

矿物类 Fenton 反应降解有机污染物的研究进展

胥焕岩¹, 彭明生², 刘 羽³, 王 鹏⁴1. 哈尔滨理工大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150040; 2. 中山大学 地球科学系, 广州 510275
3. 福州大学 紫金矿业学院, 福州 350108; 4. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 哈尔滨 150090

摘 要:作为高级氧化工艺之一, Fenton 技术能高效地氧化降解有机污染物, 矿物催化类 Fenton 体系的建立则是对 Fenton 技术的发展和提升。本文在简要介绍传统 Fenton 技术的基础上, 重点阐述了负载型非均相催化类 Fenton 反应和天然含铁矿物催化类 Fenton 反应的产生及发展现状。最后结合笔者的科研工作结果展望了天然黑(铁)电气石在矿物催化类 Fenton 体系中的应用前景。

关 键 词: Fenton 技术; 矿物催化; 非均相催化; 黑电气石

中图分类号: X131 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-2802(2009)04-0394-07

Research Progress on The Decomposition of Organic Pollutants by
Mineral-catalyzed Fenton-like System: An OverviewXU Huan-yan¹, PENG Ming-sheng², LIU Yu³, WANG Peng⁴1. College of Materials Science & Engineering, Harbin University of Science & Technology, Harbin, 150040
2. Department of Geosciences, Zhongshan University, Guangzhou, 510275;
3. College of Zijin Mining, Fuzhou University, Fuzhou, 350108;
4. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin, 150090

Abstract: As one kind of advanced oxidation technology, Fenton reaction can effectively degrade organic pollutants in waters. The establishment and the development of mineral-catalyzed Fenton-like system is an important progress for Fenton technology in recent decades. In this review, on the basis of brief introduction of the traditional Fenton technology, the formation and the progress of Fe-loaded heterogeneous catalyzed Fenton-like system and mineral-catalyzed Fenton-like system were emphasized. In the end, combining with the recent research, the authors evaluate the application of natural iron-bearing mineral schorl in mineral-catalyzed Fenton-like system.

Key words: fenton reaction; mineral catalysis; heterogeneous catalysis; schorl

环境污染与资源短缺既是我国实施可持续发展战略优先考虑的重大课题,也是 21 世纪人类社会所面临的重大挑战之一。在众多的环境污染物中,有机污染物(染料、酚类、多环芳香烃、卤代物等)因其毒性大、结构稳定、可生化性差、排污面广、难于处理等特点而备受人们的关注,所引发的环境问题已成为 21 世纪影响人类生存与健康的重大问题。探索高效、经济、环境友好的处理方法一直是国际上有机污染废水处理领域的研究热点。水体中的有机物污

染在我国已经成为一个严峻的环境问题^[1],控制有机污染废水也是我国亟待解决的问题之一。近年来,高级氧化技术用于处理难降解有机污染物的研究,已获得显著的进展。高级氧化技术汇集了现代光、电、声、磁、材料等各相近学科的最新研究成果。它主要包括电化学氧化法、湿式氧化法、超临界水氧化法、光催化氧化法和超声降解法等,其中传统的 Fenton 氧化法广受关注,这是因为与其他高级氧化工艺相比,它具有操作简单、反应快速等优点^[2]。

收稿日期:2009-02-23 收到,06-09 改回

基金项目:黑龙江省自然科学基金资助项目(E200906);黑龙江省教育厅科研项目(11531035)

第一作者简介:胥焕岩(1975—),男,副教授,博士,研究方向:环境矿物材料研究与应用。E-mail: xhy7587@163.com.

1 传统 Fenton 反应

1894 年,法国科学家 H. J. H. Fenton 在研究中发现 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系在酸性条件下具有强氧化性。此后,以他的名字命名的 Fenton 试剂被逐渐应用于各个领域。1964 年, H. R. Eisenhouser 首次将 Fenton 试剂用于处理苯酚及烷基苯废水,开创了 Fenton 试剂处理有机污染物的先例。从此,各国科学家对 Fenton 反应处理有机污染物的研究越来越活跃。

研究表明, Fenton 反应技术是氧化处理废水中有机污染物的有效方法。Fenton 反应为均相催化过程,反应机理是 Fe^{2+} 和过氧化氢之间的链反应生成具有较强氧化能力的羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$),其氧化电位仅次于氟,高达 2.80V。另外,羟基自由基有很高的电负性或亲电性,其电子亲和能力达 569.3 kJ,具有很强的加成反应特性,因而 Fenton 试剂可无选择地氧化水中的大多数有机物,特别适用于处理生物难降解或一般化学氧化难以奏效的有机废水^[3]。

