

沸石床多级生物膜焦化废水处理系统的 NH_4^+ -N 去除稳定性研究

赵文涛, 黄霞*, 何苗, 张彭义, 左晨燕

(清华大学环境科学与工程系, 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100084)

摘要: 焦化废水处理中预处理蒸氨工艺不稳定容易引起生物处理出水 NH_4^+ -N 的波动, 为了在有机物去除的同时提高生物系统对 NH_4^+ -N 的去除效果和稳定性, 采用对 NH_4^+ -N 有良好吸附性能的天然斜发沸石为生物填料构建沸石床多级生物膜系统, 考察了进水负荷对系统运行稳定性的影响、抗冲击负荷能力以及系统的功能分区和污染物迁移转化规律。结果表明, 当系统进水 NH_4^+ -N 负荷 $\leq 0.21 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 、COD 负荷 $\leq 1.35 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时, 出水 NH_4^+ -N 和 COD 的平均浓度分别为 $(2.2 \pm 1.2) \text{ mg/L}$ 和 $(228 \pm 60) \text{ mg/L}$, 平均去除率分别达 $(99.1 \pm 0.5)\%$ 和 $(86.0 \pm 2.6)\%$ 。在低、高两次 NH_4^+ -N 冲击负荷 $[0.03 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 和 $0.06 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})]$ 条件下, 系统对 NH_4^+ -N 的平均去除率仍然分别高达 99.0% 和 92.9% , 高于对比系统的 96.8% 和 89.3% , 表现出良好的抗 NH_4^+ -N 冲击负荷性能与处理稳定性。系统好氧单元反应器沿程出现脱碳/硝化功能区 (C/N 区) 和硝化功能区 (N 区), 其中 N 区的 NH_4^+ -N 降解速率为 C/N 区的 2~8 倍。系统进水中相对分子质量 $< 1 \times 10^3$ 、 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^4$ 、 $> 1 \times 10^4$ 的 TOC 浓度分别为 227.6、104.8 和 35.0 mg/L, 处理出水中的 TOC 浓度分别为 31.2、22.9 和 31.5 mg/L, 其中相对分子质量 $< 1 \times 10^3$ 和 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^4$ 这 2 个范围的有机物降解良好, 出水残余物质主要为相对分子质量 $> 1 \times 10^3$ 的有机物。

关键词: 焦化废水; 沸石; 多级生物膜; NH_4^+ -N 去除稳定性; 分子量分布

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)02-0594-06

NH_4^+ -N Removal Stability of Zeolite Media Packed Multistage-Biofilm System for Coke-Plant Wastewater Treatment

ZHAO Wen-tao, HUANG Xia, HE Miao, ZHANG Peng-yi, ZUO Chen-yan

(State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The practical ammonia stripping effectiveness of coke-plant wastewater treatment may vary widely, and high NH_4^+ -N shock loading will lead to the fluctuation of residual NH_4^+ -N concentration of biological effluent. A zeolite media packed multistage-biofilm system (ZMBS) was used for coke-plant wastewater treatment for enhancing the NH_4^+ -N treatment ability of the bio-system to shock loading, as well as achieving high COD removal efficiency. Treatment performance during steady-state and shock loading and transformation of organic pollutants in the system were investigated systematically. The experiment results indicated that when the system was operated at NH_4^+ -N loading $\leq 0.21 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ and COD loading $\leq 1.35 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, the average effluent NH_4^+ -N and COD concentrations were $(2.2 \pm 1.2) \text{ mg/L}$, $(228 \pm 60) \text{ mg/L}$ with average removal efficiencies of $(99.1 \pm 0.5)\%$ and $(86.0 \pm 2.6)\%$. During the twice NH_4^+ -N shock loadings $[0.03 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ and $0.06 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})]$, ZMBS showed a strong resisting ability with average removal efficiencies of 99.0% and 92.9% higher than those of a compared system's 96.8% and 89.3% . By monitoring the change of water quality along the length of the ZMBS's cells, two function zones for different pollutant removal were found to exist, named as decarbonization/nitrification (C/N) zone and nitrification (N) zone, and the NH_4^+ -N removal rate in N zone was 2-8 times as that in C/N zone. TOC concentrations of organic matters with relative molecular weight $< 1 \times 10^3$, 1×10^3 to 1×10^4 , and $> 1 \times 10^4$, were 227.6, 104.8 and 35.0 mg/L in raw wastewater, and 31.2, 22.9 and 31.5 mg/L in the effluent, respectively. Organic matters with relative molecular weight $< 1 \times 10^3$ and 1×10^3 to 1×10^4 in raw wastewater were removed effectively by ZMBS, but those with relative molecular weight $> 1 \times 10^3$ were the main remained substances in the effluent.

