



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114669274 A

(43) 申请公布日 2022. 06. 28

(21) 申请号 202210595723.5

C02F 101/16 (2006.01)

(22) 申请日 2022.05.30

C02F 103/20 (2006.01)

(71) 申请人 农业农村部环境保护科研监测所

地址 300191 天津市南开区复康路31号

(72) 发明人 杜连柱 卢振威 张克强 王思淇

翟中葳 程深伟

(74) 专利代理机构 天津盛理知识产权代理有限公司

12209

专利代理师 赵瑶瑶

(51) Int. Cl.

B01J 20/16 (2006.01)

B01J 20/28 (2006.01)

B01J 20/30 (2006.01)

C02F 1/28 (2006.01)

C02F 101/10 (2006.01)

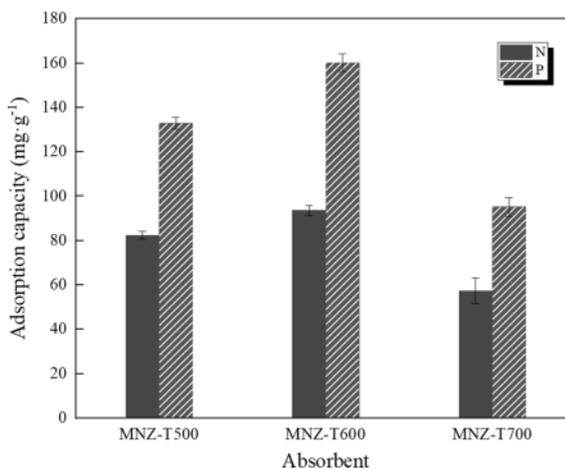
权利要求书1页 说明书6页 附图6页

(54) 发明名称

同步吸附污水中氨氮和磷酸根的改性沸石材料的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种同步吸附污水中氨氮和磷酸根的改性沸石材料的制备方法,本发明以NaY人造沸石材料为载体,采用浸渍-共沉淀法,将Mg、Fe两种金属元素负载至沸石载体表面;之后通过高温煅烧,得到负载Mg氧化物/氢氧化物和Fe氧化物的沸石基吸附材料MNZ-Tx。该方法可以改善沸石材料的多孔性质,提高其表面活性,增加其对于的氨氮和磷酸根吸附性能,同时有助于解决吸附材料从液相中分离困难的问题。



1. 一种同步吸附污水中氨氮和磷酸根的改性沸石材料的制备方法,其特征在于:步骤如下:

(1)沸石的制备:采用粉煤灰作为合成沸石的初始原料,目数为100~200目,将20 g上述粉煤灰与100 mL 4mol/L 的NaOH水溶液充分混合,烘干并转移至坩埚内,置入600 °C马弗炉中焙烧2.5 h,得到粉煤灰熟料;取出该粉煤灰熟料,加入 $\text{Na}_2\text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,进行研磨,并加入去离子水配成溶液;之后,将乙醇作为模板剂,加入混合溶液中,搅拌均匀后转移至高压反应釜中,在100 °C条件下晶化24 h后取出,过滤,烘干,即得NaY人造沸石;

(2)热活化沸石:取人造沸石粉末载体置入马弗炉中,以10 °C/min的升温速率,在400 °C下煅烧4 h,得到热活化NaY人造沸石粉末;

(3)负载:在室温搅拌状态下,步骤(2)热活化人造沸石粉末负载上Mg盐和Fe盐,加清水洗涤2~3次,得前驱体C;

(4)煅烧:在室温下,通过抽滤装置将前驱体C过滤,洗涤,之后将得到的混合固体样品置入马弗炉,以10 °C/min的升温速率,在500~700 °C下煅烧4 h,得到样品D;

(5)洗脱:将样品D过100~120目筛,并通过抽滤装置充分洗涤,之后在110 °C条件下充分烘干,即得到改性沸石材料。

2. 根据权利要求1所述的改性沸石材料的制备方法,其特征在于:所述粉煤灰的 $\text{SiO}_2$ : $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的铝摩尔比为2.5。

3. 根据权利要求1所述的改性沸石材料的制备方法,其特征在于:所述NaY人造沸石中 $\text{SiO}_2$ : $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的摩尔比为3。

4. 根据权利要求1所述的改性沸石材料的制备方法,其特征在于:所述前驱体C在600 °C下煅烧4 h,得到样品D。

5. 根据权利要求1所述的改性沸石材料的制备方法,其特征在于:所述负载步骤如下:

在室温搅拌状态下,将 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶于50 mL超纯水中,待其完全溶解后,得到 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 负载液A;

取热活化人造沸石粉末,置于负载液A中,在室温下磁力搅拌状态浸渍30 min;

之后通过蠕动泵,以10 rpm的滴加速度,向体系中滴加4 mol/L NaOH溶液进行共沉淀,待pH = 10时停止滴加,得到前驱体B,加清水洗涤前驱体B两次;

再将前驱体B加入含 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_3$ 的溶液中,浸渍30min,之后通过蠕动泵,以10 rpm的滴加速度,向体系中滴加4 mol/L NaOH溶液进行二次共沉淀,加清水洗涤2~3次,得前驱体C。

6. 根据权利要求5所述的改性沸石材料的制备方法,其特征在于:所述 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 浓度为2 mol/L。

7. 根据权利要求5所述的改性沸石材料的制备方法,其特征在于:所述 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_3$ 的浓度为0.1mol/L。

