

ZnOOH/O₃ 催化臭氧化体系去除水中痕量对氯硝基苯

陈忠林, 徐贞贞, 贲岳, 叶苗苗, 马新红

(哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

摘要:以实验室制备的羟基化锌(ZnOOH)为催化剂,考察了其催化臭氧化去除水中痕量对氯硝基苯(*p*CNB)的效能,通过研究自由基抑制试剂叔丁醇对催化效果的影响,推断了催化反应机理,并研究了催化性能的影响因素.结果表明,ZnOOH 具有较强的催化臭氧化去除 *p*CNB 能力.本实验条件下,蒸馏水中反应 20 min 时,催化臭氧化比单独臭氧化对 *p*CNB 的去除率提高了 51.3 个百分点;催化过程遵循自由基反应机理,催化剂表面结合的羟基基团有利于催化反应;*p*CNB 的去除效果随催化剂投量的增加而更佳,催化剂重复使用 3 次后,催化效果基本没有变化,水中的重碳酸盐以及缓冲溶液中的磷酸盐可以明显降低催化活性,中性条件下,催化作用最佳.

关键词:催化臭氧化;对氯硝基苯;羟基化锌;羟基自由基

中图分类号:X703.1 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2007)11-2550-07

Effect and Mechanism of Removal of Trace *p*-Chloronitrobenzene in Aqueous Solution by ZnOOH/O₃

CHEN Zhong-lin, XU Zhen-zhen, BEN Yue, YE Miao-miao, MA Xin-hong

(School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: Zinc hydroxide prepared in laboratory was used as catalyst in catalytic ozonation of trace *p*-chloronitrobenzene (*p*CNB) in water. The catalytic mechanism was deduced through the effect of radical inhibitor *t*-BuOH on the reaction. Furthermore, affecting factors of catalytic activity were investigated. Results show that zinc hydroxide has excellent property of catalytic ozonation. Compared to ozonation alone, the catalytic removal rate of *p*CNB dissolved in distilled water increases by 51.3 percents at reacting time of 20 min. The catalysis, which is influenced by density of hydroxyl groups combined on the surface of hydroxide, follows a hydroxyl radical reaction pathway. The removal gets better with increasing dosage of catalyst. Zinc hydroxide was used for 3 times without obvious changes of *p*CNB removal rate. Bicarbonate in water and phosphate in buffer solution could greatly depress its catalytic activity. The optimal catalysis is achieved at solution pH = 7.

Key words: catalytic ozonation; *p*-chloronitrobenzene; zinc hydroxide; hydroxyl radical

传统的饮用水处理工艺对溶解性微量有机污染物去除能力十分有限,并且当水体中含有毒性有机污染物时,也不宜采用生物降解的方法,高级氧化工艺的使用解决了这些棘手的问题.臭氧化降解是主要的高级氧化工艺之一,但是单纯臭氧化对臭氧的利用率和对有机污染物的降解效率都比较低.采用臭氧和其他氧化剂联用(如 O₃/Cl₂、O₃/ClO₂ 等)可以提高对有机污染物的降解效率,但也不能使其完全矿化.催化臭氧化包括均相和多相的催化臭氧化,能够大大提高水中有机污染物的去除效率.多相催化臭氧化由于其低成本和易操作,被认为是一种具有广阔应用前景的水处理工艺^[1].所用的催化剂主要是过渡金属氧化物(MnO₂、TiO₂ 和 Al₂O₃ 等)和负载在载体上的金属或金属氧化物(Cu/Al₂O₃、Cu/TiO₂、TiO₂/Al₂O₃ 和 Fe₂O₃/Al₂O₃ 等).

硝基类卤代芳香族有机化合物作为重要的化工

原料,被广泛应用于农药、医药、合成材料、机械和木材防腐等领域.这类化合物中硝基和卤原子均为吸电子基,使得苯环上的电子云密度大大下降,使氧化酶的亲电子攻击大大受阻,造成在自然界中较难降解.这类化合物通常具有“三致”作用,在美国 EPA 所列 129 种优先污染物中占几十种之多^[2,3].因此,研究此类化合物去除理论与技术具有理论意义和实用价值.对氯硝基苯(*p*CNB)是一种常见的、典型的硝基类卤代芳香族有机化合物,主要来源于工业废水.近年来,饮用水水源受有机物污染的危害日益严重,给人类带来了健康隐患,迫切需要经济高效的除污染理论与技术.过渡金属羟基化物作为催化剂用

收稿日期:2006-11-15; 修订日期:2006-12-30

基金项目:新世纪优秀人才支持计划项目(NCET-04-0321);国家自然科学基金项目(50578052)

作者简介:陈忠林(1967~),男,博士,教授,博士生导师,主要研究方向为饮用水除污染理论与技术, E-mail: zhonglinchen@hit.edu.cn, zhonglinchen@263.net

于臭氧氧化工艺,是近年来的新方法,有关文献较少.关于羟基化锌(ZnOOH)的催化效能,还鲜见相关文献报道.本研究对自制的羟基化锌(ZnOOH)催化臭氧化降解水中痕量对氯硝基苯的效能和催化机理进行了深入地探讨,以期获得相关除污染理论基础的积累和技术的储备.

