

粉煤灰催化 H_2O_2 氧化水中对硝基酚研究

张爱丽, 邓芳芳, 周集体, 金若菲*, 梁丽丽, 张国亮

(大连理工大学工业生态与环境工程教育部重点实验室, 大连 116023)

摘要: 采用粉煤灰做催化剂, 研究了在常温常压下对 H_2O_2 氧化对硝基酚 (PNP) 的催化性能. 在分析粉煤灰理化性质的基础上, 考察了粉煤灰种类, 不同预处理方法以及粉煤灰投加量、pH、反应时间、 H_2O_2 浓度等因素对 PNP 去除率的影响. 结果表明, 比表面积大, 未燃炭含量高的粉煤灰催化效果好; 经过 350°C 预处理可以有效提高其催化性能; 在 $\text{pH} = 2$, 反应时间为 60 min, H_2O_2 起始浓度为 200 mg/L, 粉煤灰投加量为 60 g/L 的条件下, 热处理粉煤灰对 PNP 的去除率为 62.38%. 其中, 粉煤灰的比表面积、未燃炭以及活性金属氧化物均是影响其催化活性的重要因素. 在催化氧化对硝基苯酚过程中, 吸附占有重要作用, 为总去除率的 65.97%. 粉煤灰可以重复使用, 随使用次数增加, 粉煤灰催化性能提高. 第 2 次、第 3 次对 PNP 的去除率分别为 82.47% 和 98.72%, 之后的 9 次实验中去除率均保持在 99% 左右, 在使用 12 次后催化性能降低.

关键词: 粉煤灰; 催化; H_2O_2 ; 对硝基苯酚

中图分类号: X505; X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)07-1942-07

Fly Ash-Catalyzed Oxidation of *p*-Nitro Phenol with H_2O_2

ZHANG Ai-li, DENG Fang-fang, ZHOU Ji-ti, JIN Ruo-fei, LIANG Li-li, ZHANG Guo-liang

(Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering, Ministry of Education, Dalian University of Technology, Dalian 116023, China)

Abstract: Fly ash was investigated as a catalyst in the oxidation of *p*-nitro phenol (PNP) with H_2O_2 at ambient temperature and pressure. The physical and chemical properties of fly ash were analyzed. The effects of fly ash composition, pretreatment methods and other parameters (such as dosage, pH, reaction time and oxidant concentration) on PNP removal rate were studied. It was found that fly ash with larger specific surface area and higher carbon content demonstrated higher catalytic activity. Heat treatment (350°C) on fly ash could effectively improve the PNP removal rate. With an initial H_2O_2 concentration of 200 mg/L, 60 g/L heat-treated fly ash could remove 62.38% PNP at 25°C , $\text{pH} = 2$. Specific surface area, carbon and metal oxide contents of fly ash play an important role in the catalysis process. The adsorption control experiment showed that adsorption was the main effect (65.97%) in the catalysis process. The activity of the catalyst gradually increased during its reuse. The PNP removal rate could reach 82.47% and 98.72% in the second and third rounds of reuse, respectively. The removal rate remained at about 99% in the rest 9 rounds of reuse. And the catalytic properties decreased after 12 times uses.

Key words: fly ash; catalytic oxidation; hydrogen peroxide; *p*-nitro phenol (PNP)

粉煤灰是燃煤电厂排放的固体废弃物, 全国燃煤电厂排放的粉煤灰占全国固体废弃物的 40%, 大量粉煤灰被堆积或填埋, 不仅占用大量土地, 而且严重污染环境. 从 1994 年国家六部委出台《粉煤灰综合利用管理办法》以来, 粉煤灰综合利用水平逐年提高, 到 2006 年全国燃煤电厂粉煤灰综合利用率达到了 66% 左右, 主要是用于建材^[1]、筑路^[2]和改良土壤^[3]、回收金属^[4]、生产分子筛等^[5]. 如何变废为宝, 高效的资源化利用粉煤灰已经成为工业和环保领域一项重要的研究课题. 粉煤灰含有玻璃微珠、多孔玻璃体、富铁玻璃体、多孔碳粒等微粒, 疏松多孔, 具有比较大的比表面积. 其主要氧化物组成为 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 TiO_2 、 MgO 、 K_2O 、 Na_2O 、 SO_3 、 MnO 等^[6,7]. 粉煤灰特殊的结构和组成使其在废水处理方面受到广泛关注. 由于其具有多孔结构、比表面积大、吸附能力强等特点, 可作为吸附^[8,9]或凝材

料^[10]而被应用于废水治理. 近几年来, 由于粉煤灰中含有 Fe、Mg、Al、Mn、Cu、Ti 等活性元素, 应用粉煤灰作为催化剂越来越受到人们的关注.