## 同步吸附污水中氨氮和磷酸根的改性沸石材料的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于环境功能材料领域与水处理技术领域,具体涉及一种用于同步吸附污水中氨氮和磷酸根的改性沸石材料制备及应用。

### 背景技术

[0002] 氮(N)和磷(P)是生物生长和代谢最必需的营养物质。然而,铵态氮( $\text{NH}_4^+$ )和磷酸盐( $\text{PO}_4^{3-}$ )的过度富集导致水体富营养化,从而促进藻类快速生长,最终污染水生生态系统乃至人类社会的供水系统。此外, $\text{NH}_4^+$ 可以转化为硝酸盐( $\text{NO}_3^-$ )和亚硝酸盐( $\text{NO}_2^-$ )这两种致癌物,可能会对公共卫生健康造成危害。此外,磷矿是一种不可再生的矿产资源,由于过度开采和缓慢的自然沉积,预计将在100年内枯竭。磷矿是近90%的磷的来源。因此,必须从富含氮磷的废水中去除和回收营养物质,从而修复水环境,促进可持续发展。

[0003] 目前常用于回收氮磷的工艺方法中,包括吸附法、膜分离法、沉淀法等。其中鸟粪石沉淀法能够同步回收废水中氮磷元素,并且其回收产物能够作为一种缓释氮磷肥,参与氮磷循环,因此受到广泛关注。但是,由于鸟粪石( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )晶体中的氮和磷元素的摩尔比相等,因此造成常规鸟粪石沉淀法工艺过程回收的氨氮较磷酸盐相比,效率较低。同时,该工艺的回收产物鸟粪石产物的粒径较小,严重阻碍其后续的产物回收和固液分离过程。因此,目前的相关研究采用Mg元素改性多孔吸附材料的方式,实现吸附法和鸟粪石沉淀法的耦合,以完成对鸟粪石产物的有效捕获。但当前研究所制备吸附材料的氮磷回收性能还有一定的提升空间。其次,当前研究依然没有解决单一鸟粪石沉淀法面临的氨氮回收效率不高的问题。最后,在产物回收方面,目前的研究多关注于鸟粪石结晶粒径,结晶位点等问题,对于“吸附材料-鸟粪石”这一整体产物的回收性能关注较少。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的是解决上述污水处理过程中综合污水处理工艺中,鸟粪石沉淀法产物回收难且回收氨氮效率较低的问题,本发明提出了一种用于同步吸附污水中氨氮和磷酸根的改性沸石材料及应用。

[0005] 本发明的技术方案如下:

一种同步吸附污水中氨氮和磷酸根的改性沸石材料的制备方法,步骤如下:

(1)沸石的制备:采用粉煤灰作为合成沸石的初始原料,目数为100~200目。将20 g上述粉煤灰与100 mL 4mol/L的NaOH水溶液充分混合,烘干并转移至坩埚内,置入600 °C马弗炉中焙烧2.5 h,得到粉煤灰熟料;取出该粉煤灰熟料,加入 $\text{Na}_2\text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,进行研磨,并加入去离子水配成溶液;之后,将乙醇作为模板剂,加入混合溶液中,搅拌均匀后转移至高压反应釜中,在100 °C条件下晶化24 h后取出,过滤,烘干,即得NaY人造沸石;

(2)热活化沸石:取人造沸石粉末载体置入马弗炉中,以10 °C/min的升温速率,在400 °C下煅烧4 h,得到热活化NaY人造沸石粉末;

(3) 负载:在室温搅拌状态下,步骤(2)热活化人造沸石粉末负载上Mg盐和Fe盐,加清水洗涤2~3次,得前驱体C;

(4) 煅烧:在室温下,通过抽滤装置将前驱体C过滤,洗涤。之后将得到的混合固体样品置入马弗炉,以10 °C/min的升温速率,在500~700 °C下煅烧4 h,得到样品D;

(5) 洗脱:将样品D过100~120目筛,并通过抽滤装置充分洗涤,之后在110 °C条件下充分烘干,即得到改性沸石材料。

[0006] 而且,所述粉煤灰的 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 的铝摩尔比为2.5。

[0007] 而且,所述NaY人造沸石中 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 的摩尔比为3。

[0008] 而且,所述前驱体C在600 °C下煅烧4 h,得到样品D。

[0009] 而且,所述负载步骤如下:

在室温搅拌状态下,将 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶于50 mL超纯水中,待其完全溶解后,得到 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 负载液A;

取热活化人造沸石粉末,置于负载液A中,在室温下磁力搅拌状态浸渍30 min;

之后通过蠕动泵,以10 rpm的滴加速度,向体系中滴加4 mol/L NaOH溶液进行共沉淀,待pH = 10时停止滴加,得到前驱体B,加清水洗涤前驱体B两次;

再将前驱体B加入含 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_3$ 的溶液中,浸渍30min,之后通过蠕动泵,以10 rpm的滴加速度,向体系中滴加4 mol/L NaOH溶液进行二次共沉淀,加清水洗涤2~3次,得前驱体C。

[0010] 而且,所述 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 浓度为2 mol/L。

[0011] 而且,所述 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_3$ 的浓度为0.1mol/L。

[0012] 本发明的优点和积极效果如下:

1、本发明通过浸渍法将Mg和Fe离子浸渍到NaY人造沸石载体上,利用共沉淀法,将Mg和Fe等多种金属负载到该载体上,易于操作。

[0013] 2、本发明中提出的制备方法可以改善吸附材料的孔径性质,大幅提升其对于氨氮和磷酸根的吸附能力。同时,通过Fe氧化物具有铁磁性的特性,提高了吸附材料与水相的分离能力。

