

生物滤池 A/O 工艺处理焦化废水研究

赖鹏¹, 赵华章¹, 叶正芳¹, 倪晋仁^{1*}, 曾明²

(1. 北京大学环境工程系水沙科学教育部重点实验室, 北京 100871; 2. 北京盖雅环境科技有限公司, 北京 100871)

摘要:采用具有特定载体的生物滤池 A/O 工艺处理焦化废水. 废水含有高浓度酚类化合物, COD 和 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 分别约 2 000 mg/L 和 260 mg/L. 在 HRT 为 60 h 时, COD 和 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 平均去除率分别达到了 87.0% 和 91.6%, 最佳条件下出水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度达到了国家一级排放标准. 生物滤池 A/O 工艺高效去除了原水中小分子质量的酚类化合物, 出水中有机物主要分布于 10 000 ~ 30 000 相对分子质量范围, 且含有一OH、C=O、C—O 等官能团和苯环结构. 由于载体的支持和保护作用, 大量微生物固定于载体的表面和内部, 实现了 COD、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 TN 的同时去除. 生物滤池 A/O 系统具有运行稳定、抗冲击等优点.

关键词:生物滤池; A/O 系统; 固定化; 焦化废水

中图分类号: X784 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)12-2727-07

Study on Treatment of Coking Wastewater by A/O Process of Biological Filter

LAI Peng¹, ZHAO Hua-zhang¹, YE Zheng-fang¹, NI Jin-ren¹, ZENG Ming²

(1. The Key Laboratory of Water and Sediment Sciences, Ministry of Education, Department of Environmental Engineering, Peking University, Beijing 100871, China; 2. Beijing Gaia Environmental Technology Co. Ltd., Beijing 100871, China)

Abstract: Coking wastewater was treated by A/O process of biological filter with a special kind of carrier. The wastewater contained much more phenolic compounds with about 2 000 mg/L of COD and 260 mg/L of $\text{NH}_4^+ - \text{N}$. The A/O system could achieve average removal efficiencies of 87.0% and 91.6% for COD and $\text{NH}_4^+ - \text{N}$, respectively, when HRT was 60 h. The $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ in the effluent could meet the first level of National Discharge Standard at optimal operation condition. The phenolic compounds with low molecular weight could be fully biodegraded by A/O system. The organic compounds in the effluent were in the relative molecular weight range of 10 000 ~ 30 000 and contained —OH, C=O, C—O and phenyl group. Based on the support and protection of the carrier, a great number of microorganisms adhered and immobilized on the outer and inner surface of carrier, which contributed to a simultaneous removal of COD, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ and TN. The A/O system biological filter showed a characteristic of steady performance and resistance ability during the operation period.

Key words: biological filter; A/O system; immobilization; coking wastewater

焦化废水是在炼焦过程中形成的一种难生物降解的高浓度有毒有机废水. 其水质成分复杂, 含有高浓度的氨氮(简称为 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$)和酚类、多环芳香族化合物(PAHs)以及含氮、氧、硫的杂环及脂肪族等有机化合物^[1-3]. 这些污染物的排放对生态环境和人体健康造成了极大的危害^[4, 5]. 目前, 国内焦化废水处理普遍采用以生物处理为核心的活性污泥工艺, 由于焦化废水污染物成分复杂且浓度高, 会对微生物产生一定的抑制作用, 因此绝大部分废水处理仍然无法达到国家排放标准(GB 13456-1992), 尤其是 COD 和 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 超标严重^[6].

固定化微生物技术是一种新兴的废水处理技术^[7-9]. 对于富含高浓度难降解有机物的工业废水, 固定化微生物法与普通悬浮式生物法相比具有明显的优势^[10-12]. 固定化微生物技术普遍采用性能优异的载体材料, 将微生物固定于载体的表面和内部, 具有容积负荷高、抗冲击性强、污泥产量少和无污泥膨胀等优点^[13]. 目前, 固定化微生物技术已在高浓度

苯酚废水、氯酚废水和喹啉废水的处理中得到广泛研究和成功应用^[14-18].

本研究采用厌氧水解酸化/好氧(A/O)工艺, 以生物滤池作为反应系统, 探讨了固定化微生物技术在处理高 COD 和高 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 实际焦化废水的效果, 利用相对分子质量分布、GCMS、红外等测试手段对进出水有机物组成及特性进行了分析, 并观察了载体表面及其内部的生物相, 以进一步了解焦化废水中污染物的降解规律.