对硝基酚 (*p*-nitro phenol, PNP), 是染料、医药、农药等精细化工产品生产中的重要中间体, 难生物降解, 容易在环境中生物积累, 对生物和人类具有毒害作用, 很早就被美国国家环保局列为 129 种优先控制污染物之一^[11], 也被列入我国 68 种水中优先控制污染物黑名单. 常用的处理方法有萃取法^[12]、吸附法^[13]、生化法^[14]以及化学氧化法^[15,16]. 近年来, 高级氧化工艺 (advanced oxidation processes, AOPs) 因其产生氧化能力极强的 $\cdot\text{OH}$, 能快速、彻底降解有机污染物直至完全矿化而应用于含酚废水的处

收稿日期: 2008-08-07; 修订日期: 2008-12-15

作者简介: 张爱丽 (1958 ~), 女, 副教授, 主要研究方向为环境工程水处理技术, E-mail: za158@163.com

* 通讯联系人, E-mail: cp8383@qq.com

理^[17,18]. 本研究以对硝基酚为目标污染物,利用粉煤灰做催化剂,在强酸性条件下,催化 H₂O₂ 产生·OH 氧化 PNP.考察了不同种类粉煤灰、不同预处理方法以及粉煤灰投加量、pH、反应时间、H₂O₂ 浓度等因素对粉煤灰催化性能的影响,并对粉煤灰催化活性进行分析.该方法成本低,效果好,可为进一步研究粉煤灰的催化性能提供理论依据,同时为粉煤灰的综合利用提供一种新途径.

表 1 粉煤灰的主要化学组成(质量分数)/%

Table 1 Chemical composition of fly ash/%									
种类	颜色	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	烧失量
BFA	深灰色	57.2	6.06	23.8	3.25	2.35	0.92	1.74	4.36
TFA	浅灰色	64.28	6.45	15.30	6.84	1.44	0.60	2.03	1.16

反应釜(100 mL, 巩义予华仪器有限责任公司)、电动搅拌器(JJ-1, 江苏金坛市金城国胜实验仪器厂)、扫描电子显微镜(FEI Quanta 200, 荷兰 FEI 公司)、紫外可见分光光度计(V-560 型, 日本 JASCO 公司)、高速离心机(AvantiJ-301 型, 美国贝克曼公司)、高效液相色谱(LC-6AD, 日本岛津公司)、X 射线荧光光谱仪(SRS3400, 德国)

1.2 粉煤灰预处理方法

水洗:称取一定质量的粉煤灰,加入去离子水,搅拌,静置,至有明显固液分层后,将上层溶液倒出.反复进行上述操作,直到溶液为中性.然后放于烘箱中在 105℃条件下烘 3 h.

热处理:将一定量的粉煤灰置于箱式电阻炉,在 350℃条件下焙烧 3 h,然后将粉煤灰放入干燥器中冷却至室温.

酸处理:向粉煤灰中加入 3 mol/L H₂SO₄(固液比为 1 g/5 mL),在 80℃条件下于恒温水浴锅中酸处理 3 h,用去离子水洗至中性,105℃烘 3 h.

碱处理:向粉煤灰中加入 2 mol/L NaOH(固液比为 1 g/5mL),在水热反应釜中于 120℃反应 5 h,用去离子水洗至中性,105℃烘干 3 h.

1.3 催化实验

称取 5 g 的粉煤灰于 250 mL 锥形瓶中,加入 100 mL 100 mg/L 的 PNP 水溶液和 100 mg/L 的 H₂O₂ (30%),调节 pH 为 2,在室温条件下,电动搅拌反应,离心取上清液,测定吸光度.同时进行 3 个对照实验:不投加粉煤灰的氧化实验、不加入 H₂O₂ 的吸附实验和不投加 PNP 的 H₂O₂ 无效分解实验.

1.4 分析和评价方法

吸光度采用紫外可见分光光度计测定,调至强

1 材料与方法

1.1 试剂和仪器

实验用粉煤灰分别为煤粉炉产生和循环流化床锅炉产生(简称 BFA 和 TFA),其主要化学组分见表 1.对硝基苯酚、H₂O₂(30%)、氢氧化钠、硫酸均为 AR 级.配制 100 mg/L 对硝基酚水溶液模拟废水.

箱式电阻炉(SX-4-10, 上海实验电炉厂)、水热

碱性(pH > 13)在 400 nm 处测定其特征吸收.
PNP 浓度采用 HPLC 测定,色谱柱为 C18 柱(岛津 Shim-pack VP-ODS, 4.6 × 250 mm),柱温为 25℃,进样量为 20 μL,流动相为 70% 甲醇:30% 水:0.02% 冰醋酸,流速为 1 mL/min,检测器为紫外可见分光光度检测器,检测波长为 254 nm.

以 PNP 去除率来评价粉煤灰的催化性能.PNP 去除率的计算式为:

$$\eta = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \times 100\%$$

式中, c₀ 为 PNP 的起始浓度; c_t 为反应结束时 PNP 的浓度.