在实际应用中, Fenton 反应仍存在以下不足^[3~5]: H_2O_2 利用率不高;简单的 Fenton 反应必须在 pH 小于 3 的酸性介质中进行;不能充分矿化有机物;铁离子难于分离、回收,易产生二次污染。因此,研究者把更多的精力投入于 Fenton 反应的改进。改进方法主要表现为对催化剂的改性和反应条件的改进两个方面,前者主要是改进催化中心 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 在水介质中的赋存状态(如仿生均相催化体系、非均相催化体系等);后者主要是引入紫外/可见光辐照、电场、超声波等进行协同催化,以提高反应效能^[4]。从发展历程来看, Fenton 技术基本上沿着光化学、电化学及与其他方法联用三条路线向前发展的^[3]。

2 负载型非均相催化类 Fenton 反应

研究开发高效、稳定、廉价的催化剂应用于非均相 Fenton 反应,是 Fenton 反应技术改进的重要课题。非均相 Fenton 反应催化剂要求具有易分离、活性高、无二次污染等特点。负载型非均相催化剂是其中的主要组成部分。一些无机材料,如活性炭、分子筛、粘土等,由于具特殊的晶体结构和良好的物理特性,是铁离子的理想载体^[6]。

以 Fe^{3+} -活性炭为催化剂,非均相 Fenton 反应降解水体中的苯酚的实验结果表明,以活性炭为载体的催化剂表现出更高的催化活性,其反应的机理

是有机物和 H_2O_2 分子首先扩散到催化剂内表面的活性中心被吸附,然后 H_2O_2 在 Fe^{3+} 的催化作用下产生羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ ^[7]。以新型斑脱土基含铁纳米复合材料为非均相催化剂,光催化降解偶氮染料 Orange II 的实验表明,催化剂具较高的催化活性,不仅能使染料脱色,还能使染料充分矿化^[8]。温丽华等^[9]制备了含铁柱撑膨润土光催化剂并用于降解水体中的甲基橙。研究发现,该催化剂有很高的比表面积,铁以高催化活性的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 存在于催化剂中,甲基橙的脱色性能和化学需氧量(CODCr)去除率都明显优于相应的均相 Fenton 反应。Huling 等^[10]的实验中发现,以载铁颗粒活性炭为催化剂的 Fenton 反应体系能充分氧化甲基叔丁基醚(MTBE)。以用离子交换反应制备的羟基铁柱撑粘土矿物斑脱土(H-Fe-P-B),作为 Fenton 非均相的催化剂,在紫外照射条件下降解偶氮染料酸性亮黄 G 的实验结果表明,染料废水的脱色率可达 98%,总有机碳(TOC)去除率为 65%,催化剂表现出很好的催化活性和稳定性^[11]。Ramirez 等^[12]以天然皂石为原料制备了铁负载型皂石粘土矿物,以此催化 H_2O_2 降解有机染料橙黄 II,最佳实验条件下染料废水的降解率为 99%,TOC 去除率可达 91%。采用三种载铁的层状粘土矿物(蒙脱石、绿脱石、锂皂石)可见光催化降解水体中的有机染料孔雀绿效果较好,并发现铁离子的催化反应活性取决于它的化学环境,层间的可交换铁离子比八面体中心的结构铁离子能更有效地催化矿化染料孔雀绿;电子顺磁共振谱(EPR)分析结果表明,这两种位于不同结构环境下的铁离子的催化机理是不同的^[13]。Parkhomchuk 等^[14]研究了以含铁的 MFI 型沸石为非均相催化剂的 Fenton 反应氧化 1,1-二甲基肼,并提出了沸石前期处理的最优条件。Tekba 等^[15]以铁置换沸石作为非均相催化剂,紫外光催化 H_2O_2 降解活性偶氮染料,考察了不同实验条件对染料脱色的影响,给出了最佳的降解条件,并与相似条件下的光催化均相反应体系进行对比,证明该体系具备良好的脱色效果和 TOC 去除率。Zhao 等^[16]制备了球形 $\alpha\text{-FeOOH}$ 涂层树脂并应用于光催化 H_2O_2 降解 1 β -雌二醇。结果表明,1 β -雌二醇的去除效率较高,催化剂的机械稳定性良好。Bach 等^[17]在废活性炭上负载铁氧化物纳米颗粒,作为 Fenton 反应体系的非均相催化剂催化降解苯酚和乙烯乙二醇,取得了较好的去除效果。此方法不仅在室温条件下具有很高的催化活性,而且还为废活性炭的回收再利用

