染物溶液中依次加入零价铁柱撑蒙脱石修复材料和过一硫酸盐, 零价铁柱撑蒙脱石活化过一硫酸盐去除难降解的有机污染物。
- [28] 优选的, 步骤 (1) 中所述的有机污染物溶液为四溴双酚 A 溶液 (TBBPA)。

- [29] 优选的，步骤（2）中零价铁柱撑蒙脱石的投加量为0.02 g/L~0.5 g/L；过一硫酸盐的投加量为0.05 mM~0.5 mM。
- [30] 优选的，一种零价铁柱撑蒙脱石 修复 材料的制备方法与应用包括以下步骤：
- [31] 第一步--钙基蒙脱石的钠化：将钙基蒙脱石分散在 0.1M 的NaCl 溶液中，60 °C 恒温水浴充分搅拌 1~3h，然后静置 1~3h，重复三次，将钠化产物置于离心机中离心分离，弃去清液，用蒸馏水洗4~6次，最后将钠化产物在50~70°C温度下烘干，然后研磨过 200目筛，得到钠基蒙脱石；
- [32] 第二步--聚羟基铁柱化液的制备：在高速搅拌下，按一定的 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{FeCl}_3$ 摩尔比的比例 (0.5:1~1.5:1)，将 0.05 M~0.15 M 的 Na_2CO_3 溶液通过恒压漏斗缓慢滴入 0.05 M~0.15 M 的 FeCl_3 溶液中，得到的红褐色半透明柱撑液继续搅拌 1~3 h，之后陈化 12~48 h，制得聚羟基铁柱化液，其中 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{FeCl}_3$ 摩尔比的优选比例为 1：1；
- [33] 第三步--羟基铁柱撑蒙脱石的制备：在高速搅拌下，按照一定的 羟基铁 / 蒙脱石的比例（5mmol/g~10 mmol/g），将第一步制备的钠基蒙脱石配成质量分数为 0.5%~1% 的浆液，再将第二步制备好的柱化剂缓慢滴入上述浆液中，滴定完后继续搅拌 1~3 h，之后陈化 12~48 h，将柱撑产物置于离心机中离心分离，弃去清液，用蒸馏水洗 4~6 次，最后将柱撑产物在 50~70 °C温度下烘干，然后研磨过 200 目筛，得到羟基铁柱撑蒙脱石；
- [34] 第四步--零价铁柱撑蒙脱石的制备：将第三步得到的产物在不同比例氢气和氮气的混合气氛中（氢气与氮气的体积比为 10：90~70:30）200~1000 °C下高温还原，煅烧后的产物研磨过筛，得到零价铁柱撑蒙脱石；
- [35] 第五步--零价铁柱撑蒙脱石活化 PMS 去除难降解有机物：将第四步得到的零价铁柱撑蒙脱石作为催化剂活化 PMS 去除难降解有机（TBBPA），在一定浓度（5 mg/L~30 mg/L）TBBPA 溶液中加入一定量（0.02g/L~0.5g/L）的零价铁柱撑蒙脱石和一定量（0.05mM~0.5mM）氧化剂（PMS），反应一段时间达到去除溶液中难降解的 TBBPA 的目的。
- [36] 与现有技术相比，本发明具有如下优点与技术效果：
- [37] 本发明所制备的零价铁柱撑蒙脱石能应用于去除难降解的有机污染物，有机物

被过一硫酸盐降解为小分子有机物。

[38] 附图说明

[39] 图1为蒙脱石、羟基铁柱撑蒙脱石以及实施例1制备的零价铁柱撑蒙脱石修复材料的XRD图；

[40] 图2为实施例1制备的零价铁柱撑蒙脱石修复材料的SEM图；

[41] 图3为实施例1制备的零价铁柱撑蒙脱石修复材料的TEM图；

[42] 图4为实施例1制备的零价铁柱撑蒙脱石修复材料的XPS图；

[43] 图5为实施例2中不同时间内零价铁柱撑蒙脱石修复材料活化PMS降解TBBPA的UV-vis图谱；

[44] 图6为实施例2中不同零价铁柱撑蒙脱石修复材料投加量下，零价铁柱撑蒙脱石活化PMS降解TBBPA的UV-vis图谱；

[45] 图7为实施例2中不同PMS投加量下，零价铁柱撑蒙脱石活化PMS降解TBBPA的UV-vis图谱；

[46] 图8为实施例3中不同煅烧温度下制备的零价铁柱撑蒙脱石修复材料的XRD图；

[47] 图9为实施例3中不同煅烧温度下制备的零价铁柱撑蒙脱石修复材料活化PMS降解TBBPA的UV-vis图谱；

[48] 图10为实施例4中不同氢气/氮气比例下制备的零价铁柱撑蒙脱石修复材料的XRD图；

[49] 图11为实施例4中不同氢气/氮气比例下制备的零价铁柱撑蒙脱石修复材料活化PMS降解TBBPA的UV-vis图谱。

[50] 具体实施方式

[51]

[52] 下面结合实施例和附图对本发明作进一步详细的描述，但本发明的实施方式不限于此。

[53] 实施例1

[54] 一种制备零价铁柱撑蒙脱石修复材料的方法，包括以下步骤：

[55] 第一步：称取10 g钙基蒙脱石分散在200 ml 的0.1M的NaCl溶液中，60℃恒温水浴充分搅拌2 h，静置2 h后，将钠化产物置于离心机中离心分离，弃去清液，加

