

粉煤灰水热合成法制备4A型分子筛研究进展

邹萍

(神华准能资源综合开发有限公司 研发中心, 内蒙古 鄂尔多斯 010300)

摘要: 为了将粉煤灰变废为宝, 本文综述了近五年来, 以粉煤灰为原料, 采用普遍的水热合成法, 制备4A分子筛的研究现状, 分析了现有技术的优缺点, 从而引领出低成本、高效率、简单的工艺技术路线。文中以粉煤灰预处理方式的不同进行分类、总结, 并对目前的工艺路线、参数设置、性能优化及应用推广方面做了具体分析。得出主要结论如下: 粉煤灰焙烧活化水热合成建议采取“粉煤灰与碳酸钠混合研磨→微波辅助焙烧活化→微波辅助水热合成”工艺路线; 粉煤灰直接提取硅铝源水热合成方式, 是在粉煤灰提取化工原料过程中获取硅铝源, 具有产业化前景; 产品性能及应用方面需要全面、系统、深入研究, 以期获取经济、社会及环保效益的共赢。

关键词: 粉煤灰; 水热合成; 4A分子筛; 预处理

doi:10.3069/j.issn.1000-6532.2020.03.006

中图分类号: TQ536.4 文章标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2020) 03-0033-07

粉煤灰的含义及带来的危害。粉煤灰是煤燃烧后产生的固体废物, 若不加以利用, 会因为大量堆放占用过多土地, 雨水冲刷污染地下水源及附近水体, 粉尘扬起影响空气质量, 并加剧雾霾天气。

粉煤灰物理化学特性。颜色呈浅灰色至灰黑色; 粒度细小, 平均粒径在几微米至数十微米之间; 比表面积较大, 约 $0.5 \sim 15 \text{ m}^2/\text{g}$ 之间; 烧失量约 $1\% \sim 6\%$; 化学组分主要由氧化铝和二氧化硅组成, 主要呈玻璃体结构, 含有一定莫来石及石英等晶相。粉煤灰的物化特性决定了粉煤灰虽然是固体废物, 但是具有多方面的利用价值。

4A型分子筛含义及应用。从广义上讲, 分子筛是一类具有筛分分子作用的物质, 所以该类物质一般具有特定的化学组成、结构以及孔径, 是一种无机晶体材料。分子筛大致可分为沸石分子筛(指含硅铝元素的分子筛), 磷酸铝分子筛以

及其他多孔材料。4A型分子筛是沸石分子筛中的一种, 因其有效孔径约为 $4\text{\AA}$ 而命名, 其硅铝比($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比, 下同) ≈ 2 , 化学式表示为 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 9/2\text{H}_2\text{O}$ 。4A分子筛因其优异的吸附、分离等性能, 使其成为工业领域应用最广泛的分子筛品种之一。

粉煤灰制备4A分子筛的必要性。因为利用纯化学试剂或天然矿物制备4A分子筛, 原料成本较高, 所以利用粉煤灰制备4A分子筛, 即可充分利用粉煤灰中的硅铝成分, 节约原料成本, 又可将粉煤灰作为二次资源, 变废为宝, 开拓粉煤灰综合利用途径。

本文主要研究内容。粉煤灰制备4A分子筛以水热合成法为主, 不同之处主要在于粉煤灰的预处理方式。一部分研究者采用粉煤灰焙烧活化方式, 例如碳酸钠焙烧活化, 氢氧化钠焙烧活化,

收稿日期: 2019-02-13

作者简介: 邹萍 (1986-), 女, 工程师, 硕士, 研究方向为煤化工。

直接焙烧活化+氢氧化钠焙烧活化,微波焙烧活化及直接焙烧活化等;另一部分研究者从粉煤灰中直接提取硅铝源。本文详细总结并评论上述各种方法所取得的进展情况,并简述了活化及合成机理,对目前工艺路线、参数优化、性能优化及应用推广做了具体分析,给出结论及建议,以期对粉煤灰水热合成法制备 4A 分子筛的基础研究和工业化实践提供良好的导向作用。

1 粉煤灰水热合成法制备 4A 分子筛研究现状

1.1 粉煤灰焙烧活化方式

1.1.1 碳酸钠焙烧活化

碳酸钠活化机理:碳酸钠与粉煤灰中莫来石,石英相或玻璃体通过烧结反应生成活性较高的霞石与铝酸钠。在此过程中,共价键转换成离子键,键强降低,稳定的链状结构转换成架状结构^[1]。