1 材料与方法

1.1 材料

废水采自山西省某焦化厂(未经蒸氨脱酚预处理), 呈深褐色, 有强烈刺鼻气味. 生物滤池采用专利

收稿日期: 2006-12-28; 修订日期: 2007-03-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(20607001); 北京大学大型仪器开放测试基金项目

作者简介: 赖鹏(1980~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为工业废水控制理论与技术, E-mail: laipeng@iee.pku.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: nijinren@iee.pku.edu.cn

材料——FPUS^[19]为微生物固定化载体,每个生物滤池反应器投加约 70%(体积比)的载体.载体体积为 15 mm×15 mm×15 mm,内含羟基、环氧基、酰胺基等反应基团,内部具有发达的孔结构,孔径从几十至几百 μm 不等.以山西某焦化厂生物曝气池中的活性污泥作为接种微生物.该活性污泥为褐色絮状结构,使用前将其静置后去除上清液,按照 30% 的比例(约 0.8 L)均匀投加到每个反应器中,接种后反应器中初始污泥浓度约为 6 g/L.

1.2 实验方法

A/O 工艺流程由一级厌氧水解酸化和二级好氧反应器组成(图 1).3 个反应器均由有机玻璃制成,有效体积为 2.5 L,内径为 90 mm,有效高度为 450 mm.好氧反应器底部设置曝气头以均匀曝气,溶解氧(DO)控制在 4~6 mg/L.反应器均以水浴控温,A 段和 O 段温度分别设置在 34℃和 30℃.

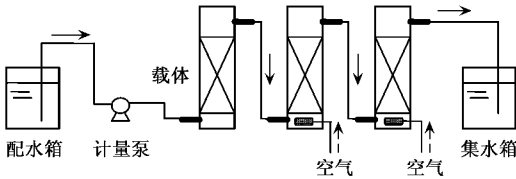


图 1 A/O 处理工艺流程

Fig.1 Schematic process of A/O treatment system

实验分为驯化和稳定 2 个阶段.原水在进反应器前补充碱度(NaHCO₃),并加入足量的营养元素 P (KH₂PO₄)和其他微量营养元素,调节后的原水 pH 为 8.5 左右.驯化阶段向厌氧水解酸化反应器中加入 1:1 稀释的原水,每 2 d 换水并逐渐减小稀释比,15 d 后开始连续进水(不稀释).好氧反应器的驯化方式与厌氧水解酸化反应器大致相同,先加入 1:1 稀释的原水闷曝 3 d,每 2 d 换水并逐渐减小稀释比,15 d 后开始连续进调节后的原水.在稳定运行阶段保持进水水质不发生大的波动,连续稳定运行 150 d.水解酸化和每级好氧反应器在稳定运行期间的水力停留时间(HRT):0~60 d 均为 10 h,61~100 d 均为 15 h,101~150 d 均为 20 h.

1.3 分析方法

COD、BOD₅、TOC/TN、pH 分别采用 HACH 公司 COD 消解仪、OxiTop IS6 型 BOD 测定仪、Analytik Jena AG 公司 Multi TOC/TN 3000 Analyzer 和 HANNA 公司 pH-201 型 pH 计进行分析测试;F⁻、Cl⁻及 SO₄²⁻等阴离子采用 Dionex 公司 ICS2500 离子色谱进行分析;

NH₄⁺-N、NO₂⁻-N 及 NO₃⁻-N 等其他指标按照国家标准方法进行分[20].

红外扫描采用 Bruker VECTOR2 FT-IR 光谱仪, KBr 压片制样,扫描分辨率 2 cm⁻¹,扫描波数 4 000~400 cm⁻¹;电镜扫描采用 FEI QUANTA 200F 环境扫描电镜.

相对分子质量分布测试采用杯式超滤膜分离装置,以高纯 N₂ 为载气,压力为 0.2 MPa,超滤膜截留相对分子质量为 30 000、10 000、4 000 和 2 000(材质为聚醚砜,中国科学院上海应用物理研究所膜分离技术中心).水样在超滤前预先过 0.45 μm 微滤膜.超滤采用并联方式,即每次采用原水样进行过滤.

采用 GCMS 仪对水样中有机物进行分析测试.样品首先在不同酸碱[21]性条件下采用 CH₂Cl₂ 进行液液萃取前处理,然后采用 Agilent 公司 6890N 气相色谱和 5973 质谱的组合对处理后的样品进行测试,以 DB-35MS 弱极性毛细管柱为分离柱,以高纯 He 为载气.气相色谱的具体条件为:汽化器温度 280℃;进样量为 1 μL,不分流;升温程序为初始温度 40℃,保持 3 min,然后按 3℃/min 的速度升至 280℃,保持 10 min 后停止.质谱的具体条件为:电离方式为 EI,电子轰击能量 70 eV,电子倍增器电压 1 200 V,扫描质量范围 50~800 u.利用 NIST02 数据库对有机物进行定性分析.

