

文章编号:1673-9981(2018)03-0167-06

廉价固体合成沸石分子筛的研究进展

刘镇琿,王明华

东北大学冶金学院,辽宁 沈阳 110819

摘要:介绍了以廉价固体合成沸石分子筛的基本路线和原理,综述了粉煤灰、煤矸石、锂矿渣、高岭土、膨润土、钾长石等廉价固体合成沸石分子筛的研究进展,分析了合成过程中存在的优缺点,展望了廉价固体合成沸石分子筛的发展方向。

关键词:廉价固体;沸石分子筛;活化方式;固体废弃物;天然矿物

中图分类号: TQ177.1

文献标识码: A

分子筛是一种具有均匀孔道结构且孔道尺寸在2 nm以下的化合物,又被称为微孔化合物^[1]。沸石分子筛是一种由硅铝酸盐组成的微孔化合物,按来源可分为天然沸石分子筛和人工合成沸石分子筛。其独特的空间结构使其具有良好的吸附性能和催化性能,并广泛应用于石油化工、气体分离、环境保护、生物和医疗等领域。

随着人类对沸石分子筛的需求不断增加,天然沸石分子筛的储量、纯度以及各项性能已经不能满足人类需求。同时,直接以化学试剂合成沸石分子筛,成本较高。为此,科技工作者提出以廉价固体合成沸石分子筛,并取得了良好效果,实现了廉价固体向高附加值沸石分子筛的转变。本文综述了以不同廉价固体合成沸石分子筛的方法,重点比较了不同固体原料的活化方式,并对当前以廉价固体合成沸石分子筛过程中存在的问题进行了探讨,对未来的发展方向进行了展望。

1 廉价固体合成沸石分子筛的机理

1.1 合成的可行性

由于粉煤灰、煤矸石、高岭土及膨润土等固体原料中含有合成沸石分子筛所需的硅铝组分,甚至部

分固体原料的硅铝元素含量与沸石分子筛的相近,所以通过相应工序,可使固体原料中的硅铝元素转化为合成沸石分子筛所需的原料,并最终合成沸石分子筛。

1.2 常见合成路线

目前,以廉价固体为原料合成沸石分子筛的路线有多种^[2-5],常见合成路线如图1所示。

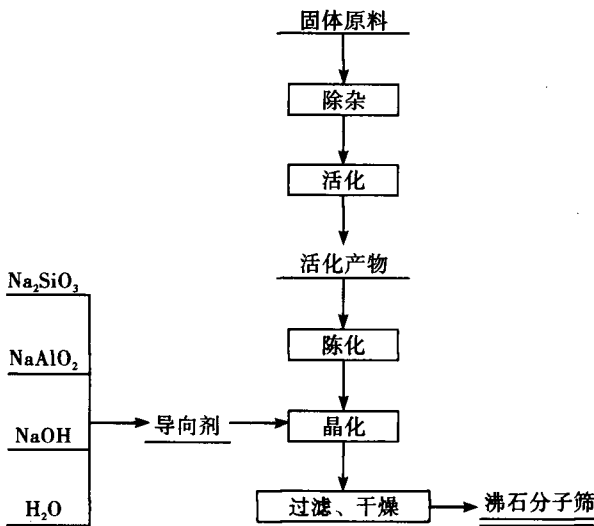


图1 常见的沸石分子筛合成路线

Fig. 1 Common synthetic route of zeolites

收稿日期:2018-02-05

作者简介:刘镇琿(1989-),男,河北唐山人,硕士研究生。

通讯作者:王明华(1971-),男,山东济南人,副教授,博士,研究方向:粉煤灰合成沸石分子筛。

廉价固体原料中存在杂质组分,这些杂质阻碍沸石分子筛的合成及其综合性能的提高,为此在合成沸石分子筛之前应将杂质尽可能去除。活化可使固体原料中不易参与沸石分子筛合成的硅铝氧化物转化为易于参与沸石分子筛合成的硅铝酸盐。导向剂为母液中初期沸石分子筛的合成提供了适量微晶,有利于沸石分子筛的形核,缩短了反应时间,减小了晶核粒度。之后,产物依次经陈化、晶化、过滤、洗涤、干燥得到沸石分子筛产品。目前,最常见的晶化手段为水热合成法^[6]。此合成路线的关键是通过合适的方法使固体原料中的硅铝相转化为合成沸石分子筛所需的硅铝相,同时不引入其它杂质。