1 材料与方法

1.1 实验装置及流程

臭氧发生器为哈尔滨久久电化学工程技术有限公司生产的 DHX-SS-1G 型臭氧发生器(臭氧产量范围 0~9 g/h).臭氧投加量可通过调节氧气流量和通气时间来控制.

实验在容量为 1 L 的拟平底烧瓶反应器(图 1)中进行,向含有 1 000 mL 水样的反应器中通入 O₃/O₂ 混合气体,一定时间后,停止曝气,这时水溶液中含有一定量的臭氧,立刻向反应器内加入标准浓度的 pCNB 溶液和催化剂,开启磁力搅拌器进行搅拌反应.在各分析时刻(3、5、10 和 20 min)从取样口取样,所取水样需要立即用 0.1 mol/L 的 Na₂S₂O₃ 溶液终止臭氧化反应.样品经预处理后进行气相色谱分析. pCNB 的初始反应浓度为 50 μg/L,反应温度为 20℃ ± 1℃,催化剂粉末投量为 100 mg/L.

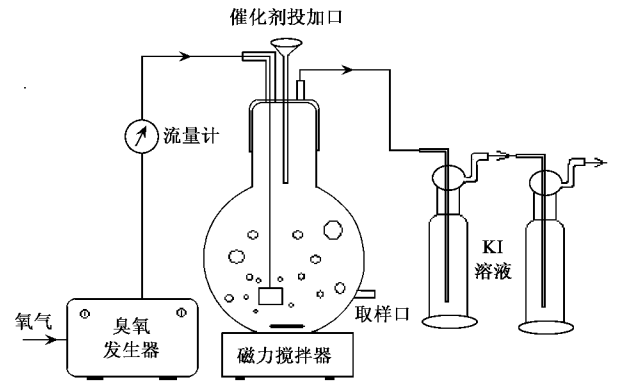


图 1 实验装置流程
Fig.1 Schematic diagram of experiment system

1.2 催化剂

采用碱式沉淀法制得羟基化锌(ZnOOH)催化剂,将沉淀在 60℃ 干燥处理 19 h,把所得固体研细,过筛,取粒径均匀(约 <0.35 mm)的部分备用.

1.3 实验材料

pCNB 储备液:用蒸馏水配制浓度为 50 mg/L 的 pCNB 储备液置于棕色瓶中,避光保存.使用时用蒸馏水逐级稀释到所需浓度;色谱纯有机溶剂正己烷:

液液萃取水中 pCNB 的萃取剂;0.1 mol/L 硫代硫酸钠溶液(Na₂S₂O₃):臭氧化反应的终止剂;分析纯无水硫酸钠(Na₂SO₄):萃取前加入水样中以减小 pCNB 在水中的溶解度,使 pCNB 更容易被萃取到有机相中.使用前需要 450℃ 灼烧 5 h,以除去其中的有机物;其它化学试剂均为分析纯或色谱纯.

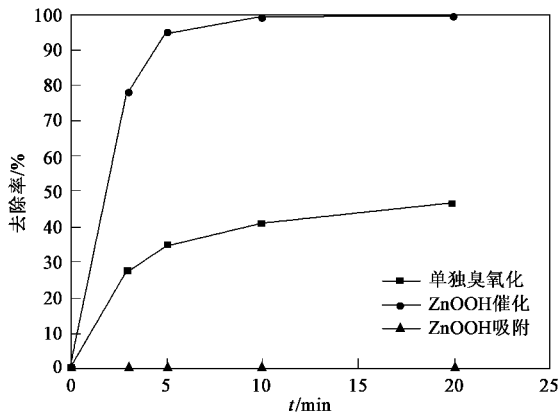
1.4 分析方法

水中臭氧浓度用靛蓝法测定^[4].以正己烷作为萃取剂对对氯硝基苯采用液液萃取法^[5],将其溶入有机相,萃取后用气相色谱检测(USA Agilent 4890D, FID 检测器,HP-5 毛细管柱 15 m × 0.53 mm × 1.5 μm).检测条件如下:进样口温度 260℃,FID 检测器温度 200℃,载气 N₂,柱流量 6 mL/min,尾吹氮气流量 27 mL/min;前 0.5 min 不分流,进样量 1 μL.升温程序起始温度 150℃(1.0 min),再以 25℃/min 升至 170℃(保持 2 min),然后 45℃/min 升至 250℃.采用外标法定量.