用开辟了新的途径。

这些工作对推动 Fenton 反应催化剂的改进有重要的指导意义,但由于附加操作成本过高以及各种原因所导致的铁流失现象而限制了它们的实际应用,因此,研究者把目光投向其他类型的催化剂,天然的含铁矿物只是其中的一种。

3 天然矿物催化类 Fenton 反应

矿物法是继物理法、化学法和生物法之后的第四类污染治理方法^[18]。发生在矿物表面的非均相催化反应,即所谓地质催化(Geocatalysis),是自然系统的重要组成部分^[19]。充分利用无机界的天然自净化功能,开展无机矿物催化剂的研究是今后环境矿物材料研究的重点发展方向之一^[18]。以天然含铁矿物为非均相催化剂的 Fenton 反应体系在国内外已有研究,被称为矿物催化类 Fenton 体系(Mineral-Catalyzed Fenton-like Systems)^[20]。

Teel 等^[21]对比分析了 4 个 Fenton 反应体系对三氯乙烯(TCE)的降解情况,发现针铁矿- H_2O_2 体系不仅能使 99% 以上的 TCE 降解,而且 TCE 中的氯离子基本全部被释放,说明 TCE 实现了完全矿化。针铁矿- H_2O_2 体系在中性条件下紫外光催化降解偶氮染料煤染黄 10 的研究发现,紫外光照射能显著加快染料的分解,并证实了紫外辐照对 $\cdot\text{OH}$ 的产生有强化作用^[22]。天然生物矿化的纳米针铁矿-过氧化氢体系以偶氮染料甲基橙为光解目标物的光催化氧化研究表明,铁细菌形成的针铁矿有降解生物难降解有机污染物的能力^[23]。Kwan 等^[24]报道了氧化铁能够催化分解 H_2O_2 ,产生 $\cdot\text{OH}$ 、氧化 2-氯酚和硝基苯,并指出静电效应会影响其氧化速率。Cohn 等^[25]发现在非含铁矿物- H_2O_2 体系中,酵母 RNA 能稳定存在,而在含铁矿物- H_2O_2 体系中,酵母 RNA 被降解,并指出此体系中有 $\cdot\text{OH}$ 产生。吴大清等^[26]发现,在有过氧化氢存在时,针铁矿和纤铁矿能有效地催化降解水体中的苯酚;他们研究了反应动力学和反应产物。他们还指出天然磁黄铁矿作为非均相催化材料,也能有效地分解废水中的苯酚,苯酚降解率达 99% 以上,常温下的矿化率都可达 50%~58%^[27]。对不同含铁矿物(包括水合氧化铁、赤铁矿、针铁矿、纤铁矿、磁铁矿和黄铁矿等)催化 H_2O_2 降解水体和土壤泥浆中的 2,4,6-三硝基甲苯(TNT)的研究^[28]指出,矿物催化体系是 TNT 污染水体修复的有效途径。采用天然针铁矿催化类 Fenton 体系降解五种氯乙烯和三种芳香烃的实验

表明,在较低氧化剂 H_2O_2 用量时(0.05% 和 0.1%),催化体系显示了很好的催化效能,并给出了相关的反应速率常数^[29]。Andreozzi 等^[30]以天然不定性铁氧化物为非均相催化剂,以橄榄油生产废水中的主要成分多酚类阿魏酸为目标污染物,考察了该类 Fenton 体系的催化活性,根据相关反应过程的结果建立了数学模型,满意地描述了整个体系的反应行为,并估算了反应体系的动力学常数和催化剂中活性催化位的浓度。采用针铁矿- H_2O_2 体系氧化硝基芳香族炸药取得了较好的效果,溶出铁离子所导致的均相 Fenton 反应和矿物相表面铁离子所产生的非均相 Fenton 反应对目标污染物的降解都有贡献;研究者并就非均相 Fenton 反应提出了污染物先被吸附后被氧化的微观作用机理,根据半衰期动力学模型预测了硝基芳香族炸药在针铁矿- H_2O_2 催化体系中的半衰期^[31]。