2 结果与分析

2.1 生化进水水质指标分析结果

A/O 系统生化进水的水质检测结果如表 1 所示,其中的监测值为多次测量的平均值.

表 1 生化进水水质分析结果/mg·L⁻¹

Table 1 Water quality analysis results of influent wastewater/mg·L ⁻¹			
项目	浓度	项目	浓度 ¹⁾
pH	8.5	SO ₄ ²⁻	881.0
SS	316.0	F ⁻	395.7
COD	1 876.2	Cl ⁻	1 272.1
TOC	525.3	NH ₄ ⁺ -N	260.0
BOD ₅	1 105.0	NO ₂ ⁻ -N	—
挥发酚(苯酚计)	548.8	NO ₃ ⁻ -N	45.1

1)“—”表示未检出

2.2 系统运行结果

生物滤池 A/O 系统在进行了 15 d 的驯化启动阶段后进入稳定运行阶段,COD 和 NH₄⁺-N 的变化情况如图 2 所示.

由图 2 看出,A/O 系统的总 HRT 对 COD 和

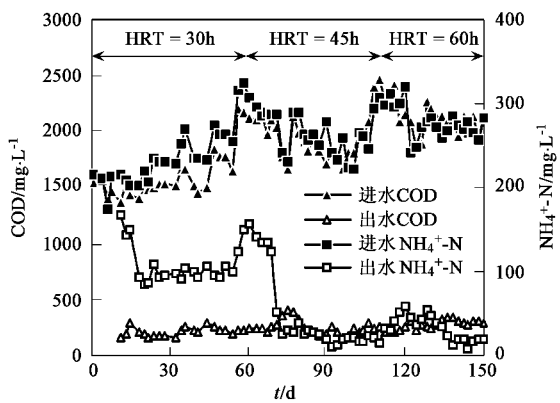


图 2 A/O 系统对 COD 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除效率

Fig.2 COD and $\text{NH}_4^+\text{-N}$ removal efficiencies by A/O system

$\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除的影响存在一定的差别.在所研究的总 HRT 范围内,系统出水的 COD 浓度保持稳定(190 ~ 300 mg/L),其平均去除率分别为 86.5%、86.5% 和 87.0%.但总 HRT 对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率影响较大,总 HRT 为 30 h、45 h 和 60 h 时, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 平均去除率分别为 55.0%、89.7% 和 91.6%.最佳条件下出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度低于 15 mg/L,达到了国家一级排放标准.

2.3 有机物去除结果

废水经过 A/O 系统处理后,出水 COD 和 TOC 分别在 200 mg/L 和 100 mg/L 左右,表明废水中大部分有机物得到了降解,而一部分有机物残留在出水中.采用相对分子质量分布、GCMS 和红外扫描等手段对进出水有机物特性进行分析,相对分子质量分布测试结果如图 3 所示.

由图 3 看出,进水中有机物的相对分子质量分布主要集中在 10 000 ~ 30 000 和 0 ~ 2 000 范围,这 2 个范围的 TOC 质量分数分别为 44.5% 和 32.2%,其

总和占总 TOC 的 76.7%.经过 A/O 工艺处理后,各个相对分子质量范围的 TOC 去除率均在 90% 左右.出水有机物相对分子质量主要分布在 10 000 ~ 30 000,其 TOC 质量分数为 42.6%,这表明生化出水中仍含有一部分大分子有机物.

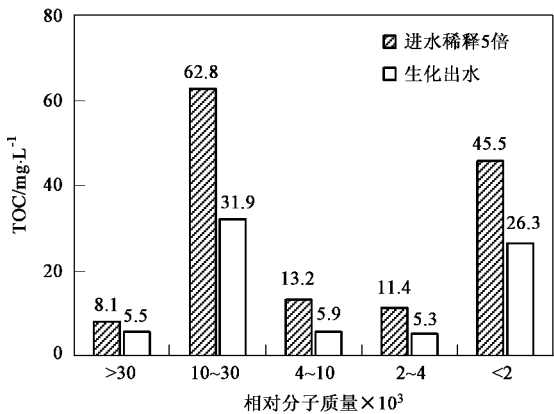


图 3 A/O 系统处理前后废水中有机物相对分子质量分布

Fig.3 Relative molecular weight distribution of organic compounds in influent and effluent of A/O system

进、出水的有机物定性分析结果如图 4 所示.进水中共检测出 40 种有机物,其中各种酚类化合物 26 种,主要为苯酚和不同位置取代的甲基苯酚、二甲基苯酚和三甲基苯酚;其他一些有机物包括苯胺、吡啶、吡啶类化合物、萘酚类化合物等.对于所有检测出的有机物,酚类化合物占总积分面积的 90% 以上.响应值最高的为 4-甲基苯酚,占总积分面积的 29.5%.生化出水的 GCMS 测试没有出峰,表明原水中的酚类等化合物经过 A/O 系统处理后得到了高效去除.

