

蜂窝陶瓷催化臭氧化降解水中微量硝基苯的动力学研究

赵雷, 马军*, 孙志忠, 刘正乾, 杨忆新, 路炜

(哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

摘要: 实验表明单独臭氧化和臭氧/蜂窝陶瓷氧化在温度 20℃、初始 pH 值 6.87 条件下对硝基苯的降解均遵循一级反应动力学模型, 该条件下单独臭氧化和臭氧/蜂窝陶瓷氧化工艺对硝基苯的降解主要来源于高活性羟基自由基的氧化作用, 同时证明了不同体系温度(10~40℃)和溶液初始 pH 值(3.00~10.96)下硝基苯的降解同样符合一级反应动力学. 2 种工艺对硝基苯的降解反应速率都随着温度的升高而增加, 单独臭氧化的反应速率常数由 $0.37 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 升高到 $1.49 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, 臭氧/蜂窝陶瓷氧化的反应速率常数由 $0.56 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 升高到 $2.46 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, 温度越高反应速率提高的幅度却越小. 随着 pH 的升高, 单独臭氧化对硝基苯降解的反应速率常数从 $0.15 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 增加到 $2.69 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, 在 pH 值 3.00~9.23 范围内, 臭氧/蜂窝陶瓷氧化工艺反应速率常数从 $0.17 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 增加到 $1.90 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, 在 pH 为 10.96 时反应速率常数下降到 $1.64 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

关键词: 蜂窝陶瓷; 催化; 臭氧化; 硝基苯; 动力学; 速率常数; 温度; pH

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)01-0102-06

Kinetics of Ceramic Honeycomb-Catalyzed Ozonation for the Degradation of Trace Nitrobenzene in Aqueous Solution

ZHAO Lei, MA Jun, SUN Zhi-zhong, LIU Zheng-qian, YANG Yi-xin, LU Wei

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

Abstract: The experiment indicated that ozonation alone and ceramic honeycomb-catalyzed ozonation of trace nitrobenzene in aqueous solution followed the first-order kinetic model at the reaction temperature of 20℃ and the initial pH of 6.87. Under the conditions of this experiment, ozonation alone and ceramic honeycomb-catalyzed ozonation for degradation of nitrobenzene were primarily oxidized by highly active hydroxyl radicals. At the same time, the experimental results demonstrated that the degradations were similarly the first-order reactions depending on different temperatures (10~40℃) and different pH (3.00~10.96). The rate constants of degradation of nitrobenzene in the two different processes mentioned above were found to increase with increasing of temperature. The rate constant of ozonation alone appeared to be increased from $0.37 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ to $1.49 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, respectively, increasing from $0.56 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ to $2.46 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ in the process of ceramic honeycomb-catalyzed ozonation. The higher the temperature of system, the less extent of the enhanced degradation rate. With the increase of pH, the rate constants of ozonation alone increased from $0.15 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ to $2.69 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, and increased from $0.17 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ to $1.90 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ in the process of ceramic honeycomb-catalyzed ozonation as pH increased from 3.00 to 9.23, but it decreased to $1.64 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ at pH 10.96.

Key words: ceramic honeycomb; catalyzed; ozonation; nitrobenzene; kinetics; rate constants; temperature; pH

硝基苯等硝基芳香烃类化合物是重要的化工原料, 广泛应用于国防、印染、塑料、农药和医药工业, 全世界每年排入环境中的硝基苯超过 10 000 t^[1,2]. 硝基苯类化合物是严重污染环境和危害人体健康的有害物质, 其生物可降解性差, 治理较为困难^[3], 被优先列入我国 14 类环境有机污染物的黑名单^[4].