[0014] 3、本方法所回收的产物为鸟粪石,可作为一种缓释肥,参与生物圈的氮磷循环过程。

[0015] 4、本发明结合污水氮磷回收过程中常用的鸟粪石沉淀法和吸附法,通过孔性质较为优越的NaY人造沸石(NaY artificial zeolite, NZ)作为载体,负载Mg,Fe等金属元素,制备一种同步吸附污水中氨氮和磷酸根的改性沸石材料,改善沸石材料的多孔性质,提高其表面活性,增加其对于的氨氮和磷酸根吸附性能,同时有助于解决吸附材料从液相中分离困难的问题。

## 附图说明

[0016] 图1为不同制备条件下MNZ-T<sub>x</sub>的吸附能力对比图;

图2为NZ和MNZ-T<sub>x</sub> (x=500, 600, 700)的N<sub>2</sub>吸附-脱附等温线和孔径分布图;

图3为NZ和MNZ-T<sub>x</sub> (x=500, 600, 700)的XRD图;

图4为NZ和MNZ-T<sub>x</sub> (x=500, 600, 700)的FTIR图;

图5为NZ和MNZ-T<sub>x</sub>(x=500, 600, 700)的SEM图;  
图6为准一级和准二级吸附动力学拟合曲线;  
图7为NZ的热重分析图;  
图8为MNZ-T600的磁滞回线与磁性分离效果。

### 具体实施方式

[0017] 为了使本领域的技术人员更好地理解本发明的技术方案,下面结合附图1对本发明作进一步的详细说明。应该说明的是,下述实施例仅是为了解释本发明,不能被认为用于限定本发明的实施范围。凡依本发明申请范围所作的均等变化与改进等,均应仍归属于本发明的专利涵盖范围之内。

#### [0018] 实施例1

一种同步吸附污水中氨氮和磷酸根的改性沸石材料的制备方法,步骤如下

(1)沸石的制备:NaY分子筛制备方法如下:采用粉煤灰(所述粉煤灰的SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的铝摩尔比为2.5)作为合成沸石的初始原料,目数为100~200目。将20 g上述粉煤灰与100 mL 4mol/L 的NaOH水溶液充分混合,烘干并转移至坩埚内,置入600 °C马弗炉中焙烧2.5 h,得到粉煤灰熟料。取出该粉煤灰熟料,加入约10 g的Na<sub>2</sub>SiO<sub>2</sub>·9H<sub>2</sub>O,进行研磨,以调节硅铝比至3以上,并加入去离子水配成溶液。之后,将乙醇作为模板剂,加入混合溶液中,搅拌均匀后转移至高压反应釜中,在100 °C条件下晶化24 h后取出,过滤,烘干,即得NaY人造沸石,编号为NZ。

[0019] (2)热活化沸石:取人造沸石粉末载体(100~120目)置入马弗炉中,以10°C/min的升温速率,在400 °C下煅烧4 h,得到热活化NaY人造沸石粉末(所述NaY人造沸石中SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的摩尔比为3),编号为NZ-T。

[0020] (3)负载:在室温搅拌状态下,将MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O,FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O溶于50 mL超纯水中,待其完全溶解后,得到MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O负载液A,其中,MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O浓度为2mol/L;

取2 g热活化人造沸石粉末NZ-T,置于负载液A中,在室温下磁力搅拌状态(500 rpm)浸渍30min。之后通过蠕动泵,以10 rpm的滴加速度,向体系中滴加4 mol/L NaOH溶液进行共沉淀,待pH=10时停止滴加,得到前驱体B,加清水洗涤前驱体B两次;

再将前驱体B加入MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O浓度为2mol/L、FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O和FeCl<sub>3</sub>为0.1 mol/L的溶液中,浸渍30min,之后通过蠕动泵,以10 rpm的滴加速度,向体系中滴加4 mol/L NaOH溶液进行二次共沉淀,加清水洗涤2~3次,得前驱体C。

[0021] (4)煅烧:在室温下,通过抽滤装置将前驱体C过滤,洗涤。之后将得到的混合固体样品置入马弗炉,以10 °C/min的升温速率,在600 °C下煅烧4 h,得到样品D。

[0022] (5)洗脱:将样品D过100~120目筛,并通过抽滤装置充分洗涤,之后在110°C条件下充分烘干,即得到目标材料,编号为MNZ-T600。

[0023] 本沸石在制备过程中,需要进行两次煅烧,分别在“浸渍-共沉淀”过程前后。由于沸石材料的孔道结构中,存在水分子和挥发性有机物(如CTAB,乙醇等),步骤(2)前煅烧过程能够通过高温去除其中水分子和挥发性有机物,改善沸石材料的内部结构。由NZ的热重分析图可知,NaY人造沸石在50~400 °C的范围内,发生水分子和挥发性有机物的大量挥发,因此该制备过程中采用400 °C的温度对NaY人造沸石进行前煅烧,以确保沸石内部孔道中

水分子和挥发性有机物的充分挥发。

[0024] 步骤(4)煅烧的主要目的,是将“浸渍-共沉淀”过程所得的氢氧化镁转化为氧化镁,并且加固其与沸石材料之间的固连,进一步增加孔径,增加有效比表面积。对于Fe元素,煅烧过程能够使氢氧化铁,氢氧化亚铁沉淀进一步转化为 $Fe_3O_4$ 等铁氧化物,使得该材料具备铁磁性。