进出水的红外扫描对比如图 5 所示.对照标准红外谱图进行解析发现,进水含有较多的极性官能团,如 -OH ($3\,500 \sim 3\,000\text{ cm}^{-1}$) 等,较多的脂肪族

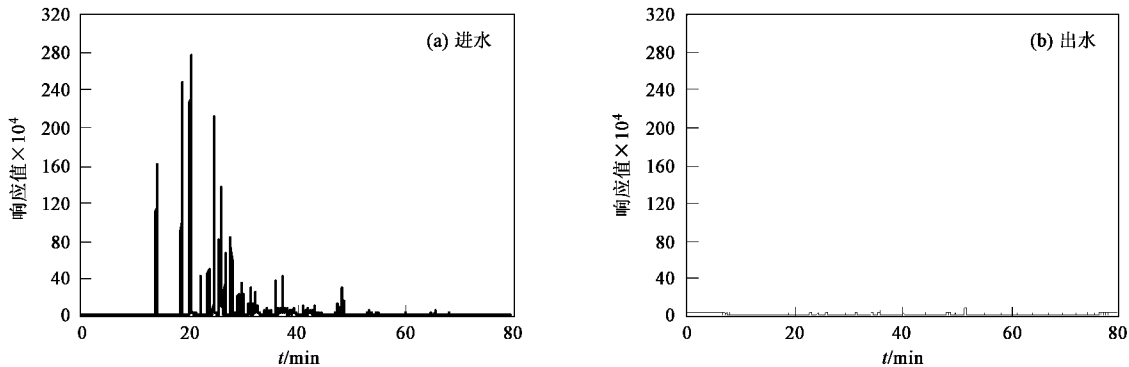


图 4 进、出水中的有机物 GCMS 分析结果

Fig.4 Organic compounds analysis in influent and effluent by GCMS

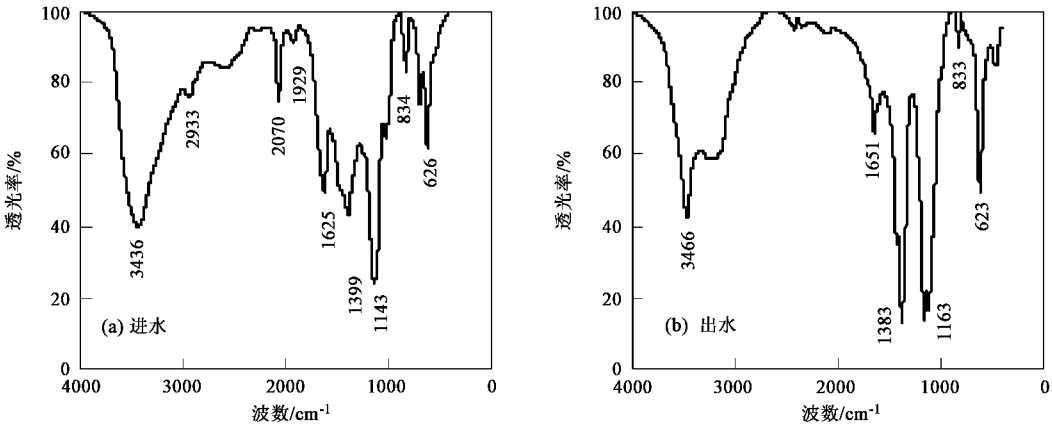


图 5 进、出水中的有机物红外扫描分析结果

Fig.5 Organic compounds analysis in influent and effluent by IR spectrum

($2\,933\text{ cm}^{-1}$)和芳香族化合物($1\,929\text{ cm}^{-1}$ 、 834 cm^{-1} 等),较多的 C—O 等含氧基团结构($1\,625\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,399\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,143\text{ cm}^{-1}$ 等)以及较多的不饱和键($2\,070\text{ cm}^{-1}$).经过 A/O 工艺处理后,原水中脂肪族化合物、不饱和结构以及部分芳香族化合物得到降解,生化出水中的有机物多为极性化合物,含有较多的一OH、C=O 和 C—O 官能团($3\,500\sim3\,000\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,651\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,383\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,163\text{ cm}^{-1}$ 等).此外,生化出水有机物中仍含有苯环结构(833 cm^{-1} 等).