Key words: coke-plant wastewater; zeolite; multistage-biofilm system; NH_4^+ -N removal stability; molecular weight distribution

焦化废水是焦化厂焦炭生产、煤气净化和化工产品回收过程中各个工序产生的一种混合工业废水。焦化废水水质受原煤品质、碳化条件和化工产品回收工艺等影响, 组成十分复杂^[1-3]。文献已经报道的污染物主要包括: NH_4^+ -N、氰、硫氰化合物、酚类、多环芳烃和杂环化合物^[4-6]。目前对于焦化废水的

处理, 一般在脱酚、蒸氨和气浮等前处理的基础上,

收稿日期: 2008-01-10; 修订日期: 2008-05-10

基金项目: 国家杰出青年科学基金项目 (50725827)

作者简介: 赵文涛 (1979~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为焦化废水处理和膜-生物反应器, E-mail: zwt02@mails.tsinghua.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: xhuang@tsinghua.edu.cn

采用 A/O 或 A1/A2/O 生物工艺结合混凝沉淀或活性炭吸附等深度处理法进行处理^[7-12].在实际运行中,前处理蒸氨工艺效果不稳定,容易形成对后续生物处理工艺的冲击,造成出水 NH₄⁺-N 的波动.近年来,许多研究者通过强化生物处理的预处理,改进并强化生物处理工艺等方法以提高生物处理对有机物,特别是难降解有机物的去除效果^[13-16].然而,在有机物污染物去除的同时,如何提高生物处理对 NH₄⁺-N 的去除效果和稳定性的研究相对较少.

为强化对 NH₄⁺-N 的去除效果,以对 NH₄⁺-N 有吸附作用的沸石作为填充载体,形成多级生物膜系统.通过初步的考察,这种多级沸石生物膜系统具有硝化菌驯化时间短、处理出水 NH₄⁺-N 和 COD 较低的特点.本研究进一步考察进水负荷对系统 NH₄⁺-N 和 COD 去除稳定性的影响和系统抗 NH₄⁺-N 冲击负荷能力,并分析了多级生物膜系统的功能分区规律及其对促进污染物降解的作用.

1 材料与方法

1.1 试验装置与操作条件

本研究采用的沸石床多级生物膜反应器如图 1 所示.反应器总有效容积为 84.8 L,由导流区分成相同有效容积的 8 个单元反应器.试验选用粒径 3~5 cm 的天然斜发沸石(浙江缙云产)为填料,其真密度为 2 248 kg/m³,堆积密度为 944 kg/m³.反应器中沸石填料体积占总有效体积的 42.0%.

系统经启动、操作条件的优化运行后(共运行 305 d),进入高负荷稳定运行和抗冲击负荷考察阶段,共运行了 218 d.各单元反应器的运行工况为 A1/A2/O1/O2/O3/O4/O5/O6(A1 为厌氧单元,A2 为缺氧单元,O1~O6 为好氧单元),为强化脱氮,O6 的出水回流到 A1 和 A2 之间的导流区,回流比为 3.系统总停留时间(HRT)为 40 h,温度用加热器控制在 27~33℃,好氧单元 DO 控制在 2~6 mg/L.对比运行的 A1/A2/O 系统,采用半软性填料,其他操作条件同上.试验用焦化废水原水取自首钢焦化厂调节池,试验时用磷酸调节原水 pH 到 7.0~7.5 范围.