2 结果与分析

2.1 粉煤灰种类的筛选

选用了 BFA 和 TFA 2 种粉煤灰按照上述方法进行催化实验,实验结果见图 1.从中可知,粉煤灰种类不同,催化性能有很大差异.BFA 的催化以及吸附效果均明显强于 TFA,在反应 60min 时,催化与吸附对 PNP 去除率分别为 29.23% 和 5.38%,而 TFA 的催化以及吸附能力均很差,仅为 3.26% 和 0.32%.由于煤的产地、燃烧方式和燃烧程度等的不同,构成粉煤灰的具体化学成分、含量也有所不同^[19].BFA 为我国传统的发电锅炉煤粉炉所产生,具有较大的比表面积(600 ~ 1 000 m²/kg);而 TFA 是循环流化床锅炉产生,一般比表面积 ≤ 300 m²/kg^[19].利用 SEM 考察 2 种粉煤灰的形貌特征,其扫描电镜图见图 2.由图 2(a)和 2(b)可知,2 种原状粉煤灰结构相似,均由多种具有不同结构和形态的微粒组成,有球状、柱状、片状、纤维状、晶体以及无定形物质等.除含有纤

维类杂质外,这些微粒中大多数是多孔玻璃体、未燃尽炭粒、富铁微珠、复珠和漂珠^[20]. 2 种粉煤灰形貌又有区别,如图 2(c)与 2(d)所示,BFA 粉煤灰中球形颗粒相对较多,颗粒表面相对较光滑,主要为玻璃体,炭粒等^[21];TFA 灰不规则颗粒较多,表面较粗糙,晶体较多,主要为莫来石及石英^[22]. 同时,由表 1 可知,BFA 颜色深、烧失量高,其未燃炭含量也高. 粉煤灰中未燃炭以单体形式存在,炭粒呈海绵状和蜂窝状,比表面积大,疏松多孔,亲油疏水,具有良好的吸附活性^[23]. 有研究表明,粉煤灰中的未燃炭也是影响其催化性能的重要因素^[24],故选取比表面积大,未燃炭含量高,催化效果好的 BFA 进行后续实验.