近年来, 对于水中微量硝基苯降解的研究也日益增多, 各种工艺如臭氧/活性炭^[5]、臭氧/载锰活性炭^[6]、 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ^[7]和臭氧/水合氧化铁^[8]等相继出现, 在条件参数对硝基苯去除效果和降解机理的研究上作了大量工作, 而对催化臭氧化去除水中微量硝基苯的动力学研究较少. 相比之下, 单独臭氧化^[9~11]和相关工艺^[12,13]降解水中其它有机污染物的动力学

研究已取得了一定的进展.

本实验初步考察了蜂窝陶瓷催化臭氧化去除水中硝基苯的动力学, 推导了反应速率常数, 并研究了体系温度和 pH 对反应速率常数的影响规律.

1 材料与方法

1.1 实验材料

制取臭氧的原料为纯氧(99.99%, 哈尔滨卿华气体有限公司), 由 XFZ-5 型臭氧发生器(清华同方)

收稿日期: 2006-01-16; 修订日期: 2006-03-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(50378028)

作者简介: 赵雷(1976~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为饮用水高级处理技术.

* 通讯联系人, E-mail: majun@hit.edu.cn

产生.硝基苯为重蒸处理的分析纯试剂(北京化工厂),纯度 99.80%,实验采用蒸馏水配制原水,硝基苯在原水中的初始浓度为 $50\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,采用 GC-14C 气相色谱仪(日本岛津制作所)测定硝基苯的含量.蜂窝陶瓷外型为圆柱体,直径为 50 mm,长为 50 mm,孔密度为 62 孔/ cm^2 ,壁厚 0.4 mm,在使用前蜂窝陶瓷用蒸馏水冲洗,然后在 80℃烘干备用.

实验中使用 pHS-2C 型精密酸度计(上海雷磁仪器厂)测定 pH 值,原水水样初始 pH 值为 6.87,用高氯酸和氢氧化钠调节水样 pH 值,使用 DC-3005 型低温恒温槽(宁波市海曙天恒仪器厂)控制体系温度.实验所用的容量玻璃仪器均用铬酸洗液浸泡,然后再用自来水和蒸馏水依次洗涤.非容量玻璃仪器在经上述处理后再在 400℃下高温处理过夜.

1.2 实验方法

实验工艺流程如图 1 所示.接触反应器由不锈钢制成,直径 50 mm,高 1 850 mm,有效容积 3 L.实验前先用蒸馏水冲洗反应器,再用臭氧预处理 4 min 以去除反应器中可能消耗臭氧的干扰成分,然后排空,再用蒸馏水冲洗 2 次.进行催化臭氧化实验时,拆下反应器下部,装入 5 个整体蜂窝陶瓷催化剂.用 SHB-95 型磁力驱动泵(郑州杜甫仪器厂)将已配好的 3 L 硝基苯原水通入反应器中,实验采用连续投加臭氧工艺,臭氧经过反应器底部的多孔钛板形成细小气泡与催化剂及溶液接触,从而发生气、液、固三相反应,臭氧投加量为 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,臭氧尾气由 KI 溶液(郑州市化工试剂三厂)进行吸收.取样前在取样瓶中滴入浓度为 $0.025\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硫代硫酸钠溶液(天津市东丽区天大化学试剂厂)终止臭氧与硝基苯的反应.