1.2 废水水质分析方法

COD、NH₄⁺-N 测定方法采用国家标准方法^[17].TOC 采用总有机碳分析仪(SHIMADZU TOC-5000A,日本)测定.相对分子质量分布采用超滤膜分级过滤的方法(MILLIPORE, Stirred Cell 超滤器和 HM 系列平片超滤膜)测定.原水和出水中的有机组分采用

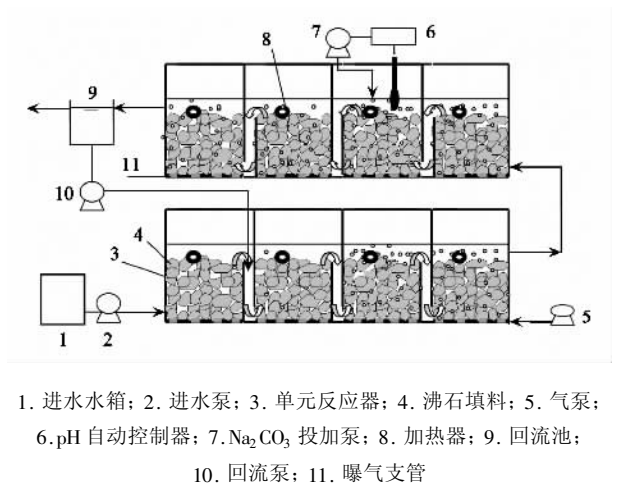


图 1 沸石床多级生物膜系统装置示意
Fig.1 Diagram of zeolite media packed multistage-biofilm system

GC-MS测定,并采用固相萃取作为前处理,具体方法参见文献[18].

2 结果与讨论

2.1 进水负荷对NH₄⁺-N和 COD 去除稳定性的影响

通过调整进水污染物浓度,考察了进水 NH₄⁺-N、COD 负荷对沸石床多级系统出水稳定性的影响,见图 2.从图 2(a)可见,当进水 NH₄⁺-N 负荷 ≤ 0.21 kg/(m³·d)时,系统对 NH₄⁺-N 的去除稳定,去除率 > 98%,出水平均浓度为 (2.2 ± 1.2) mg/L,远低于国家一级排放标准(15 mg/L)(GB 8978-1996).当负荷 > 0.21 kg/(m³·d)时,系统对 NH₄⁺-N 去除率下降,出水浓度增加并超过 15 mg/L.这可能是沸石系统硝化细菌的生长量受填料比表面积的限制,当进水 NH₄⁺-N 负荷超过硝化细菌最大降解负荷时, NH₄⁺-N 去除效果降低.从图 2(b)可以看出,系统对 COD 有较好的去除效果,当进水 COD 负荷 ≤ 1.35 kg/(m³·d)时,最大去除率可达 91.1%,且稳定性较好,出水浓度随进水负荷的提高上升缓慢.出水 COD 的平均浓度为 (228 ± 60) mg/L,接近国家二级排放标准(GB 8978-1996).

2.2 冲击负荷对NH₄⁺-N去除稳定性的影响

为了考察沸石床多级生物膜系统的抗冲击负荷性能,采用了高低 2 个 NH₄⁺-N 冲击负荷条件进行了试验,并在相同条件下与 A1/A2/O 系统进行对比.在低冲击负荷时,进水 NH₄⁺-N 平均负荷从 0.17 kg/(m³·d)迅速提高到 0.20 kg/(m³·d),增加的负荷为 0.03 kg/(m³·d)(进水 NH₄⁺-N 浓度增加约 50 mg/L);在高冲击负荷时,进水 NH₄⁺-N 平均负荷从 0.13 kg/(m³·d)迅速提高到 0.19 kg/(m³·d),增加的

