

一种包埋微生物复合填料的制备及生物脱硝性能评价

李顺义, 朱仁成, 王岩

(郑州大学化工与能源学院, 郑州 450001)

摘要: 采用包埋固定法制备出一种复合生物填料, 测其各项理化性质, 并以 NO_x 废气验证其生物脱硝性能。填料主要由碳酸钙、牛粪堆肥腐殖质、轻质珍珠岩、网状纤维及脱硝功能微生物等复合而成, 粒径 $\phi 12 \times 20$ mm, 自然堆积密度 $471 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 持水量 49%, 比表面积 $3.91 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, pH 10.5 ± 0.2 ; 填料长期在潮湿环境中保持良好的粘结强度、营养缓释及 pH 缓冲能力。初期复合填料中脱硝微生物数量达 $5.3 \times 10^5 \text{ CFU} \cdot \text{g}^{-1}$, 随着实验运行微生物数量呈几何级增长, 运行 60d 后达到 $8.6 \times 10^8 \text{ CFU} \cdot \text{g}^{-1}$; 停运 30d, 重启后净化效率基本不变。脱硝过程中微生物起主要作用, 当进气负荷低于 $1878 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$, 停留时间为 14.47 s, NO_x 净化率达 93.15%。

关键词: 复合填料; 脱硝; 生物过滤塔; 功能微生物

中图分类号: X512

A composite filler embedding functional bacterium: Preparation and Evaluation for denitration

LI Shunyi, ZHU Rencheng, WANG Yan

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001)

Abstract: In this study, a biological filler was prepared adopting entrapping method and the physicochemical property was evaluated, then the removal capacity of denitration was assessed with the air polluted by NO_x. The filler was composited with CaCO₃, compost humus, light pearlite, reticular fibre and denitration microbe, et al. The composite granule is a porous granule ($\phi 12 \times 20$ mm) with a bulk density of $471 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, the moisture retention capacity of 49%, the specific surface area of $3.91 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and the pH 10.5 ± 0.2 . The filler having buffer capacity can retain well bonding strength under high humidity environment for a long time, and it can provide nutrients for microbe. Initially, the quantity of microbe was $5.3 \times 10^5 \text{ CFU} \cdot \text{g}^{-1}$ increaseing in geometric growth with the operation. After 60 days, the quantity had increased to $8.6 \times 10^8 \text{ CFU} \cdot \text{g}^{-1}$. After the lay-up period of 30 days, the purification efficiency almost stayed the same level after restarted. In the denitration, the microbial plays a key role and the removal rate could be 93.15 % when the intake loading of BF1 was $1878 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ and EBRT was 14.47 s, .

Key words: composite filler; denitration; biofilter; functional bacterium

0 引言

生物法是目前处理恶臭气体最常用的技术之一, 尤其对那些低浓度、大气量的可生化性有机物^[1]。填料是微生物附着生长、物质传递的载体, 并提供适宜微生物生长的微环境, 是生物除臭过程的核心组件^[2-3]。常用除臭填料分为天然、人工合成两类。堆肥、玉米芯^[4-6]等是较好的天然材料, 但运行一段时间后, 易压实、破碎, 导致压降升高, 气流分布不均, 去除效率降低, 同时填料易腐解, 需 1~3 年更换一次, 给工业应用带来极大不便。近年来, 合成填料迅速发展, 如拉西环、聚氨酯泡沫塑料等得到实践应用。这类填料质轻、强度高、耐用性强; 但生产成本低, 且不能为微生物提供营养物质, 限制了这类填料的广泛应用。

基金项目: 教育部博士点基金新教师类 (20124101120015); 河南省科技攻关项目 (122102310366)