任根宽等^[2]首先将粉煤灰粉磨,再混合碳酸钠,经焙烧→冷却→补添铝酸钠溶液以及氢氧化钠和水→混合→老化→反应→趁热过滤→干燥,最后制备出晶相均一的 4A 分子筛。工艺参数:灰粉磨至 $-90\ \mu\text{m}$,碱灰比(质量比,下同) 1.25,焙烧温度 $800\ ^\circ\text{C}$,时间 1.5 h,晶化温度 $90\ ^\circ\text{C}$,时间 3 h。性能及应用:钙离子交换能力达到 $308\ \text{mg/g}$,在 60 mL 垃圾渗滤液中投加 9 g 4A 分子筛,吸附时间 40 min, pH 值为 8 的条件下,可将垃圾渗滤液中氨氮及 COD 去除 88% 和 74.2%。

该工艺粉煤灰来自煤制甲醇产生的残渣,铝酸钠来自粉煤灰石灰石烧结法提铝产生的溶出液,充分利用了粉煤灰提取化工原料过程产生的残渣和溶液,原料成本低;碳酸钠使用量较大,且还需补填一次氢氧化钠,具有一定能耗,原料成本略有提升;但水热合成过程时间较短,合成效率高。同时有针对性的对该产品在垃圾渗滤液中的应用进行了初步研究,但投加量较大,循环使用效果

未进行研究。总体来讲具有一定开发价值。

1.1.2 氢氧化钠焙烧活化

氢氧化钠活化机理:同碳酸钠活化类似,碱性物质可以破坏粉煤灰中 Si-O 键和 Al-O 键,降低 $[\text{SiO}_4]$ 和 $[\text{AlO}_6]$ 的聚合度,提高其活性^[3]。也可以说氢氧化钠与硅反应生成可溶性硅,直接破坏稳定的晶态结构,使其活性提高^[4]。

郭俊文^[5]等将颗粒氢氧化钠和粉煤灰经研磨→焙烧→冷却→加水搅拌→陈化→晶化→抽滤→洗涤→干燥,制备出结晶度较高的 4A 分子筛。工艺参数:碱灰比 1.2,焙烧温度 $850\ ^\circ\text{C}$,时间 2 h,加水使氢氧化钠浓度为 $2\ \text{mol/L}$,陈化时间 6 h,晶化温度 $110\ ^\circ\text{C}$,时间 11 h。

该工艺粉煤灰来自电厂,工艺过程中未添加硅源和铝源,只需加水调节氢氧化钠浓度,因此原料成本低;碱使用量较大,且有一定能耗;陈化和晶化时间较长,合成效率较慢。工艺参数只研究了晶化温度和时间,优化范围较窄;在产品应用方面未进行研究。建议对工艺参数进行系统优化,提高合成效率;并对应用进行研究,验证、推广产品实用性。

李利敏^[6]将粉煤灰研磨,与氢氧化钠经混合→煅烧→冷却→粉碎→加水搅拌→陈化→晶化→趁热过滤→洗涤→烘干,得到 4A 分子筛。工艺参数:研磨至 $48\ \mu\text{m}$ 以下,碱灰比 1.2,煅烧温度 $800\ ^\circ\text{C}$,时间 2 h,熟料粉碎 1 h,加水液固比 350:41,陈化 6 h,晶化温度 $95\ ^\circ\text{C}$,时间 12 h,烘干温度 $80\ ^\circ\text{C}$ 。改性研究:主要制备工艺不变,只在水溶液中添加硝酸锌,液固比调整为 15:2,成功制备了 4A-Zn 分子筛,引入的 Zn 置换了晶体结构中部分 Al,分子筛结构未被破坏。应用研究:在聚丙烯合成过程中,添加膨胀型阻燃剂的同时,将粉煤灰,粉煤灰制备的 4A 分子筛及粉煤灰制备的 4A-Zn 分子筛作为协同阻燃剂,分别制备出复合材料,其阻燃性及力学性能以添加 4A-Zn 分子