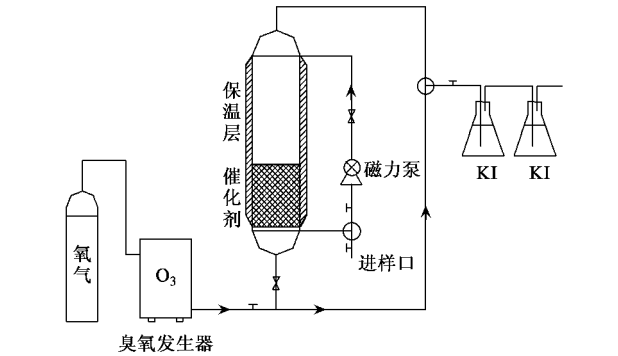


图 1 臭氧催化氧化实验工艺流程

Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus

2 结果与讨论

2.1 不同工艺条件下硝基苯降解动力学

实验考察了单独臭氧氧化、臭氧/蜂窝陶瓷氧化和蜂窝陶瓷吸附在温度 20℃,初始 pH 值 6.87 条件下对硝基苯的降解速率,去除效果进行 $\ln([\text{Nitro}]_t/[\text{Nitro}]_0)-t$ 的拟合,其中 $[\text{Nitro}]_t$ 为反应时间 t 时水样中硝基苯的瞬时浓度($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), $[\text{Nitro}]_0$ 为原水中硝基苯的初始浓度 $50\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, t 是反应时间(s),拟合结果如图 2 所示.

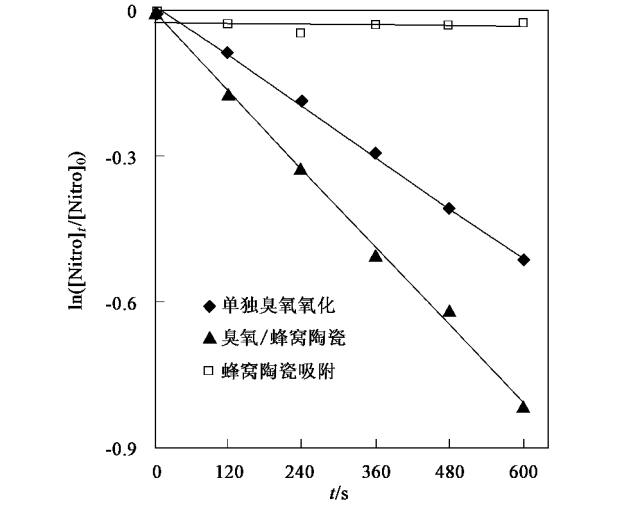


图 2 不同工艺条件下硝基苯降解的 $\ln([\text{Nitro}]_t/[\text{Nitro}]_0)-t$ 拟合图

Fig.2 Plots of $\ln([\text{Nitro}]_t/[\text{Nitro}]_0)-t$ for degradation of nitrobenzene in the different processes

对于图 2 中各条曲线进行回归,结果如表 1 所示.

表 1 硝基苯降解 $\ln([\text{Nitro}]_t/[\text{Nitro}]_0)-t$ 图的回归分析结果

Table 1 Result normalized to plots of $\ln([\text{Nitro}]_t/[\text{Nitro}]_0)-t$ for degradation of nitrobenzene		
去除工艺	表观速率常数(k) $\times 10^{-3}/\text{s}^{-1}$	相关系数平方 (R^2)
单独臭氧氧化	0.87	0.997 9
臭氧/蜂窝陶瓷	1.33	0.996 7

表 1 中相关系数 R 的平方值越接近于 1,表示实验数据拟合程度越好,由此可见单独臭氧氧化和臭氧/蜂窝陶瓷氧化对硝基苯的降解符合一级反应动力学,蜂窝陶瓷吸附由于存在先吸附再脱附的平衡过程^[17]而无法与经验的一级反应动力学模型拟合.

臭氧与有机污染物的作用主要有 2 种途径:1 种是臭氧分子与有机污染物间的直接氧化作用,另 1 种是臭氧被分解后产生羟基自由基($\text{HO}\cdot$),间接的与水中有机污染物作用^[14].因此,臭氧化过程中硝

基苯的降解速率方程可以表示如下：

- dc_{Nitro}/dt = k_{O₃} c_{Nitro}^m c_{O₃}ⁿ + k_{HO·} c_{Nitro}^m c_{HO·}^l (1)

式中：c_{Nitro} 为硝基苯的浓度；c_{O₃} 为水相中臭氧的浓度；c_{HO·} 为水相中臭氧被分解后产生羟基自由基的浓度；k_{O₃} 为硝基苯与单独臭氧反应的速率常数，k_{HO·} 为硝基苯与羟基自由基反应的速率常数，m 为相对于硝基苯的反应级数，n 为相对于臭氧的反应级数，l 为相对于羟基自由基的反应级数，所以方程式(1)可以改写如下：