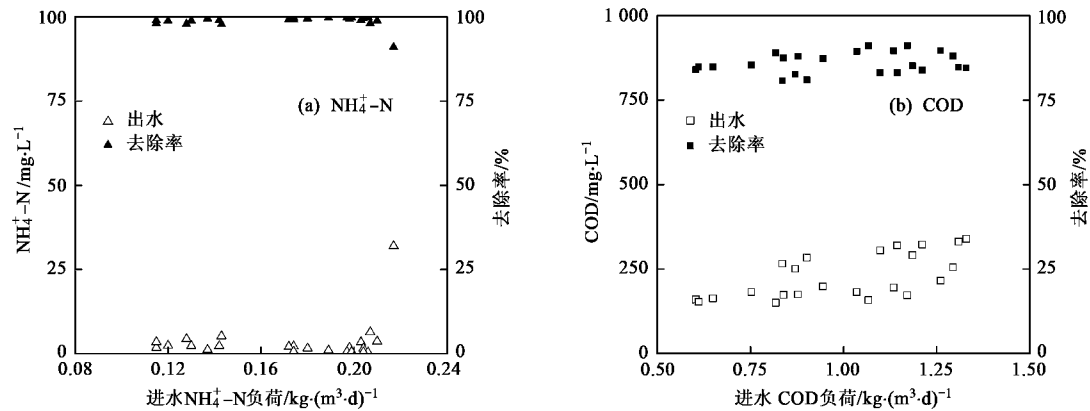


图 2 进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 COD 负荷与出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 COD 浓度、去除率的关系

Fig.2 Relationships of the influent $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and COD loading rates with the effluent $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and COD concentrations and removal efficiencies

负荷为 $0.06\text{ kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ (进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度增加约 100 mg/L).两系统在冲击负荷条件下的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 历时曲线见图 3.

从中可以看出,无论是低冲击负荷还是高冲击负荷,沸石床多级生物膜系统的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 出水浓度都低于对比系统,表现出更好的抗 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 冲击负荷性能.在低冲击负荷时,提高负荷的短期内两系统出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度都有提高,但是沸石床多级系统的出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 低于对比系统,并且在 15 mg/L 以下,而对比的 A1/A2/O 系统出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度波动较大,在受冲击负荷初期超过 15 mg/L .这是因为,在冲击负荷短期内系统的单位容积的硝化速率不能明显提高,而多级系统选用的天然斜发沸石有较强的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 吸附

能力(极限容量为 0.318 mg/g),而且这种吸附性能受表面生长的生物膜影响很小^[19,20],在冲击负荷时能在一定程度上通过离子交换作用降低反应器中的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度,削弱冲击负荷对出水的影响,使出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度在一定程度上保持稳定^[21,22].在高冲击负荷条件下,两系统在受冲击后初期($403\sim 408\text{ d}$),沸石系统出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度明显优于对比系统,当 408 d 后沸石床系统出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度虽然超过 15 mg/L ,但是还好于对比系统.这是因为沸石填料交换容量与速率有交换极限,当长时间受高负荷冲击时,沸石 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 交换量逐渐趋于饱和,随着系统中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 平衡浓度升高,吸附增加量减少,所以后期抗冲击能力下降.

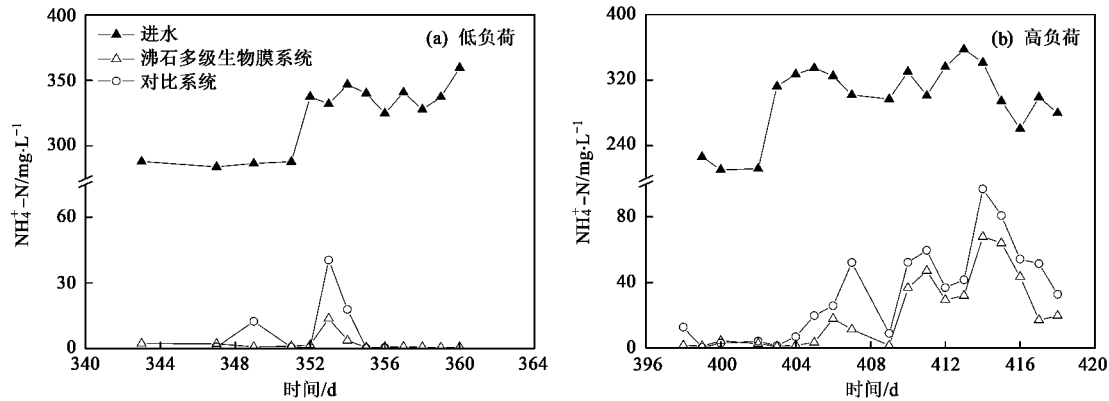


图 3 低负荷与高负荷冲击条件下 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 历时曲线

Fig.3 Chronological curves of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ concentrations during the weak and strong shock loadings