入100 ml 的0.1M的NaCl溶液，60°C恒温水浴充分搅拌2 h，静置2 h后，将钠化产物置于离心机中离心分离，弃去清液，再加入50 ml 的0.1M的NaCl溶液，60°C恒温水浴充分搅拌2 h，静置24h后，将钠化产物置于离心机中离心分离，弃去清液，用蒸馏水洗5次，最后将钠化产物在60°C温度下烘干，然后研磨过200目筛，得到钠基蒙脱石；

[56] 第二步：在4000rpm高速搅拌下，按 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{FeCl}_3$ 摩尔比例为1：1，将200mL的0.1M的 Na_2CO_3 溶液通过恒压漏斗滴入200 mL 0.1M的 FeCl_3 溶液中，得到的红褐色半透明柱撑液继续搅拌2 h，之后陈化24 h，得到400 mL的聚羟基铁柱化液；

[57] 第三步：按最优羟基铁/蒙脱石的比例为10 mmol/g，准确称取2g第一步制备的钠基蒙脱石加入到100 mL的去离子水中配成质量分数为1%的浆液，再将第二步制备好的柱化剂滴入上述浆液中，滴定完后继续搅拌2 h，之后陈化24 h，将柱撑产物置于离心机中离心分离，弃去清液，用蒸馏水洗5次，最后将柱撑产物在60°C温度下烘干，然后研磨过200目筛，得到羟基铁柱撑蒙脱石；

[58] 第四步：将第三步得到的产物在氢气和氮气的体积比为50：50（总的通气流量为100 cm³/min）混合气氛中以5min/°C的升温速率升温至700°C热还原3h，热还原后的产物研磨过筛，得到零价铁柱撑蒙脱石修复材料。

[59] 本实施例制备的零价铁柱撑蒙脱石修复材料（ $\text{Fe}^0\text{-Mt}$ ）的X射线衍射图（XRD）如图1所示，相比于蒙脱石（Mt）和羟基铁柱撑蒙脱石（ FeOOH-Mt ）出现了明显的零价铁的特征峰（110）和（200）；零价铁柱撑蒙脱石修复材料（ $\text{Fe}^0\text{-Mt}$ ）的SEM图如图2所示，在蒙脱石的层间明显看到椭球状零价铁颗粒，零价铁柱撑蒙脱石修复材料（ $\text{Fe}^0\text{-Mt}$ ）的TEM图（如图3）也充分说明这一结论，零价铁柱撑蒙脱石修复材料（ $\text{Fe}^0\text{-Mt}$ ）Fe 2p的高分辨XPS图如图4所示，在结合能706.35 eV处的峰再次说明了最终产物中零价铁颗粒的存在。

[60] 实施例2

[61] 一种由实施例1制备得到的零价铁柱撑蒙脱石修复材料高效活化过一硫酸盐（PMS）应用于去除难降解有机物，包括以下步骤：

[62] 第一步：依次准确称取0.4 g NaOH和0.4 g TBBPA于100 ml的容量瓶中加水

配成 4 g/L 的 TBBPA 储备液，准确量取 5 mL 4 g/L 的 TBBPA 储备液于 2000 mL 的容量瓶中稀释为 10 mg/L 的 TBBPA 溶液；

[63] 第二步：准备量取 250 mL 10 mg/L 的 TBBPA 溶液于 500 mL 的烧杯中，再依次准确称取 0.0154 g 的 PMS 和 0.0125 g 的 Fe⁰-Mt 于 500 mL 的烧杯中，每隔 5 min 用注射器抽取 5 mL 烧杯中的 TBBPA 溶液，用紫外分光光度计测溶液中 TBBPA 的 UV-vis 图谱；相关结果如图 5 所示，在 15 min 内就可以实现 TBBPA 的完全降解；

[64] 第三步：分别准备量取 4 份 250 mL 10 mg/L 的 TBBPA 溶液于四个 500 mL 的烧杯中，准确称取 4 份 0.0154 g 的 PMS 于 250 mL 的 TBBPA 溶液中，再分别准确称取 0.005 g、0.0125 g、0.025 g 和 0.05 g 的 Fe⁰-Mt 分别于 250 mL 的 TBBPA 溶液中，反应 10 min 后用注射器抽取 5 mL 每个烧杯中的 TBBPA 溶液，用紫外分光光度计测溶液中 TBBPA 的 UV-vis 图谱；相关结果如图 6 所示，由图 6 可知，Fe⁰-Mt 的投加量越大，TBBPA 的降解越快，效果越好；

[65] 第四步：分别准备量取 4 份 250 mL 10 mg/L 的 TBBPA 溶液于四个 500 mL 的烧杯中，准确称取 4 份 0.0125 g 的 Fe⁰-Mt 于 250 mL 的 TBBPA 溶液中，再分别准确称取 0.0077 g、0.0115 g、0.0154 g 和 0.0231 g PMS 分别于 250 mL 的 TBBPA 溶液中，反应 10 min 后用注射器抽取 5 mL 每个烧杯中的 TBBPA 溶液，用紫外分光光度计测溶液中 TBBPA 的 UV-vis 图谱；相关结果如图 7 所示，由图 7 可知，PMS 的投加量越大，TBBPA 的降解越快，效果越好。