2 结果与讨论

2.1 ZnOOH 催化臭氧化除污染效能

污染物的去除率实验能够直接反映氧化工艺的效率,所以首先对蒸馏水样中的 pCNB 分别进行单独臭氧化、ZnOOH 催化臭氧化和 ZnOOH 吸附率的实验,实验结果如图 2 所示.控制较小的臭氧投量 1 mg/L,单独臭氧氧化对 pCNB 的去除能力较差,反应时间为 20 min 时,去除率仅为 46.73% 左右,由于臭氧本身的迅速分解,5 min 后基本已无去除能力;采用 ZnOOH 催化臭氧化大大提高了 pCNB 的去除效果,反应 3 min 时,去除率已经达到了 78.23%,远大于单独臭氧化 20 min 时的 46.73%.持续反应至 20

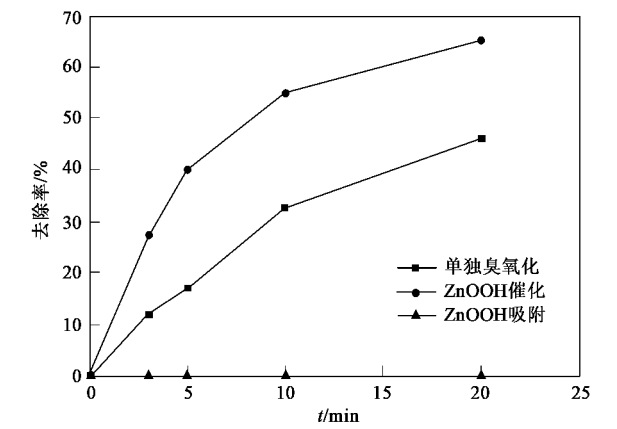


pH = 6.5, 臭氧投量 = 1 mg/L, 催化剂投量 = 100 mg/L
图 2 羟基化锌催化臭氧化去除蒸馏水中的对氯硝基苯
Fig.2 Catalytic ozonation of pCNB in distilled water by ZnOOH

min,基本可以实现去除 98% 以上的 *p*CNB,甚至可达 100% 去除.

考虑到催化剂存在吸附去除 *p*CNB 的可能,对催化剂进行了吸附振荡试验,结果表明催化剂对污染物无吸附作用,这与 ZnOOH 的表面性质以及 *p*CNB 的结构性质有关.认为催化剂表面的 OH 原子团易于吸附亲电性的有机物分子,而 *p*CNB 分子中,由于硝基的吸电子效应或共扼效应,使得苯环电子云密度减小、苯环钝化^[6],导致其在 ZnOOH 上的吸附能力很弱.

图 3 表征了臭氧化、催化剂吸附与催化臭氧化去除自来水中对氯硝基苯的情况.比较图 2 和图 3 可以看出,自来水中单独臭氧氧化去除对氯硝基苯的效率与蒸馏水样大致相同,但是催化臭氧化的去除率比蒸馏水样下降了 30 多个百分点.这可能是自来水中的某些无机离子(如 $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$)抑制了臭氧分解过程中 $\cdot\text{OH}$ 的生成.但催化臭氧化的去除率仍比单独臭氧化高出 30 个百分点左右,说明 ZnOOH 催化臭氧化去除污染物的反应仍是主导性的.此外,在自来水中也没有观测到 ZnOOH 对 *p*CNB 的吸附去除.

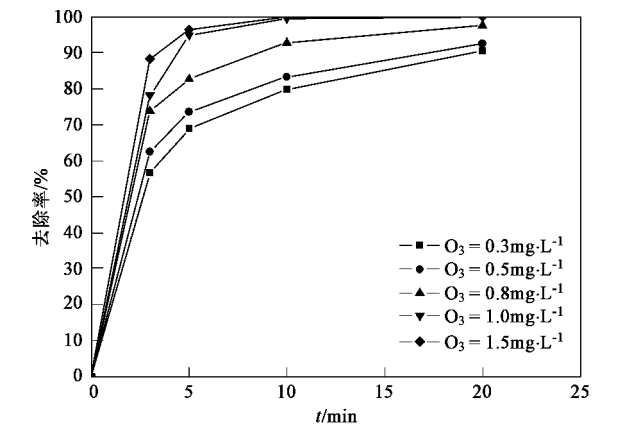


pH = 7.0, 臭氧投量 = 1 mg/L, 催化剂投量 = 100 mg/L
图 3 羟基化锌催化臭氧化去除自来水中对氯硝基苯
Fig.3 Catalytic ozonation of *p*CNB in tap water by ZnOOH

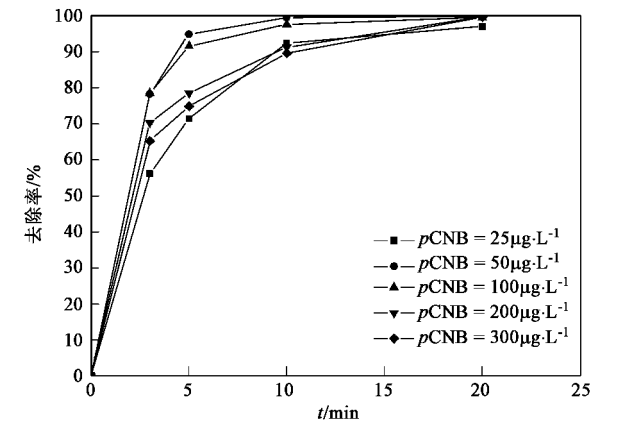
ZnOOH 催化臭氧化的实验中,依次改变臭氧投加量和目标物 *p*CNB 的浓度,进一步考察 ZnOOH 的催化效果,结果如图 4、5 所示.