1.3 固体原料的活化方法

对固体原料进行活化是将固体原料转化为高纯度、高性能沸石分子筛产品的重要环节。目前,对固体原料活化的方式主要有碱熔活化^[7]、水热活化^[8]、直接煅烧^[9]及酸法活化^[10]。

碱熔活化^[11]是指将固体原料与适量的 NaOH (或 Na_2CO_3 , KOH 等) 固体混合后高温焙烧,从而使固体中的硅铝化合物转化为易于参与沸石分子筛合成的硅铝酸盐。碱熔活化是应用最广泛的活化方式。但是碱熔活化能耗高、药品消耗量大、后续废物处理困难且成本较高。

水热活化^[12]是指将固体原料与适量的碱性溶液在特定的温度下反应一定时间使固体原料水解,然后将水解产物进行后续处理合成沸石分子筛。水热活化可分为在密闭容器内较高温度、较高压力下较为彻底的水热活化^[13]和在常压下较低温度不彻底的直接碱溶活化^[14]两种,水热活化也是一种较为通用的活化方式。

直接煅烧^[15]是指在不添加其它药品的条件下,直接在较高温度下对固体原料进行煅烧,从而得到易于参与沸石分子筛合成的中间产物。直接煅烧多用于高岭土、煤矸石等含有高岭石类物质的固体原料的活化。

酸法活化^[16]是指将固体原料与一定浓度的酸类物质在适宜温度下反应一定时间,从而得到易于参与沸石分子筛合成的活化产物。酸法活化多用于对膨润土的活化。

1.4 合成原理

目前,关于沸石分子筛的合成机理尚存在争议,比较认可的转变机理主要有固相转变机理、液相转

变机理以及双向转变机理,但得到最广泛认可的是液相转变机理^[17]。液相转变机理认为沸石分子筛的晶化发生在溶液中,溶液中的硅酸根离子和铝酸根离子在 OH^- 作用下形成初级结构单元,初级结构单元进一步聚合形成沸石分子筛晶体^[18]。

2 固体废弃物合成沸石分子筛

利用固体废弃物合成沸石分子筛,实现了资源的循环利用,解决了部分固体废弃物所造成的环境污染问题,具有重要的经济效益、环境效益和社会效益。目前,所报道的用于合成沸石分子筛的固体废弃物包括:粉煤灰^[19]、煤矸石^[20]及锂矿渣^[21]等。

2.1 粉煤灰合成沸石分子筛

粉煤灰是从电厂烟气中回收的固体废弃物。粉煤灰的主要成分为 SiO_2 , Al_2O_3 和 Fe_2O_3 等^[22]。目前,对粉煤灰的活化多采用碱熔活化^[23]和水热活化^[12]。

Cardoso 等^[24]以粉煤灰为原料用两条不同的路线合成沸石分子筛。路线 1:在反应温度 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间 24 h 的条件下原位水热合成 NaP 沸石分子筛,经过滤得到固体产物;然后以滤液内含有的活性硅为硅源,通过外加 3 mol/L 含铝碱性溶液为铝源,在反应时间为 24 h、反应温度为 $90\sim 95\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下,水热合成 4A 沸石分子筛。路线 2:将粉煤灰与 2 mol/L 的 NaOH 溶液混合后在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 加热 2 h 脱硅,然后过滤,利用滤液中含有的活性硅与 2 mol/L 含铝碱性溶液合成 4A 沸石分子筛,而滤渣用于原位水热合成 NaP 型沸石分子筛。研究表明,两种合成路线获得的沸石分子筛具有相近的纯度,性能均达到制作洗涤剂的标准。该方法利用同一原料合成出不同类型的沸石分子筛,并对水热反应后溶液中的活性硅和脱硅后的含硅溶液进行了充分利用。

Aldahri 等^[25]将粉煤灰通过常压水热活化、微波辅助结晶合成 NaP 型沸石分子筛。当水热活化为温度 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 、活化时间为 6 h、固液比为 0.40、微波晶化时间为 30 min 时,可合成出与传统水热法相似的 NaP 型沸石分子筛。该方法有效降低了传统水热合成所需的时间。

2.2 煤矸石合成沸石分子筛

煤矸石是煤炭的共生矿物,多产生于煤炭的开采和加工过程^[26]。目前,由煤矸石合成的沸石分子

筛,以4A沸石分子筛为主。这是由于大部分煤矸石主要成分为高岭石,其理论化学式为 $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[27],硅铝比与4A沸石分子筛相近。活化手段多为直接焙烧和加碱焙烧相结合的方式。直接焙烧可使高岭石转变为活性较强的偏高岭石,之后再通过碱熔法将偏高岭石活化,获得易于参与沸石分子筛合成的中间产物。