[66] 实施例 3

[67] 第一步：其它步骤同实施例 1，只是在第四步中将羟基铁柱撑蒙脱石在氢气和氮气体积比为 50: 50 的混合气氛中以 5 min/°C 的升温速率分别升温至 300°C、500°C、700°C 和 900°C 热还原 3 h，还原后的产物研磨过筛，得到在不同温度下热还原得到的零价铁柱撑蒙脱石修复材料；比较不同温度下热还原得到的零价铁柱撑蒙脱石修复材料的 XRD 图谱（如图 8 所示），发现均可以观察到零价铁的特征峰（110）和（200）；

[68] 第二步：分别准备量取 4 份 250 mL 10 mg/L 的 TBBPA 溶液于四个 500 mL 的烧杯中，准确称取 4 份 0.0154 g 的 PMS 分别于 250 mL 的 TBBPA 溶液中，再分别准确称

取0.0125 g不同温度（300°C、500°C、700°C和900°C）下热还原得到的Fe⁰-Mt分别于250 mL的TBBPA溶液中，反应10 min后用注射器抽取5 mL烧杯中的TBBPA溶液，用紫外分光光度计测溶液中TBBPA的UV-vis图谱；相关结果如图9所示，当温度为900°C时，零价铁柱撑蒙脱石活化PMS降解TBBPA的效果最好。

[69] 实施例4

[70] 第一步：其它步骤同实施例1，只是在第四步中将羟基铁柱撑蒙脱石在氢气和氮气的体积比分别为10：90、30：70、50：50和70：30（总的通气流量为100cm³/min）混合气氛中以5min/°C的升温速率升温至700°C热还原3h，还原后的产物研磨过筛，得到在不同混合气氛下热还原得到的零价铁柱撑蒙脱石产物；比较不同混合气氛下高温还原得到的零价铁柱撑蒙脱石修复材料的XRD图谱（如图10所示），发现均可以观察到零价铁的特征峰（110）和（200）；

[71] 第二步：分别准备量取4份250 mL 10 mg/L的TBBPA溶液于四个500 mL的烧杯中，准确称取4份0.0154 g的PMS于250 mL的TBBPA溶液中，再分别准确称取0.0125 g不同混合气氛下（氢气和氮气的体积比分别为10：90、30：70、50：50和70：30）热还原得到的Fe⁰-Mt于250 mL的TBBPA溶液中，反应10 min后用注射器抽取5 mL烧杯中的TBBPA溶液，用紫外分光光度计测溶液中TBBPA的UV-vis图谱；相关结果如图11所示，当混合气氛中的氢气和氮气的体积比分别为10：90时，零价铁柱撑蒙脱石活化PMS降解TBBPA的效果最好。

[72] 上述实施例为本发明较佳的实施方式，但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制，其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化，均应为等效的置换方式，都包含在本发明的保护范围之内。

权利要求书

- [权利要求 1] 一种零价铁柱撑蒙脱石修复材料的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：
- (1) 将蒙脱石分散在NaCl溶液中，恒温水浴搅拌、静置、离心；重复所述分散、水浴搅拌、静置、离心步骤，然后洗涤，干燥，得到钠基蒙脱石；
 - (2) 将 Na_2CO_3 溶液滴入 FeCl_3 溶液中，将得到的红褐色半透明柱撑液继续搅拌、陈化，得聚羟基铁柱化液；
 - (3) 将步骤（1）得到的钠基蒙脱石加入水中配成钠基蒙脱石浆液，再将聚羟基铁柱化液滴入钠基蒙脱石浆液中，搅拌、陈化、离心、洗涤、干燥和过筛，得到羟基铁柱撑蒙脱石；
 - (4) 将步骤（3）得到的羟基铁柱撑蒙脱石在氢气和氮气的混合气氛中高温还原得到零价铁柱撑蒙脱石修复材料。
- [权利要求 2] 根据权利要求1所述的一种零价铁柱撑蒙脱石修复材料的制备方法，其特征在于：步骤（1）所述蒙脱石为纯化的钙基蒙脱石；所述NaCl溶液的浓度为0.05-0.15M；所述恒温水浴的温度为50°C~70°C；所述重复的次数为2~4次。
- [权利要求 3] 根据权利要求1所述的一种零价铁柱撑蒙脱石修复材料的制备方法，其特征在于：步骤（2）中 Na_2CO_3 与 FeCl_3 的摩尔比为0.5:1~1.5:1。
- [权利要求 4] 根据权利要求1所述的一种零价铁柱撑蒙脱石修复材料的制备方法，其特征在于：步骤（3）中羟基铁/钠基蒙脱石的比例为5mmol/g~10 mmol/g。
- [权利要求 5] 根据权利要求1所述的一种零价铁柱撑蒙脱石修复材料的制备方法，其特征在于：步骤（2）和（3）中搅拌时间为1~3 h，陈化时间为12~48 h。
- [权利要求 6] 根据权利要求1所述的一种零价铁柱撑蒙脱石修复材料的制备方法，其特征在于：步骤（4）中混合气氛中氢气和氮气的体积比为10: 90~90: 7；所述高温还原的条件是由室温以5~10 min/°C的升温速率升温