作者简介: 李顺义 (1976-), 男, 郑州大学副教授, 博士, 主要从事大气污染控制研究. E-mail: lsy76@zzu.edu.cn

复合填料具有机械强度高、pH 缓冲性能好且包含营养物质等优点，成为当前研究的热点。E.Dumont 等^[3]利用 CaCO_3 、有机黏结剂、磷酸脲等复合制得颗粒填料，该填料具备营养源和 pH 缓冲性能，对 H_2S 的去除性能优于对比填料松树皮、熔岩，但养分易浸出，缺乏缓释性。Wu-Chung Chan 等^[7]采用聚乙烯醇、硝化纤维、 KNO_3 等复合出多孔球形填料，其具备营养且 pH 缓释性好，对醋酸正丁酯有较好的去除效率。国内陈建孟等^[2]、李顺义等^[8]以及张永奎等^[9]在新型复合填料方面做了大量研究，克服了传统填料的部分缺陷。但已有的复合填料自身并不携带微生物，在运行初期需经过较长时间的驯化挂膜阶段，延长了生物塔的启动时间、增加了系统操作复杂性。

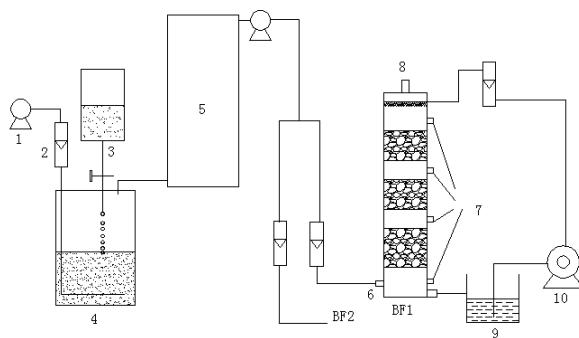
基于以上背景，本研究采用低水溶性堆肥腐殖质作为微生物营养源， CaCO_3 为 pH 缓冲剂，轻质珍珠岩及立体网状纤维作填料骨架；用粘合剂将营养源、pH 缓冲剂、接种有功能微生物的菌剂载体等粘合在一起，形成适宜微生物生长的微环境作为菌源，采用包埋固定技术，通过平膜挤压造粒法制得包埋微生物的柱状填料，以期获得携带大量脱硝功能微生物的复合填料。该填料可以省去生物塔运行前期的接种挂膜阶段，从而缩短生物塔的启动时间。

1 材料与方法

1.1 填料制备

该复合填料是由菌剂载体、营养源、 CaCO_3 、珍珠岩、水泥及纤维等有机无机材料复合而成。制备步骤如下：（1）以 18~20 目球形活性炭颗粒作菌剂载体浸于功能微生物（实验室前期筛选的硝化-反硝化复合脱氮菌群）悬浊液里，在 $120 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 摇床中震荡接种 7-10 d；（2）将富含功能微生物的菌剂载体（15-20 份）、营养源（经干燥、粉碎处理后的微溶性牛粪堆肥腐殖质，20~80 目，25-30 份）、pH 缓冲物质（ CaCO_3 ，8~10 份）、轻质骨架（多孔珍珠岩，18~20 份）、交联材料（市场上购买的立体网状纤维，7~10 份）及水泥（10~15 份）等粉末在容器中搅拌 15 min，混合均匀；（3）于另一容器中加入 46% 水玻璃胶黏剂（占总质量的 28~30%），在 $250 \sim 500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的连续搅拌下缓慢加入上述混合物，搅拌至混合物整体颜色一致为褐色；（4）利用平膜挤压造粒法对上述混合物进行造粒，呈 $\phi 12 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 的圆柱状；（5）新造填料于通风、阴凉干燥处静置养护 1~2 周待用。其中立体网状纤维在搅拌过程中被撕开成为一根根两头带钩形的单丝且相互牵扣，呈三维立体分布，提供网状承托作用，增强填料的韧性及抗裂性。

1.2 实验装置



1. 空气泵 2. 气体流量计 3. NaNO_2 、 FeSO_4 和 10% H_2SO_4 池 5. 气体混合室 6. 进气口 7. 取样口 8. 出气口 9. 储液池 10. 循环泵