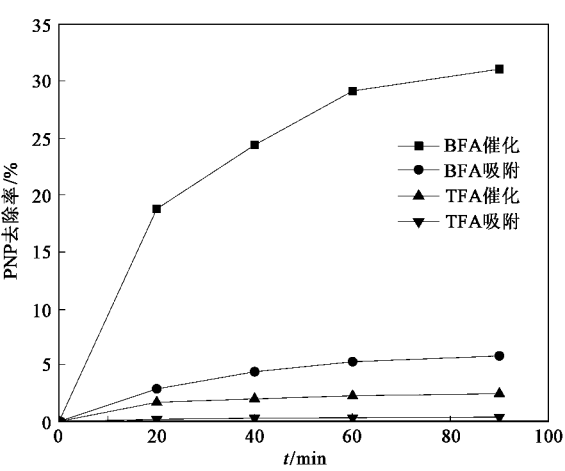


图 1 粉煤灰种类对 PNP 去除率的影响

Fig.1 Effect of different kinds of fly ash on PNP removal rate

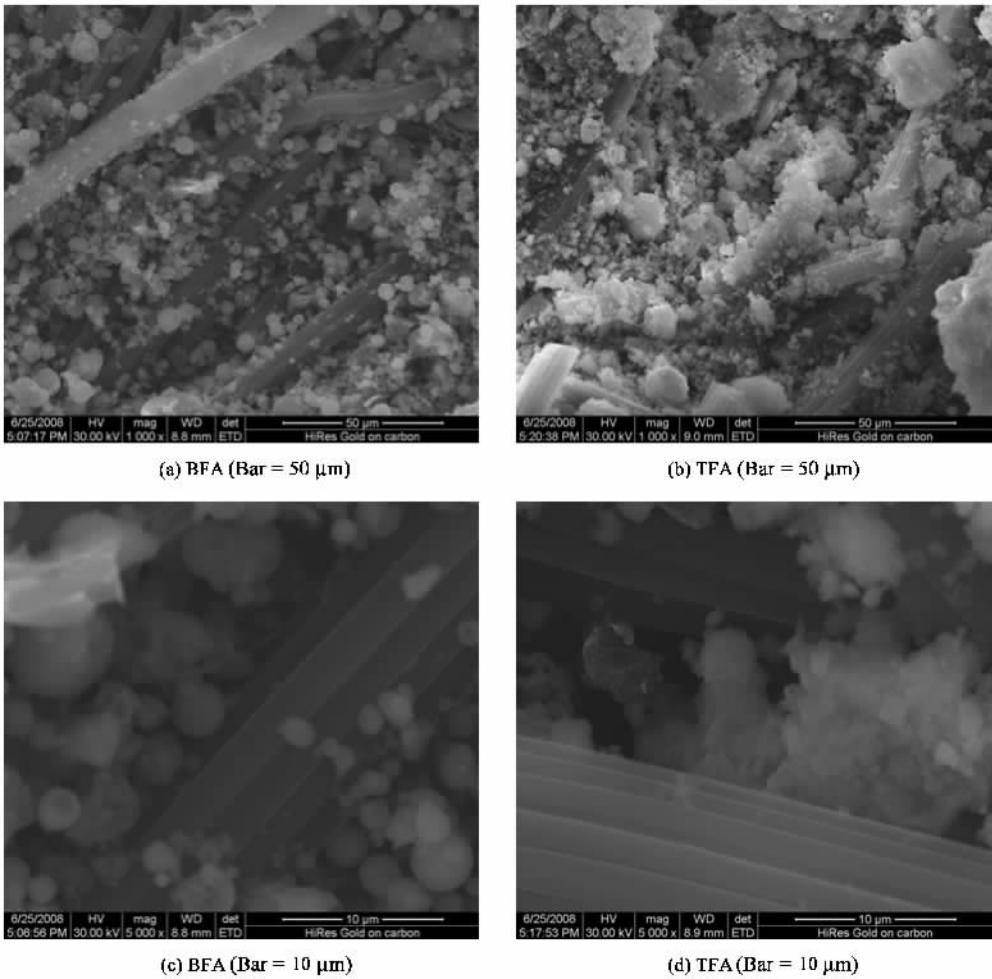


图 2 原状粉煤灰 SEM 图

Fig.2 Images of the original fly ash by SEM

2.2 粉煤灰预处理的影响^[25,26]

为提高粉煤灰的催化性能,将 BFA 采用不同的方法进行预处理.分别为水洗、热处理、酸处理和碱

处理.由图 3 可知,水洗粉煤灰、酸处理与热处理粉煤灰均可有效的提高催化效果,PNP 去除率分别由 29.12%提高到 38.89%、41.18%和 53.66%.粉煤灰

经过水洗可去除其中油脂、纤维等杂质和 K_2O 、 Na_2O 等碱性物质;无机酸能够使粉煤灰表面形成许多凹槽和空洞,增大比表面积;据报道^[25],热处理实际是一个脱水过程,加热条件下粉煤灰的结构变化,也就是粉煤灰脱水、结构调整、相变的过程.在粉煤灰的结构中存在 3 种形式的水,即吸附水、结构水和羟基水,适当地控制温度会使粉煤灰内部的水分被蒸干,分子的吸附性能更强.当活化温度 $< 350^\circ\text{C}$ 时,随温度升高,粉煤灰中吸附性孔道增多,比表面积增大.对 350°C 热处理粉煤灰进行电镜分析,由图 4 可知, 350°C 热处理可以去除油脂、纤维等杂质,增大颗粒间的空隙;推测在孔道打开的同时会暴露催化活性中心位点,催化效果亦会提高.碱处理可使粉煤灰硅

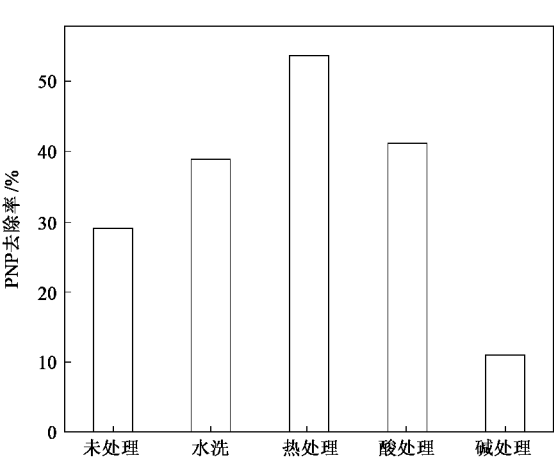
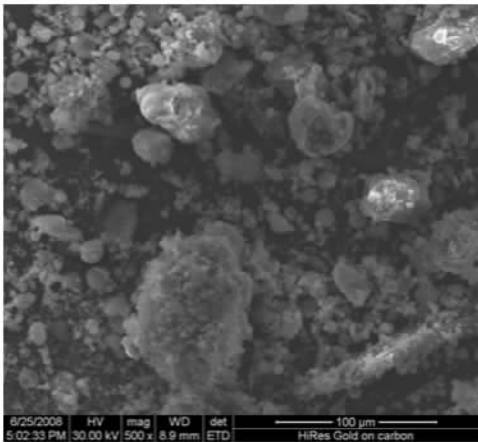


图 3 不同预处理方法对 BFA 催化活性的影响
Fig.3 Different pretreatment methods of BFA on catalytic effect



(a) 原灰 (Bar = 100 μm)



(b) 350°C 热处理粉煤灰 (Bar = 100 μm)

图 4 原灰与 350°C 热处理粉煤灰催化剂 SEM 图
Fig.4 Images of original fly ash the 350°C treatment fly ash by SEM

酸盐网络打开,增大其比表面积,但是催化能力下降,远低于未处理粉煤灰.故采用 350°C 热处理粉煤灰用于催化反应.

2.3 粉煤灰催化处理 PNP 废水的影响因素

利用 350°C 热处理粉煤灰处理 PNP 废水,考察粉煤灰投加量, pH 值,反应时间, H_2O_2 浓度对催化效果的影响,并在最佳条件下考察其催化性能及催化历程.

2.3.1 粉煤灰加入量的影响

在上述反应条件下,考察粉煤灰投加量对 PNP 去除率以及单位质量粉煤灰对 PNP 去除量的影响.由图 5 可知,随粉煤灰加入量的增大,PNP 去除率逐渐增大,当投加量 $> 60\text{ g/L}$ 后,PNP 去除率增加缓慢.单位质量粉煤灰对 PNP 的去除量随粉煤灰的投加量增加而减小,最终趋于平衡.这是因为当粉煤灰的

投加量 $> 60\text{ g/L}$ 后,虽然 PNP 与催化剂的接触面增加,催化剂催化能力增加,但是对 PNP 的催化氧化速度并没有增加,同时由于空间和底物有限,单位质量粉煤灰所起到的作用逐渐减小.故选取粉煤灰的加入量为 60 g/L .

