



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101007261 B

(45) 授权公告日 2010.05.12

(21) 申请号 200610136907.6

审查员 王祖彪

(22) 申请日 2006.12.17

(73) 专利权人 于向真

地址 414012 湖南省岳阳市云溪区路口镇中
国石化股份有限公司催化剂长岭分公
司

(72) 发明人 于向真 袁海亮 潘兴红 周平

(74) 专利代理机构 岳阳市大正专利事务所
43103

代理人 龚正初

(51) Int. Cl.

B01J 20/18 (2006.01)

C02F 1/28 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1485281 A, 2004.03.31, 全文.

CN 1611294 A, 2005.05.04, 全文.

葛学贵等. 沸石在环境治理工程中的应
用. 环境科学与技术 6. 2001, (6), 全文.

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

一种沸石吸附剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种沸石吸附剂及其制备方法。沸石吸附剂是以沸石主要原料制成的粉状颗粒；它是将 60-95% 的沸石与 0-30% 的填料、1-30% 的粘结剂、0-20% 的制孔剂及 0-20% 的酸混合均匀制备成固含量为 10-60% 的胶体；经喷雾干燥后焙烧成 20-500 微米的粉状颗粒，水滴法孔体积 > 0.5ml/g。交换容量大，能较好地去除污水中氨氮、钙镁离子、氟离子或重金属离子，达到污水排放标准。

1. 一种脱除污水中的铵离子、氟离子或重金属离子的沸石吸附剂的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

(1) 将沸石与填料、粘结剂、制孔剂及酸混合均匀制备成固含量为 10 ~ 60% 的浆液,混合物的重量比为 60 ~ 95% : 0 ~ 30% : 1 ~ 30% : 0 ~ 20% : 0 ~ 20% ;

(2) 浆液经喷雾干燥成粉状颗粒,控制入塔温度为 300 ~ 750℃,尾气温度为 120 ~ 330℃,控制颗粒粒度为 20 ~ 500 微米之间的比例不低于 80% ;

(3) 颗粒物料进行焙烧,在 200 ~ 550℃ 下,焙烧 10 ~ 240 分钟。

2. 按照权利要求 1 所述的方法制备的沸石吸附剂,其特征在于:沸石吸附剂为粉状颗粒,以沸石为主要成份制成,其重量组份为沸石 60-95%;填料 0-30%;粘结剂 1-30%;粒度在 20-500 微米之间的比例不低于 80%,水滴法孔体积不小于 0.5ml/g。

3. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于:所述的沸石为人工合成的 A 型、13X 型、NaY 型或天然的斜发沸石、丝光沸石。

4. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于:所述的填料为高岭土、埃洛石、硅胶粉、氢氧化铝、硅藻土、膨润土中的一种或几种。

5. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于:所述的粘结剂为硅溶胶、铝溶胶或硅铝胶。

6. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于:所述的制孔剂为分子量大于 2000 的有机物。

7. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于:所述的酸为硫酸、硝酸、盐酸、磷酸、甲酸、乙酸、丙酸、柠檬酸、马来酸、酒石酸、戊二酸中的一种或几种。

8. 按照权利要求 6 所述的方法,其特征在于:所述的有机物为 CMC/CMS 或聚乙烯醇或田菁粉。

一种沸石吸附剂及其制备方法

一、技术领域：

[0001] 本发明涉及一种吸附剂及其制备方法，尤其是一种在水体中吸附氨氮离子、氟离子或重金属离子的沸石吸附剂及其制备方法。

二、背景技术

[0002] 氨氮是江河、湖泊的主要污染物，高浓度下可以直接毒死水体中鱼虾，还会使水体富营养化，从而滋生细菌及藻类，生活污水、化工污水是氨氮的主要来源。我国对污水的氨氮排放有严格的标准，国家一级排放标准 15mg/L，二级标准为 50mg/L。在氨氮的深度处理方法中，吸附是有效的方法之一，现有技术中的吸附剂有：活性炭、活化煤、自土、硅藻土、膨润土、蒙脱石、粘土、沸石、树脂等。各种吸附剂的性质不尽相同，活性炭是目前废水处理中普遍采用的吸附剂。活性炭主要是吸附水中的氨分子 (NH_3) 形式的氮，吸附容量有限。活性炭纤维主要用于吸附有机污染物，一般用于炼油厂综合废水处理。沸石对 NH_4^+ 离子的选择性较好，但未经改性沸石的吸附容量较低。