上述研究推动矿物催化类 Fenton 体系的发展,实验证明,用天然含铁矿物催化剂类 Fenton 反应体系去除有机污染物是行之有效的。

4 天然黑电气石催化类 Fenton 反应的应用前景

电气石是由 Al、Na、Ca、Mg 和 Fe 等组成的天然环状硅酸盐矿物的总称,三方晶系,对称型为 L^33P ,空间群为 $R3m$ 。其化学成分复杂,化学式为 $\text{XY}_3\text{Z}_6\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3\text{W}_4$ (其中, $X = \text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}$ 等; $Y = \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Li}^+$ 等; $Z = \text{Al}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ 等; $W = \text{O}^{2-}, \text{OH}^-, \text{F}^-$)^[32,33]。Y 端组分不同可有镁电气石、黑(铁)电气石、锂电气石、钠锰电气石等端员矿物。电气石晶体结构由 $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ 复三方环、 $[\text{BO}_3]$ 三角体和 $[\text{Y}\text{O}_5(\text{OH})]$ 三重八面体组成。三重对称轴为 c 轴,垂直于 c 轴无对称轴和对称面,无对称中心。电气石具有独特的异极对称结构,其 $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ 六元环的六个硅氧四面体,角顶指向同一方向,在物理性质上表现为具有自发极性(spontaneous polarization),其典型表现为热电性和压电性^[34]。电气石的自发极化效应是永久的,极化效应表现为电气石周围静电场的存在,在电气石的周围有以 c 轴轴面为两极的静电场, $E_0 = 6.2 \times 10^6 \text{ V/m}$,这种自发电极已为实验所证实^[35]。自极化效应使电气石具良好的环境功能属性,如产生负离子、释放远红外线、电磁屏蔽功能等^[36]。电气石的电极性还可用于调节水体的 pH 值^[37],改变水分子簇的结构、提高微生

物的脱氢酶活性^[38],吸附水溶液中的重金属离子^[39]和染料^[40],提高水的溶氧量^[41],与 SiO₂、TiO₂ 等粒子复合光催化降解甲基橙^[42~45],还能提高柴油和燃气的燃烧率,减少污染物排放^[46,47]。电气石的自发极化效应在环境保护领域得到了广泛的应用。

天然的黑(铁)电气石是一种含铁矿物,也可用作催化类 Fenton 反应降解有机污染物。我们首次进行的尝试性试验发现它能有效地催化类 Fenton 反应,使雅格素蓝(BF-BR)染料废水脱色,图 1 为脱色效果的直接观察。研究结果表明,脱色率与电气石用量、氧化剂用量、水浴温度、作用时间

呈正相关性,溶液 pH 值为 2 和 12 时,脱色率最大。正交实验优化了工艺条件:氧化剂 1.5 mL、时间 9 min、电气石 1 g、水浴温度 363 K、pH = 2,此时脱色率可达到 100%,染料溶液呈无色。动力学研究表明,雅格素蓝 BF-BR 染料废水的脱色反应为一级反应,其反应表观动力学方程为: $-\ln C_R = 0.136733 t - \ln C_0$ ($R = 0.9827$),反应速率常数为 $k = 0.36733 \text{ min}^{-1}$,反应半衰期为 $t_{1/2} = 1.887 \text{ min}$ 。国内外尚无电气石催化类 Fenton 反应降解有机污染物的公开报道。