2.4 氨氮去除结果

废水经过 A/O 系统处理后, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度得到大幅度降低(最佳条件下达到国家一级排放标准),出水中同时含有一定浓度的 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$,其变化结果如图 6 所示.

由图 6 看出, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除效果和出水中 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度与系统总 HRT 存在一定的关系.进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度保持在 $200\sim300\text{ mg/L}$,当 HRT 为 30 h 时,系统出水的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 维持在 100 mg/L 左右,去除率不到 50%;当 HRT 增加至 45 h 和 60 h,出水的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 明显降低,一般低于 25 mg/L ,最佳条件低于 15 mg/L , $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率超过 90%.系统在稳定运行 30 d 后,出现了较明显的 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 积累现象, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的浓度随着 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率的增加而增加并稳定在 $100\sim150\text{ mg/L}$.在整个运行期内,系统出水的 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度一直保持在较低水平.

2.5 微生物形态观察

系统运行 150 d 后从第二级好氧反应器中取出少许载体,自然干燥后利用环境扫描电镜观察载体上固定的微生物形态,结果如图 7 所示.载体内部的

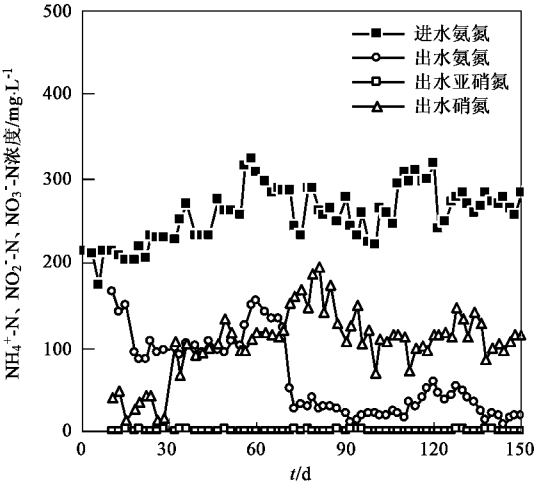


图 6 出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的变化

Fig.6 Changes of $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{NO}_2^-\text{-N}$ and $\text{NO}_3^-\text{-N}$ in effluent

孔径较大,约为 $200\text{ }\mu\text{m}$,这为微生物的生长、繁殖提供了良好的气、液环境^[7].由图 7 看出,反应器运行 150 d 后,载体表面和内部都固定了大量的微生物,并形成了生物共生群带.

3 讨论

3.1 进水水质特征

从进水水质分析结果(表 1)可以看出,该焦化废水具有高 COD 和高 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的特点,颇具代表性.进水的无机氮主要为 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$.废水中有机物主要以酚类为主,其挥发酚高达 548.8 mg/L .GCMS 结果表明,小分子质量有机物主要是各种酚类化合物,废水中酚类多为含复杂取代基的酚类,较难为被普通微生物降解.此外,较高浓度的 F^- 、 Cl^-

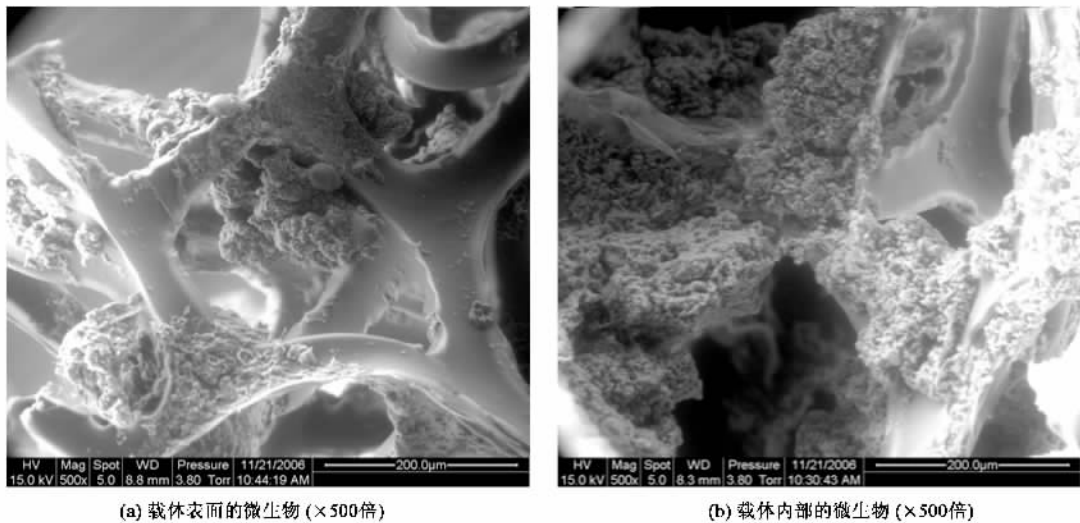


图 7 载体表面和内部微生物的环境扫描电镜(ESEM)观察结果
Fig.7 Carrier and microorganisms in A/O system observed by ESEM

和 SO_4^{2-} 表明该废水具有较高的矿化度.