[0003] 邱电云等在“催化剂废水中氨氮的处理”(《矿冶工程》1994 年 14 卷第 1 期第 47-55 页) 用改性处理的 ZC-1 型沸石处理催化剂废水，采用固定床吸附工艺，用 10 ~ 20% 的氯化钠作为解吸液，其沸石对氨氮吸附量为 6-10mg NH_4^+ /g。

[0004] 肖天存等在“用于脱除水中氨氮的 NaA-1 型离子交换剂的研究”(《化工环保》1997 年 17 卷第 6 期) 中，将用于乙烯干燥的废弃 A 分子筛(粒径为 3 ~ 5mm) 用三氯甲烷、氢氧化钠和氯化钠改性，用于化肥厂含氨氮废水，吸附量达 32mg NH_4^+ /g。

[0005] 田文华等在“沸石滤料曝气生物滤池去除 COD 和氨氮”(《中国给水排水》，2002，18(12) :13-15) 中利用自行研制的沸石滤料曝气生物滤池处理生活污水的中试结果表明，沸石滤料曝气生物滤池可以有效地去除 COD、氨氮和浊度；反应器装填粒径 4 ~ 6mm 的天然斜发沸石，滤层高度为 3m、最佳水力负荷为 2.2m/h 时，对 COD、氨氮和浊度的去除率分别为 73.9%、88.4% 和 96.2%，COD 和氨氮出水平均浓度分别为 43.4、3.5mg/L，浊度为 3.7NTU，可达到国家环保总局、天津大学提出的冷却回用水水质建议值中有关指标的要求。

[0006] 袁俊生等在“沸石法工业污水氨氮治理技术研究”(《环境污染治理技术与设备》2002, 3(12) :60 ~ 63) 中，利用经 2% NaCl 溶液活化的 20 ~ 40 目斜发沸石来处理氨氮废水，在废水浓度 pH = 5 的条件下，平均全交换容量达到 12.96mg/g 沸石，且交换容量随 pH 值的增大而降低；高速、低温有利于吸附，低速、高温有利于洗脱；采用氯化钠溶液或氧化钙乳液进行洗脱，循环试验显示，处理后废水浓度由 246mg/L 降到 21.3mg/L，去除氨氮率达 91.3%，达到了国家标准。

[0007] 赵丹等在“改性斜发沸石吸附水中氨氮的研究”(《环境化学》2003, 22(1) :59 ~ 63) 中采用饱和氯化钠改性制备得到的粒径为 0.5 ~ 0.8mm 的钠型斜发沸石具有较大的饱和和吸附容量。

[0008] 李晔等在“多孔改性沸石球的制备及应用效果研究”(《武汉理工大学学报》，2006 年 1 月，第 28 卷第一期) 中将浙江省缙云县斜发沸石磨细到 0.090mm，并用 1mol/L 的 NaCl 溶

液浸泡天然沸石,体积质量比为 15mL/g,在 70 ~ 75℃下水浴加热 1.5h,然后冲洗过滤,在 110℃下干燥 2h,以陕西神木矿区的 0.090mm 优质煤粉为制孔剂,可溶性淀粉为粘结剂,按 $w(\text{改性沸石}) : w(\text{优质煤粉}) : w(\text{可溶性淀粉}) = 100 : 6 : 2$ 的比例混合均匀,加入一定量的水,搅拌后充分捏练,手工成球,先于 90 ~ 100℃烘干 2h,再放入高温电阻炉中于 550℃烧成,测定成品性能,平均粒度为 5mm,采用浸渍法,处理 10mg/L 的氨氮除去率在 80% 以上,但其吸附容量偏低。

[0009] 王利平等在“用沸石吸附稀土冶炼氯铵废水中的氨氮”(《化工环保》2005 年第 25 卷第 3 期)中采用河北省产的天然斜发沸石对稀土冶炼氯铵废水中的氨氮进行吸附实验,得到的最佳工艺条件为:废水 pH7 ~ 8、沸石粒径 0.5 ~ 1.0mm、沸石投加量 60g;先以 300r/min 搅拌 1min,再以 60r/min 搅拌 30min,沉降 30min。稀土冶炼氯铵废水经沸石吸附处理后,废水中的氨氮质量浓度由 13013mg/L 降至 6168mg/L,氨氮去除率达 52.6%。