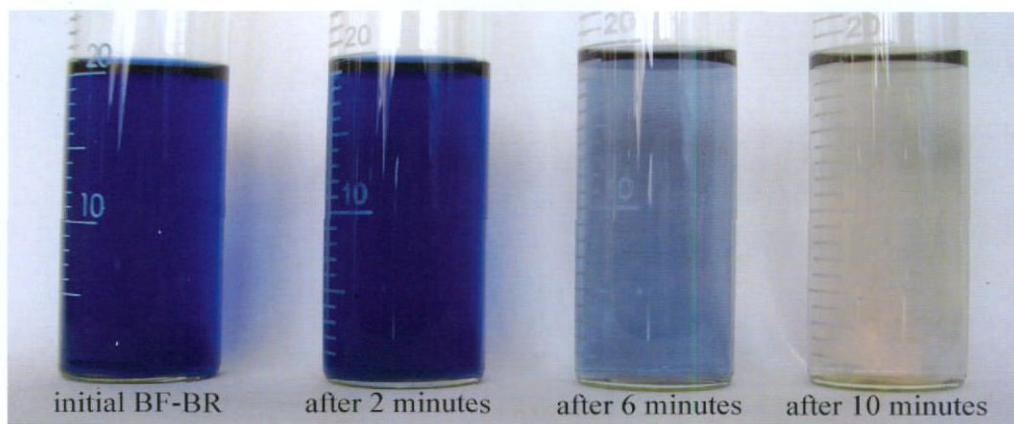


图 1 雅格素蓝染料废水脱色效果的直接观察

Fig.1 Discolor of BF-BR wastewater catalyzed by schorl

天然黑电气石除了能为 Fenton 反应提供铁源外,还有自发极化性能。那么,它的自发极化效应所产生的电场对 Fenton 反应有何影响呢? Kwan 等^[24]发现,在矿物催化类 Fenton 体系中,外加的静电场能够提高有机化合物的氧化速率。Kim 等^[48]也采用了外加静电场来强化矿物催化类 Fenton 反应过程。以天然针铁矿作为电-Fenton 体系非均相催化剂的研究取得了实质性效果,其目标污染物 TOC 的去除率高达 95%,这是普通电-Fenton 体系在强碱条件下才能取得的效果^[49],足以说明外加电场对矿物催化类 Fenton 体系有较明显的强化作用。我们相信,电气石自发极化所引发的静电场对矿物催化类 Fenton 反应过程也有强化作用。目前,这方面的研究尚未见报道,我们的研究工作正在进行之中。

5 结 语

我国是电气石资源大国,储量居世界前列,但资

源的利用还很粗放,仅仅将非宝石级的电气石加工成粉,以极低的价格出口到韩国、日本、美国、台湾等地,缺乏深加工和再利用,技术附加值低。这些都严重地制约了我国电气石资源的综合利用。天然黑电气石用来催化类 Fenton 反应降解有机污染物,不仅极大地丰富了环境矿物学和高级氧化工艺的研究内容,也是探寻高效 Fenton 反应催化材料的崭新途径;还有助于促进化学、材料、环境、矿产资源综合利用等学科的综合交叉;用电气石的天然电场代替直流(或交流)电场,既可以节约能源,又综合利用了矿产资源,这种新型的天然场助催化手段,具有一定的研究意义和实用价值。

参考文献 (References):

- [1] 申森,王振强,付慧坛. 水体中有机物污染的治理技术[J]. 科技资讯, 2007, (2): 100 - 101.
Shen Sen, Wang Zhenqiang, Fu Huitan. Treatment technology for organic pollutants in water [J]. Science & Technology Information, 2007, (2): 100 - 101. (in Chinese)