固定目标物浓度为 50 $\mu\text{g/L}$,把臭氧投量由 0.3 mg/L 逐级增加至 1.5 mg/L.从图 4 可以看出,工艺对 *p*CNB 的降解能力随着臭氧投量的增加逐渐加强.反应 3 min 时,投加 0.3 mg/L 臭氧的去除率仅有 56.69%,而投加 1.5 mg/L 臭氧的去除率已经达到

88.33%,相当于 0.3 mg/L 臭氧反应 20 min 时 *p*CNB 的去除率;反应 20 min 时,各梯度臭氧投量条件下 *p*CNB 的去除率最大差值仅为 10% 左右.为了更好地体现催化剂的催化性能以及保证实验室条件下臭氧投加量的一致性,本实验选择 1.0 mg/L 作为臭氧最佳投量.



pH = 6.5, *p*CNB 浓度 = 50 $\mu\text{g/L}$, 催化剂投量 = 100 mg/L
图 4 臭氧浓度对去除率的影响
Fig.4 Effect of concentration of ozone on removal



pH = 6.5, 臭氧投量 = 1 mg/L, 催化剂投量 = 100 mg/L
图 5 目标物浓度对去除率的影响
Fig.5 Effect of concentration of *p*CNB on removal

固定臭氧投量为 1 mg/L,目标物的浓度由 25 $\mu\text{g/L}$ 逐渐扩大至 300 $\mu\text{g/L}$.从图 5 可以看出,反应 20 min 时,各目标物浓度的 *p*CNB 去除率都达到了 95% 以上,这进一步证明了 ZnOOH 高效催化臭氧化的特征.与臭氧浓度对去除率的影响不同,整个反应过程中,目标物 *p*CNB 的浓度与去除效果并不成正比关系.当 *p*CNB 的浓度为 50 $\mu\text{g/L}$ 和 100 $\mu\text{g/L}$ 时,*p*CNB 的去除效果最好,25 $\mu\text{g/L}$ 、200 $\mu\text{g/L}$ 和 300 $\mu\text{g/L}$ 的效果基本相同,这说明目标物浓度与臭氧投量存

在一个最佳配比值,将在以后实验中进行讨论研究。由于 *p*CNB 在水中属于痕量有机污染物,也考虑到实验仪器的检测限及灵敏度问题,选择 *p*CNB = 50 μg/L 进行实验。

2.2 ZnOOH 催化臭氧化去除对氯硝基苯的催化机理探讨

2.2.1 羟基自由基的降解反应

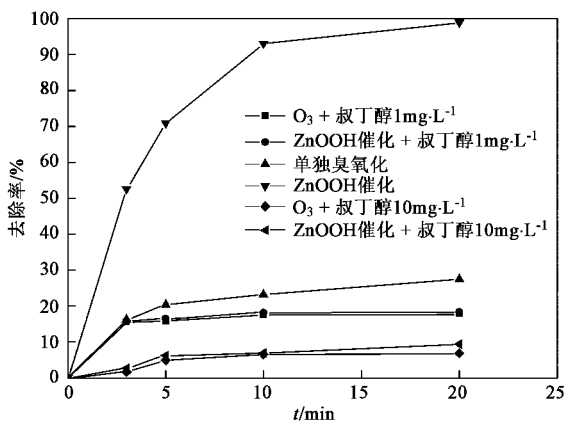
臭氧氧化反应分 2 个途径:一是直接臭氧氧化;二是通过自分解生成羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的间接氧化^[7]。从以上的分析可以看出,单独臭氧氧化不能很好地去除对氯硝基苯,去除反应速度也较小,加入催化剂后,去除率大幅度提高,且基本没有吸附去除率,所以推测对氯硝基苯的降解反应不是臭氧的直接氧化起主要作用,而是催化臭氧化的过程中产生了强氧化性的羟基自由基($\cdot\text{OH}$),使得目标物 *p*CNB 的去除率明显增加。因此,*p*CNB 的降解主要是羟基自由基的贡献。为了证明这个推测,考察了自由基抑制剂对催化过程的影响。