[0025] 本发明的负载步骤通过两次,大浓度2mol/L负载,显著提高负载率10%和减少负载时间,由原来的负载3小时,降低到1小时。

[0026] 实施例2

制备步骤与实施例1 相同,只是将(4)中煅烧温度改为500 °C,所得催化剂编号为MNZ-T500。

[0027] 实施例3

制备步骤与实施例1 相同,只是将(4)中煅烧温度改为700 °C,所得催化剂编号为MNZ-T700。

[0028] 对比例1

该实施例采用天然沸石替代NaY人造沸石作为载体,吸附材料对于氨氮和磷酸盐的吸附性能。制备步骤与实施例1相同,只是将(1)中所制备的沸石改为市售沸石(购自西亚化学科技(山东)有限公司,CAS号:1318-02-1),所得吸附材料编号为MZ-T600。

[0029] 表4给出了根据实施例1~3以及对比例1所制备的4种不同吸附材料在相同评价条件下对于溶液中氨氮和总磷的吸附效果(评价条件:100 mg/L氨氮,100 mg/L 总磷,25 mL溶液,投加量为0.4 g/L,反应时间为8h,摇床转速为300 rpm)。

[0030] 因此,采用材料表征手段,对该发明中采用的NaY人造沸石材料进行表征分析,以明确该材料的物理化学性质。

[0031] 表1本发明制备的NaY人造沸石的性质

样品	物理性质			Elemental content by SEM-Mapping 元素含量比例					
	$S_{\text{int}}$ 比表面积( $m^2/g$ )	Total pore volume ( $cm^3/g$ ) 孔容	Average pore width (nm) 孔径	Mg (%)	Fe (%)	Al (%)	Na (%)	Si (%)	O (%)
NZ	18.59	0.061	9.34	0.5	0.6	14.4	9.9	23.4	47.4

表2MNZ-Tx与NZ吸附材料的孔道性质和化学组成

Sample	物理性质			Elemental content by ICP-OES			
	$S_{\text{int}}$ 比表面积 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Total pore volume ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )孔容	Average pore width (nm)孔径	Mg (%)	Fe (%)	Al (%)	Na (%)
NZ	18.59	0.061	9.34	0.42	0.38	10.79	8.40
NZ-T	30.77	0.103	18.43	0.47	0.44	11.44	9.01
MNZ-T500	74.44	0.184	7.47	7.05	5.99	3.74	3.41
MNZ-T600	83.48	0.316	13.99	8.21	7.18	3.05	4.37
MNZ-T700	61.20	0.281	15.40	6.99	5.06	4.35	4.47
MZ-T600	89.18	0.290	14.61	7.91	7.88	3.52	4.17

表3 MNZ-T600与其他多种氮磷同步吸附材料吸附能力对比

Absorbents	$q_{\text{max}}-\text{N}$ (as $\text{NH}_4^+$ , $\text{mg/g}$ )	$q_{\text{max}}-\text{P}$ (as $\text{P}_i$ , $\text{mg/g}$ )	Reference
20% Mg-biochar	22	130	Li et al., 2017
Mg-biochar	47.5	116.4	Xu et al., 2018
MgO supported palygorskite	42.6	22.8	Wang et al., 2017
Mesoporous MgO modified diatomite	77.05	52.48	Xia et al., 2016
MgO modified diatomite	63.3	39.5	Li et al., 2019
MgO modified zeolite	62.4	119.2	Cheng et al., 2017
$\text{Al}_2\text{O}_3$ modified zeolite	39	7.0	Gua et al., 2015
MNZ-T600	105.915	163.681	本发明

表4 实施例1~3以及对比例1所制备的4种不同吸附材料氮磷吸附性能对比

吸附剂编号	氨氮吸附性能 ( $\text{mg/g}$ )	总磷吸附性能 ( $\text{mg/g}$ )
MNZ-T600	105.915	163.681
MNZ-T500	78.885	145.880
MNZ-T700	75.060	114.779
MZ-T600	99.782	158.322

本实验分别在500 °C、600 °C、700 °C三种不同煅烧温度下，制备Mg/Fe改性NaY沸石吸附材料，根据表2的结果可知，600 °C条件下制备的Mg/Fe改性NaY沸石吸附材料具有较优越的多孔性质。因此，该改性过程中的600 °C煅烧，能够最大程度上改善原始材料的多孔性质，以实现更优的吸附性能。

[0032] 本材料的实际吸附应用

畜禽养殖废水包含大量冲洗畜禽粪污冲洗时的粪、尿等，具有氨氮含量高(400~1500  $\text{mg/L}$ )，总磷含量高(100~300  $\text{mg/L}$ )等显著特性。本发明由于含有高比率的Mg吸附中心，适用于氨氮和总磷浓度较高，且氨氮和总磷浓度比较大的废水中，以提升本发明所得产

物中的鸟粪石纯度。因此,高浓度的畜禽养殖废水为本发明的典型应用场景之一。与同类型发明相比,在较高氨氮和总磷浓度的废水处理中,本发明具有较大的优势,如表5所示。

[0033] 表5不同浓度氮磷条件下MNZ-T600的氮磷吸附效果

氨氮浓度 (mg/L)	总磷浓度	氨氮吸附性能 (mg/g)	总磷吸附性能 (mg/g)
50	50	48.744	77.207
100	100	105.915	163.681
0	100	/	16.512
100	0	17.391	/
500	200	155.769	195.148