至200°C~1000°C煅烧2~4h。

[权利要求 7] 由权利要求1-6任一项所述的制备方法制备得到的一种零价铁柱撑蒙脱石修复材料。

[权利要求 8] 权利要求7所述的一种零价铁柱撑蒙脱石修复材料应用于活化过一硫酸盐去除难降解有机污染物中，其特征在于，包括以下步骤：

(1) 配制10 mg/L~30 mg/L的有机污染物溶液；

(2) 向有机污染物溶液中依次加入零价铁柱撑蒙脱石修复材料和过一硫酸盐，零价铁柱撑蒙脱石活化过一硫酸盐去除难降解的有机污染物。

[权利要求 9] 根据权利要求8所述的应用，其特征在于：步骤（1）中所述的有机污染物溶液为四溴双酚A溶液。

[权利要求 10] 根据权利要求8所述的应用，其特征在于：步骤（2）中零价铁柱撑蒙脱石修复材料的投加量为0.02 g/L~0.5 g/L；过一硫酸盐的投加量为0.05 mM~0.5 mM。

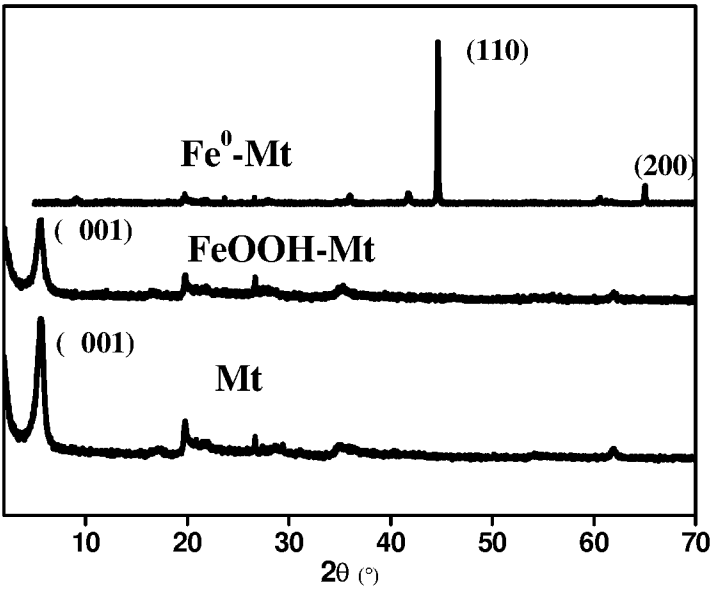


图 1

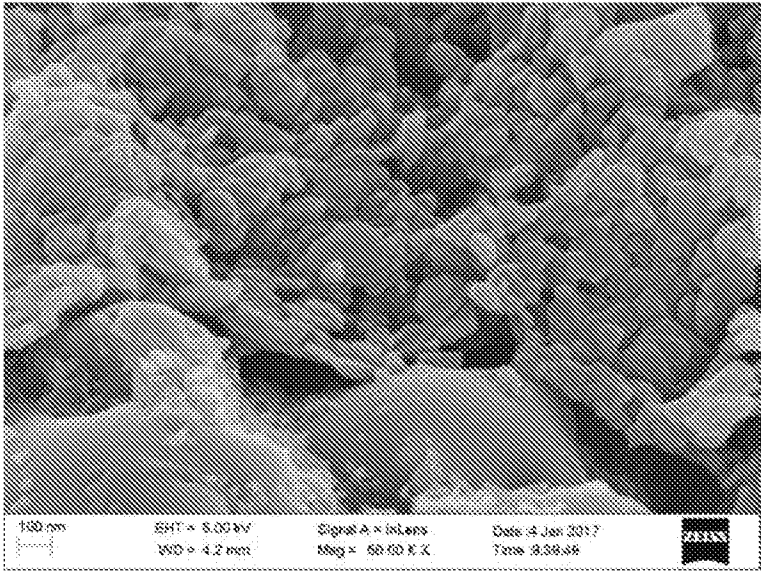


图 2

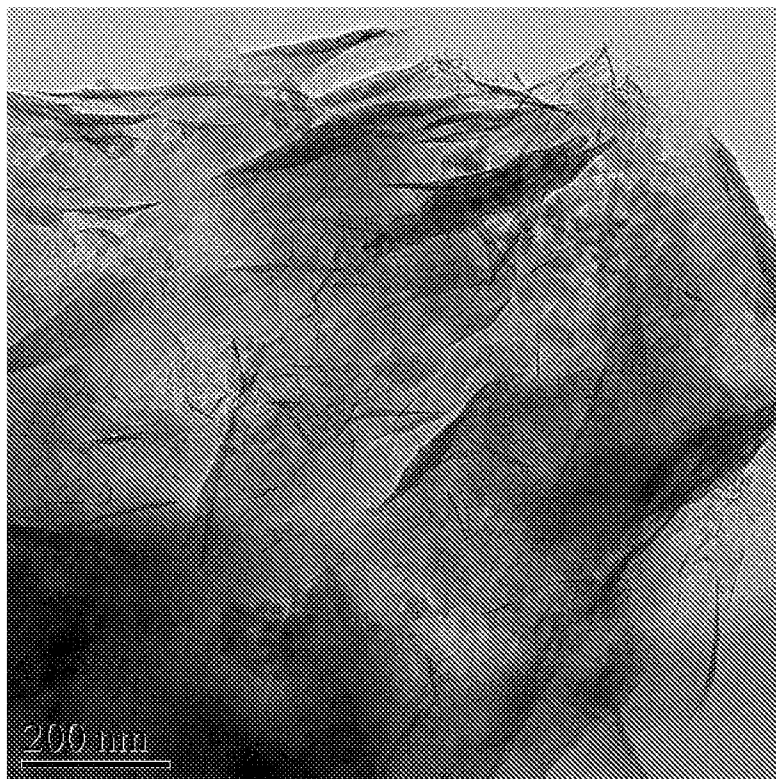


图 3

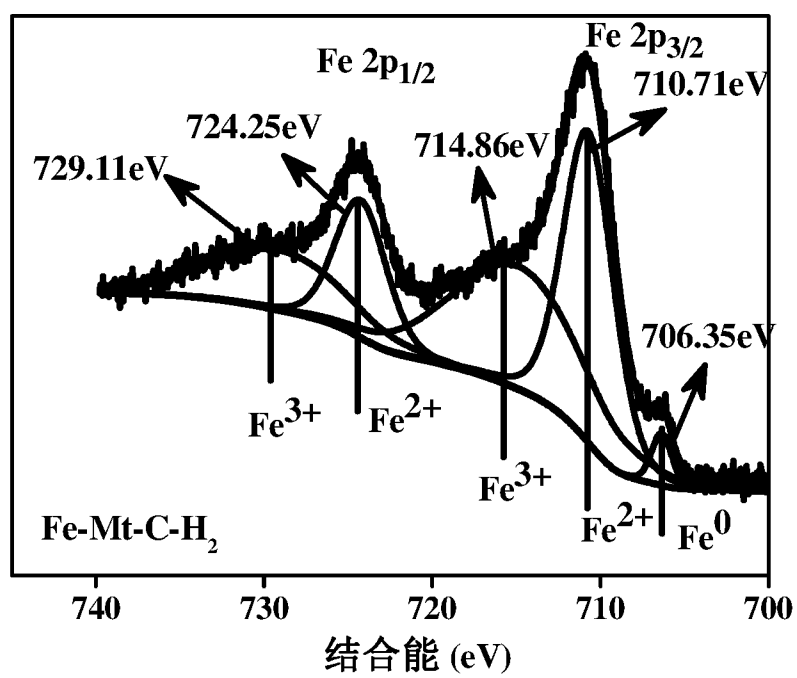


图 4

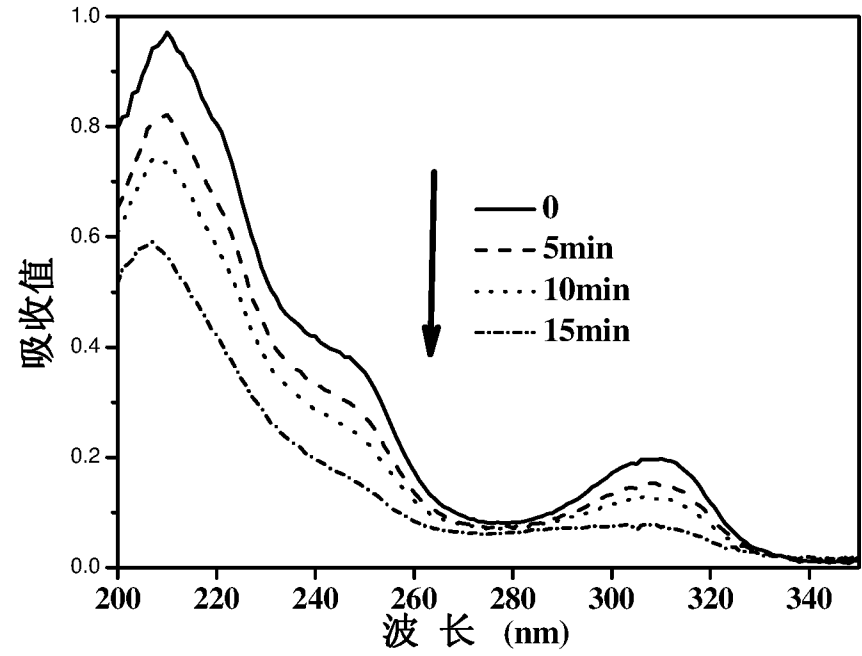


图 5

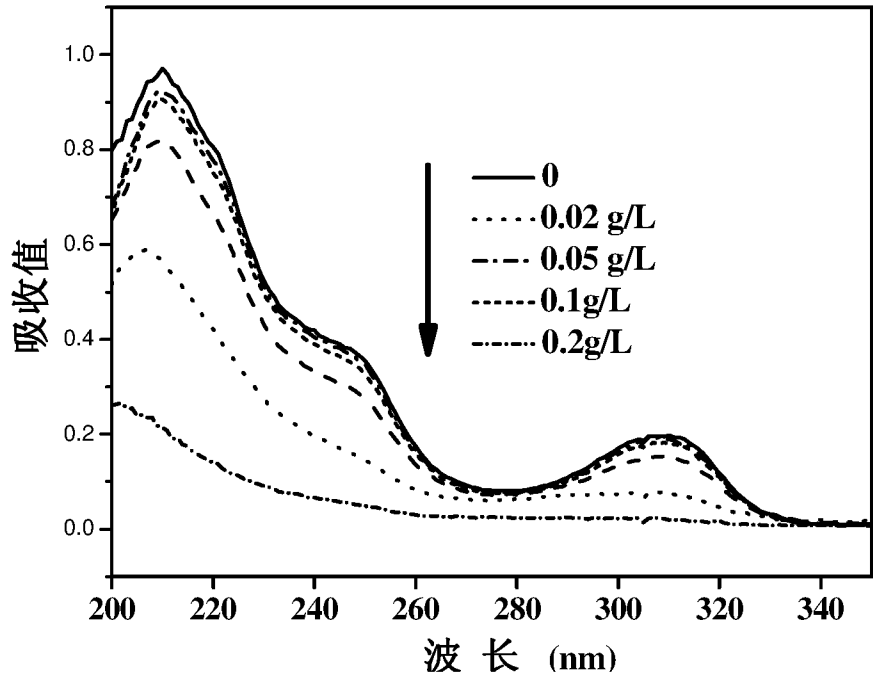


图 6