叔丁醇(*t*-BuOH)是一种典型的自由基抑制剂,能够大量消耗臭氧分解产生的 $\cdot\text{OH}$,中断臭氧分解自由基的链式反应^[8]。叔丁醇与羟基自由基的反应常数^[9]为 $k = 5 \times 10^8 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ 。

从图 6 可以看出,相比于催化臭氧氧化,当水样中加入一定浓度的叔丁醇溶液时,对氯硝基苯的去除显然受到抑制,甚至低于单独臭氧氧化时的水平。反应 20 min 时,单独臭氧氧化对 *p*CNB 的去除率是 27.47%,ZnOOH 催化臭氧化对 *p*CNB 的去除率已达到 98.89%,而加入 1 mg/L 叔丁醇后 *p*CNB 的去除率仅为 18.36%。并且,随着叔丁醇浓度的增加,去除率下降,叔丁醇为 10 mg/L 时的去除率明显低于叔丁醇为 1 mg/L 时的去除率,差值约为 10~15 个百分点。另外,如图 6 所示,无论是单独臭氧氧化还是 ZnOOH 催化臭氧化,加入相同浓度的叔丁醇溶液后,2 种工艺降解 *p*CNB 的能力基本相同,这也证明了叔丁醇通过控制自由基反应来影响水样中 *p*CNB 的降解。综上所述,叔丁醇溶液的加入有效地抑制了羟基自由基氧化对氯硝基苯的反应,进而证明 ZnOOH 催化臭氧化 *p*CNB 的反应过程遵循羟基自由基反应的机理。

2.2.2 催化剂表面羟基的影响

制取催化剂的过程中发现,经高温烘干的催化剂,催化臭氧化去除 *p*CNB 的效果较差。对不同温度下烘干的 ZnOOH 催化剂的催化活性进行了研究,实验结果如图 7 所示。从图 7 可以看出,催化剂随着烘

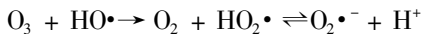
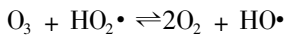
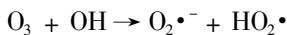


pH = 6.5, 臭氧投量 = 1 mg/L, 催化剂投量 = 100 mg/L

图 6 叔丁醇对 ZnOOH 催化臭氧化 *p*CNB 的影响

Fig. 6 Effect of *t*-BuOH on ZnOOH catalyzed ozonation of *p*CNB

制温度的升高其催化活性不断下降,60℃烘干的 ZnOOH 催化剂具有很强的催化能力,120℃和 220℃烘干的催化剂催化活性稍有下降,但反应 20 min 时,3 种温度下烘干的催化剂催化臭氧化去除 *p*CNB 的效率基本相同。温度升高到 400℃时催化剂的表面羟基部分缩合失水,催化效果明显降低。800℃烘干的催化剂表面性质已经发生了改变,失去了绝大部分的结合羟基,催化活性最差。上述现象说明 ZnOOH 催化臭氧化分解生成羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ 的过程中,催化剂的结合羟基起着重要的作用,引发一系列的反应^[10]:

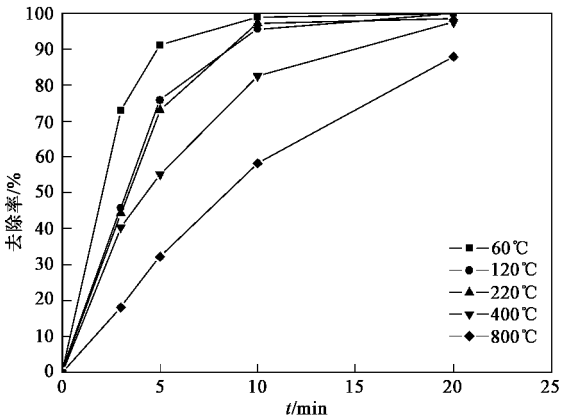


这些结合羟基一方面可能来自于催化剂本身结构中的羟基,另一方面,由于金属氧化物和羟基化物表面存在不饱和的金属离子配位键,使得表面形成自由场,具有一定的吸附力^[11],在水中容易形成表面羟基,这些表面羟基的含量直接关系到催化剂的催化活性。以上分析表明,ZnOOH 催化臭氧化降解对氯硝基苯的反应符合羟基自由基反应机理。关于催化剂的比表面积、表面羟基密度等表面性质与催化活性的关系,有待于进一步的研究和考察。