[0010] CN86106921A 以天然斜发沸石或丝光沸石为主要原料,加入一定量的氢氧化铝、氯化钾、氢氧化钠和水进行混合,然后进行复杂长时间的成胶、晶化等步骤,合成一种吸附剂,可以用于吸附水中的钾离子或铵离子,其制备过程较为复杂。

[0011] 中国专利 CN1485281A 公开了用 13X 分子筛来处理氨氮污水的方法,将计量的 13X 分子筛投入到污水中,搅拌、静置、过滤,滤液直接排放,滤渣用 20% NaCl 溶液再生后并在 105 度下烘干得到循环分子筛,但 13X 分子筛原粉太细,分离时间长,过滤困难。

[0012] 中国专利 CN1611294A 公开了一种以 NaY 分子筛、氢氧化铝粉为主要原料,经挤条成型、在 300 ~ 500℃下焙烧 4 ~ 10 小时,得到直径为 0.5 ~ 2mm、长为 1 ~ 5mm 的条状吸附剂,采用固定床吸附,处理 2905 ~ 4855mg/L 的氨氮污水,动态氨氮交换量为 34 ~ 38mg/g 左右,同时可以吸附 Ca、Mg 等离子,但粒径大,吸附容量偏低,采用固定床工艺,在处理大流量的氨氮污水时,一次性再生液用量大。

[0013] 沸石的粒度越细,其吸附容量越大,但同时分离也越困难,现有的工艺中,要么将天然沸石磨细到一定粒度后加入到污水中,搅拌后静置分离;要么将沸石制成 0.5-6mm 的粗沸石,采用固定床工艺来处理污水。

三、发明内容

[0014] 针对现有技术的不足,本发明的目的在于提供一种交换容量大、同时又能快速分离的吸附剂,而且能同时去除氨氮、钙离子、镁离子、氟离子或重金属离子的废水处理吸附剂及其制备方法,处理后的水可以直接排放或循环回用。

[0015] 吸附剂为粉状颗粒,粒度在 20 ~ 500 微米,之间的比例不低于 80%,水滴法孔体积不小于 0.50ml/g;以人工合成的 A 型、13X 型、Y 型沸石或磨细到小于 5 微米的天然斜发沸石、丝光沸石为主要成分制成,沸石的所占重量比例为 60 ~ 95%,其余为填料 0-30% 与粘结剂 1-30%。其制备方法包括以下步骤:

[0016] (1) 以沸石为主要原料,与填料、粘结剂、制孔剂、酸等混合均匀制备成固含量为 10 ~ 60% 的胶体,混合物的重量比为 60 ~ 95% : 0 ~ 30% : 1 ~ 30% : 0 ~ 20% : 0 ~ 20% ;

[0017] (2) 喷雾干燥成粉状颗粒,控制入塔温度为 300 ~ 750℃,尾气温度为 120 ~ 330℃,控制粒度为 20 ~ 500 微米,之间的比例不低于 80% ;

[0018] (3) 颗粒物料进行焙烧,在 200 ~ 550℃下,焙烧 10 ~ 240 分钟。

[0019] 沸石为人工合成的 A 型、13X 型、NaY 型或天然的斜发沸石、丝光沸石。

[0020] 填料为以含氧化铝、氧化硅为主的多孔材料,如高岭土、埃洛石、硅胶粉、氢氧化铝、硅藻土中的一种或几种;

[0021] 粘结剂为硅溶胶、铝溶胶或硅铝胶;

[0022] 制孔剂为分子量大于 2000 的有机物,如 CMC、CMS、聚乙烯醇、田菁粉等;

[0023] 酸为硫酸、硝酸、盐酸、磷酸、甲酸、乙酸、丙酸、柠檬酸、马来酸、酒石酸、戊二酸中的一种或几种;

[0024] 本发明的沸石吸附剂将沸石制成 20-500 微米的粉状颗粒,水滴法孔体积 > 0.50ml/g。交换容量大,能较好地去除污水中氨氮、钙镁离子、氟离子或重金属离子,达到污水排放标准。

四、具体实施方式

[0025] 下面结合实施例说明本发明的方案和效果。

[0026] 实施例 1

[0027] 以 Si/Al 原子比为 1.3 的合成 13X 分子筛为主要原料,与苏州机选高岭土、25% 硅溶胶、CMC 按下面重量比例 80 : 10 : 5 : 5 并加入一定量的水混合均匀成固含量为 45% 的胶体,由泵送入入塔温度为 650℃ 的喷雾干燥塔进行干燥,尾气温度为 180℃,物料经旋风分离器收集后,筛选出符合粒度 20 ~ 500 微米分布要求的产物送入焙烧炉中进行焙烧,控制焙烧温度 450℃ 下,焙烧时间 1 小时,得到吸附剂 A,分析其水滴法孔体积为 0.65ml/g。