Chen等^[28]将经焙烧-酸浸预处理的煤矸石和未经处理的煤矸石,分别通过碱熔活化后,再经水热合成沸石分子筛,并研究了碱熔温度、预处理方式对沸石分子筛合成的影响。将一部分煤矸石直接在800℃不加碱煅烧,然后用2 mol/L盐酸在70~80℃酸浸3 h,所得固体在600℃碱熔活化3 h,最终在晶化时间为12 h、晶化温度为110℃的水热条件下合成出高结晶度NaX沸石分子筛。另一部分煤矸石经650℃和950℃碱熔焙烧后,在相同的水热条件下成功合成出NaA沸石分子筛。两种合成路线都是利用同一原料在未外加硅源和铝源的情况下合成出不同类型的沸石分子筛。这是由于原料中的硅铝比适于合成NaA沸石分子筛,经焙烧、酸浸后部分铝元素溶于溶液,硅铝比提高,适合NaX沸石分子筛的合成。

2.3 锂矿渣合成沸石分子筛

Lin等^[29]将锂矿渣与NaOH溶液在一定温度下水热活化2 h,然后在特定温度下晶化9 h,水热合成FAU/LTA共晶分子筛,并研究了添加母液和母液含量对分子筛合成的影响。研究表明,添加母液利于合成粒度小、性能优良的FAU/LTA共晶分子筛;当添加母液含量为150 mL时,分子筛钙离子交换能力为343 mg $\text{CaCO}_3 \cdot \text{g}^{-1}$,镁离子交换能力为180 mg $\text{CaCO}_3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。此合成路线有效利用了水热过程中产生的废液,提高了资源利用率。

3 廉价天然固体合成沸石分子筛

目前,所报道的用于合成沸石分子筛的天然固体包括高岭土^[30]、膨润土^[31]、钾长石^[32]、珍珠岩^[33]、稻壳^[34]、硅藻土^[35]、凹凸棒石粘土^[36]、伊利石^[37]以及天然沸石^[38]等。除硅藻土和稻壳只能提供合成沸石分子筛所需的硅源外,其它几种矿物均能提供合成沸石分子筛所需的全部或部分硅源和铝源。

3.1 高岭土合成沸石分子筛

高岭土是一种白色的含水硅铝酸盐粉末,其主要矿物成分为高岭石、埃洛石、迪开石和珍珠陶土等,沸石分子筛的合成主要利用其中的高岭石^[39]。目前,多以高岭土为原料合成4A沸石分子筛。除常用的水热活化和碱熔活化外,由于高岭土和煤矸石的主要成分均为高岭石,高岭土也可通过直接焙烧进行活化,但直接焙烧后产物需经喷雾形成微球,才能原位水热合成沸石分子筛。

Wang等^[40]将高岭土与NaOH混合后在密闭容器内水热活化高岭土,然后用盐酸溶解活化产物,再用NaOH中和得到胶体,最终由胶体水热合成A型沸石分子筛。当高岭土与4 mol/L的NaOH溶液混合并在240℃水热活化3 h时,高岭土被充分水解。之后水解混合物经0.2 mol/L的HCl溶液溶解0.5 h后过滤,将滤液用NaOH溶液调节pH至7得到凝胶,干燥后凝胶与1 mol/L的NaOH溶液,在90℃晶化72 h水热合成A型沸石分子筛。此方法实现了固体原料与所合成沸石分子筛的分离,可制得纯净的沸石分子筛产品。

Caballero等^[41]用浓硫酸将高岭土脱铝以提高硅铝比,最终合成X型沸石分子筛。研究表明,经适宜条件脱铝可得 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=3.2$ 的高岭土产物,再经800℃煅烧1 h,在60℃保温1 h形成凝胶,之后在20℃老化24 h。当 $n(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}):n(\text{SiO}_2):n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{H}_2\text{O})=3.2:3.2:1:96$ 时,其中 $n(\text{K}_2\text{O})/n(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})=0.1$,在70℃晶化24 h,合成出性能优良的X型沸石分子筛。

3.2 膨润土合成沸石分子筛

膨润土与高岭土同属天然层状硅酸盐黏土^[42],膨润土主要成分为蒙脱石。蒙脱石是一层铝氧八面体夹于两个硅氧四面体之中而形成的硅铝酸盐矿物^[43]。目前,对膨润土的活化有碱熔活化^[44]和酸法活化^[16]。