图 1 实验装置流程示意图

Fig.1 Schematic diagram of the experimental apparatus

实验装置如图 1 所示。生物塔内径 160mm、高 2000mm，采用滤网结构分 3 层，自下向上依次为底层（靠近进气口）、中间层和上层，填料层的高度分别为 400mm、300mm、300mm，各层间隙为 200mm，并在每层填料层上方 100mm 处设置气体采样口。反应器的有效容积为 20.1 L。 NO_x 废气采用 NaNO_2 溶液滴入 FeSO_4 和 10% 的 H_2SO_4 混合液中反应生成，并通入空气模拟生成。进口气体组成为 NO_x : $46 \sim 2285 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$, O_2 : 21% 左右, N_2 : 79% 左右; 气体停留时间为 14.47s \sim 24.12s。废气从塔的底部通入，与循环液逆流接触。

1.3 实验设计

生物过滤塔 1 (BF_1) 和生物过滤塔 2 (BF_2) 的装置相同只是填料不同，分别装填复合填料和高温灭菌后的复合填料。喷淋水(自来水)由塔顶部向填料定时喷洒(每天喷淋 5 min)，喷淋量为 3 L，保持填料的湿度在 40% 左右。共运行 120 d，分为 3 个不同阶段，运行过程中 NO_x 浓度从 $46 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ 逐步增加到 $2285 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ (通过增加 NaNO_2 溶液的滴加量来控制)。为模拟实际操作中大型生物滤塔通常会出现负荷波动、设备调整、检修等非正常工况，于 60~90 d 设置 1 个月的闲置期，考察生物塔对这些非稳态状况的适应性。

1.4 分析方法

电镜分析：日本 JSM-7500F 型冷场发射扫描电子显微镜。加速电压 10.0 kV。

比表面积：GeminiVI2390 型比表面积及孔隙度分析仪。

颗粒强度：YHKC-2A 型颗粒强度测定仪（量程 0-500N，姜堰市银河仪器厂）。

生物量：从塔内取出有代表性的若干填料样品，采用平板涂布法对微生物计数。

填料 pH：随机取 50 g 填料样品浸于 500 ml 蒸馏水中^[2]，机械震荡 24 h 后测得 (HI8242 型便携式 pH 测量仪)。

溶解性营养释放量：溶解性营养释放量实验在一根长 600 mm，内径 102 mm 的 PVC 柱内进行。取适量填料放入柱内，采用 500 ml 蒸馏水循环喷淋 5min/d，每天更换淋溶液，测淋溶液中的 TOC、TN。

NO_x 分析：GT901-NO (0-5 000 PPM)、GT901-NO₂ (0-5 000 PPM) 便携式气体检测仪（深圳市科尔诺电子科技有限公司）。

2 结果与讨论

2.1 基本理化特性

该复合填料的基本特性参数如表 1 所示，并与玉米芯、陶粒两种常规有机、无机生物滤塔填料以及文献报道的填料的理化参数进行比较。复合填料的自然堆积密度为 $471 \text{ Kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，与 UP20 和 PVA 相比，该密度相对较小，与轻质陶粒填料相近；平均颗粒机械强度为 427.3 N，大于玉米芯，但小于陶粒 ($>500 \text{ N}$)；比表面积为 $3.91 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ，大于 UP20 (<1)；因此，满足理想生物除臭填料质轻、机械强度高、比表面积大等基本特性^[3]。填料介质中含有适当水分对维持微生物的活性至关重要，一般来说，最佳持水量应控制在 40%~80%^[10]，而合成的复合填料的持水量为 49%，与其他几种文献填料持水能力相当，可满足微生物正常生长的需求。另外，复合填料碱性的 pH 值 (10.5 左右) 起到中和酸性气体及中间产物的作用，克服了一般生物除臭填料易被酸性气体酸化的缺点。图 2 (a)、2 (b) 分别为 BF_1 塔内复合填料装塔前和装塔运行 30 d 后的 SEM ($\times 2000$) 照片。由图可见，运行 30 d 后，填料表面的粗糙程度明显增大，出现许多空隙，可能是填料表面的营养源被微生物降解利用及