筛最优, 4A分子筛次之, 粉煤灰最差。

该工艺以电厂粉煤灰为原料, 未添加硅铝源, 原料成本低; 仍存在碱用量较大, 具有一定能好的问题; 合成的4A分子筛及改性4A-Zn分子筛, 添加到聚丙烯/膨胀型阻燃剂复合材料中作为协同阻燃剂, 平衡了复合材料的机械性能和阻燃性能, 使其综合性能得到优化, 即从分子筛的生产, 改性, 到实际应用, 研究得较为深入。不足之处: 合成效率较低; 关于分子筛改性选择引入Zn, 不引入其他元素方面未做具体解释, 只给出了协同作用机理和结论。

林伟^[7]以粉煤灰为原料, 经研磨→酸浸→水洗→过滤→干燥(得到预处理粉煤灰)→加氢氧化钠混合研磨→加偏铝酸钠调硅铝比→焙烧→冷却→加水→搅拌→晶化→冷却→过滤→洗涤→烘干, 制备出4A分子筛。工艺参数: 粉煤灰研磨时间30 min, 研磨粒径-74 μm, 酸浓度50%, 酸浸液固比10, 酸浸温度80℃, 时间2 h, 碱灰比1.5, 硅铝比1.5, 焙烧温度750℃, 时间6 h, 水与熟料液固比10, 搅拌时间24 h, 晶化温度90℃, 时间8 h。性能应用: 制备的分子筛未经处理呈碱性, 水洗至中性, 烘干后, 吸附模拟废水中的镉, 吸附平衡时间为240 min, 吸附容量229.5 mg/g。

该工艺电厂粉煤灰硅铝比较高, 合成4A分子筛需要补加铝源, 在不加铝源的情况下也可制备出X型分子筛, 因此单从原料上讲更适合制备X型分子筛, 但从对镉吸附性能方面看A型优于X型。原料粉煤灰需要经过了研磨酸浸等预处理, 再进行焙烧活化, 工艺流程较为复杂, 且合成效率较低。建议通过调整工艺条件, 试验可否不经酸浸等处理合成4A分子筛。另外在焙烧活化前补加固体铝源, 比在液体中补加简单, 但对活化效果的影响未知。

贺龙强^[8]等采用粉煤灰为原料, 经磁选过筛→与烧碱混合→煅烧→冷却→研磨→过筛→加

水→陈化→晶化→洗涤→过滤→烘干, 制得纯度好的4A分子筛。工艺参数: 碱灰比0.8, 煅烧温度700℃, 时间1 h, 老化温度70℃, 时间2 h, 晶化温度100℃, 时间3 h。应用研究: 以10 mg/L的六价铬为配制溶液, 较佳吸附条件为固液比0.3:50 (g/mL), pH值6~7, 吸附时间30 min, 温度10~25℃, 去除率达到92.3%。最后对分子筛进行了3次再生, 相对吸附容量维持90%以上。

该工艺4A分子筛制备过程较简易, 工艺参数设置较合理; 在吸附性能方面做了系统研究, 对六价铬的吸附效果较好, 建议将产品进一步应用到实际的重金属废水中, 研究其适应性, 并增加再生次数, 对分子筛的实际再生效果进行验证。具有较好的开发前景。

1.1.3 直接焙烧+氢氧化钠焙烧活化

焙烧活化机理: 直接焙烧在去除粉煤灰中包裹的未燃碳及其他有机质的同时, 减小粉煤灰粒度, 增加比表面积, 提高粉煤灰反应活性。但粉煤灰中惰性的晶态结构可能破坏不完全, 再此基础上, 再使用氢氧化钠焙烧, 将得到进一步充分活化。

贾敏^[9]等以粉煤灰酸法提铝残渣为原料, 经直接焙烧→与氢氧化钠及氧化铝混合→研磨→再次焙烧→熟料研磨→加水混合→陈化→晶化→冷却→过滤→洗涤→干燥, 制备出纯度好、性能优异的4A分子筛。工艺参数: 第一次焙烧800℃, 时间2 h, 第二次焙烧600℃, 时间2 h, 硅铝比1.5, 碱灰比1.2, 液固比15, 陈化过夜, 晶化温度100℃, 时间8 h。性能研究: 同样条件下, 粉煤灰提取残渣合成的4A分子筛对钙离子的吸附容量优于商品分子筛及残渣原料。

该工艺是以粉煤灰提铝后的残渣为原料制备分子筛, 完善、开拓了粉煤灰提铝工艺残渣的资源化利用新途径; 以粉煤灰提铝的产品为铝源, 将发挥粉煤灰酸法提铝工艺更多技术优势, 进一