- [2] 闵怀,傅亮,陈泽军. Fenton 法及其在废水处理中的应用研究[J]. 环境污染与防治, 2004, 26(1): 28 - 30.
Min Huai, Fu Liang, Chen Zejun. Fenton process and its application in wastewater treatment [J]. Environmental Pollution & Control, 2004, 26 (1): 28 - 30. (in Chinese with English abstract)
- [3] 张传君,李泽琴,程温莹,罗丽. Fenton 试剂的发展及在废水处理中的应用[J]. 世界科技研究与发展, 2005, 27(6): 64 - 68.
Zhang Chuanjun, Li Zeqin, Cheng Wenyin, Luo Li. Development of Fenton's reagent and its application in wastewater treatment [J]. World Sci-tech R & D, 2005, 27(6): 64 - 68. (in Chinese with English abstract)
- [4] 张德莉,黄应平,罗光富,刘德富,马万红,赵进才. Fenton 及 Photo-Fenton 反应研究进展[J]. 环境化学, 2006, 25(2): 121 - 127.
Zhang Deli, Huang Yingping, Luo Guangfu, Liu Defu, Ma Wanhong, Zhao Jincai. Research progress of Fenton and photo-Fenton reaction [J]. Environmental Chemistry, 2006, 25 (2): 121 - 127. (in Chinese with English abstract)
- [5] Leung Y F. Development of MCM-41 based catalysts for the photo-Fenton's degradation of dye pollutants [D]. Hong Kong: The Hong Kong University of Science and Technology, 2005: 14 - 15.
- [6] 赵超,姜利荣,黄应平. Fenton 及 Photo-Fenton 非均相体系降解有机污染物的研究进展[J]. 分析科学学报, 2007, 23(3): 355 - 360.
Zhao Chao, Jiang Lirong, Huang Yingping. Research progress of Fenton and photo-Fenton heterogeneous catalysts degradation organic pollutants [J]. Journal of Analytical Science, 2007, 23(3): 355 - 360. (in Chinese with English abstract)
- [7] 何纯,徐科峰,奚红霞,李忠. 均相和非均相 Fenton 型催化剂催化氧化含酚废水[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2003, 31(5): 51 - 55.
He Chun, Xu Kefeng, Xi Hongxia, Li Zhong. Catalytic oxidation of wastewater containing phenol by homogeneous and heterogeneous Fenton-type catalysts [J]. Journal of South China University of Technology(Natural Science Edition), 2003, 31 (5): 51 - 55. (in Chinese with English abstract)
- [8] Feng J Y, Hu X J, Yue P L. Novel bentonite clay-based Fe-nanocomposite as a heterogeneous catalyst for photo-Fenton discoloration and mineralization of Orange II [J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(1): 269 - 275.
- [9] 温丽华,李益民,刘颖,李海洋. 含铁的柱撑膨润土光催化降解甲基橙[J]. 化学学报, 2005, 63(1): 55 - 59.
Wen Lihua, Li Yimin, Liu Yin, Li Haiyang. Photocatalytic degradation of methyl orange by Fe-containing pillared bentonites [J]. Acta Chimica Sinica, 2005, 63(1): 55 - 59. (in Chinese with English abstract)
- [10] Huling S G, Jones P K, Lee T R. Iron optimization for Fenton-driven oxidation of MTBE-spent granular activated carbon [J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41 (11): 4090 - 4096.
- [11] Chen J X, Zhu L Z. Heterogeneous UV-Fenton catalytic degradation of dyestuff in water with hydroxyl-Fe pillared bentonite [J]. Catalysis Today, 2007, 126(3 - 4): 463 - 470.
- [12] Ramirez J H, Costa C A, Madeira L M, Mata G, Vicente M A, Rojas-Cervantes M L, López-Peinado A J, Martín-Aranda R M. Fenton-like oxidation of Orange II solutions using heterogeneous catalysts based on saponite clay [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, 71(1 - 2): 44 - 56.
- [13] Cheng M M, Song W J, Ma W H, Chen C C, Zhao J C, Lin J, Zhu H Y. Catalytic activity of iron species in layered clays for photodegradation of organic dyes under visible irradiation [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 77(3 - 4): 355 - 363.
- [14] Parkhomchuk E V, Vanina M P, Preis S. The activation of heterogeneous Fenton-type catalyst Fe-MFI [J]. Catalysis Communications, 2008, 9: 381 - 385.
- [15] Tekba S M, Yatmaz H C, Bekta S N. Heterogeneous photo-Fenton oxidation of reactive azo dye solutions using iron exchanged zeolite as a catalyst [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2008, 115(3): 594 - 602.
- [16] Zhao Y P, Hu J Y. Photo-Fenton degradation of 17 β -estradiol in presence of α -FeOOH and H₂O₂[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 78(3 - 4): 250 - 258.
- [17] Bach A, Zelmanov G, Semiat R. Cold catalytic recovery of loaded activated carbon using iron oxide-based nanoparticles [J]. Water Research, 2008, 42(1 - 2): 163 - 168.
- [18] 鲁安怀. 矿物法——环境污染治理的第四类方法[J]. 地学前缘, 2005, 12(1): 196 - 205.
Lu Anhuai. New advances in the study of environmental mineralogical materials: Pollution treatment by inorganic minerals—The fourth category of pollution treatment methods [J]. Earth Science Frontiers, 2005, 12(1): 196 - 205. (in Chinese with English abstract)
- [19] Schoonen M A A, Xu Y, Strongin D R. An introduction to geocatalysis [J]. Journal of Geochemical Exploration, 1998, 62: 201 - 215.
- [20] Kwan W P, Voelker B M. Rates of hydroxyl radical generation and organic compound oxidation in mineral-catalyzed Fenton-like systems [J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(6): 1150 - 1158.
- [21] Teel A L, Warberg C R, Atkinson D A, Watts R J. Comparison of mineral and soluble iron Fenton's catalysts for the treatment of trichloroethylene [J]. Water Research, 2001, 35(4): 977 - 984.
- [22] He J, Ma W H, He J J, Zhao J C, Yu J C. Photooxidation of azo dye in aqueous dispersions of H₂O₂/ α -FeOOH [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2002, 39: 211 - 220.
- [23] 孙振亚,祝春水,龚文琪. 铁(氢)氧化物矿物对有机污染物的光催化氧化作用[J]. 矿物学报, 2003, 23(4): 341 - 348.
Sun Zhenya, Zhu Chunshui, Gong Wenqi. Photocatalysis of organic contaminants by iron (hydro)oxide minerals in water [J]. Acta Mineralogica Sinica, 2003, 23(4): 341 - 348. (in Chinese with English abstract)