2 个冲击负荷运行阶段沸石床多级生物膜系统对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的平均去除率分别为 99.0% 、 92.9% ,高于

对比系统的 96.8% 、 89.3% ,两系统对 COD 的去除效果接近(图表没有列出).可见,沸石床多级生物膜

系统有较强的抗冲击负荷能力,在低于 0.03 kg/(m³·d)冲击负荷时,出水NH₄⁺-N浓度能达到国家一级排放标准,表现出良好的去除NH₄⁺-N稳定性.

2.3 系统沿程功能分区规律

图 4 为沸石床多级生物膜系统沿程 COD 和 NH₄⁺-N浓度变化情况.由于出水 3 倍回流到 A1、A2 单元反应器的导流区,A1 单元反应器上清液容易受到回流水的影响,所以水质波动较大.从图4(a)试验结果可以看到,COD 的去除主要集中在 O1、O2 单元,如第 406 d 的 O1、O2 单元反应器 COD 去除贡献率为 56.9%,是主要的有机物降解区域.O2 以后好氧单元反应器 COD 浓度变化较小.好氧单元反应器 NH₄⁺-N去除分为明显的 2 个区段.第一区段为 O1、O2 单元反应器,NH₄⁺-N降解速率较慢.该区段第 406、505、522 d NH₄⁺-N平均去除负荷分别为 0.04、0.10、0.15 kg/(m³·d).第二区段为 406、522 d 的 O3、O4、O5 单元反应器,505 d 的 O3、O4 单元反应

器,NH₄⁺-N降解速率较快.第二区段单元反应器第 406、505、522d NH₄⁺-N平均去除负荷分别为 0.34、0.34、0.33 kg/(m³·d).可以看出第二区段NH₄⁺-N降解速率在不同的进水负荷条件下几乎相同,但是明显高于第一区段,约为第一区段的 2~8 倍.这可能有两方面的原因,一方面是第二区段有毒物质浓度降低,对硝化细菌的抑制减少,硝化细菌有较强的硝化活性,如已有研究报道在焦化废水中苯酚、硫氰酸盐和氰化物对硝化细菌有不同程度的毒性和抑制作用^[23-24];另一方面,第二区段中可生化有机物含量降低,异养菌数量减少,减少了与硝化细菌的竞争,从而使系统表现出更好的NH₄⁺-N去除效果和稳定性.Chudoba 等^[25]也研究发现在生物处理工艺中将不同功能细菌分隔在不同的生物膜反应器中,容易控制不同细菌的最佳生长条件,提高反应动力学常数,从而提高系统的处理效果.