步节省原料成本；且粉煤灰酸溶后杂质元素也随之降低，无需额外酸浸除杂处理，原料适宜。但制备工艺需要两次焙烧和研磨，耗能较大。建议将第一次焙烧合并到第二次焙烧，试验其可行性，节省能耗。

1.1.4 微波焙烧活化

微波焙烧活化机理：通过微波提供高频交变电磁场，将电磁能转化成物质内能，使物质的温度升高，因此无需热传导，可实现快速加热^[10]。此外微波辐射过程中原子移动剧烈，可以降低活化能^[11]。

曾昌毓等^[12]研究了粉煤灰微波焙烧活化方式，发现微波活化具有效率高，活化后的粉煤灰分散性更好的优点，但是微波过程无法监控温度，使得活化程度不好控制。因此未进行后续水热合成研究。

1.1.5 直接焙烧活化 + 微波辅助晶化

微波晶化机理：微波辐射加热，提供内能的同时，可以使物质在一定震荡过程中保持物料均匀性^[12]。

曾昌毓等^[12]选择直接焙烧活化后水热合成，对比了水浴晶化和微波晶化的优缺点，主要工艺路线为粉煤灰直接焙烧→酸洗→碱溶→陈化→水浴或微波晶化→过滤→烘干。工艺参数：焙烧温度 950℃，时间 10 h，酸洗盐酸浓度 10%，液固比 20:1 (mL/g)，温度 90℃，搅拌时间 3 h，碱溶氢氧化钠浓度 3.5 mol/L，液固比 10:1，温度 95℃，搅拌时间 2 h，室温陈化 24 h，水浴晶化温度 110℃，时间 20 h，微波晶化功率 P 80，时间 40 min，烘干时间 24 h。

通过对比发现，微波合成分子筛均匀、致密，分散程度好，合成效率高，但产率低；水浴合成与微波合成恰恰相反，为取长补短，提出了“前期微波，后期水浴晶化”的思路，同时提高合成效率和产率。

该工艺将微波在粉煤灰制备分子筛中所起的作用做了摸索，有利于提高分子筛合成效率以及产品的均一，致密和分散性。粉煤灰原料硅铝含量较低，二者氧化物质量之和低于 50%，且钙含量较高，活化温度较高，时间较长，并需要酸洗除杂，因此原料成本虽低，但质量一般，预处理成本增加。产品并不是单一相分子筛，以 A 型和 X 型为主，可以验证其实际应用途径，开拓市场。关于微波的辅助具有借鉴意义。

1.2 粉煤灰提取硅铝源方式

提取硅铝源：省去粉煤灰焙烧活化等预处理方式，直接从粉煤灰中提取硅源和铝源。

韩杨^[13]以电厂粉煤灰为原料，通过酸浸提取氧化铝为铝源→残渣碱溶二氧化硅为硅源→与氧化钠、水混合搅拌→晶化→过滤→洗涤→干燥，制得固体粉末 4A 分子筛。工艺参数：碱溶氢氧化钠浓度 15%，铝源、硅源、氧化钠及水按照氧化物摩尔比 3.5:2:1:150 投加，晶化温度 95℃，时间 8 h，洗涤至 pH 值低于 10。性能应用：阳离子交换容量 405 mmol/100 g，对 50 mg/L，pH 值 6~9 的氨氮模拟废水中以 5 g/L 投加分子筛，吸附 80 min，氨氮去除率可达到 75% 左右，钙、钾、钠共存阳离子影响氨氮的去除率，镁基本无影响。氨氮最大吸附容量 20 mg/g。在实际氨氮废水中以上述同样工艺条件下，氨氮去除率降到 55.37%，提高 4A 分子筛投加量至 8 g/L，pH 值为 6~8，去除率提高至 63.24%。通过与聚合硫酸铁絮凝剂联用，去除率比单独使用效果好，可将氨氮浓度由 5 mg/L 降低至 1.5 mg/L 以下，满足相关水体排放标准。

该工艺 4A 分子筛的合成工艺未详细论述，虽然没有粉煤灰活化等预处理工艺，但是提取铝源、硅源的工艺实际上并不简单，成本也会较高；但是本文合成工艺与贾敏^[9]提供的工艺类似，可以认为铝源是提铝工艺刚好获得的，残渣没有进行焙烧活化，直接碱溶提硅，从这个角度看，工艺