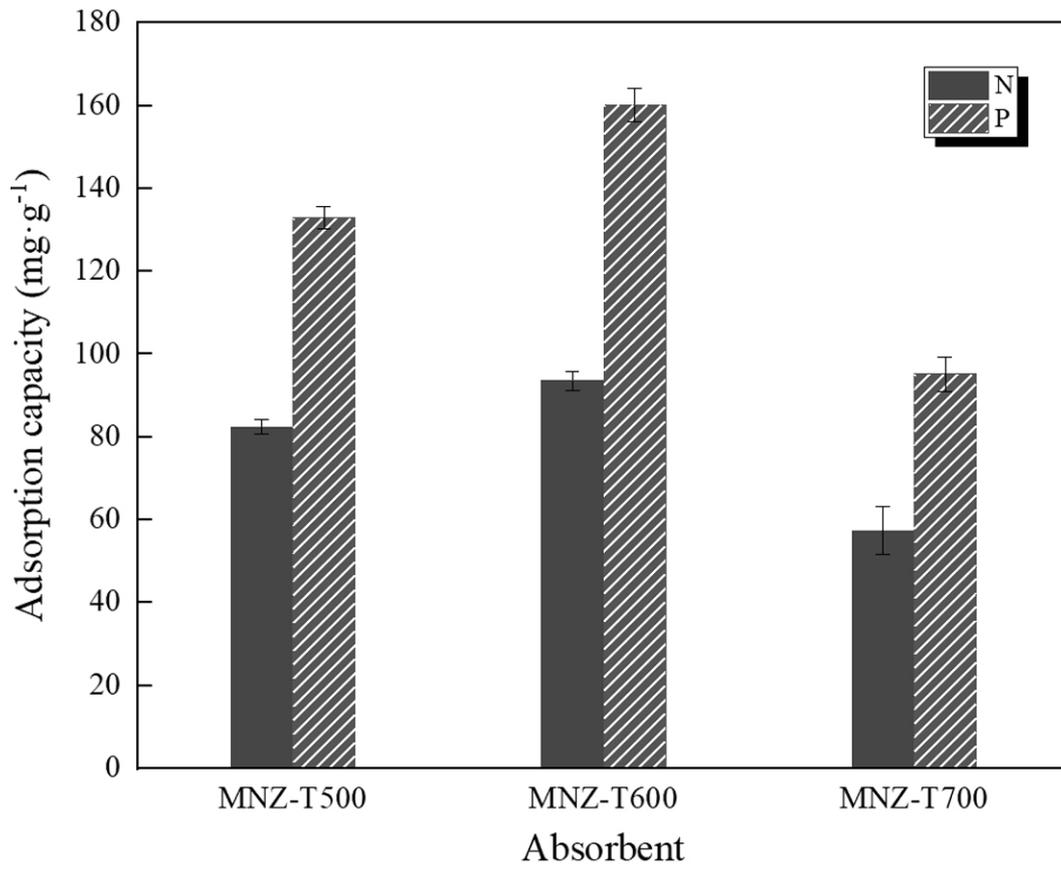


图1

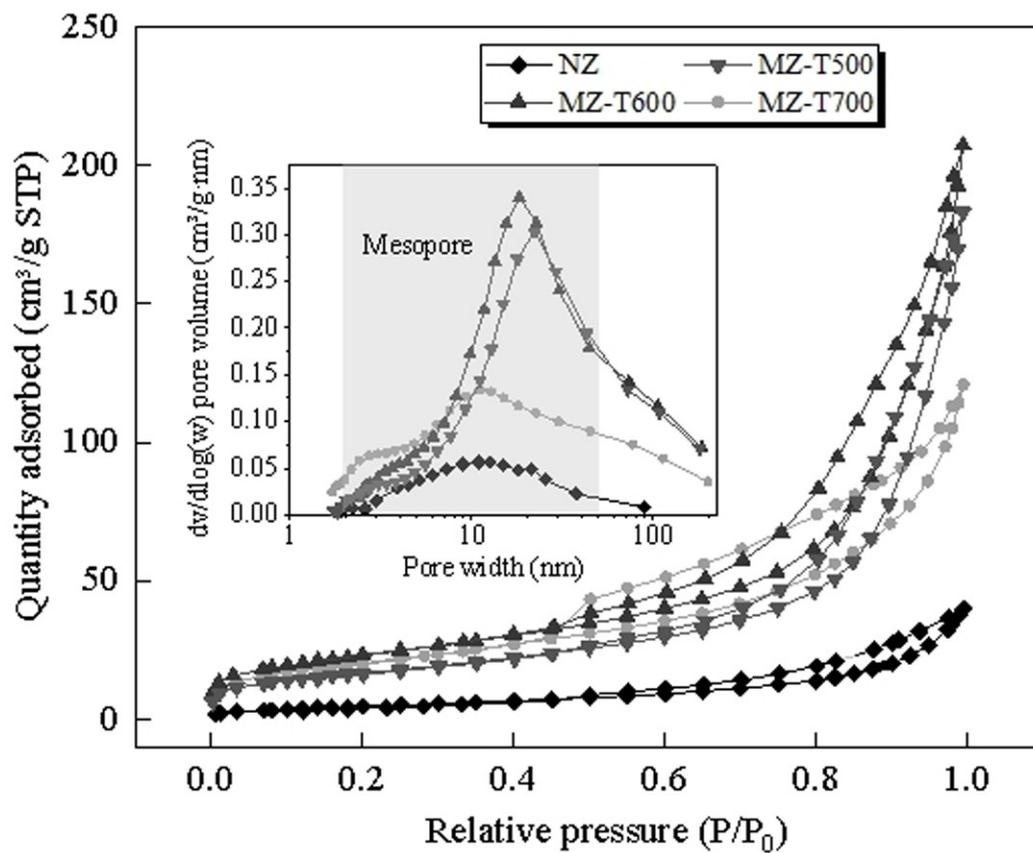


图2