He等^[45]将膨润土与NaOH, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和去离子水混合,然后在90℃水浴加热并搅拌3 h直接碱溶活化,之后停止搅拌,在同一容器内直接合成A型沸石分子筛。当 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=4$, $n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)=3$,晶化温度为90℃,晶化时间为12 h时,可合成出高结晶度、高质量的沸石分子筛。此合成路线简化了传统合成路线,缩短了工艺流程。

3.3 钾长石合成沸石分子筛

钾长石的分子式为 KAlSi_3O_8 , 是一种含钾的架状结构硅铝酸盐^[46]. 由于阳离子为钾离子, 故多以钾长石为原料合成 W 沸石分子筛或与其硅铝比相近的 L 沸石分子筛. 目前, 对钾长石的活化是以碱熔焙烧为主, 也有部分报道^[47]采用亚熔盐分解法对钾长石进行活化, 亚熔盐分解法实质是水热活化.

陈华丹等^[48]以 $\text{NaOH-Na}_2\text{CO}_3$ 混合液对钾长石进行分解, 并最终合成出 W 沸石分子筛. 在固液质量比 1:3、 $\text{NaOH-Na}_2\text{CO}_3$ 混合溶液质量分数为 50% 的条件下, 当 Na_2CO_3 占加入 NaOH 与 Na_2CO_3 质量分数的 50% 时, 在 200 °C 反应 4 h, 可获得最佳溶解率. 过滤后, 滤液经酸化可得到硅铝相. 在 $n(\text{K}_2\text{O}):n(\text{SiO}_2):n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{H}_2\text{O})=1:1:0.067:45$ 的条件下, 在 150 °C 晶化 24 h, 可制备出 W 沸石分子筛.

4 结 语

近年来, 对以廉价固体合成沸石分子筛在除杂、活化、晶化等方面的研究, 显著提高了沸石分子筛的综合性能, 并开发了制备沸石分子筛的新途径. 但是, 目前的研究大多处在实验室实验阶段, 未能实现工业化生产. 与此同时, 合成过程中存在的沸石分子筛产品纯度低、工艺复杂、能耗高、药品消耗大、成本高以及环境污染等问题尚未得到有效解决.

今后, 以廉价固体合成沸石分子筛的研究将集中在以下几个方面: 找到一种经济、简便的活化和后续处理方法以提高沸石分子筛的纯度和固体原料转化率; 缩短工艺流程, 减少药品消耗, 降低合成成本, 实现工业化生产; 充分利用合成过程中产生的废料, 用于沸石分子筛合成或其它高附加值产品的制备, 合理处理合成过程中产生的污染物; 提高所合成的沸石分子筛的附加值和应用范围.

参考文献:

- [1] 徐如人, 庞文琴, 于吉红, 等. 分子筛与多空材料化学 [M]. 北京: 科学出版社, 2004: 1-20.
- [2] KUNECKI P, PANEK R, WDOWIN M, et al. Synthesis of faujasite (FAU) and tschernichite (LTA) type zeolites as a potential direction of the development of lime class C fly ash[J]. International Journal of Mineral Processing, 2017, 66: 69-78.
- [3] AYELEL L, PÉREZ-PARIENTE J, CHEBUDE Y, et al. Conventional versus alkali fusion synthesis of zeolite A from low grade kaolin [J]. Applied Clay Science, 2016, 132-133: 485-490.
- [4] MA H C, YAO Q T, FU Y H, et al. Synthesis of zeolite of type A from bentonite by alkali fusion activation using Na_2CO_3 [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49(49): 454-458.
- [5] 崔明日, 甄强, 布乃敬. 富含石英煤矸石制备 13X 型分子筛-活性炭及其对 SO_2 的吸附性能[J]. 功能材料, 2015, 46(17): 17123-17126.
- [6] GRELA A, HEBDA M, ŁACH M, et al. Thermal behavior and physical characteristics of synthetic zeolite from CFB-coal fly ash [J]. Microporous & Mesoporous Materials, 2016, 220: 155-162.
- [7] LEE Y R, SOE J T, ZHANG S Q, et al. Synthesis of nanoporous materials via recycling coal fly ash and other solid wastes: A mini review [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 317: 821-843.
- [8] WANG J Q, HUANG Y X, PAN Y M, et al. New hydrothermal route for the synthesis of high purity nanoparticles of zeolite Y from kaolin and quartz [J]. Microporous & Mesoporous Materials, 2016, 232: 77-85.
- [9] CHANDRASEKHAR S, PRAMADA P N. Microwave assisted synthesis of zeolite A from metakaolin [J]. Microporous & Mesoporous Materials, 2008, 108(1-3): 152-161.
- [10] ÖNAL M, SARIKAYA Y. Preparation and characterization of acid-activated bentonite powders[J]. Powder Technology, 2007, 172(1): 14-18.
- [11] CHEN C, PARK D W, AHN W S. CO_2 capture using zeolite 13X prepared from bentonite [J]. Applied Surface Science, 2014, 292(4): 63-67.
- [12] GOÑI S, GUERRERO A, LUXÁN M P, et al. Activation of the fly ash pozzolanic reaction by hydrothermal conditions [J]. Cement & Concrete Research, 2003, 33(9): 1399-1405.
- [13] SHOUMKOVA A, STOYANOVA V. Zeolites formation by hydrothermal alkali activation of coal fly ash from thermal power station "Maritsa3", Bulgaria [J]. Fuel, 2013, 103: 533-541.
- [14] 彭同江, 孙红娟, 焦永峰, 等. 膨润土直接碱溶法制 4A 沸石分子筛的试验[J]. 中国矿业, 2005, 14(2): 60-63.
- [15] SAN CRISTÓBAL A G, CASTELLÓ R, MARTÍN LUENGO M A, et al. Zeolites prepared from calcined