2.3.2 pH 值对粉煤灰催化性能的影响

在上述反应条件下,考察反应时间的影响.由图 6 可知,在 $\text{pH } 2 \sim 10$ 的范围内,随 pH 增大,PNP 去除率迅速下降,在强酸性条件下催化效果好.这是由于在强酸性溶液中,粉煤灰表面的活性组分能与 H_2O_2 发生类 Fenton 反应,在 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 等的催化作用下, H_2O_2 能产生 2 种活泼的 $\cdot\text{OH}$,从而引发和传播自由基链反应,加快有机物和还原性物质的氧化.在碱性条件下 H_2O_2 无效分解,同时抑制 $\cdot\text{OH}$ 的大量产生,不利于催化反应的进行.故选取 $\text{pH} = 2$.

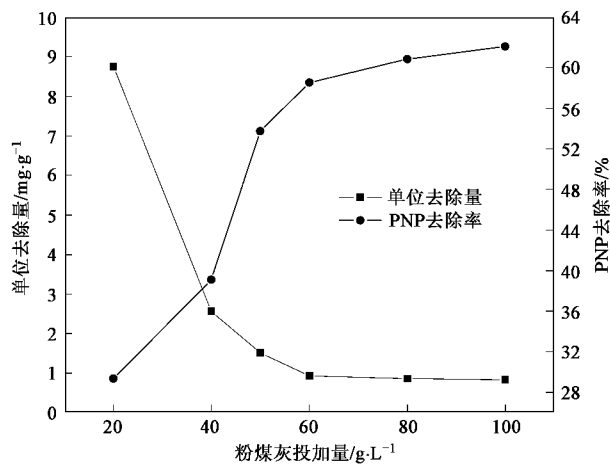


图 5 粉煤灰投加量对 PNP 去除率以及 PNP 单位去除量的影响

Fig.5 Effect of fly ash dosage on PNP removal rate and the unit removal amount of PNP

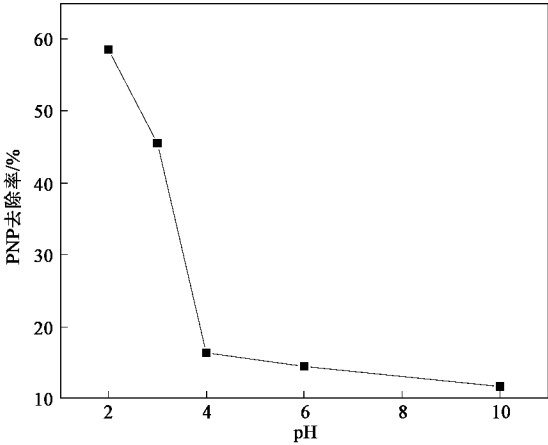


图 6 pH 值对 PNP 去除率的影响

Fig.6 Effect of solution pH on removal rate of PNP

2.3.3 反应时间对粉煤灰催化性能的影响

在上述反应条件下,考察反应时间的影响.由图 7 可知,在反应进行的前 30 min,PNP 去除率增加迅速,反应进行 60 min 后,PNP 去除率增大速度缓慢,之后趋于平衡.分析原因是在前 30 min,粉煤灰表面与有机物在搅拌的作用下不断接触,催化能力不断增加;在 30 min 时,基本达到充分接触,同时,随反应时间进行,pH 逐渐增大,60 min 时由初始 pH 为 2 增大到 pH 约为 5,之后基本不发生变化.pH 增大会造成 H₂O₂ 无效分解,氧化剂的量减少,不利于催化反应进行,故反应时间选取 60 min.

2.3.4 H₂O₂ 浓度对粉煤灰催化性能的影响

在上述反应条件下,考察不同 H₂O₂ 浓度对 PNP 去除率的影响.由图 8 可知,随 H₂O₂ 浓度的增加,

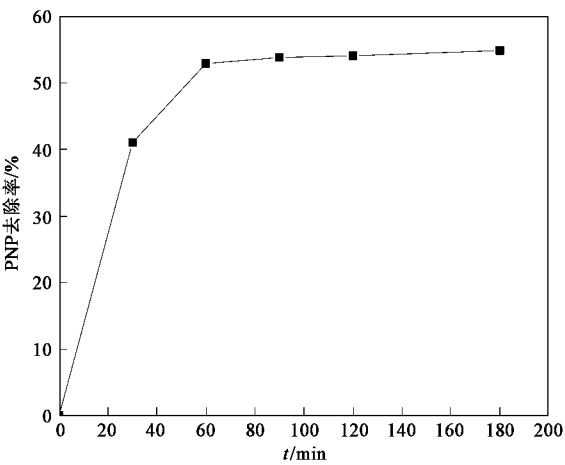


图 7 反应时间对 PNP 去除率的影响

Fig.7 Effect of reactionary time on removal rate of PNP

PNP 去除率增大,直至趋于平衡.分析原因是由于 H₂O₂ 浓度增大,但是催化剂的催化能力是有限的,H₂O₂ 的利用率不会随之增加,是一个先增加后减小的趋势.当 H₂O₂ 浓度为 0 时,粉煤灰对 PNP 也有一定的去除率,是由于粉煤灰的多孔结构以及其中的未燃炭对 PNP 的吸附作用.综合 PNP 的去除率以及 H₂O₂ 的利用率,选取 H₂O₂ 浓度为 200 mg/L.