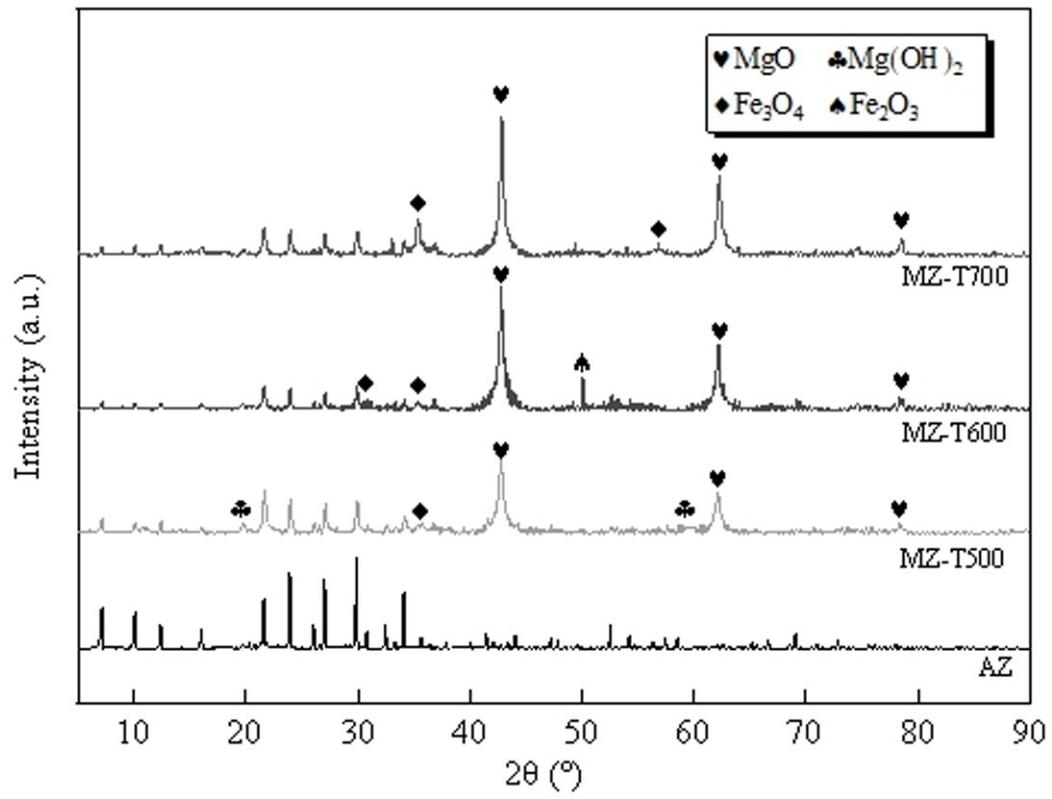


图3

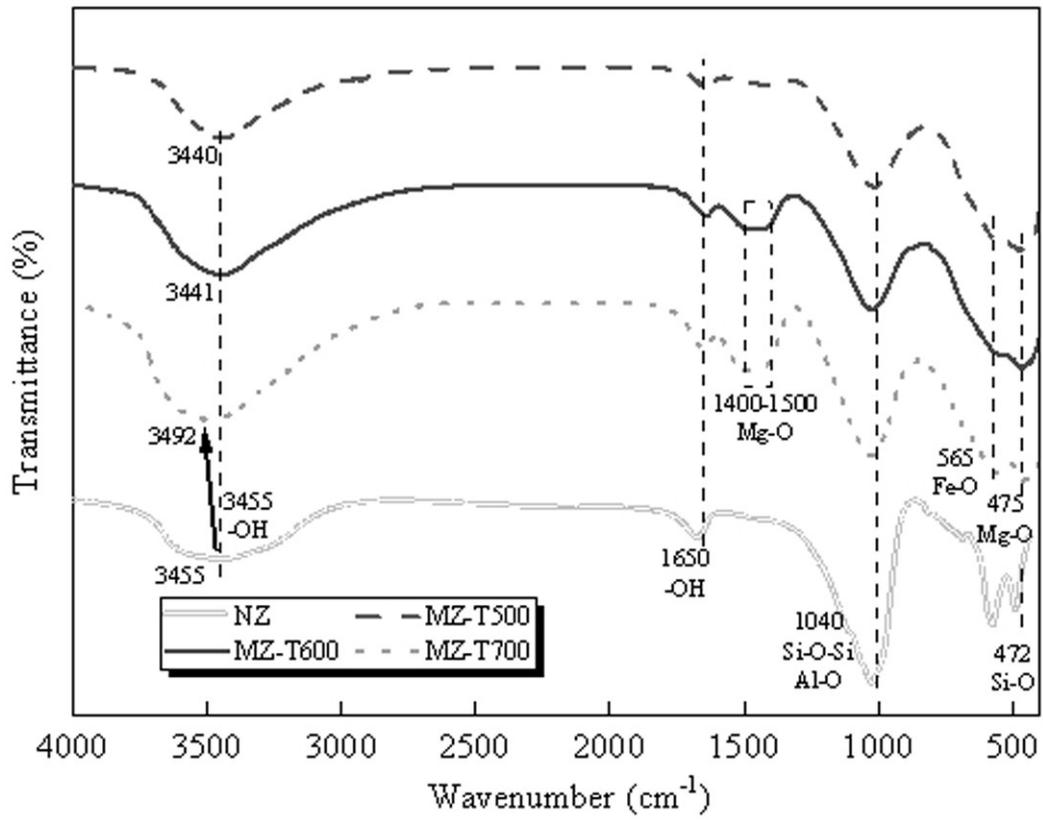


图4