- and mechanically modified kaolins: A comparative study [J]. *Applied Clay Science*, 2010, 49(3): 239-246.
- [16] 苏国钧, 黄文, 刘轲, 等. 固体酸改性膨润土与液体酸的复合催化[J]. *湘潭大学自然科学学报*, 2017, 39(3): 52-55.
- [17] 中国科学院大连化学物理研究所分子筛组. 沸石分子筛[M]. 北京: 科学出版社, 1978: 220-256.
- [18] 杜孟辉. 沸石分子筛协同生长机理及其多级孔结构的制备新工艺研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2014.
- [19] CARDOSO A M, PAPROCKI A, FERRET L S, et al. Synthesis of zeolite Na-P1 under mild conditions using Brazilian coal fly ash and its application in wastewater treatment[J]. *Fuel*, 2015, 139: 59-67.
- [20] 闫振雷, 王兴瑞, 李会泉, 等. 高铝粉煤灰脱硅液与煤矸石制备 13X 分子筛的工艺研究[J]. *硅酸盐通报*, 2017, 36(3): 78-784.
- [21] 庄强, 林国, 崔群, 王海燕. 锂矿渣制备 FAU/LTA 共晶分子筛的表征及性能[J]. *石油学报*, 2014, 30(2): 348-352.
- [22] YIN Y, MA B Y, LI S M, et al. Synthesis of Al_2O_3 -SiC composite powders from coal ash in NaCl-KCl molten salts medium[J]. *Ceramics International*, 2016, 42(16): 19225-19230.
- [23] GUO Y X, ZHAO Z S, ZHAO Q, et al. Novel process of alumina extraction from coal fly ash by pre-desilicating- Na_2CO_3 activation-acid leaching technique [J]. *Hydrometallurgy*, 2017, 169: 418-425.
- [24] CARDOSO A M, HORN M B, FERRET L S, et al. Integrated synthesis of zeolites 4A and Na-P1 using coal fly ash for application in the formulation of detergents and swine wastewater treatment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 287: 69-77.
- [25] ALDAHRI T, BEHIN J, KAZEMIAN H, et al. Effect of microwave irradiation on crystal growth of zeolitized coal fly ash with different solid/liquid ratios [J]. *Advanced Powder Technology*, 2017, 28(11): 2865-2874.
- [26] 郭彦霞, 张圆圆, 程芳琴. 煤矸石综合利用的产业化及其展望[J]. *化工学报*, 2014, 65(7): 2443-2453.
- [27] QIAO Q, DING Y N, ZHAO S P, et al. Design and preparation of hybrid ferroelectric material through ethyleneglycol covalently grafted to kaolinite [J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2017, 4(8): 1405-1412.
- [28] CHEN J L, LU X W. Synthesis and characterization of zeolites NaA and NaX from coal gangue[J]. *Journal of Material Cycles & Waste Management*, 2018, 20(1): 489-495.
- [29] LIN G, ZHUANG Q, CUI Q, et al. Synthesis and adsorption property of zeolite FAU/LTA from lithium slag with utilization of mother liquid [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2015, 23(11): 1768-1773.
- [30] MAIA A Á B, NEVES R F, ANGÉLICA R S, et al. Synthesis, optimisation and characterisation of the zeolite NaA using kaolin waste from the amazon region: production of zeolites KA, MgA and CaA[J]. *Applied Clay Science*, 2015, 108: 55-60.
- [31] FAGHIHIAN H, GODAZANDEHA N. Synthesis of nano crystalline zeolite Y from bentonite[J]. *Journal of Porous Materials*, 2009, 16(3): 331-335.
- [32] SU S Q, MA H W, CHUAN X Y, et al. Preparation of potassium sulfate and zeolite NaA from K-feldspar by a novel hydrothermal process[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2016, 155: 130-135.
- [33] KROL M, MORAWSKA J, MOZGAWA W, et al. Low-temperature synthesis of zeolite from perlite waste-Part I: review of methods and phase compositions of resulting products[J]. *Materials Science-Poland*, 2014, 32(3): 503-513.
- [34] 郎林, 王凤岳, 张超, 等. 在复杂水热合成体系下制备 K-ZSM-5 沸石分子筛[J]. *石油学报*, 2012, 28(S1): 36-38.
- [35] 张珂, 柳云骐, 赵晋翀, 等. 硅藻土原料合成 ZSM-5 的表征及芳构化性能[J]. *石油学报*, 2010, 26(S1): 120-123.
- [36] 周晓兆, 刘艳, 孟祥举, 等. 以天然凹凸棒石为原料合成 Fe/Ti-ZSM-5 沸石分子筛及其催化裂化性能[J]. *催化学报*, 2013, 34(8): 1504-1512.
- [37] 端木合顺, 杨立玲. 以伊利石合成 4A 分子筛的实验研究[J]. *无机盐工业*, 2005, 37(7): 26-27.
- [38] 桂花, 白梅, 谭伟, 等. 天然沸石制备 4A 沸石分子筛的条件研究[J]. *化学世界*, 2014, 55(1): 15-18.
- [39] 刘冠锋, 臧甲忠, 于海斌, 等. 高岭土合成 Y 型分子筛研究进展[J]. *工业催化*, 2014, 22(12): 893-899.
- [40] WANG J Q, HUANG Y X, PAN Y M, et al. Hydrothermal synthesis of high purity zeolite A from natural kaolin without calcination [J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2014, 199(20): 50-56.
- [41] CABALLERO I, COLINA F G, COSTA J. Synthesis of X-type zeolite from dealuminated kaolin by reaction with sulfuric acid at high temperature[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2007, 46(4): 1029-1038.