2.3 ZnOOH 催化臭氧化除污染效能影响因素分析

2.3.1 催化剂的用量对除污染效果的影响

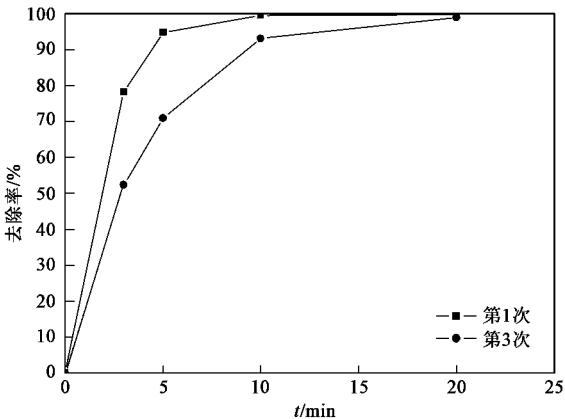
投加不同量的催化剂时,水中对氯硝基苯的去除情况如图 8 所示。反应前 10 min 内,随着催化剂投量的不断增加,去除率也逐渐上升。例如在反应 3 min 时,投加 50 mg ZnOOH 的去除率仅为 59.26%,



pH=6.5, 臭氧投量=1 mg/L, 催化剂投量=100 mg/L

图 7 催化剂制备温度对 ZnOOH 催化臭氧氧化 pCNB 的影响

Fig.7 Effect of ZnOOH preparation temperature on its catalyzed ozonation of pCNB

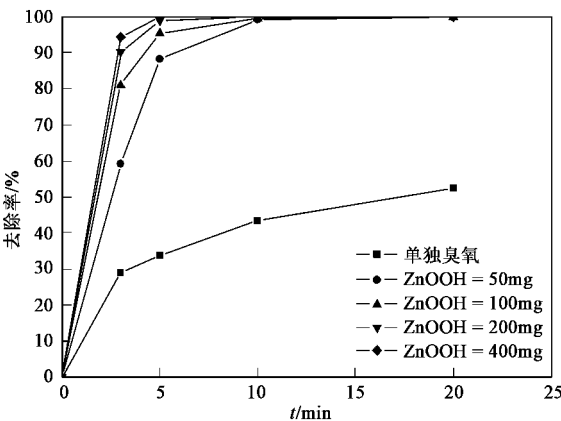


pH=6.5, 臭氧投量=1 mg/L, 催化剂投量=100 mg/L

图 9 催化剂使用次数对去除对氯硝基苯的影响

Fig.9 Effect of ZnOOH circular-use on the catalytic ozonation of pCNB

但投加 100 mg ZnOOH 的去除率已经达到 96.45%。反应至 20 min 时,各投量的去除效果基本相同.催化剂投量增加时,比表面积随之增加,因此表面羟基增加,催化臭氧分解生成 $\cdot\text{OH}$ 的浓度变大,所以 pCNB 的去除效果与催化剂的投量成正比关系。



pH=6.5, 臭氧投量=1 mg/L

图 8 羟基化锌投加量对去除对氯硝基苯的影响

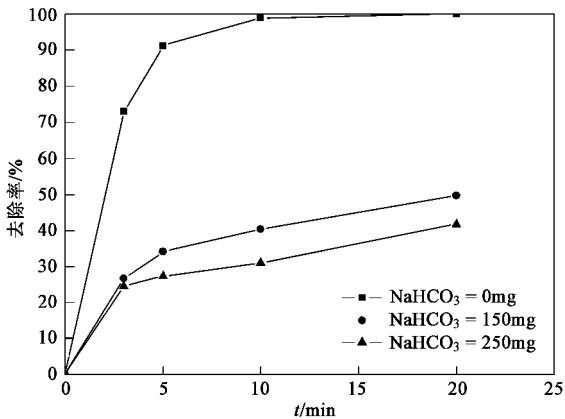
Fig.8 Effect of ZnOOH dosage on the catalytic ozonation of pCNB

2.3.2 催化剂循环使用次数对催化效果的影响

图 9 为不同使用次数的催化剂的催化效果,可以看出催化剂在第 3 次使用时对对氯硝基苯的去除率较第 1 次使用时的稍低,但在 20 min 时去除效果就基本相同,因此本实验中的催化剂使用次数对其催化能力有一定影响,但影响不大,这是催化剂应用于实际水处理工程的前提条件。

2.3.3 $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 对催化臭氧化的影响

自然水体中存在许多无机离子如 $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 等,这些离子与 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率常数较大,可以作为自由基抑制剂,从而影响水体中目标污染物的去除.自然水体中的无机碳离子在中性 pH 值条件下主要以 HCO_3^- 的形式存在,地表水和地下水中的浓度大约为 50~200 mg/L^[5],本试验模拟天然水体中重碳酸盐,在蒸馏水中加入 NaHCO_3 ,研究了 HCO_3^- 对催化反应的影响,结果如图 10 所示.从图 10 可见, HCO_3^- 的存在对去除 pCNB 有明显抑制作用.当 NaHCO_3 投量为 150 mg/L 时,去除率较之空白水样下降了 50 个百分点左右.增大 NaHCO_3 投量使 pCNB 去除率下降. NaHCO_3 浓度为 200 mg/L 时, pCNB 去除率比 NaHCO_3 浓度为 150 mg/L 时下降了 10 个百分点左右。