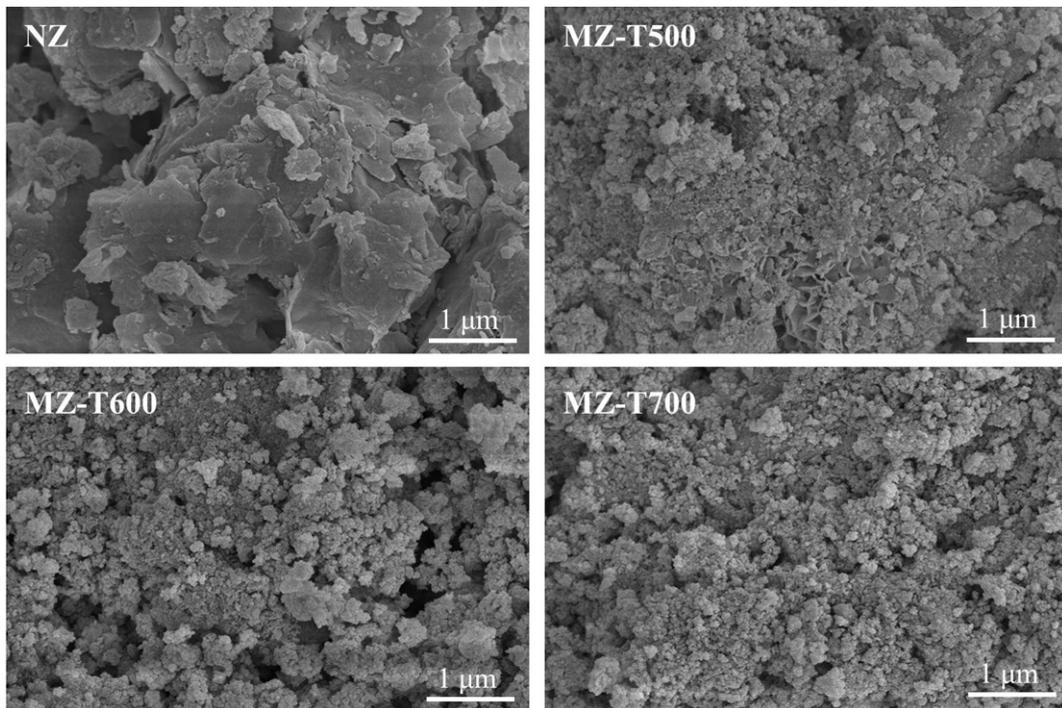


图5

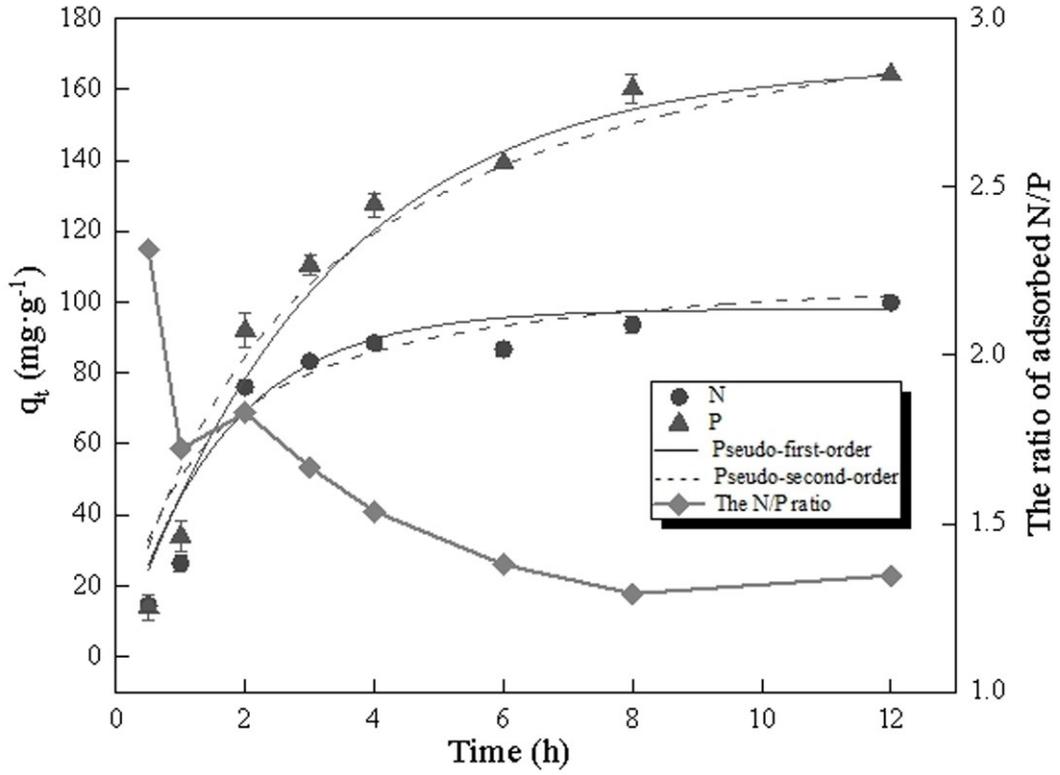


图6