115

表 1 填料的基本性质

Table 1 Basic properties of novel filler

	尺寸大小 /mm	堆积密度/Kg/m ³	持水量/%	比表面积/m ² /g	孔隙率/%	pH	备注
玉米芯 ^[5]	10 × 10 × 15	110	70 ~ 80	0.22~0.24	69~74	6.7	传统有机材料
陶粒 ^[5]	φ10 ~ 13	420~460	< 10	1.5~3.0	45~48	6.9	传统无机材料
UP20 ^[11]	φ7 × 15	920	47	<1	—	8.1	E.Dument 等合成填料
PVA ^[4]	φ 4.0	692	50.5-66.8	—	—	6.9-7.2	Wu-Chung Chan 合成填料
缓释填料 ^[2]	50×50×50	164.3	46.7±1.6	—	88±1	7.9±0.1	陈建孟等合成填料
复合填料	φ12 × 20	471±0.8	49±1.3	3.91±0.2	38~41	10.5±0.2	本研究合成填料

pH 缓冲物质和酸性物质中和反应后形成的。经测试发现, 填料的比表面积从 $3.91 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 增大到 $4.45 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 比表面积的增大更有利于微生物的附着生长。但填料本身仍保持致密的结构, 未出现解体、破裂现象, 胶黏剂及骨架具有良好的稳定性, 此过程中固化的水泥及耐腐蚀的珍珠岩起到关键作用。整个 120 d 运行周期内, 微生物对填料本身中有机质有一定的降解性, 但破碎的填料极, 反应该填料耐用性较好。

120

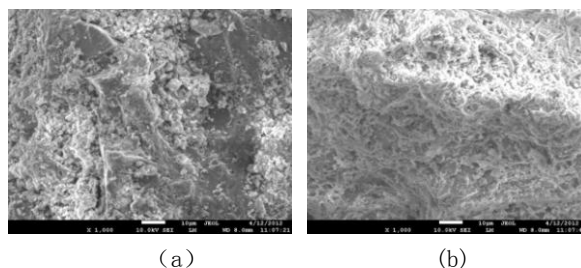


图 2 复合填料的 SEM 照片: (a)测试前 (b)运行 30 d 后

125

Fig2. Characteristic of filler observed through SEM: (a) before tested; (b) packed into BF₁ for 30 days.

2.2 复合填料 pH 缓冲性能

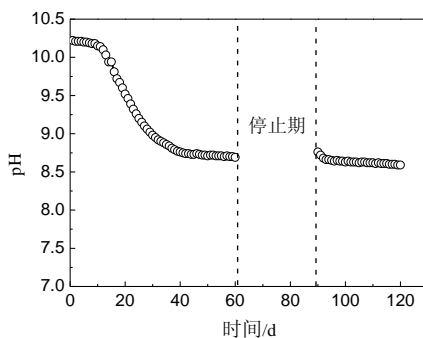


图 3 复合填料的 pH 缓冲能力

Fig.3 pH buffering capacity of novel filler

130

pH 是影响微生物生理活动的一个重要因素, 对微生物表面负电荷、酸活性及微生物各种酶的活性都会产生影响, 是影响微生物生长和新陈代谢的主要因素之一。图 3 为复合填料在生物塔运行过程中 pH 变化情况, 整个过程除每天定时、定量喷淋自来水外, 无人工的 pH 调控。开始前 12d, 填料的 pH 一直很稳定, 维持在 10.0 以上。该复合填料含有 pH 缓冲剂 (CaCO_3) 和碱性胶黏剂 (NaSiO_3), 与脱硝过程产生的 H^+ 反应生成 CO_2 、 H_2O 和 Ca^{2+} 等, 阻止了 pH 的下降。随着填料表层 CaCO_3 逐渐消耗殆尽, pH 降至 8.8 后填料的 pH 缓冲性能趋于平稳。一方面, 是由于填料表层的营养源和 CaCO_3 被微生物分解利用或中和后形成大量空隙, 表层以内 CaCO_3 颗粒裸露出来而具有一定的 pH 缓冲效果, 以及部分没有凝结固化