结合COD与NH₄⁺-N的沿程降解规律可以看出,

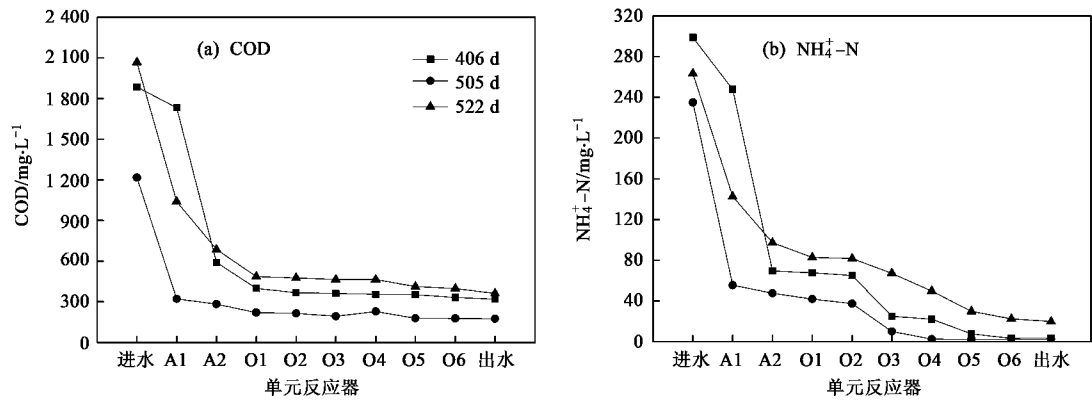


图 4 单元反应器沿程 COD 和 NH₄⁺-N 的降解规律

Fig.4 COD and NH₄⁺-N reduction along reactor cells

沸石床多级系统的好氧段出现明显的功能分区,第一段是异养菌和自养菌共存区域,脱碳/硝化功能区(C/N区),而第二段有机物降解基本完成,是主要的硝化功能区(N区).其中N区的NH₄⁺-N降解速率明显高于C/N区.而且随着进水NH₄⁺-N负荷的提高,硝化功能区沿程后移并充分利用后续的单元反应器,这种功能区的后移一定程度上缓减了进水NH₄⁺-N负荷的波动,提高了系统的NH₄⁺-N去除稳定性.

2.4 进出水有机组分分析

为了考察沸石床多级生物膜系统进出水有机物组成,对系统进出水进行了 TOC 相对分子质量分布测定(见图 5)与 GC-MS 分析.从图 5 测定结果来看,焦化废水进水组成中相对分子质量 < 1 × 10³、1 ×

10³ ~ 1 × 10⁴、> 1 × 10⁴ 的 TOC 浓度分别为 227.6、104.8、35.0 mg/L,分别占总 TOC 的 62.0%、28.5% 和 9.5%.表明焦化废水原水中以相对分子质量 < 1 × 10³ 的小分子物质为主,GC-MS 测定进一步表明这些物质主要为苯酚、甲酚、二甲酚、吡啶、吡啶、喹啉,这个结果与其他研究者一致^[1,8].这些物质中,苯酚和甲酚等是文献中已经报道的抑制硝化细菌活性的重要化学物质,而且苯酚在焦化废水中浓度高,使得普通好氧活性污泥系统硝化稳定性变差^[23].本研究采用多级系统,使得对硝化细菌有抑制的有机物在 C/N 功能区充分降解,在一定程度上减少了 N 区的硝化细菌抑制和异养细菌的竞争,提高了系统 NH₄⁺-N 去除的稳定性.焦化废水进水中,相对分子质

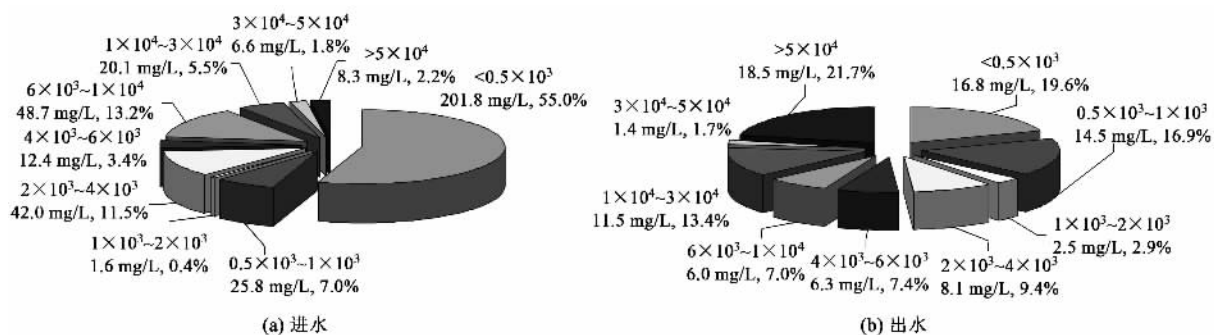


图5 沸石系统进水和出水相对分子质量中有机物 TOC 相对分子量分布

Fig.5 Relative molecular weight distributions of organic compounds (TOC) in raw wastewater and zeolite system effluent