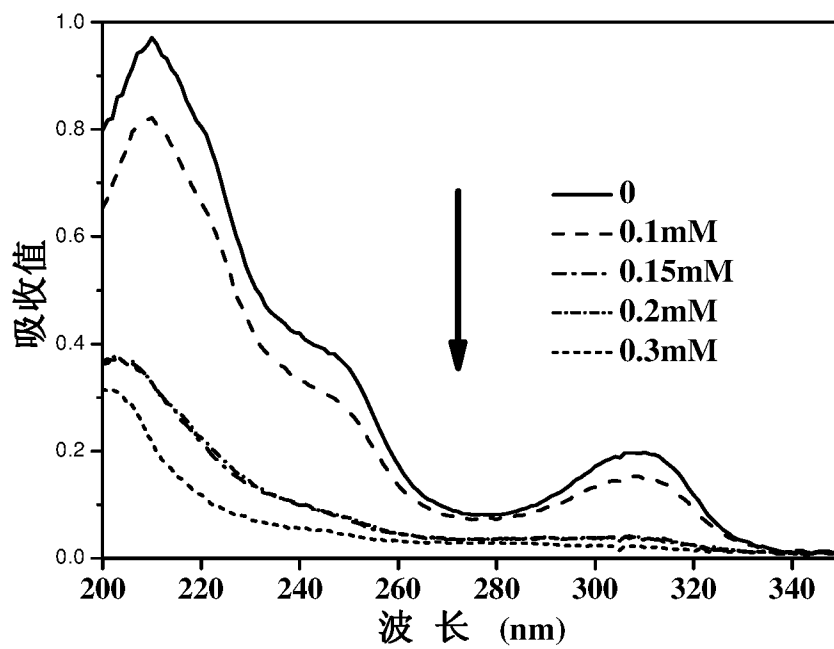


图 7

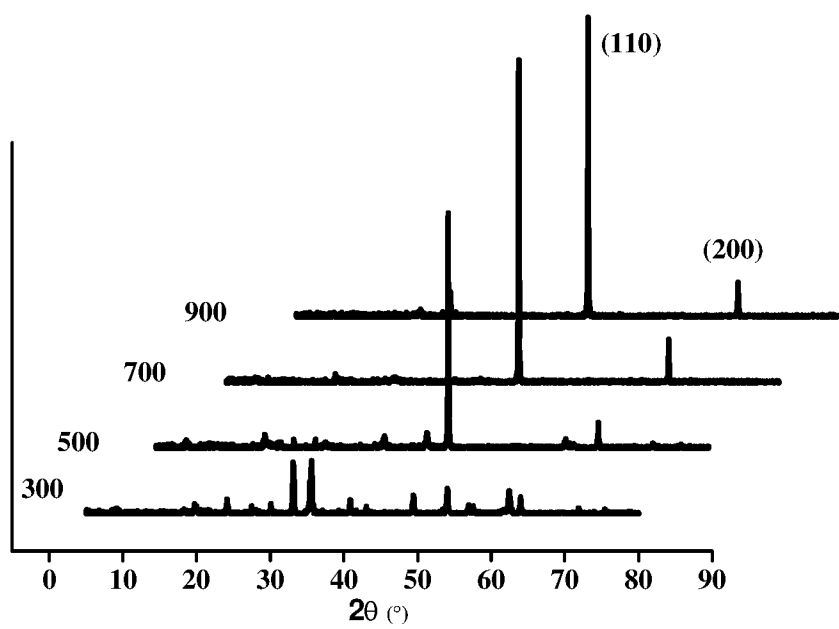


图 8

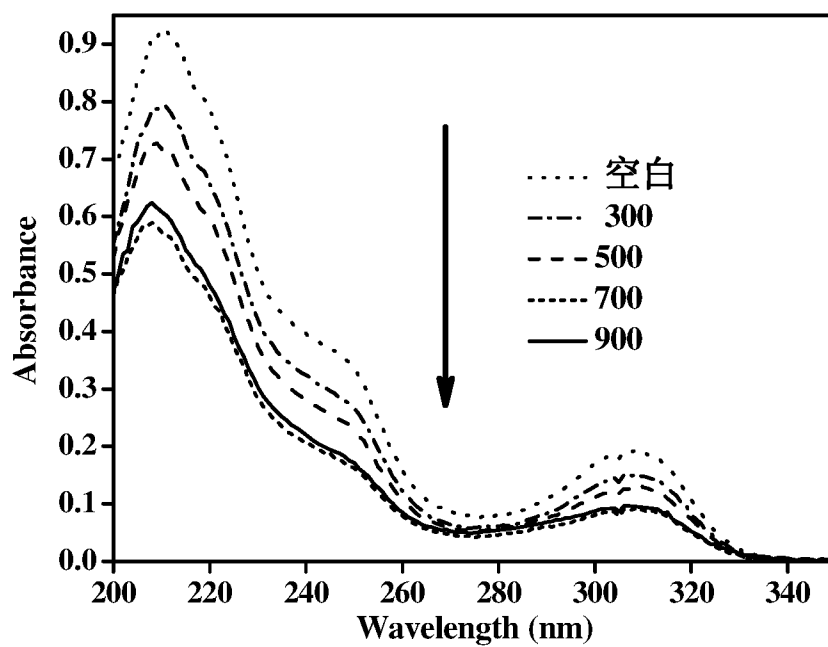


图 9

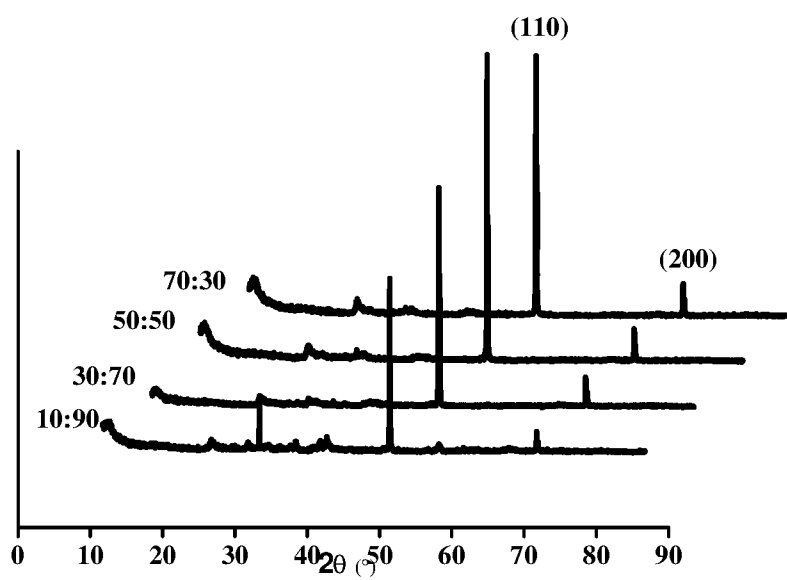


图 10

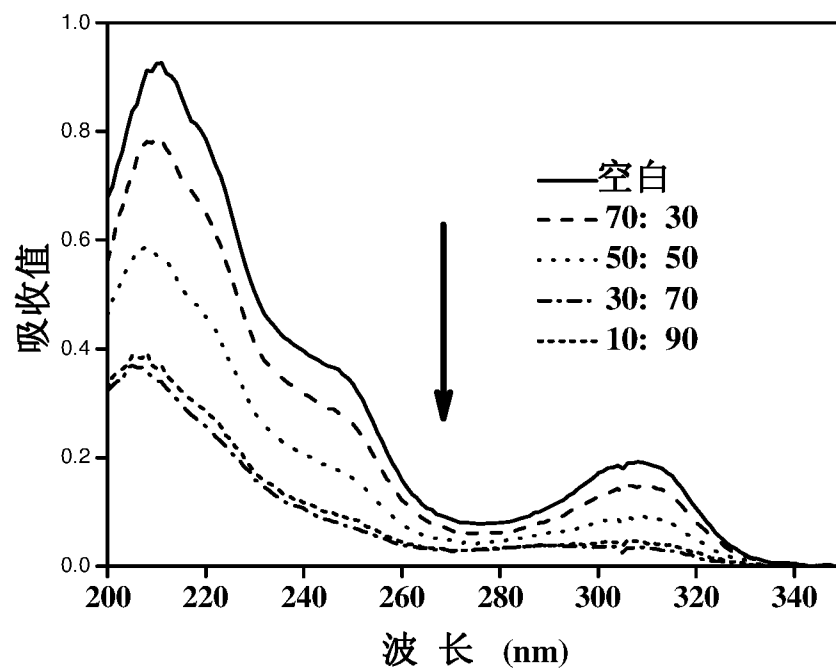


图 11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/112450

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 23/745 (2006.01) i; C02F 1/72 (2006.01) i; C02F 101/38 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J 23/-, C02F 1/-, C02F 101/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNKI, VEN, ISI Web of Knowledge: Fe, iron, pillared, methamph+, iron carbonyl, persulfate, degradation, 铁, 柱撑, 蒙脱石, 羟基铁, 过硫酸盐, 降解