135

的胶黏剂是强碱弱酸盐,也能中和一定量的酸性产物;另一方面,生成的酸性中间产物被微生物利用,可能被转化为中性物质,而维持填料 pH 的稳定性。闲置期过后,填料的 pH 略微升高,是由于期间微生物继续利用营养物质使更多 CaCO_3 暴露出来,中和了残留的酸性物质。整个实验运行期间 pH 始终维持在 8.5 以上,在混合脱氮微生物菌群生长的适宜 pH 范围(7-10)之内^[12]。运行 90d 后法国 E. Dumont 复合的 UP20 的 pH 也从 8.0 下降到 6.5 左右^[3]。相比之下,玉米芯^[5]、塑料滤料等本身呈中性,不具备调节能力,短期内填料的 pH 就从 7 下降到 4.5 左右。如果没有人为的 pH 调节,酸性物质很容易引起反应器系统的“酸化”,超出微生物的环境适应性时,就会造成全塔生物体系的崩溃^[13]。以上表明复合填料具有良好的 pH 缓冲性能。但运行 120 d 后的 pH 缓冲性能还有待继续研究。

2.3 复合填料的营养缓释性能

TOC、TN 等营养成分及其它微量元素的释放是牛粪堆肥腐殖质营养源缓慢溶解扩散和微生物降解的协同作用过程。由图 4 可知,填料前 4 次营养释放量较大,TOC 和 TN 的累积释放率分别达 1.33%和 3.15%,主要是因为水玻璃粘合剂对填料表面的营养源颗粒粘附性差,颗粒易被淋溶水冲洗脱落造成的;而表面以内的营养源颗粒和水泥、粘结剂、立体网状纤维等材料交织在一起,非常牢固,很难被水冲洗脱落,所以后续 10 次的浸出率很小。连续浸提 14 次后 TOC 和 TN 的累积释放率仅为 1.58%和 4.02%,累积释放量仅为 $1.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 填料、 $0.24 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 填料。陈建孟等^[2]制备的复合填料连续浸提 8 次后有机碳、氮源的释放率为 1.68%、5.58%,相应的释放量分别为 $9.70 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 填料、 $0.91 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 填料。可知该复合填料的营养成分释放较为缓慢。同时,运行过程中适量营养物质的释放有利于微生物的生长和污染物的降解。实际运行过程中,由于微生物的降解作用增强,填料的营养缓释量会有所提高。遇到设备调整、检修等非正常状况必须停塔运行时,在便于外界添加营养物质情况下,填料自身携带的营养源也能维持大部分微生物的活性,从而缩短生物塔重新启动时间。

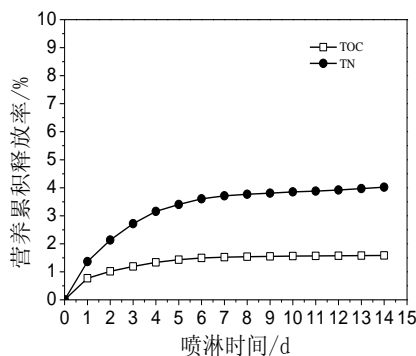


图 4 营养浸出率的变化

Fig.4 The variation of nutrition cumulative release rate of novel filler

2.4 复合填料中微生物量的变化

废气中 NO_x 的去除主要靠微生物的新陈代谢来完成,单位填料生物量直接影响着生物滤塔的工作性能。表 2 显示的是两个生物滤塔在运行启动时均不经过菌液的循环挂膜,每天只喷淋一定量的自来水,单位质量填料上微生物数量的变化情况。 BF_1 装填的是自身携带有微生物的复合填料,而 BF_2 装填的是灭菌后的复合填料。从表 2 可以看出装塔前 BF_1 中填料微生物的携带量为 $5.3 \times 10^5 \text{ CFU} \cdot \text{g}^{-1}$,这是由于复合填料制备中包埋了脱硝功能菌,并且本身又具有一定的营养缓释性,在填料中水分足够的情况下,微生物的含量较高。经过前 10d 的运行, BF_1 复合填料上的微生物快速适应气体中含 NO 、 NO_2 的新环境,数量上有所