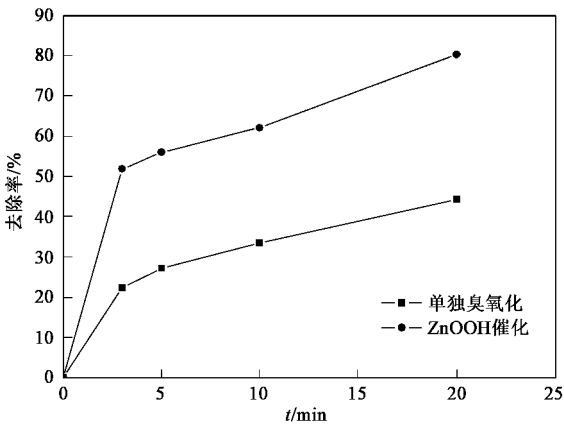
pH=6.5, 臭氧投量=1 mg/L, 催化剂投量=100 mg/L

图 10 HCO_3^- 对 ZnOOH 催化臭氧化去除硝基苯的影响

Fig.10 Effect of HCO_3^- on the ZnOOH catalyzed ozonation of pCNB

2.3.4 PO₄³⁻ 对催化臭氧化的影响

以蒸馏水为本底,加入 NaH₂PO₄/ Na₂HPO₄ 缓冲溶液,调节水样 pH = 7.0,考察单独臭氧化及催化臭氧化的去除效果.比较图 1 和图 11 可知,加入缓冲溶液后,单独臭氧化去除率稍有下降,而催化臭氧化的去除率明显下降 20 个百分点左右,这是因为 PO₄³⁻ 可以作为自由基抑制剂,与目标污染物发生竞争反应,消耗臭氧分解生成的·OH.所以本实验在考察 pH 值对催化反应的影响时,避免使用该类缓冲溶液,以免对整个降解过程产生干扰.



磷酸盐调节 pH = 7.0, 臭氧投量 = 1 mg/L, 催化剂投量 = 100 mg/L

图 11 PO₄³⁻ 对 ZnOOH 催化臭氧化去除硝基苯的影响

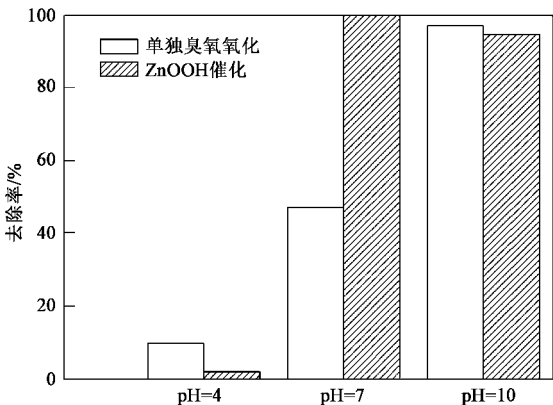
Fig. 11 Effect of PO₄³⁻ on ZnOOH catalyzed ozonation of pCNB

2.3.5 溶液 pH 值对除污染效果的影响

OH⁻ 是 O₃ 分解链反应的引发剂^[12],当溶液 pH 值升高时,OH⁻ 浓度增大,促进臭氧分解生成更多强氧化性的·OH,从而使目标物更易于降解.

图 12 研究了在不同 pH 值条件下,以蒸馏水为本底,单独臭氧化和催化臭氧化反应 20 min 去除对氯硝基苯的情况.从图 12 中看出,pH 值对单独臭氧化反应和催化臭氧化反应都有显著的影响.对于单独臭氧化,当 pH 值增加时,去除率随之上升;但催化臭氧化并未呈现这种规律,中性条件下最高,其次是 pH = 10,效果最差的是 pH = 4 时.pH = 7 时,2 种氧化方式的去除效果相差最大,催化臭氧化大大高于单独臭氧化.在酸性和碱性条件下,两者接近,催化氧化的去除率稍低于单独臭氧化.

在碱性和酸性条件下,ZnOOH 并没有表现出催化效能,甚至去除率低于单独臭氧化,这可能与它本身的性质有很大的关系.Zn 作为一种两性金属,其氧化物、氢氧化物及羟基化合物都呈现出明显的两性性质,在酸性和碱性环境中,会发生物质种类的



臭氧投量 = 1 mg/L, 催化剂投量 = 100 mg/L, 反应时间为 20 min

图 12 pH 值对 ZnOOH 催化臭氧化对氯硝基苯的影响

Fig. 12 Effect of pH value on ZnOOH catalyzed ozonation of pCNB

转变,从而失去本身的催化活性.

3 结论

(1) ZnOOH 可以催化臭氧分解生成大量强氧化性的羟基自由基,高效降解去除水中的痕量对氯硝基苯.在本实验条件下,pCNB 的去除率随臭氧浓度的增加而增大,而污染物浓度的变化则存在使去除率最佳的浓度值.