设计比较合理，成本相对较低。重点研究了产品在氨氮废水处理方面的应用，并通过联用絮凝剂，达到水体排放要求，对分子筛的实际应用推广起到技术支撑作用。建议在不调节氨氮浓度的实际废水中进行相关试验，探索较佳去除条件，并进行分子筛再生性能研究，核算使用成本。另建议对分子筛合成工艺进行放大试验研究，并进行投资核算，尽可能优化工艺，降低生产成本。

2 粉煤灰水热合成制备4A分子筛合成机理

综上所述，粉煤灰与4A分子筛化学成分均以铝硅为主，鉴于二者物相结构的不同，一种方式是通过焙烧活化，破坏粉煤灰中稳定的玻璃体及晶态结构，在碱性条件下，按照4A分子筛的硅铝比进行调控，使分子筛晶体在一定温度、时间下成核、长大；另一种方式是直接从粉煤灰中获取硅源和铝源，再按照4A分子筛化学组分调配物料，在一定条件下，使分子筛晶体成核、长大。

3 粉煤灰水热合成制备4A分子筛进展分析

研究发现，利用粉煤灰水热合成制备4A分子筛几乎都处于实验室研究阶段，对工艺路线的选择、工艺参数的优化以及下游产品的应用推广仍有待进一步深入研究，才有望为创新成果的产业化提供更多技术保障。

3.1 工艺路线及工艺参数的选择

按照粉煤灰预处理的不同，可将工艺路线分为两种：一、粉煤灰活化预处理→加水溶解→水热合成；二、粉煤灰提取硅铝源→混合溶解→水热合成。

工艺路线一：首先，粉煤灰活化预处理方式主要包括机械研磨、直接焙烧、碱性焙烧、微波焙烧。①机械研磨^[7]和直接焙烧，对于粉煤灰活性的提高有一定局限性，但可以促进进一步的活

化或反应；②碱性焙烧主要采用碳酸钠和氢氧化钠，可提供4A分子筛中的钠盐及碱性环境，但碳酸钠和氢氧化钠与粉煤灰的焙烧比例、温度和时间，区分不大，且活化剂的添加量较大，因此可以选择价格远远低于氢氧化钠的碳酸钠为活化剂，若钠盐或碱性不够可以在溶解阶段补填碱，但为了简化工艺、降低焙烧温度，建议在不影响合成的条件下，在焙烧阶段一并加入足量的碱；③微波焙烧可以提高焙烧效率、降低活化能，因此可以对比微波辅助焙烧和单纯碱性焙烧的活化温度，时间及成本，择优选择一种方式。其次，有些原料中杂质元素较高，采用了酸浸除杂，使得原料纯度提高，更有望合成晶相匀一的4A分子筛，且由此推理在合成晶体过程中产生的杂质废液量降低，但是酸浸除杂也会产生废液，建议对比不进行酸浸，但可以保证产品质量的情况下，碱性废液和酸性废液循环使用等处理成本。另外，需要补加硅源或铝源时，为降低生产原料成本，建议尽可能从粉煤灰提取化工原料等过程中获得，且对比在焙烧活化和溶解阶段补加硅铝源的工艺和成本，择优选择。最后，水热合成在前期陈化及后期晶化过程均存在生产效率低的问题，可以进一步研究陈化时间对晶体合成的影响，以及微波辅助对晶体质量、生产效率及生产成本的影响，寻求质量好、效率高、低成本的方式进行水热合成。

工艺路线二：粉煤灰无需进行高温活化预处理，省去了此部分的能耗及成本。但是从粉煤灰中专门获取硅源及铝源工艺流程并不简单，如若产业化需要做的投资范围较大，与之匹配的人力、物力等均需要专业定制。因此多数研究者是在粉煤灰提取氧化铝工艺过程中获取铝源和硅源，原料纯度高、成本低，调整硅铝比制备分子筛工艺简单，产品质量有所保证，工业化可行性较高。

3.2 性能优化及应用推广

应用推广离不开优异的产品性能。但是目前

粉煤灰合成的 4 A 分子筛在各方面的性能是否均满足指标要求几乎未见报道,只有在物相结构、粒度、吸附性等方面做了分析、研究,例如氨氮、COD、重金属的吸附等,多数去除效果一般,或去除条件过于单一,适应性较差。将分子筛产品改性作为协同阻燃剂的研究较为系统,开拓了分子筛的应用市场。