从进水相对分子质量分布结果看出,除了 GCMS 测试出的小分子质量有机物外,进水中还含有一部分大分子有机物,其相对分子质量分布主要集中在 10 000 ~ 30 000. 由于焦化行业主要以煤作原料,煤中大分子有机物或在炼焦过程形成的大分子有机物最终进入废水并贡献了一部分 COD. 红外扫描结果(图 5)说明原水中的有机物极性较强,并含有一定的不饱和结构,从而使原水具有较高的色度.

3.2 A/O 系统的有机物和氨氮去除效果

从 150 d 的运行结果(图 2)看出,该 A/O 系统具有很强的去除有机物和 NH_4^+ -N 的性能. 在 HRT 为 30 h、45 h 和 60 h 运行条件下,有机物都能得到高效去除,出水 COD 稳定在 200 mg/L 左右,剩余的均为难降解有机物. NH_4^+ -N 在 HRT 为 30 h 的条件下去除效果不佳,但 HRT 达到或超过 45 h,出水 NH_4^+ -N 浓度明显降低(低于 25 mg/L,最佳条件下低于 15 mg/L). 从图 2 可以看出,由于 118 d 进水水质波动使出水 NH_4^+ -N 浓度不稳定,这是因为硝化菌比去除有机物的异养菌更容易受到环境的影响. 但这种波动在短时间内即可恢复,说明固定化的生物滤池 A/O 系统抗冲击能力较强.

A/O 系统高效去除了进水中各个相对分子质量范围的有机物,特别是小分子质量的各类酚类化合物. 出水中有机物的相对分子质量主要分布在 10 000 ~ 30 000. 从红外光谱的结果看出,出水中主要含有一OH、C=O 和 C—O 等官能团及苯环结

构. 通过文献和谱图分析对比发现,生化出水中可能含有一定数量的腐殖质类物质^[22, 23]. 含在煤里的部分复杂腐殖质可能会在炼焦过程中进入到焦化废水中, A/O 工艺出水中相对分子质量为 10 000 ~ 30 000 的难降解有机物可能来源于此.

A/O 系统中 NH_4^+ -N 主要是在硝化菌的硝化作用下转化为 NO_3^- -N 而被去除的,系统中仅有 10% 左右的 NH_4^+ -N 通过曝气吹脱作用去除. 检测结果也发现出水中确实含有一定浓度的 NO_3^- -N. 经过平均计算,在出水 NH_4^+ -N 稳定在 25 mg/L 以下时,进水的 NO_2^- -N、 NO_3^- -N 和 NH_4^+ -N 总和约为 300 mg/L,而出水三者的总和约为 150 mg/L(图 6). A/O 系统具有 40% ~ 50% 的 TN 去除率,而 TN 去除主要存在于第一级好氧反应器中(图 8). 由于实验中没有进行回流和设置专门的反硝化反应器,因此可以推断,固定化的生物滤池 A/O 系统中存在着同步硝化反硝化或好氧反硝化现象.

从总 HRT 为 45 h 时污染物的平均去除率(图 8)看出,在污染物去除过程中不同反应器中的优势菌群及其所起的作用是不同的. 水解酸化反应器去除了少量的有机物和 NH_4^+ -N; 第一级好氧反应器去除了大部分有机物、 NH_4^+ -N 和 TN,说明该反应器中存在着异养菌、硝化菌和反硝化菌良好的共生现象; 第二级好氧反应器去除了少量的有机物和剩余的大部分 NH_4^+ -N,说明在有机物大量去除的条件下,硝化菌在第二级好氧反应器已成为优势菌.