(2) 催化剂表面的结合羟基加强了催化剂的催化活性,有利于催化臭氧化去除 pCNB 的反应.

(3) 目标物 pCNB 的去除率随催化剂投量的增加而增大;催化剂可以循环使用;水中的 CO₃²⁻/HCO₃⁻ 离子对催化臭氧化去除 pCNB 有抑制作用,所以自来水水样中的催化去除率要低于蒸馏水;PO₄³⁻ 对催化臭氧化去除 pCNB 有一定的抑制作用;在 pH = 7 的中性条件下,催化剂具有很高的催化效率,酸性和碱性环境中没有催化效果.

参考文献:

[1] Legube B, Karpel N, Leitner V. Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment [J]. Catalysis Today, 1999, 53(1): 61 ~ 72.

[2] Pitter P. Determination of Biological Degradability of Organic Substances [J]. Water Research, 1976, 10(3): 231 ~ 235.

[3] 张洪林. 难降解有机物的处理技术进展 [J]. 水处理技术, 1998, 24(5): 259 ~ 264.

[4] Bader H, Hoigné J. Determination of ozone in water by the indigo method [J]. Water Research, 1981, 15(4): 449 ~ 456.

[5] 张涛,陈忠林,马军,等. 水合氧化铁催化臭氧化去除水中痕量硝基苯 [J]. 环境科学, 2004, 25(4): 43 ~ 47.

[6] 沈吉敏,陈忠林,李学艳,等. O₃/H₂O₂ 去除水中硝基苯效果与机理 [J]. 环境科学, 2006, 27(9): 1791 ~ 1797.

[7]

Wu J N, Rudy K, Spark J. Oxidation of aqueous phenol by ozone and peroxides[J]. Advances in Environment Research. 2000, 4(4): 339 ~ 346.

[8]

蔡国庆. 臭氧催化氧化去除水中高稳定性有机污染物的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2001.

[9]

AWWA Research Foundation and Compagie Générale des Eaux Foundmental Aspects. Ozone in water treatment: application and engineering[M]. Michigan, USA: Lewis Publisher, 1991. 18 ~ 19.

[10]

Kasprzyk-Hordern B, Zilek M, Nawrocki J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2003, 46(4): 639 ~ 669.

[11]

Elizarova G L, Zhidomirov G M, Parmon V N. Hydroxides of transition metals as artificial catalysts for oxidation of water to dioxygen[J]. Catalysis Today, 2000, 58(2): 71 ~ 88.

[12]

Park H S, Hwang T M, Kang J W, *et al.* Characterization of raw water for the ozone application measuring ozone consumption rate [J]. Water Research, 2001, 35(11): 2607 ~ 2614.

2005 年环境科学技术类期刊总被引频次和影响因子排序表¹⁾

代码	期刊名称	总被引频次	学科内排名	影响因子	学科内排名
Z027	JOURNAL OF ENVIRONMENTAL SCIENCES	239	28	0.341	24
Z549	安全与环境学报	429	21	0.723	10
Z029	长江流域资源与环境	540	15	0.715	11
Z024	城市环境与城市生态	539	16	0.395	18
Z015	电镀与环保	332	26	0.479	15
Z013	工业水处理	786	9	0.348	23
Z032	工业用水与废水	179	30	0.171	29
Z010	海洋环境科学	472	18	0.474	16
Z009	化工环保	355	24	0.385	20
Z017	环境保护科学	233	29	0.160	31
Z005	环境工程	446	20	0.280	26
Z004	环境科学 ²⁾	2 270	1	1.342	2
Z003	环境科学学报	1 932	2	1.138	3
Z002	环境科学研究	887	7	0.776	7
Z025	环境科学与技术	459	19	0.354	21
Z019	环境污染与防治	571	13	0.389	19
Z021	环境污染治理技术与设备	1 141	6	0.536	14
Z023	农村生态环境	521	17	0.772	8
Z008	农业环境科学学报	1 273	5	0.726	9
Z011	上海环境科学	880	8	0.538	13
H784	生态环境	697	11	0.889	6
Z016	水处理技术	558	14	0.351	22
Z007	四川环境	243	27	0.209	28
T953	消防科学与技术	147	31	0.164	30
Z551	植物资源与环境学报	394	22	0.397	17
G129	中国安全科学学报	589	12	0.598	12
Z030	中国环境监测	340	25	0.274	27
Z001	中国环境科学	1 714	3	0.978	4
Z546	中国人口资源与环境	373	23	0.302	25
Z022	资源科学	763	10	0.974	5
Z012	自然资源学报	1 496	4	1.771	1

1)数据源于: 中国科学技术信息研究所. 2006 年版中国科技期刊引证报告(核心版)[M]. 北京: 科学技术文献出版社. 2006. 202.

2)《环境科学》2002、2003、2004、2005、2006 年连续 5 届荣获“百种中国杰出学术期刊”称号