当粉煤灰制备 4 A 分子筛产品完全满足国家或行业标准,就可以批量推入市场,但是产业化后批量的产品可能会导致供过于求,或因为地域,销售半径等原因导致应用受限。因此,仍然需要继续提高产品质量,例如将粉末状分子筛直接制备成块状的自支撑分子筛^[14-15],或进行改性研究^[6],获得更多优异特性,寻求更多应用途径,使 4 A 分子筛在高新技术、环保化工等各个领域发挥其自身优势,开拓出广泛的销售市场。此外包括分子筛在新领域应用过程的再生问题,以及再生过程是否会带来二次污染等问题,均需要具体研究、详细摸索,以期达到粉煤灰制备 4 A 分子筛产业化后的经济效益、社会效益以及环保效益的共赢。

4 结 论

(1) 粉煤灰水热合成法制备 4 A 分子筛工艺可以开拓粉煤灰综合利用途径,减少粉煤灰带来的危害,实现粉煤灰高值化利用。

(2) 粉煤灰焙烧活化后水热合成方式,在能耗、效率、成本之间仍需要探索机械研磨、活化剂种类、微波辅助、硅铝源加入阶段、废液处理、陈化时间等因素的影响。建议采取粉煤灰与碳酸钠混合研磨→微波辅助焙烧活化→微波辅助水热合成方式制备。

(3) 粉煤灰提取硅铝源水热合成方式,建立在粉煤灰提取化工原料过程中获取硅铝源,原料成本低、纯度高,合成工艺简单、产品质量好,具有产业化前景。

(4) 合成的分子筛在性能及应用方面需要全面、系统、深入研究,不断提高产品性能、降低使用成本、开拓应用范围等,获取经济、社会及环保效益共赢。

参考文献:

- [1] 徐婷婷. 以粉煤灰为原料合成微孔分子筛过程晶粒生长调控 [D]. 大庆: 东北石油大学, 2016.
- Xu T T. Regulation of Grain Growth in Microporous Molecular Sieves Synthesized from Fly Ash [D]. Daqing: Northeast Petroleum University, 2016.
- [2] 任根宽, 纪利春, 相亚军. 粉煤灰合成 4A 沸石分子筛处理垃圾渗滤液 [J]. 工业水处理, 2015, 35(2): 75-78.
- Ren G K, Ji L C, Xiang Y J. Treatment of Landfill Leachate with 4A Zeolite Prepared by Fly Ash [J]. Industrial Water Treatment, 2015, 35 (2): 75-78.
- [3] 郑大鹏, 王栋民, 李端乐, 等. 化学激发循环流化床粉煤灰活性机理研究进展 [J]. 商品混凝土, 2015(10): 18-20+45.
- Zheng D P, Wang D M, Li D L, et al. Research Progress on the Mechanism of Fly Ash Activity in Chemically Activated Circulating Fluidized Bed [J]. Commercial Concrete, 2015 (10): 18-20 + 45.
- [4] 宋说讲, 张灿, 孔德顺. 粉煤灰碱焙烧提高 Na₂SiO₃ 溶液模数试验研究 [J]. 湿法冶金, 2016, 35(5): 395-398.
- Song S J, Zhang C, Kong D S. Experimental Study on Improving Na₂SiO₃ Solution Modulus by Alkali Calcining of Fly Ash [J]. Hydrometallurgy, 2016, 35(5): 395-398.
- [5] 郭俊文, 梁海欧, 王俊忠, 等. 利用粉煤灰制备 4A 分子筛的研究 [J]. 广州化工, 2015, 43(09): 118-120.
- Guo J W, Liang H O, Wang J Z, et al. Preparation of 4A Molecular Sieve Using Fly Ash [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2015, 43 (09): 118-120.
- [6] 李利敏. 粉煤灰的改性及其对聚丙烯阻燃和力学性能的影响 [D]. 北京: 北京化工大学, 2017.
- Li L M. Modification of Fly Ash and its Effect on Flame Retardant and Mechanical Properties of Polypropylene [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2017.
- [7] 林伟. 粉煤灰制备 NaA 和 NaX 型分子筛及其对 Cd²⁺ 吸附性能研究 [D]. 淮南: 安徽理工大学, 2017.
- Lin W. Preparation of NaA and NaX Molecular Sieves from Fly Ash and their Adsorption of Cd²⁺ [D]. Huainan: Anhui University of Science and Technology, 2017.
- [8] 贺龙强, 胡鹏, 付克明. 利用粉煤灰制备分子筛及对水

体中六价铬的吸附研究[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(10): 3493-3497+3503.