- [42] 徐志扬,凌凤香,马波,等.天然层状硅酸盐黏土合成分子筛研究进展[J].化工进展,2007,26(11):1518-1524.
- [43] 周婷婷,张晓丹,刘克爽,等.我国膨润土资源的利用与研究进展[J].矿产保护与利用,2017,(3):106-111.
- [44] 蒋月秀,潘文杰,李利明.超声波作用下膨润土合成X型分子筛研究[J].非金属矿,2011,34(2):40-42,58.
- [45] HE Q,SUN H J,PENG T J,et al.Synthesis of zeolite A from natural Ca-bentonite using a direct alkali hydrothermal approach [J]. Integrated Ferroelectrics, 2013,151(s1):33-33.
- [46] 杜翠华,赵斌,郭宏飞,等.KOH碱熔活化钾长石制取全钾W型分子筛[J].人工晶体学报,2014,43(1):153-162.
- [47] 王颖,郭菊花,黄金凤,等.NaOH亚熔盐法分解钾长石矿[J].过程工程学报,2014,14(2):280-285.
- [48] 陈华丹,郭菊花,戴勇,等.混合亚熔盐法分解钾长石制备钙霞石和W分子筛[J].人工晶体学报,2015,44(11):3158-3165.

The research development of zeolites preparation from cheap solid

LIU Zhenhui, WANG Minghua

School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China

Abstract: In this paper, the basic route and principle of zeolites preparation from cheap solid are introduced. The development of zeolites in preparation from fly ash, coal gangue, lithium slag, kaolin, bentonite, potassium feldspar, and so on is reviewed. Meanwhile, the advantages and disadvantages of the synthesis process are analyzed, and the development of zeolites preparation from cheap solid is prospected.

Key words: cheap solid; zeolite; activation method; solid wastes; natural minerals