增加;而BF₂中复合填料上本身微生物量极少,只能靠空气、喷淋水中的微生物接种、驯化,虽然该填料也含有营养源和pH缓冲性能,但由于空气和水中的微生物量有限,所以初期微生物数量增长非常缓慢,经过30d才达到9.2×10²CFU·g⁻¹。经过适应期后,两填料上微生物量均迅速增加,30d后复合填料上的微生物量达到最大(×10⁸CFU·g⁻¹)。运行60d后,闲置30d,虽然微生物数量均有减少,但减少量都不大;两装置重新启动,短时间内填料上微生物的数量即可得到恢复,与陶粒、塑料环等无机材料相比,复合填料具有明显的优势。分析认为,复合生物填料中含有脱硝微生物,在生物塔启动时,无需循环挂膜,缩短了启动周期,降低了运行成本;另一方面,与无机填料陶粒等相比,复合生物填料良好的持水性和营养缓释性保证了微生物群落的活性稳定性^[14],因此具有良好的抗负荷波动性。

表 2 单位填料生物量的变化
Table 2 The variation of microorganisms

	微生物/ CFU · g ⁻¹	
	BF ₁	BF ₂
开始	5.3 × 10 ⁵	0
1 天	6.7 × 10 ⁵	0
10 天	3.5 × 10 ⁶	4.4 × 10 ¹
30 天	4.1 × 10 ⁸	9.2 × 10 ²
60 天	8.6 × 10 ⁸	8.4 × 10 ³
90 天	1.6 × 10 ⁷	8.3 × 10 ⁴
100 天	9.3 × 10 ⁸	7.6 × 10 ⁵

2.5 生物塔脱硝实验

图 5 给出了BF₁和BF₂运行稳定一段时间后,气体停留时间为14.47s时,NO_x去除能力与容积负荷之间的关系。当BF₁和BF₂的容积负荷分别低于1593mg·m⁻³·h⁻¹、542mg·m⁻³·h⁻¹时(以NO和NO₂总和计),去除能力和容积负荷之间呈较好的线性关系。说明低于该负荷时,NO_x在生物膜内的溶解、扩散速率成为脱硝的主要限制因子,NO_x的去除主要通过NO_x(主要是NO₂)溶解于水和被生物膜吸附降解;高于该负荷时,NO_x溶解、生物膜吸附均达到饱和,微生物的脱硝速率成为限制因子。脱氮过程中,微生物起着主要作用,又BF₁的生物量远大于BF₂,因此,当NO_x的进气负荷为1878mg·m⁻³·h⁻¹时,BF₁和BF₂的最大去除能力分别为1593mg·m⁻³·h⁻¹、542mg·m⁻³·h⁻¹,对应的去除效率分别为93.15%和61.8%。李慧颖等^[15]以生物陶粒为填料,在EBRT为59s时,NO_x进气浓度为286.4mg·m⁻³·h⁻¹时,去除效率达93.6%。可见在较高进气负荷和较短气体停留时间条件下,复合填料对NO_x的去除性能较无机陶粒填料具有一定的优势。BF₁和BF₂的运行条件完全相同,只有BF₁的生物量远大于BF₂的生物量,由此可知,对NO_x的去除中脱氮微生物起主要作用,而不是填料或水体的物理吸附。

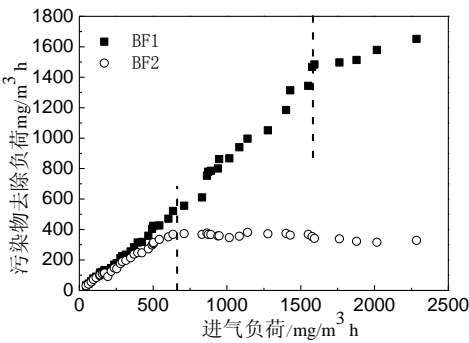


图5 生物塔 BF1 和 BF2 对 NO_x 去除能力与容积负荷之间的关系Fig.5 Removal capacity versus NO_x loading rates for the two biofilter