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 106944054 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY), 14 July 2017 (14.07.2017), entire description	1-10
PX	CN 106964311 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY), 21 July 2017 (21.07.2017), entire description	1-10
A	CN 102923835 A (UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CHINA), 13 February 2013 (13.02.2013), entire description	1-10
A	CN 105081305 A (PLA 63971 ARMY), 25 November 2015 (25.11.2015), entire description	1-10
A	CN 104449748 A (SOOCHOW KH BIO SCIENCE AND TECHNOLOGY CO., LTD.), 25 March 2015 (25.03.2015), entire description	1-10
A	EP 2502671 A2 (KOREA RES INST CHEM TECH), 26 September 2012 (26.09.2012), entire description	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 08 February 2018	Date of mailing of the international search report 28 February 2018
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer WANG, Zuyuan Telephone No. (86-10) 62084691

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/112450

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 106944054 A	14 July 2017	None	
CN 106964311 A	21 July 2017	None	
CN 102923835 A	13 February 2013	CN 102923835 B	15 October 2014
CN 105081305 A	25 November 2015	None	
CN 104449748 A	25 March 2015	None	
EP 2502671 A2	26 September 2012	WO 2011062412 A2	26 May 2011
		EP 2502671 A4	29 May 2013
		JP 2013511385 A	04 April 2013
		US 2012289399 A1	15 November 2012
		US 8252950 B2	28 August 2012
		KR 20110055066 A	25 May 2011
		WO 2011062412 A3	10 November 2011
		US 2011118490 A1	19 May 2011
		KR 101158456 B1	19 June 2012
		US 8507399 B2	13 August 2013

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/112450

A. 主题的分类 B01J 23/745(2006.01)i; C02F 1/72(2006.01)i; C02F 101/38(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类																							
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) B01J23/-, C02F1/-, C02F101/- 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNABS, CNKI, VEN, ISI Web of Knowledge:Fe, iron, pillared, methamph+, iron carbonyl, persulfate, degradation, 铁, 柱撑, 蒙脱石, 羟基铁, 过硫酸盐, 降解																							
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PX</td> <td>CN 106944054 A (华南理工大学) 2017年 7月 14日 (2017 - 07 - 14) 说明书全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>PX</td> <td>CN 106964311 A (华南理工大学) 2017年 7月 21日 (2017 - 07 - 21) 说明书全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 102923835 A (中国科学技术大学) 2013年 2月 13日 (2013 - 02 - 13) 说明书全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 105081305 A (中国人民解放军63971部队) 2015年 11月 25日 (2015 - 11 - 25) 说明书全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 104449748 A (苏州嘉禧萝生物科技有限公司) 2015年 3月 25日 (2015 - 03 - 25) 说明书全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>EP 2502671 A2 (KOREA RES INST CHEM TECH) 2012年 9月 26日 (2012 - 09 - 26) 说明书全文</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 106944054 A (华南理工大学) 2017年 7月 14日 (2017 - 07 - 14) 说明书全文	1-10	PX	CN 106964311 A (华南理工大学) 2017年 7月 21日 (2017 - 07 - 21) 说明书全文	1-10	A	CN 102923835 A (中国科学技术大学) 2013年 2月 13日 (2013 - 02 - 13) 说明书全文	1-10	A	CN 105081305 A (中国人民解放军63971部队) 2015年 11月 25日 (2015 - 11 - 25) 说明书全文	1-10	A	CN 104449748 A (苏州嘉禧萝生物科技有限公司) 2015年 3月 25日 (2015 - 03 - 25) 说明书全文	1-10	A	EP 2502671 A2 (KOREA RES INST CHEM TECH) 2012年 9月 26日 (2012 - 09 - 26) 说明书全文	1-10
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
PX	CN 106944054 A (华南理工大学) 2017年 7月 14日 (2017 - 07 - 14) 说明书全文	1-10																					
PX	CN 106964311 A (华南理工大学) 2017年 7月 21日 (2017 - 07 - 21) 说明书全文	1-10																					
A	CN 102923835 A (中国科学技术大学) 2013年 2月 13日 (2013 - 02 - 13) 说明书全文	1-10																					
A	CN 105081305 A (中国人民解放军63971部队) 2015年 11月 25日 (2015 - 11 - 25) 说明书全文	1-10																					
A	CN 104449748 A (苏州嘉禧萝生物科技有限公司) 2015年 3月 25日 (2015 - 03 - 25) 说明书全文	1-10																					
A	EP 2502671 A2 (KOREA RES INST CHEM TECH) 2012年 9月 26日 (2012 - 09 - 26) 说明书全文	1-10																					
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																							
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件																							
国际检索实际完成的日期 2018年 2月 8日		国际检索报告邮寄日期 2018年 2月 28日																					
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		受权官员 王祖鹁 电话号码 (86-10)62084691																					

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/112450

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	106944054	A	2017年 7月 14日	无			
CN	106964311	A	2017年 7月 21日	无			
CN	102923835	A	2013年 2月 13日	CN	102923835	B	2014年 10月 15日
CN	105081305	A	2015年 11月 25日	无			
CN	104449748	A	2015年 3月 25日	无			
EP	2502671	A2	2012年 9月 26日	WO	2011062412	A2	2011年 5月 26日
				EP	2502671	A4	2013年 5月 29日
				JP	2013511385	A	2013年 4月 4日
				US	2012289399	A1	2012年 11月 15日
				US	8252950	B2	2012年 8月 28日
				KR	20110055066	A	2011年 5月 25日
				WO	2011062412	A3	2011年 11月 10日
				US	2011118490	A1	2011年 5月 19日
				KR	101158456	B1	2012年 6月 19日
				US	8507399	B2	2013年 8月 13日