- dc_{Nitro}/dt = k_{Abs} c_{Nitro}^m (2)

式中：k_{Abs} 为表观速率常数，且有如下关系：

k_{Abs} = k_{O₃} c_{O₃}ⁿ + k_{HO·} c_{HO·}^l (3)

于是由方程式(2)可以看出硝基苯的宏观反应动力学也符合一级反应规律. 另外，硝基苯与臭氧的反应速率常数为(0.09 ± 0.02) L·(mol·s)⁻¹^[15]，硝基苯与自由基的反应速率常数为 2.2 × 10⁸ L·(mol·s)⁻¹^[16]，在 pH 值 6.87 和温度 20℃ 的实验条件下，实验中单独臭氧氧化对硝基苯的降解主要来源于臭氧自分解产生的高活性羟基自由基，而蜂窝陶瓷催化臭氧氧化也遵循 HO· 自由基氧化机理，即催化剂加快了臭氧分子在水溶液中的分解速率，增加了单位时间和单位体积内的自由基产生量，从而加速了目标反应物的降解^[17,18]. 在这种条件下，方程式(3)可改写如下^[19,20]：

k_{Abs} ≈ k_{HO·} c_{HO·}^l (4)

则有：

- dc_{Nitro}/dt ≈ k_{HO·} c_{Nitro}^m c_{HO·}^l (5)

实验结果显示，如同臭氧氧化去除水中其它的有机污染物一样^[11,19,21]，单独臭氧氧化和臭氧/蜂窝陶瓷氧化对硝基苯的降解均遵循一级反应动力学，即方程式(5)中：

m + l = 1

这种规律在实验研究中也称之为假一级反应^[22~25].

2.2 体系温度对硝基苯降解反应速率常数的影响

图 3 和图 4 分别是单独臭氧氧化和臭氧/蜂窝陶瓷氧化工艺在不同温度下 ln([Nitro]_t/[Nitro]₀)-t 的拟合图.

由实验结果可以看出，在 10~40℃ 范围内单独臭氧氧化和臭氧/蜂窝陶瓷氧化对硝基苯的降解也符合一级反应动力学，2 种工艺的反应速率都随着温度的升高而增加，单独臭氧氧化的反应速率常数

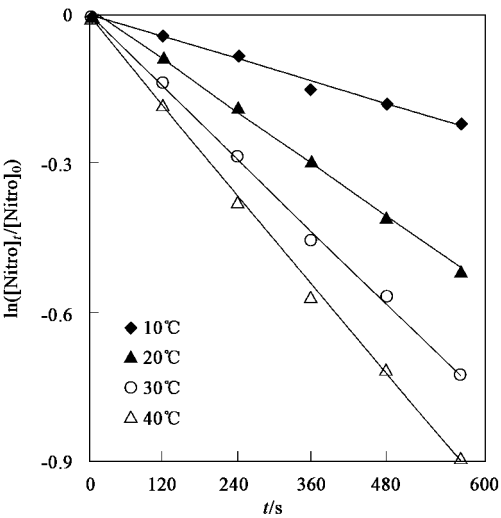


图 3 单独臭氧氧化在不同温度下降解硝基苯的 ln([Nitro]_t/[Nitro]₀)-t 拟合图

Fig.3 Plots of ln([Nitro]_t/[Nitro]₀)-t for degradation of nitrobenzene at different temperatures in the process of ozonation alone