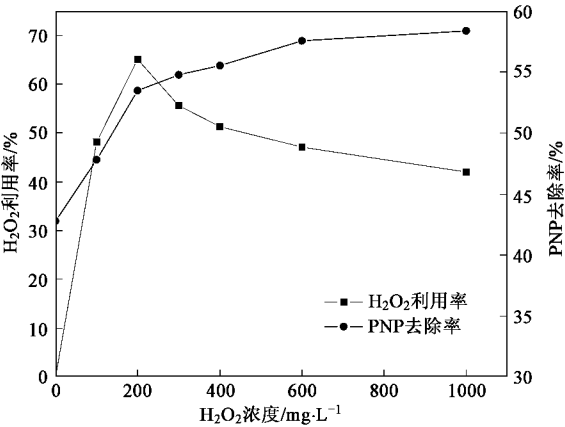


图 8 H₂O₂ 浓度对 PNP 去除率的影响

Fig.8 Effect of concentration of H₂O₂ in solution on removal rate of PNP

2.4 粉煤灰催化体系分析

2.4.1 粉煤灰催化体系对 PNP 去除效果分析

在粉煤灰投加量为 60 g/L, pH = 2, 反应时间为 60 min, H₂O₂ 浓度为 200 mg/L 的反应条件下,考察粉煤灰的催化性能,PNP 的去除率为 62.38%.

2.4.2 对照体系对 PNP 去除效果分析

为深入了解粉煤灰多相催化 H₂O₂ 氧化的反应体系,将粉煤灰、H₂O₂ 和 PNP 3 个因素分开考虑,设

计 3 个对照反应体系:不加 H_2O_2 的吸附体系;不加粉煤灰的氧化体系;以及不加 PNP 的 H_2O_2 分解体系.由图 9 可知,粉煤灰催化剂对 PNP 的去除率可达 62.38%.吸附作用在催化过程中起到了重要作用,PNP 去除率达到 41.15%,占总去除率的 65.97%.在单一 H_2O_2 氧化 PNP 体系中,PNP 去除率很低,仅为 3.76%.在 H_2O_2 与粉煤灰存在的体系中, H_2O_2 分解率为 53.4%,说明粉煤灰的活性组分对 H_2O_2 具有一定的催化作用.

2.5 粉煤灰催化剂活性研究

控制上述反应条件不变,将使用过的粉煤灰进行重复实验,考察 PNP 去除率的变化,同时对反应

前后 pH 值进行监测.实验结果表明,旧灰的催化能力不但没有下降,反而增大.由图 10 可知,前 2 次反应后 pH 值均增大,而第 3 次反应前后 pH 值基本不发生变化.在第 3 次使用后,PNP 去除率可达到 98.72%,之后反应达到平衡.分析原因是粉煤灰的碱性中心被完全反应,暴露出酸性中心,同时具有催化活性的锰、铁、铜等金属溶出,催化 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$,从而有效地去除 PNP.在第 12 次反应后,PNP 去除率下降.利用 X 射线荧光光谱仪测定反应后粉煤灰组成见表 2,其中 Al_2O_3 、 CaO 、 K_2O 、 MgO 、 Na_2O 、 ZnO 等碱性氧化物均有部分被酸中和, Fe_2O_3 、 CuO 、 TiO_2 、 NiO 等具有催化活性的金属部分溶出.