量 $>1 \times 10^3$ 的组份也有相当大的比例, 这些大分子物质一般难于用 GC-MS 分析检测, 在文献中报道较少, 需要进一步研究确认。

焦化废水经过沸石床多级生物膜系统处理后的出水组成中相对分子质量 $<1 \times 10^3$ 、 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^4$ 、 $>1 \times 10^4$ 的 TOC 浓度分别为 31.2、22.9、31.5 mg/L, 分别占总 TOC 的 36.5%、26.7% 和 36.8%。相比于焦化废水原水, 出水中相对分子质量 $<1 \times 10^3$ 和 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^4$ 这 2 个范围的有机物有很好的降解, 相对分子质量 $>1 \times 10^4$ 的 TOC 浓度变化不大。出水组成中相对分子质量 $<1 \times 10^3$ 的物质比例减少, GC-MS 分析检测主要为吡啶类物质; 残余有机物中相对分子质量 $>1 \times 10^3$ 物质比例增加, 成为主要出水组成物质, 这些物质中可能是原水中的难降解有机物和微生物代谢产物。

3 结论

(1) 采用以沸石为填料的多级生物系统处理焦化废水, 当进水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 负荷 $\leq 0.21 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 、COD 负荷 $\leq 1.35 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时, 出水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 COD 的平均浓度分别为 $(2.2 \pm 1.2) \text{ mg/L}$ 和 $(228 \pm 60) \text{ mg/L}$, 平均去除率分别达 $(99.1 \pm 0.5)\%$ 和 $(86.0 \pm 2.6)\%$ 。

(2) 在冲击负荷的条件下, 沸石床多级生物膜系统的除氨稳定性要优于采用半软性填料的传统 A1/A2/O 系统。在选取包含冲击负荷的 2 个运行阶段, 沸石床多级系统对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的平均去除率分别为 99.0%、92.9%; 高于 A1/A2/O 系统的 96.8%、89.3%。

(3) 在出水回流条件下, 沸石床多级生物膜系统好氧段出现 2 个功能区: C/N 区和 N 区。在 C/N 区 COD 浓度迅速下降, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度下降较慢; 在 N 区 COD 浓度基本不变, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度下降迅速, 降解速度

是 C/N 区的 2~8 倍。功能分区有利于提高沸石床多级生物膜系统对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的去除效果和抗 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 冲击负荷能力。

(4) 焦化废水进水组成中相对分子质量 $<1 \times 10^3$ 、 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^4$ 、 $>1 \times 10^4$ 的 TOC 浓度分别为 227.6、104.8、35.0 mg/L, 分别占总 TOC 的 62.0%、28.5% 和 9.5%。经过沸石床多级生物膜系统处理后出水中 $<1 \times 10^3$ 、 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^4$ 、 $>1 \times 10^4$ 相对分子质量的 TOC 浓度分别为 31.2、22.9、31.5 mg/L, 分别占总 TOC 的 36.5%、26.7% 和 36.8%。其中相对分子质量 $<1 \times 10^3$ 和 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^4$ 这 2 个范围的有机物有很好的降解, 出水残余物质主要为相对分子质量 $>1 \times 10^3$ 的有机物。

参考文献:

- [1] Zhang M, Tay J H, Qian Y, *et al.* Coke plant wastewater treatment by fixed biofilm system for COD and $\text{NH}_3 - \text{N}$ removal[J]. Water Res, 1998, **32**(2): 519-527.
- [2] Vazquez I, Rodriguez J, Maranon E, *et al.* Simultaneous removal of phenol ammonium and thiocyanate from coke wastewater by aerobic biodegradation[J]. J Hazard Mater, 2006, **137**: 1773-1780.
- [3] Ghose M K. Complete physico-chemical treatment for coke plant effluents[J]. Water Res, 2002, **36**: 1127-1134.
- [4] 何苗, 张晓健, 雷晓玲, 等. 焦化废水中有机物曝气吹脱条件下的挥发特征[J]. 环境科学, 1997, **18**(5): 34-35.
- [5] 韦朝海, 贺明和, 任源, 等. 焦化废水污染特征及其控制过程与策略分析[J]. 环境科学学报, 2007, **27**(7): 1083-1093.
- [6] Maranon E, Vazquez I, Rodriguez J, *et al.* Treatment of coke wastewater in a sequential batch reactor (SBR) at pilot plant scale[J]. Bioresource Technol, 2008, **99**: 4192-4198.
- [7] Cameron S, Paul L. Thiocyanate degradation during activated sludge treatment of coke-ovens wastewater[J]. Biochem Eng J, 2007, **34**: 122-130.
- [8] Li Y M, Gu G W, Zhao J F, *et al.* Treatment of coke-plant wastewater by biofilm systems for removal of organic compounds and nitrogen[J]. Chemosphere, 2003, **52**(6): 997-1005.