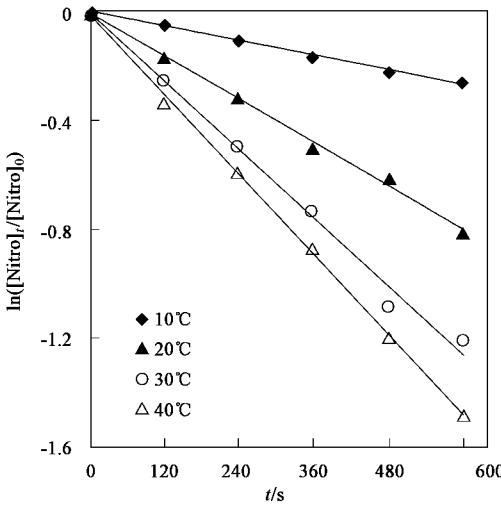


图 4 臭氧/蜂窝陶瓷氧化在不同温度下降解硝基苯的 ln([Nitro]_t/[Nitro]₀)-t 拟合图

Fig.4 Plots of ln([Nitro]_t/[Nitro]₀)-t for degradation of nitrobenzene at different temperatures in the process of ozonation/ceramic honeycomb

在 10、20、30 和 40℃ 时分别为 0.37 × 10⁻³ s⁻¹、0.87 × 10⁻³ s⁻¹、1.21 × 10⁻³ s⁻¹ 和 1.49 × 10⁻³ s⁻¹，臭氧/蜂窝陶瓷氧化在上述条件下分别为 0.56 × 10⁻³ s⁻¹、1.33 × 10⁻³ s⁻¹、2.09 × 10⁻³ s⁻¹ 和 2.46 × 10⁻³ s⁻¹，2 个体系的反应速率常数随温度的变化趋势如图 5 所示.

可见在较低的温度下，2 种工艺的速率常数随温度的升高而提高的幅度要大于较高温度的实验

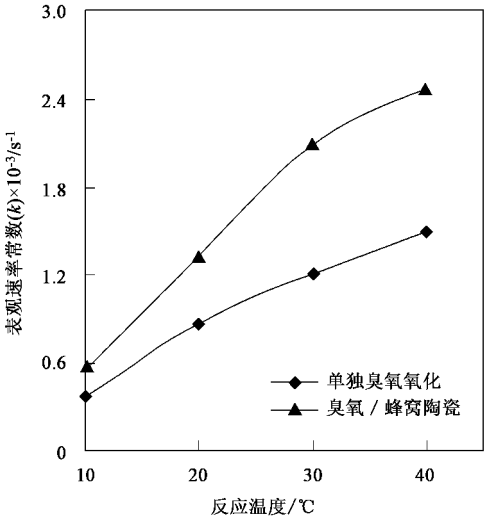


图 5 表观速率常数与反应温度的关系

Fig.5 Relation of apparent rate constants and reaction temperature

结果.因为涉及臭氧参与的反应情况比较复杂,一方面温度升高降低了反应活化能,有利于提高反应速率,另一方面反应体系温度升高,致使臭氧在水中的溶解度下降,从而影响了气液传质,降低了液相臭氧浓度,使反应速率下降^[9,26].实验结果显示较低温度时活化能对反应的贡献强于气液传质对反应的影响,随着温度的升高气液传质的作用在增强.

2.3 pH 对硝基苯降解反应速率常数的影响

实验检测了不同 pH 条件下的硝基苯降解反应速率常数,图 6 和图 7 是单独臭氧氧化和臭氧/蜂窝陶瓷氧化工艺在不同 pH 下 $\ln([\text{Nitro}]_t/[\text{Nitro}]_0)$ 对 t 的拟合图.

由图 6 和图 7 可见,实验数据与一级动力学反应的拟合程度很好,即 pH 在 3.00 到 10.96 内变化时硝基苯的降解仍然遵循一级反应动力学规律.对于单独臭氧氧化在 pH 为 3.00、5.08、6.87、9.23 和 10.96 时对硝基苯降解的反应速率常数分别为 $0.15 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 、 $0.52 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 、 $0.87 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 、 $1.38 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 和 $2.69 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$,反应速率常数随着 pH 的升高而增加;臭氧/蜂窝陶瓷氧化工艺则分别为 $0.17 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 、 $0.76 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 、 $1.33 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 、 $1.90 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 和 $1.64 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$,可见在 pH 小于 9.23 条件下,硝基苯降解的反应速率常数也随着 pH 的升高而增加,在 pH 为 10.96 时有所下降.