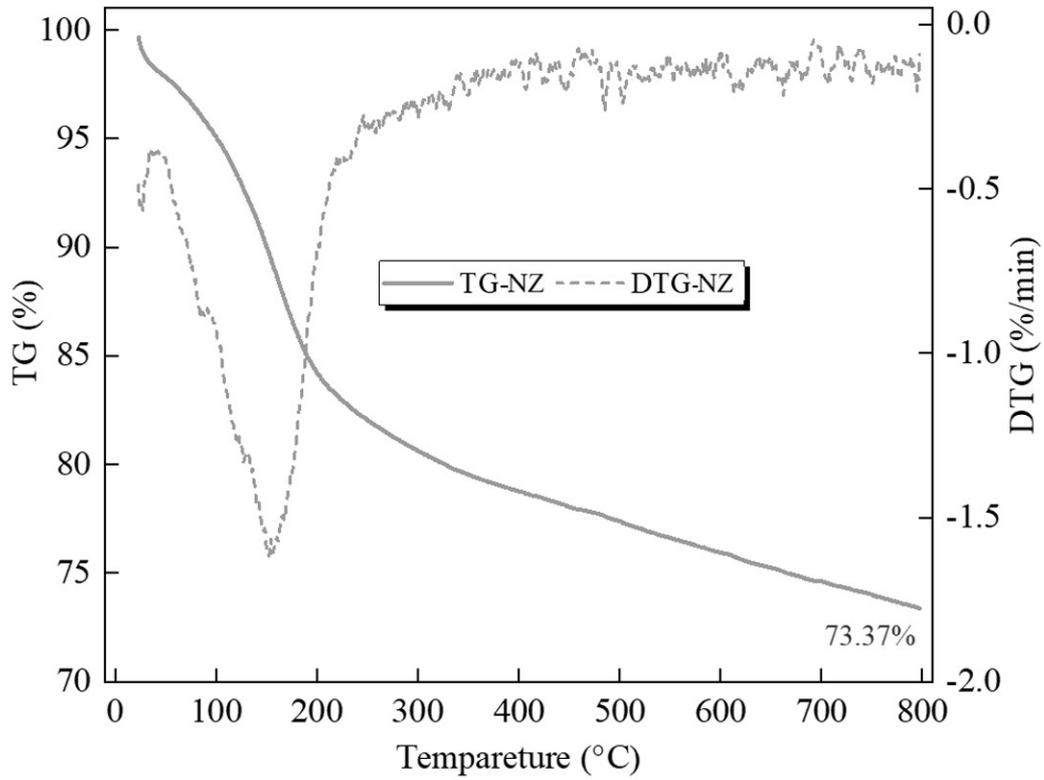


图7

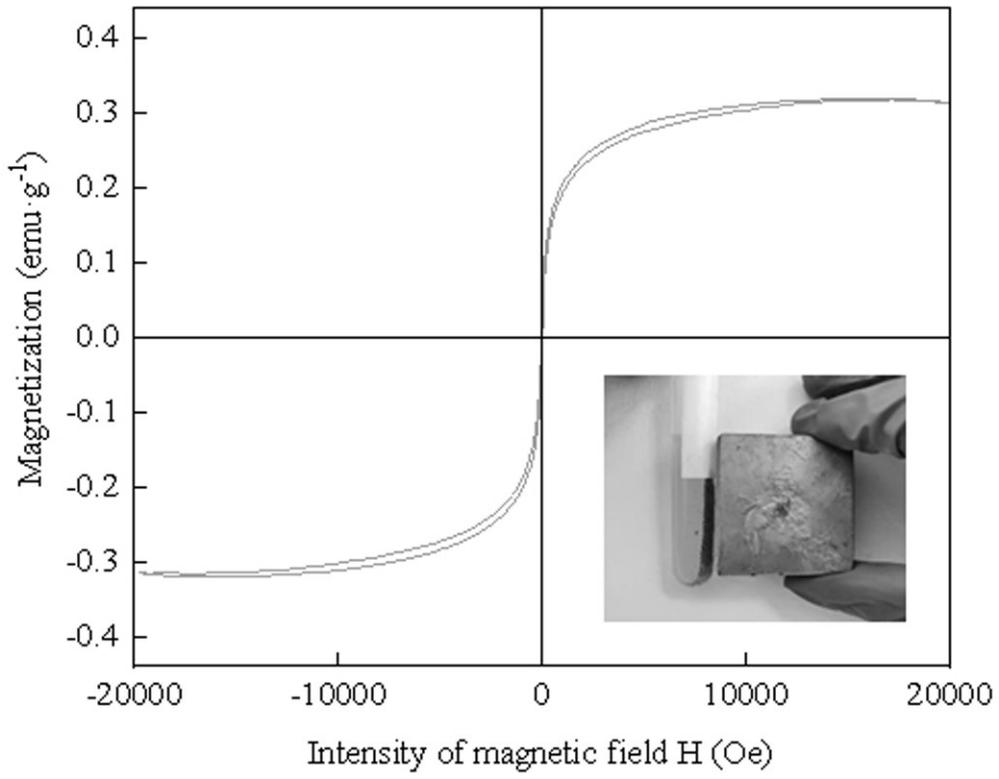


图8