- [24] Kwan W P, Voelker B M. Influence of electrostatics on the oxidation rates of organic compounds in heterogeneous Fenton systems [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(12): 3425 - 3431.
- [25] Cohn C A, Laffers R, Schoonen M A A. Using yeast RNA as a probe for generation of hydroxyl radicals by earth materials [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(8): 2838 - 2843.
- [26] 吴大清, 刁桂仪, 袁鹏. 针铁矿纤铁矿催化降解苯酚动力学速率及其反应产物研究[J]. *生态环境*, 2006, 15(4): 714 - 719.
- Wu Daqing, Diao Guiyi, Yuan Peng. Catalytic decomposition products and kinetic rates of phenol by hydrogen peroxide with goethite and lepidocrocite [J]. *Ecology and Environment*, 2006, 15(4): 714 - 719. (in Chinese with English abstract)
- [27] 吴大清, 刁桂仪, 袁鹏. 磁黄铁矿催化分解苯酚反应动力学及其产物特征[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2007, 26(2): 132 - 135.
- Wu Daqing, Diao Guiyi, Yuan Peng. Study on catalytic decomposition kinetics and products of phenol with peroxide and pyrrhotite [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2007, 26(2): 132 - 135. (in Chinese with English abstract)
- [28] Matta R, Hanna K, Chiron S. Fenton-like oxidation of 2, 4, 6-trinitrotoluene using different iron minerals [J]. *Science of the Total Environment*, 2007, 385: 242 - 251.
- [29] Yeh C K J, Hsu C Y, Chiu C H, Huang K L. Reaction efficiencies and rate constants for the goethite-catalyzed Fenton-like reaction of NAPL-form aromatic hydrocarbons and chloroethylenes [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 151(2 - 3): 562 - 569.
- [30] Andreozzi R, Canterino M, Caprio V, Somma I Di, Marotta R. Use of an amorphous iron oxide hydrated as catalyst for hydrogen peroxide oxidation of ferulic acid in water [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 152(2): 870 - 875.
- [31] Liou M J, Lu M C. Catalytic degradation of explosives with goethite and hydrogen peroxide [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 151(2 - 3): 540 - 546.
- [32] Fuchs Y, Lagache M, Linares J. Fe-tourmaline synthesis under different T and fO_2 conditions [J]. *American Mineralogist*, 1998, 83: 525 - 534.
- [33] Bosi F, Lucchesi S. Crystal chemical relationships in the tourmaline group: Structural constraints on chemical variability [J]. *American Mineralogist*, 2007, 92: 1054 - 1063.
- [34] 张晓晖, 吴瑞华, 汤云晖. 电气石的自发电极性在水质净化和改善领域的应用研究[J]. *中国非金属矿工业导刊*, 2004, (3): 39 - 42.
- Zhang Xiaohui, Wu Ruihua, Tang Yunhui. Study on self-polarization of tourmaline and its application in wastewater treatment [J]. *China Non-metallic Mining Industry Herald*, 2004, (3): 39 - 42. (in Chinese)
- [35] 吴瑞华, 汤云晖, 张晓晖. 电气石的电场效应及其在环境领域中的应用前景[J]. *岩石矿物学杂志*, 2001, 20(4): 474 - 476, 484.
- Wu Ruihua, Tang Yunhui, Zhang Xiaohui. The electrostatic field effect of tourmaline particles and the prospect of its application to environmental protection field [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2001, 20(4): 474 - 476, 484. (in Chinese with English abstract)
- [36] 董发勤, 何登良, 袁昌来. 电气石的环境功能属性及应用[J]. *功能材料*, 2005, 36(10): 1485 - 1488.
- Dong Faqin, He Dengliang, Yuan Changlai. The environmental functional property and trends of application of tourmaline [J]. *Journal of Functional Materials*, 2005, 36(10): 1485 - 1488. (in Chinese with English abstract)
- [37] 冀志江, 金宗哲, 梁金生, 王静, 颜学武. 电气石对水体 pH 值的影响[J]. *中国环境科学*, 2002, 22(6): 515 - 519.
- Ji Zhijiang, Jin Zongzhe, Liang Jinsheng, Wang Jing, Yan Xuewu. Influence of tourmaline on pH value of water [J]. *China Environmental Science*, 2002, 22(6): 515 - 519. (in Chinese with English abstract)
- [38] Xia M S, Hu C H, Zhang H M. Effects of tourmaline addition on the dehydrogenase activity of *Rhodopseudomonas palustris* [J]. *Process Biochemistry*, 2006, 41: 221 - 225.
- [39] Jiang K, Sun T H, Sun L N, Li H B. Adsorption characteristics of copper, lead, zinc and cadmium ions by tourmaline [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2006, 18(6): 1221 - 1225.
- [40] 曹慧玲, 张力, 吕广镛. 电气石吸附降解亚甲基蓝等有机染料的研究 [J]. *广东化工*, 2007, 34(1): 30 - 34.
- Cao Huiling, Zhang Li, Lu Guangyong. Absorption and degradation of organic dyestuff like methylene blue by tourmaline [J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2007, 34(1): 30 - 34. (in Chinese with English abstract)
- [41] 孟庆杰, 张兴祥, 王学晨, 牛建津. 不同结构电气石微粉对酸溶液和碱溶液性质的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2006, 34(4): 470 - 475.
- Meng Qingjie, Zhang Xingxiang, Wang Xuechen, Niu Jianjun. Impacts of tourmaline with different configuration on properties of acid and alkaline solution [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2006, 34(4): 470 - 475. (in Chinese with English abstract)
- [42] Liang J S, Meng J P, Liang G C, Feng Y W, Ding Y. Preparation and photocatalytic activity of composite films containing clustered TiO_2 particles and mineral tourmaline powders [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2006, 16: S542 - S546.
- [43] Meng J P, Liang J S, Liang G C, Yu J M, Pan Y F. Effects of tourmaline on microstructures and photocatalytic activity of TiO_2/SiO_2 composite powders [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2006, 16: S547 - S550.
- [44] Meng J P, Liang J S, Ou X Q, Ding Y, Liang G C. Effects of mineral tourmaline particles on the photocatalytic activity of TiO_2 thin films [J]. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 2008, 8(3): 1279 - 1283.