单独臭氧氧化对水中有机污染物的降解速率常数随着 pH 的升高而增加,通常认为是不同反应机理作用的结果^[27],即在酸性及弱酸性下有机物的氧

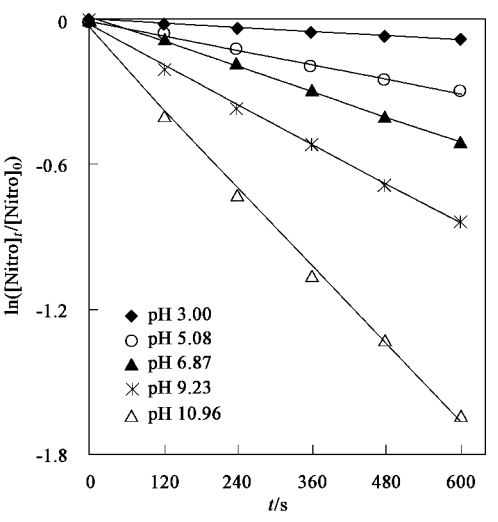


图 6 单独臭氧氧化在不同 pH 下降解硝基苯的 $\ln([\text{Nitro}]_t/[\text{Nitro}]_0)-t$ 拟合图

Fig.6 Plots of $\ln([\text{Nitro}]_t/[\text{Nitro}]_0)-t$ for degradation of nitrobenzene at different pH in the process of ozonation alone

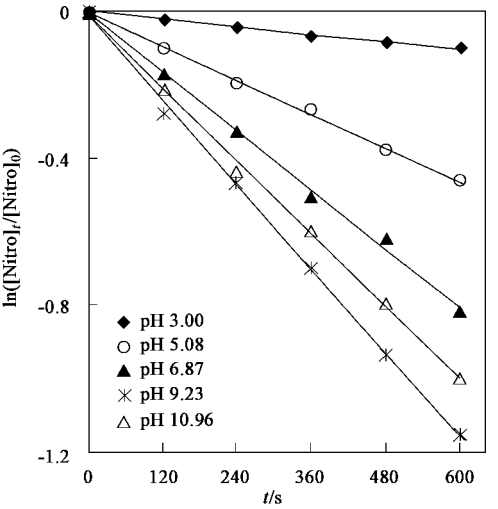


图 7 臭氧/蜂窝陶瓷氧化在不同 pH 下降解硝基苯的 $\ln([\text{Nitro}]_t/[\text{Nitro}]_0)-t$ 拟合图

Fig.7 Plots of $\ln([\text{Nitro}]_t/[\text{Nitro}]_0)-t$ for degradation of nitrobenzene at different pH in the process of ozonation/ceramic honeycomb

化反应机理是臭氧分子的直接氧化占主导地位,此时羟基自由基的产生受到抑制,在碱性时自由基氧化机理^[28,29]起主导作用,因为臭氧分子在 OH^- 催化下易分解生成羟基自由基,而羟基自由基比臭氧分子更活泼,从而加速目标反应物的去除^[26].