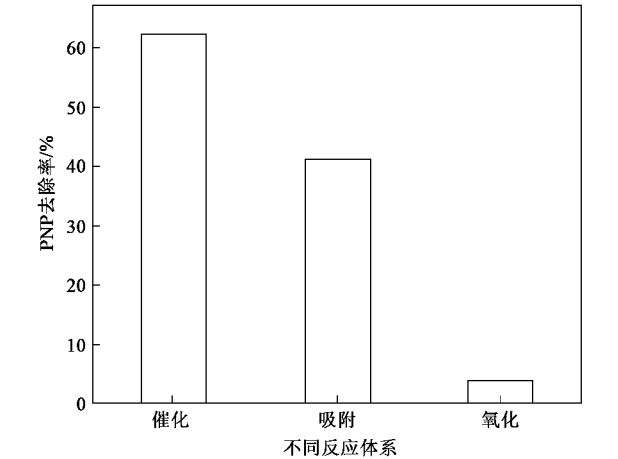


图 9 不同反应体系 PNP 去除率对照

Fig.9 PNP removal rate of different reaction systems

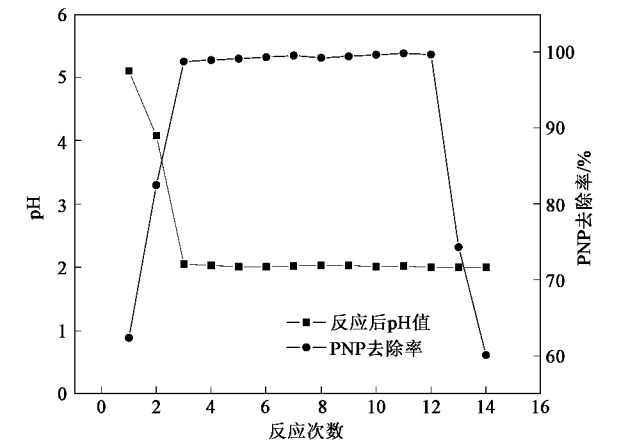


图 10 粉煤灰催化活性

Fig.10 Catalytic activities of fly ash

表 2 350℃热处理粉煤灰反应前后组成对照/%

Table 2 Chemical composition of 350℃ treatment fly ash before and after reaction/%

项目	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	TiO ₂	CuO	NiO	MnO	ZnO
反应前	23.7	6.06	3.25	2.35	1.74	0.92	1.08	0.093	0.018	0.06	0.030
反应后	20.56	5.67	1.22	2.22	1.10	0.71	0.99	0.088	0.015	0	0.012

3 讨论

粉煤灰的综合利用一直是研究的热点,也是社会与环境的迫切要求.低投入,高附加值的利用途径越来越受到人们的关注.在应用粉煤灰处理废水方面,国内外许多研究者对粉煤灰的吸附能力进行了研究,通过适当的方法对粉煤灰进行改性再做吸附剂处理废水取得了较好的效果.但是吸附并不能彻底降解有机物,同时吸附饱和灰的处理又是一个难题.近些年来,有些研究者注意到了粉煤灰的催化潜能^[29,30].粉煤灰由于其多孔结构,比较大的比表面积和活性金属氧化物而使其具备催化能力.本研究借

鉴前人对粉煤灰改性的经验,对粉煤灰进行预处理,并考察了粉煤灰催化体系的影响因素,以及整个反应体系中粉煤灰、 H_2O_2 和 PNP 3 个因素之间关系.同时进行了多次催化实验,考察该催化剂的活性.实验表明,多次使用后粉煤灰的催化效果不但没有降低,反而增加;在第 3 次使用对 PNP 去除率即达到 98% 以上,之后维持在 99% 左右;在使用 12 次之后其催化活性下降.利用粉煤灰做催化剂为粉煤灰的综合利用提供了新途径,具有资源再利用的社会意义,可行性强,见效快,具有广阔的推广应用前景及长远的社会效益.对于今后的研究与应用有以下建议与展望:①在粉煤灰的综合利用中,应用于建筑、

建材的粉煤灰需要先将炭脱除再利用.实验研究表明,未燃炭含量高的粉煤灰吸附能力强,催化效果好.应用粉煤灰作为催化剂为高未燃炭的粉煤灰提供了利用的新途径;②在粉煤灰催化 H_2O_2 氧化有机物的反应体系中, pH 是重要的影响因素.在强酸性条件下,粉煤灰中的活性金属溶出,催化 H_2O_2 产生活性极强的 $\cdot\text{OH}$,降解有机物.可以利用粉煤灰处理难降解有机废水、酸性废水等,成本低廉,操作简单;③在该酸性反应体系中,多次使用可以使粉煤灰的催化能力增强.为了达到最佳效果,在今后的应用中可以将粉煤灰先用酸洗去其碱性中心,暴露其酸性中心和活性组分再使用.

4 结论

(1)由于煤的产地、燃烧方式和燃烧程度等的不同,构成粉煤灰的具体化学成分及其含量有所不同.比表面积大,未燃炭含量高的 BFA 其催化活性明显高于 TFA.粉煤灰的多孔结构,较大比表面积,以及粉煤灰中含有的炭和金属氧化物等活性组分,是影响粉煤灰催化性能的重要因素.

(2)350℃热处理可以有效提高粉煤灰的催化性能.进行单因素实验,考察了粉煤灰投加量、 pH 值、反应时间、 H_2O_2 浓度的影响.在常温常压下, $\text{pH}=2$, 反应时间为 60 min, H_2O_2 起始浓度为 200 mg/L,粉煤灰投加量为 60 g/L的条件下,热改性粉煤灰对 PNP 的去除率为 62.38%.其中吸附作用占总去除率的 65.97%.

(3)粉煤灰可以重复使用,随使用次数增加,粉煤灰催化性能提高,第 2 次、第 3 次对 PNP 的去除率分别为 82.47%和 98.72%.多次实验表明,粉煤灰在使用 12 次之后去除率下降.粉煤灰催化剂效果好,来源广,价格便宜,具有很好的应用前景.

参考文献:

[1] 韩怀强,蒋挺大.粉煤灰利用技术[M].北京:化学工业出版社,2001.30-35.

[2] 吕梁.粉煤灰免烧免蒸砖生产技术[J].粉煤灰综合利用,1995,(2):29-35.