He L Q, Hu P, Fu K M. Preparation of Molecular Sieves by Fly Ash and Adsorption of Hexavalent Chromium in Water [J]. Silicate Bulletin, 2017, 36 (10) : 3493-3497 + 3503.

[9] 贾敏, 池君洲, 王永旺, 等. 粉煤灰酸法提取氧化铝的残渣制备4A分子筛[J]. 矿产保护与利用, 2017(01): 77-83.

Jia M, Chi J Z, Wang Y W. Preparation of 4A Molecular Sieve from Alumina Residue Extracted by Fly Ash Acid Method [J]. Mineral Protection and Utilization, 2017 (01) : 77-83.

[10] 刘能生. 粉煤灰微波加热活化新工艺及资源化应用研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2016.

Liu N S. Study on the New Technology of Microwave Heating Activation of Fly Ash and its Resource-based Application [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2016.

[11] 陈彦广, 徐婷婷, 韩洪晶, 等. 粉煤灰微波-水热合成法制备分子筛的研究进展[J]. 化工进展, 2015, 34(8): 2916-2924.

Chen Y G, Xu T T, Han H J, et al. Research Progress of Preparation of Molecular Sieve by Microwave-hydrothermal Synthesis of Fly Ash [J]. Chemical Industry Progress, 2015, 34 (8) : 2916-2924.

[12] 晁昌毓, 李艳红, 赵文波, 等. 粉煤灰合成分子筛的研究[J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(12): 4001-4006.

Zi C Y, Li Y H, Zhao W B, et al. Study on Synthetic Molecular Sieve of Fly Ash [J]. Silicate Bulletin, 2008, 37 (12) : 4001-4006.

[13] 韩杨. 粉煤灰副产物合成4A分子筛及对氨氮废水的吸附研究[D]. 长春: 建筑大学, 2018.

Han Y. Synthesis of 4A Molecular Sieves by Fly Ash and Adsorption of Ammonia Nitrogen Wastewater [D]. Changchun: Jilin Jianzhu University, 2018.

[14] 仇秀梅, 刘亚东, 严春杰, 等. 粉煤灰地质聚合物水热原位转化NaP型沸石分子筛的研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2018, 37(4): 669-678.

Qiu X M, Liu Y D, Yan C J, et al. Study on in-situ Hydrothermal Transformation of NaP Zeolite from Fly Ash Base Polymer [J]. Journal of Rock Mineralogy, 2008, 37 (4) : 669-678.

[15] 范培育, 张锋, 王瑞, 刘意, 严春杰. 粉煤灰无溶剂法制备自支撑多级孔分子筛[J]. 非金属矿, 2018, 41(5): 21-24.

Fan P Y, Zhang F, Wang R, et al. Preparation of Self-supporting Multistage Porous Molecular Sieves by Solvent Free Fly Ash Method [J]. Nonmetallic Ore, 2008, 41 (5) : 21-24.

Research Development of 4A Zeolite Preparation from Coal Fly Ash by Hydrothermal Synthesis Method

Zou Ping

(Research and Development Center, Shenhua Zhungeer Energy and Resource Comprehensive Development Co., Ltd., Erdos, Inner Mongolia, China)

Abstract: In order to change fly ash into valuable, this paper reviews the research status of preparation of 4A zeolite by using fly ash as raw material and common hydrothermal synthesis method in the past five years, and analyzes the advantages and disadvantages of existing technology, so leads to the low-cost, high-efficiency, simple process technology route. In this paper, the classification and summary by fly ash pretreatment methods are performed, in the same time the current process route, parameter setting, performance optimization and application extending are analyzed. The main conclusions are as follows: It is suggested that the hydrothermal synthesis of fly ash roasting adopts the process of “mixing grinding with fly ash and sodium carbonate → microwave-assisted roasting activation → microwave-assisted hydrothermal synthesis”; the hydrothermal synthesis method from fly ash directly extracting silicon-aluminum source obtains silicon-aluminum source in the process of extracting chemical raw materials from fly ash, which has industrialization prospect; product performance and application need comprehensive, systematic and further study, in order to obtain win-win of economic, social and environmental benefit.

Keywords: Fly ash; Hydrothermal synthesis; 4A zeolite; Pretreatment