对于臭氧/蜂窝陶瓷氧化工艺在酸性、弱酸性和相对较弱的碱性条件下也遵循上述规律,而较强碱性条件下则造成降解速率常数下降,一方面因为蜂

瓷陶瓷的组成为 $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$, 碱性过强则可以引起催化剂表面的组成和性质发生变化, 改变了催化剂的表面结构, 使催化剂发生一定程度的中毒, 导致了速率常数下降^[17]. 另一方面, 是因为在碱性条件下随着反应的进行, 有机碳不断转化为无机碳, 且这些无机碳以 HCO_3^- 或 CO_3^{2-} 离子形式继续存在于溶液中, 而这 2 种离子是很强的 $\text{HO}\cdot$ 清除剂, 它们的存在必然要降低 $\text{HO}\cdot$ 的浓度, 引起反应速率常数降低, 而在酸性条件下, 这些无机碳则是以 CO_2 的形式逸出, 不会影响 $\text{HO}\cdot$ 的存在, 进而对降解无影响. 但是在 pH 为 9.23 以下的碱性环境可能是因为 在硝基苯降解过程中有酸性中间产物生成, 起到了清除 HCO_3^- 或 CO_3^{2-} 和提供 H^+ 的作用^[30], 从而掩盖了负面影响. 这种因素应该是非主导地位的, 因为配水体系中的有机碳含量很低, 矿化产生的以 HCO_3^- 或 CO_3^{2-} 离子形式存在的无机碳的含量则更低, 所以影响甚微. 当然, 从碱性条件下单独臭氧氧化和臭氧/蜂窝陶瓷氧化对硝基苯降解的速率来看, 如果 HCO_3^- 或 CO_3^{2-} 等无机碳的影响存在, 那么臭氧/蜂窝陶瓷氧化的矿化程度要高于单独臭氧氧化工艺.

3 结论

(1)单独臭氧氧化和臭氧/蜂窝陶瓷氧化在温度 20℃, 初始 pH 值 6.87 条件下对硝基苯的降解均遵循一级反应动力学模型, 该条件下单独臭氧氧化和臭氧/蜂窝陶瓷氧化工艺对硝基苯的降解主要来源于高活性羟基自由基的氧化作用.

(2)在不同的体系温度下(10~40℃), 上述 2 种工艺对硝基苯的降解同样符合一级反应动力学, 并且反应速率都随着温度的升高而增加, 温度越高反应速率提高的幅度却越小.

(3)不同的初始 pH(3.00~10.96)下硝基苯的降解仍然遵循一级反应动力学规律, 单独臭氧氧化对硝基苯降解的反应速率常数随着 pH 的升高而增加, 臭氧/蜂窝陶瓷氧化工艺反应速率常数随着 pH 的升高而增加, 在 pH 为 10.96 时反应速率常数有所下降.

参考文献:

[1] 李玉平, 曹宏斌, 张懿, 等. 硝基苯在温和条件下的电化学还原[J]. 环境科学, 2005, **26**(1): 117~121.

[2] Haigler B E, Spain J C. Biotransformation of nitrobenzene by bacteria containing toluene degradation pathways [J]. Appl. Environ. Microbiol., 1991, **57**(11): 3156~3161.

[3] 樊金红, 徐文英, 高廷耀, 等. 硝基苯类废水的预处理技术研究[J]. 环境污染与防治, 2005, **27**(1): 8~11.

[4] 尹莉莉, 张万峰. 还原-偶氮光度法测定水中硝基苯的方法探讨[J]. 北方环境, 2005, **30**(1): 80~81.

[5] 隋铭皓, 马军. 臭氧/活性炭对硝基苯的去除效果研究[J]. 中国给水排水, 2001, **17**(10): 70~73.

[6] Ma J, Sui M H, Chen Z L, *et al.* Degradation of refractory organic pollutants by catalytic ozonation-Activated carbon and Mn-loaded activated carbon as catalysts[J]. Ozone Science and Engineering, 2004, **26**(1): 3~10.

[7] 马军, 石枫华. $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 氧化工艺去除水中硝基苯的研究[J]. 环境科学, 2002, **23**(5): 67~71.

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

[9] 董里, 李治国, 史惠祥, 等. 2, 4-二氯苯氧乙酸臭氧氧化动力学研究[J]. 环境污染与防治, 2004, **4**: 247~249.