[0028] 试验污水取自炼油催化剂生产过程产生的一股含氨污水,其 PH 值为 6.8、NH₃-N 浓度为 4652ppm, Na⁺ 浓度为 1000ppm,取污水 1000ml,分别加入不同数量的吸附剂 A,搅拌 30 分钟,过滤,取滤液分析其氨氮浓度,结果如下:

[0029]

编号	1	2	3	4
吸附剂 A 加入量 g	20	30	60	100
滤液氨氮浓度 ppm	3360	2810	1305	750

[0030] 实施例 2

[0031] 以 Si/Al 原子比为 2.6 的合成 NaY 分子筛为主要原料,与苏州机选高岭土、活性氢氧化铝、铝溶胶、CMC 和盐酸按下面重量比例 70 : 10 : 12 : 5 : 3 并加入一定量的水混合均匀成固含量为 40% 的胶体,由泵送入入塔温度为 600 ~ 640℃ 的喷雾干燥塔进行干燥,尾气温度为 150℃,物料经旋风分离器收集后,筛选出符合粒度 20 ~ 500 微米分布要求的产物送入焙烧炉中进行焙烧,控制焙烧温度 500℃ 下,焙烧时间 1.5 小时,得到吸附剂 B,分析其水滴法孔体积为 0.60ml/g。

[0032] 试验污水取同实施例 1 相同的污水 1000ml,分别加入不同鼓量的吸附剂 B,搅拌 30 分钟,过滤,取滤液分析其氨氮浓度,结果如下:

[0033]

编号	1	2	3	4
吸附剂 B 加入量 g	20	30	60	100
滤液氨氮浓度 ppm	3400	2930	1420	810

[0034] 实施例 3

[0035] 以 Si/Al 原子比为 1.3 的合成 13X 分子筛为主要原料,与埃洛石、25%硅溶胶按重量比例 95 : 2 : 3 并加入一定量的水混合均匀成固含量为 45%的胶体,由泵送入入塔温度为 650℃的喷雾干燥塔进行干燥,尾气温度为 170℃,物料经旋风分离器收集后,筛选出符合粒度 20 ~ 500 微米分布要求的产物送入焙烧炉中进行焙烧,控制焙烧温度 430℃下,焙烧时间 1.2 小时,得到吸附剂 C,分析其水滴法孔体积为 0.7ml/g。

[0036] 试验污水取自炼油催化剂生产过程产生的一股含氨污水,并加入一些 $MgCl_2$, 其 PH 值为 7.0、 NH_3-N 浓度为 4640ppm, Mg^{2+} 离子浓度为 300ppm, Na^+ 浓度为 1000ppm,取污水 1000ml,分别加入不同数量的吸附剂 C,搅拌 30 分钟,过滤,取滤液分析其氨氮浓度,结果如下:

[0037]

编号	1	2	3	4
吸附剂 C 加入量 g	20	30	60	100
滤液氨氮浓度 ppm	2960	2210	805	350
Mg^{2+} 离子浓度	50	35	20	15

[0038] 实施例 4

[0039] 以 Si/Al 原子比为 1.3 的合成 13X 分子筛为主要原料,与苏州机选高岭土、铝溶胶、活性氧化铝粉、盐酸按下面重量比例 60 : 10 : 8 : 20 : 2 并加入一定量的水混合均匀成固含量为 40%的胶体,由泵送入入塔温度为 650℃的喷雾干燥塔进行干燥,尾气温度为 150℃,物料经旋风分离器收集后,筛选出符合粒度 20 ~ 500 微米分布要求的产物送入焙烧炉中进行焙烧,控制焙烧温度 450℃下,焙烧时间 1 小时,得到吸附剂 D,分析其水滴法孔体积为 0.60ml/g。

[0040] 试验污水取同实施例 1 相同的污水 1000ml,分别加入不同数量的吸附剂 D,搅拌 30 分钟,过滤,取滤液分析其氨氮浓度,结果如下:

[0041]

编号	1	2	3	4
吸附剂 D 加入量 g	20	30	60	100
滤液氨氮浓度 ppm	3560	2910	1540	950