[9] Vazquez I, Rodriguez J, Maranon E, *et al.* Study of the aerobic biodegradation of coke wastewater in a two and three-step activated sludge process[J]. *J Hazard Mater*, 2006, **137**: 1681-1688.

[10] 赖鹏,赵华章,叶正芳,等.生物滤池 A/O 工艺处理焦化废水研究[J]. *环境科学*, 2007, **28**(12): 2727-2733.

[11] Qi R, Yang K, Yu Z X. Treatment of coke plant wastewater by SND fixed biofilm hybrid system[J]. *J Environ Sci-China*, 2007, **19**: 153-159.

[12] Lee M W, Park Y J, Park J M, *et al.* Control of external carbon addition in biological nitrogen removal process for the treatment of coke-plant wastewater[J]. *Water Environ Res*, 2001, **73**(4): 415-425.

[13] 李咏梅,顾国维,仇雁翎,等.厌氧酸化在焦化废水脱氮和毒性削减中的作用[J]. *环境科学*, 2001, **22**(4): 86-90.

[14] Qian Y, Wen Y B, Zhang H M. Efficacy of pre-treatment methods in the activated sludge removal of refractory compounds in coke-plant wastewater[J]. *Water Res*, 1994, **28**(3): 701-707.

[15] Ning P, Bart H J, Jiang Y J, *et al.* Treatment of organic pollutants in coke plant wastewater by the method of ultrasonic irradiation catalytic oxidation and activated sludge[J]. *Sep Purif Technol*, 2005, **41**: 133-139.

[16] 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 Biochem*, 2003, **38**: 777-781.

[17] 国家环境保护总局.水和废水监测分析方法[M].(第四版).北京:中国环境科学出版社,2002.

[18] 左晨燕,何苗,张彭义,等. Fenton 氧化/混凝协同处理焦化废水生物出水的研究[J]. *环境科学*, 2006, **27**(11): 2201-2205.

[19] Ori L, Michal G. Ammonia removal using ion exchange and biological regeneration[J]. *Water Res*, 1998, **32**(7): 2019-2028.

[20] 戴兴春,黄民生,徐亚同,等.沸石强化生化装置脱氮功能的效果及机理初探[J]. *环境科学*, 2007, **28**(8): 1882-1888.

[21] Inan H, Baykal B B. Clinoptilolite: a possible support material for nitrifying biofilms for effective control of ammonium effluent quality? [J]. *Water Sci Technol*, 2005, **51**(11): 63-70.

[22] Chang W S, Hong S W, Park J. Effect of zeolite media for the treatment of textile wastewater in a biological aerated filter[J]. *Process Biochem*, 2002, **37**: 693-698.

[23] Lee M W, Park Y J. Biological nitrogen removal from coke plant wastewater with external carbon addition[J]. *Water Environ Res*, 1998, **70**(5): 1090-1095.

[24] Kima Y M, Park D, Lee D S, *et al.* Inhibitory effects of toxic compounds on nitrification process for cokes wastewater treatment[J]. *J Hazard Mater*, 2008, **152**: 915-921.

[25] Chudoba P, Pujol R. A three-stage biofiltration process: performances of a pilot plant[J]. *Water Sci Technol*, 1998, **38**(8-9): 257-265.

[26] 李旭东,汪群慧,李祎飞,等. FCR 多级接触氧化系统处理乳品工业废水的研究[J]. *环境科学*, 2007, **28**(9): 2020-2024.