[10] 钟理, 陈建军, 张浩. 臭氧氧化降解苯酚的动力学研究[J]. 中国给水排水, 2002, **18**(9): 8~11.

[11] 沈慧芳, 程江, 陈焕钦. 间甲酚臭氧氧化反应动力学研究[J]. 化学工业与工程, 2004, **21**(3): 157~160.

[12] 钟理, Kuo C H. $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 氧化处理废水中污染物及其动力学模型[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 1999, **21**(1): 33~37.

[13] 胡军, 周集体, 孙颖颖, 等. 芳香化合物的光催化-臭氧联用降解研究[J]. 环境科学与技术, 2004, **27**: 15~18.

[14] Joon W K, Hoffmann M R. Kinetics and mechanism of the sonolytic destruction of methyl *tert*-butyl ether by ultrasonic irradiation in the presence of ozone[J]. Environ. Sci. Technol., 1998, **32**: 3194~3199.

[15] Hoigné J, Bader H. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water- I: non-dissociating organic compounds[J]. Water Research, 1983, **17**(2): 173~183.

[16] Hoigné J, Bader H. The role of hydroxyl radical reactions in ozonation process in aqueous solutions[J]. Water Research, 1976, **10**: 377~386.

[17] 孙志忠, 赵雷, 马军. 改性蜂窝陶瓷催化臭氧氧化降解水中微量的硝基苯[J]. 环境科学, 2005, **26**(6): 75~80.

[18] 孙志忠, 赵雷, 马军. 水中本底成分对催化臭氧氧化分解水中微量硝基苯的影响[J]. 环境科学, 2006, **27**(2): 285~289.

[19] Barbara K H, Maria Z, Jacek N. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment[J]. Appl. Catal. B: Environ., 2003, **46**: 639~669.

[20] Masschelein W J. Unit Processes in Drinking Water Treatment[M]. New York: Marcel Dekker Publishers, 1992.

[21] Langlais B, Reckhow D A, Brink D R. Ozone in water treatment: application and engineering [M]. Michigan, United States of America: Awwa Research Foundation and Lewis Publishers, 1991. 18~19.

[22] Javier B F, Jesus B H, Jose A P, *et al.* Kinetics of *p*-hydroxybenzoic acid photodecomposition and ozonation in a batch reactor[J]. Journal of Hazardous Materials, 2000, **B73**: 161~178.

[23] Chu W, Ching M H. Modeling the ozonation of 2, 4-dichlorophoxyacetic acid through a kinetic approach[J]. Water Research, 2003, **37**: 39~46.

[24]

Chu W, Chan K H, Kwan C Y. Modeling the ozonation of herbicide 2,4-D through a kinetic approach[J]. Chemosphere, 2004, **55**:647 ~ 652.

[25]

Zhu S Y, Zheng X S, Li D T, *et al.* Ozonation of naphthalene sulfonic acids in aqueous solutions: Part II-Relationships of their COD, TOC removal and the frontier orbital energies[J]. Water Research, 2003, **37**:1185 ~ 1191.

[26]

朱世云,张全兴,陈金龙,等. 臭氧氧化降解水溶液中 1-萘酚的动力学研究[J]. 环境化学,1999, **18**(3):227 ~ 231.

[27]

钟理,郭江海,严益群,等. 苯的液相臭氧氧化反应动力学[J]. 化学反应工程与工艺,1998, **14**(2):220 ~ 223.

[28]

陈英,张浩,钟理,等. 苯酚的 O₃/H₂O₂ 化学氧化反应动力学研究[J]. 化学反应工程与工艺,2001, **17**(1):55 ~ 60.

[29]

陈英,李艳莉,钟理. 苯酚液相臭氧氧化和复合氧化反应动力学[J]. 上海环境科学,2002, **21**(1):5 ~ 8.

[30]

胡军,周集体,张爱丽,等. 光催化-臭氧联用技术协同处理硝基苯废水[J]. 化工环保,2004, **24**:192 ~ 195.

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