- [45] Song S H, Kang M. Decomposition of 2-chlorophenol using a tourmaline-photocatalytic system [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2008, 14(6): 785 - 791.
- [46] 李奋平, 梁金生, 孟军平, 丁燕, 梁广川, 薛刚, 刘立华. 电气石/树脂复合材料对柴油锅炉油耗及排污的影响 [J]. 硅酸盐学报, 2007, 35(4): 517 - 521.
- Li Fenping, Liang Jinsheng, Meng Junping, Ding Yan, Liang Guangchuan, Xue Gang, Liu Lihua. Effect of tourmaline/ resin composite materials on the combustion of diesel oil for oil-burning boiler [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2007, 35(4): 517 - 521. (in Chinese with English abstract)
- [47] Liang J S, Zhu D B, Meng J P, Wang L J, Li F P, Liu Z G, Ding Y, Liu L, Liang G C. Performance and application of far infrared rays emitted from rare earth mineral composite materials [J]. Journal of nanoscience and nanotechnology, 2008, 8 (3): 1203 - 1210.
- [48] Kim S S, Kim J H, Han S J. Application of the electrokinetic-Fenton process for the remediation of kaolinite contaminated with phenanthrene [J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, B118: 121 -131.
- [49] Sánchez-Sánchez C M, Expósito E, Casado J, Montiel V. Goethite as a more effective iron dosage source for mineralization of organic pollutants by electro-Fenton process [J]. Electrochemistry Communications, 2007, 9(1): 19 - 24.

·学会之声·

关于举办第 13 届侯德封矿物岩石 地球化学青年科学家奖的通知

我会将在 2010 年举办第 13 届侯德封矿物岩石地球化学青年科学家奖,评选将按照 2005 年修订的“实施办法”执行。本届侯德封奖将从 2009 年 11 月 1 日起开始受理,至 2010 年 3 月 31 日截止(以邮戳为准)。全国包括港、澳、台在内的从事矿物学、岩石学和地球化学工作的青年科技工作者,均可通过“办法”规定的三条渠道申报本奖。这三条渠道是:(1)各地学单位学术组织的推荐;(2)本会所属专业委员会的推荐;(3)三名具有高级专业技术职称的专家联名推荐。凡在 2010 年元月 1 日前未满 40 周岁(1970 年元月 1 日后出生),无论是否系我会会员,只要通过上述三条渠道之一者均可成为正式申请人。请全国各地学单位、本会所属专业委员会及具有高级专业技术职称的专家、教授予以大力支持,为扶植年青力量作贡献。

“侯德封奖实施办法”和推荐书可向学会秘书处函索。也可到网上查阅或下载:<http://www.gyig.ac.cn>,<http://www.csmpg.org.cn>。

有关未尽事宜请与学会秘书处联系。秘书处地址:贵州省贵阳市观水路 46 号,中国科学院地球化学研究所内,邮编:550002;电话:0851-5895823,5895599;电子邮件:csmpg@vip.skleg.cn;联系人:刘莉。

中国矿物岩石地球化学学会
2009 年 10 月