[3] Sims J T, Vasilas B L, Ghodrati M. Evaluation of fly ash as a soil amendment for the Atlantic coastal plain: Soil chemical properties and crop growth[J]. Water, Air and Soil Pollution, 1995, **81**:363-372.

[4] 翟建平,何富安,龚同生.粉煤灰中 有用元素的提取技术[J].粉煤灰综合利用,1995,(4):44-46.

[5] 付克明,朱虹.粉煤灰合成 4A 分子筛的机理及工艺技术参数分析[J].矿产综合利用,2007,(4):38-42.

[6] 高占国,华璐,郑海金,等.粉煤灰的理化性质及其资源化的现状与展望[J].首都师范大学学报(自然科学版),2003, **24** (1):70-77.

[7] 王运泉,张建平,郑燕君.粉煤灰的组成特征及其系统分类[J].环境科学研究,1998, **11**(6):1-4.

[8] Aydin A, Minoo Z. Adsorption of Phenolic Compounds on Fly Ash[J]. Chem Eng Data, 1996, **41**:185-187.

[9] 王华,宋存义,张强.粉煤灰改性吸附材料及其吸附机理[J].粉煤灰综合利用,2000, **4**:37-41.

[10] 李亚强,胡凯,赵庆良,等.酸浸粉煤灰制备复合混凝剂及其处理生活污水的效果研究[J].环境科学,2007, **28**(11):2507-2514.

[11] U S Environmental Protection Agency Water Quality Criteria[M]. Washington DC: U S Environmental Protection Agency, 1976.

[12] 杨义燕,李芮丽,党广悦,等.络合萃取法处理工业含酚废水[J].环境科学,1995, **16**(2):35-38.

[13] 唐树民,唐树和,费正皓.对硝基酚在几种树脂上的吸附性能研究[J].应用化工,2006,(7):507-509,516.

[14] Bhushan B, Chauhan A, Samanta S K, et al. Kinetics of biodegradation of p-nitro phenol by different bacteria[J]. Biochemical and Biophysical Research Communications, 2000, **274**:626-630.

[15] Kiwi J, Pulgarin C, Peringer P. Effect of Fenton and photo-Fenton reactions on the degradation and biodegradability of 2 and 4-nitrophenols in water treatment [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1994, **3**:335-350.

[16] 程丽华,黄君礼,高会旺. Fenton 试剂对水中酚类物质的去除效果研究[J].环境科学与技术,2004, **27**(4):3-4.

[17] Lin S H, Ho S J. Catalytic wet air of hight strength industrial wastewater[J].Applied Catalysis Environment,1996, **9**(4):133-147.

[18] 张秋波,李忠,胡克源.酚水及煤气废水的湿式氧化处理[J].环境科学学报,1987, **7**(3):305-312.

[19] 陈旭红,苏慕珍,殷大众.粉煤灰分类与结构及活性特点[J].水泥,2007,(6):8-13.

[20] 薛群虎,杨源,袁广亮,等.粉煤灰理化性质及微观形貌研究[J].砖瓦,2008,(1):14-16.

[21] 罗玉萍,王立久,苏丽清,等.粉煤灰性质比较研究及综合利用途径探讨[J].沈阳建筑大学学报(自然科学版),2007, **23** (3):448-452.

[22] 仇满德,姚子华,翟永清,等.粉煤灰的 SEM 及 X 射线能谱微分析研究[J].电子显微学报,2008,(4):112-116.

[23] 边炳鑫,吕一波,李哲.粉煤灰中未燃炭的分选试验研究[J].煤炭学报,2000, **25**(6):660-663.

[24] Kastner J R, Das K C, Buquoi Q, et al. Low Temperature Catalytic Oxidation of Hydrogen Sulfide and Methanethiol Using Wood and Coal Fly Ash[J]. Environ Sci Technol,2003, **37**(11):2568-2574.

[25] 相会强.改性粉煤灰在废水处理中的应用进展[A].见:中国颗粒学会 2006 年年会暨海峡两岸颗粒技术研讨会论文集[C].2006.96-99.

[26] Woolard C D, Strongl J, Erasmus C R. Evaluation of the use of modified coal ash as a potential sorbent for organic waste streams[J]. Applied Geochemistry, 2002, **17**(8):1159-1164.

[27] 卜龙利,陈硕,全雯,等.微波辅助湿式氧化处理对硝基酚溶液的研究[J].中国科学(E 辑),2005, **35**(3):324-336.

[28] Wang K H, Hsieh Y H, Chen L J. The Heterogeneous Photo catalytic Degradation, Intermediates and Mineralization for the Aqueous Solution of Cresols and Nitro phenols[J]. Journal of Hazardous Materials, 1998, **59**:251-260.

[29] 夏畅斌,何湘柱,史红文.粉煤灰非均相催化 H_2O_2 氧化 S^{2-} 的研究[J].环境科学学报,2000, **20**(6):794-797.

[30] SUR B. Fly ash-a potential heterogeneous catalyst in peroxidative degradation of aqueous dye solutions[J]. India Eng Mater Sci, 1996, **3**(3):119-123.