3 结论

本研究采用包埋固定技术, 将脱氮微生物接种的菌剂载体上复合出一种生物除臭填料。该填料符合理想填料质轻、比表面积大、持水性好、机械强度高基本理化特性。复合填料装塔运行 120 d 过程中, 填料 pH 值处于适宜混合脱氮微生物菌群生长的 pH 范围之内, 该填料具有较好的 pH 缓冲性能。经过 14 d 的淋溶, TOC 和 TN 的累积释放率仅为 1.58% 和 4.02%, 缓释性能良好。装塔运行过程中, 复合填料中微生物对 NO_x 适应能力强, 启动快, 并且微生物量增长迅速。通过两个平行生物塔对比, 复合填料脱硝能力明显优于经高温灭菌后的复合填料, 进气负荷为 $1\,878\text{ mg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ 时, BF₁ 的去除率可达 93.15%。通过比较分析知, 微生物在脱硝中起到主要作用。

[参考文献] (References)

- [1] 陆日明, 王德汉, 项钱彬, 等. 填料组成对生物滤池除臭效果的影响[J]. 农业环境工程学报, 2007, 26(3): 1164-1168.
- [2] 王家德, 金顺利, 陈建孟, 等. 一种缓释复合生物填料性能评价[J]. 中国科学: 化学, 2010, 40(12): 1874-1879.
- [3] E. Dumont, Y. Andres, P. Le Cloirec, et al. Evaluation of a new packing material for H₂S removed by biofiltration[J]. Biochem. Eng. J., 2008, 42(2): 120-127.
- [4] Chan. W.-C., M.-C. Lu. A New Type Synthetic Filter Material for Biofilter: Preparation and its Characteristic Analysis[J]. J Polym Environ, 2005, 13(1): 7-17.
- [5] 李顺义, 张华新, 王岩, 等. 多层生物滤塔去除废气中硫化氢[J]. 农业工程学报, 2010, 26(6): 287-291.
- [6] 李顺义, 杨松波, 李红丽, 等. 玉米芯填料生物过滤法净化含氨废气研究[J]. 高校化学工程学报, 2011, 25(2): 351-355.
- [7] Wu-Chung Chan, Su-Juan Ho. A new type of poly(vinyl alcohol)/nitrocellulose/granular activated carbon/KNO₃ composite bead used as a biofilter material[J]. J Polym Res, 2011, 18(1): 1871-1877.
- [8] 李怀刚, 李顺义, 王岩, 等. 一种复合生物除臭填料的性能评价[J]. 河南化工, 2012, 29(1): 39-42.
- [9] 魏永臣, 程蓉, 周伟, 等. 新型填料特性及其在生物脱硫中的应用[J]. 环境工程学报, 2012, 6(6): 1990-1994.
- [10] Antonio D. Dorado, J.L., David Gabriel, et al. The role of water in the performance of biofilters: Parameterization of pressure drop and sorption capacities for common packing materials[J]. J Hazard Mater, 2010, 180(3): 693-702.
- [11] E Dumont, Y Andres. Evaluation of innovative packing materials for the biodegradation of H₂S: a comparative study[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2010, 85(3): 429-434.
- [12] 耿金菊, 刘登如, 华兆哲, 等. 混合脱氮微生物菌群的高密度培养[J]. 环境科学研究, 2002, 15(5): 22-32.
- [13] 徐娇. 生物法脱除废气中 SO₂ 和 NO 的研究[D]. 天津: 天津大学. 2008.
- [14] 李慧颖, 黄少斌, 卢乐, 等. 有氧条件下生物滤塔去除 NO_x 的挂膜启动及研究[J]. 环境科学, 2011, 32(7): 1881-1887.
- [15] 李慧颖, 黄少斌, 卢乐, 等. 有氧条件下生物滤塔去除 NO_x 的挂膜启动及研究[J]. 环境科学, 2011, 32(7): 1881-1887.