3.3 载体对微生物的固定作用

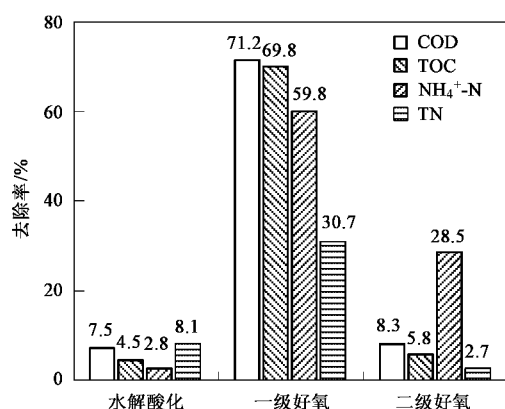


图 8 不同反应器污染物降解效率(系统总 HRT 为 45 h)

Fig.8 Pollutants removal efficiencies in different reactors with HRT of the whole system is 45 h

系统运行 150 d 后,反应器中载体的表面和内部孔隙均附着了大量的微生物.以第二级好氧反应器为例(图 7),微生物可以有效地固定在 FPUFS 载体上,微生物并不是以单个菌体存在,而是形成生物群落.由于这种固定化作用,微生物不易流失,从而使系统处理负荷提高,出水水质更稳定.载体内部的孔结构不但为微生物提供了水、气传质条件和固定化的基础,还形成了 1 个保护层,抵抗进水 COD 和 NH₄⁺-N 浓度波动对微生物生理机制造成的影响,因而系统可以在较短时间内实现性能恢复,具有较强的抗冲击能力^[7, 13].在稳定运行阶段,系统 COD 和 NH₄⁺-N 容积负荷较高,分别为 0.85 ~ 2.49 kg/(m³·d)和 0.14 ~ 0.22 kg/(m³·d),而 COD 和 NH₄⁺-N 去除率保持稳定.系统进水的 NH₄⁺-N 一直高于 200 mg/L,根据文献[24]计算可知进水游离氨 FA 的浓度为 40 ~ 90 mg/L,这高于硝化菌的氨抑制极限浓度.由于载体的保护作用,系统较强的脱氮能力得以保持稳定.

一级好氧反应器中实现了 COD、NH₄⁺-N 和 TN 的同时去除,说明异养菌、硝化菌和反硝化菌基于载体的支持作用得以良好共生.虽然反应器内 DO 保持在 4 ~ 6 mg/L,但可以推测出在载体的不同区域内形成了不同微生物所需的好氧和兼氧的微环境,从而保证了在同一反应器中 COD、NH₄⁺-N 和 TN 的同时去除.

4 结论

(1)采用 FPUFS 载体固定活性污泥的生物滤池 A/O 工艺,可以有效地处理高 COD 和高 NH₄⁺-N 的

焦化废水.在 HRT = 60 h 时,系统 COD 和 NH₄⁺-N 去除率分别为 87.0% 和 91.6%,出水 NH₄⁺-N 低于 25 mg/L,达到了国家二级排放标准;最佳条件下出水 NH₄⁺-N 低于 15 mg/L,达到了国家一级排放标准.

(2)通过 A/O 工艺处理后,进水中小分子质量的酚类化合物得到高效去除,出水中有机物相对分子质量主要分布在 10 000 ~ 30 000,含有一OH、C=O 和 C—O 等官能团和苯环结构,生化出水中的难降解有机物可能主要来自煤中的腐殖质.

(3)基于载体的支持和保护作用,大量微生物固定于载体的表面和内部,形成良好的微生物群落,使 A/O 系统具有运行稳定、抗冲击等优点,在好氧反应器中实现了 COD、NH₄⁺-N 和 TN 的同时去除.

(4)出水的 COD 在 200 mg/L 左右,高于国家二级排放标准的 150 mg/L 且难以进一步生物降解,出水中有机物的去除还有待进一步研究.

参考文献:

- [1] Luthy R G, Stamoudis V C, Campbell J R, *et al.* Removal of organic contaminants from coal conversion process condensates[J]. *Journal of Water Pollution Control Fed.*, 1983, **55**(2): 196 ~ 207.
- [2] Qian Y, Wen Y, Zhang H. Efficiency of pre-treatment methods in the activated sludge removal of refractory compounds in coke-plant wastewater[J]. *Water Research*, 1994, **28**: 701 ~ 710.
- [3] Zhang M, Tay J H, Qian Y, *et al.* Coke plant wastewater treatment by fixed biofilm system for COD and NH₃-N removal[J]. *Water Research*, 1998, **32**(2): 519 ~ 527.
- [4] Azhar N G, Stuckey D C. The influence of chemical structure on the anaerobic catabolism of refractory compounds: a case study of instant coffee waste[J]. *Water Science and Technology*, 1994, **30**: 223 ~ 232.
- [5] Li Y M, Gu G W, Zhao J F, *et al.* Anoxic degradation of nitrogenous heterocyclic compounds by acclimated activated sludge[J]. *Process Biochemistry*, 2001, **37**: 81 ~ 86.
- [6] 王业耀, 袁彦肖, 田仁生. 焦化废水处理技术研究进展[J]. *工业水处理*, 2002, **22**(7): 1 ~ 5.
- [7] 赵昕, 汪严明, 叶正芳, 等. 固定化曝气生物滤池处理采油废水[J]. *环境科学*, 2006, **27**(6): 1155 ~ 1161.
- [8] Kowalska M, Bodzek M, Bohdziewicz J. Biodegradation of phenols and cyanides using membranes with immobilized microorganisms[J]. *Process Biochemistry*, 1998, **33**(2): 189 ~ 197.
- [9] Wang J L, Quan X C, Wu L B, *et al.* Bioaugmentation as a tool to enhance the removal of refractory compound in coke plant wastewater[J]. *Process Biochemistry*, 2002, **38**: 777 ~ 781.
- [10] 黄霞, 陈戈, 邵林广, 等. 固定化优势菌种处理焦化废水中几种难降解有机物的试验研究[J]. *中国环境科学*, 1995, **15** (1): 1 ~ 4.
- [11] 叶正芳, 倪晋仁. 污水处理的固定化微生物与游离微生物性能的比较[J]. *应用基础与工程科学学报*, 2002, **10**(4): 325 ~ 331.

[12] 王建龙,施汉昌,钱易. 固定化微生物技术在难降解有机污染物治理中的研究进展[J]. 环境科学研究, 1999, 12(1): 60 ~ 64.

[13] 叶正芳,李彦锋,李贤真,等. 曝气生物流化床(ABFB)处理煤气化废水的研究[J]. 中国环境科学, 2002, 22(1): 32 ~ 35.

[14] Lu C J, Lee C M, Huang C Z. Biodegradation of chlorophenols by immobilized pure-culture microorganisms[J]. Water Science and Technology, 1996, 34(10): 67 ~ 72.

[15] González G, Herrera G, García M T, et al. Biodegradation of phenolic industrial wastewater in a fluidized bioreactor with immobilized cells of *Pseudomonas putida* [J]. Bioresource Technilogy, 2001, 80: 137 ~ 142.

[16] Ettayebi K, Errachidi F, Jamaï L, et al. Biodegradation of polyphenols with immobilized *Candida tropicalis* under metabolic induction[J]. FEMS Microbiology Letters, 2003, 223: 215 ~ 219.

[17] Quan X C, Shi H C, Wang J L, et al. Biodegradation of 2,4-dichlorophenol in sequencing batch reactors augmented with immobilized mixed culture[J]. Chemosphere, 2003, 50: 1069 ~ 1074.

[18] Zhang Y M, Han L P, Wang J L, et al. An internal airlift loop bioreactor with *Burkholderia pickettii* immobilized onto ceramic honeycomb support for degradation of quinoline[J]. Biochemical Engineering Journal, 2002, 11: 149 ~ 157.

[19] 叶正芳,倪晋仁. 一种制备聚氨基脂基生物固定化载体的工艺[P]. 中国专利: CN 004100625771, 2004-06.

[20] 国家环境保护总局编. 水和废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1989. 258 ~ 284.

[21] 赵建夫,钱易,顾夏声. 焦化废水中难降解有机物的分析[J]. 环境工程, 1990, 9(1): 31 ~ 33.

[22] 李丽,冉勇,傅家谟,等. 超滤分级研究腐殖酸的结构组成[J]. 地球化学, 2004, 33(4): 387 ~ 394.

[23] 刘启贞,李九发,程栋,等. 长江口海水和沉积物腐殖质的分析[J]. 海洋环境科学, 2006, 25(2): 13 ~ 16.

[24] 陈旭良,郑平,金仁村,等. pH 和碱度对生物硝化影响的探讨[J]. 浙江大学学报(农业与生命科学版), 2005, 31(6): 755 ~ 759.

《环境科学》再获“百种中国杰出学术期刊”称号

2007 年 11 月 15 日,中国科学技术信息研究所在中国科技论文统计结果发布会上公布了 2006 年“百种中国杰出学术期刊”评选结果.《环境科学》再次荣获“百种中国杰出学术期刊”的称号,这也是《环境科学》连续 6 次获此殊荣.

“百种中国杰出学术期刊”是根据中国科技学术期刊综合评价指标体系进行评定.该体系利用总被引频次、影响因子、基金论文比、他引总引比等多个文献计量学指标进行统计分析,对期刊分学科进行评比,其评价结果客观公正,为我国科技界公认,并具有广泛影响.