

新型聚乙烯填料生物滴滤床净化硫化氢气体运行特性

伍永钢^{1,2}, 任洪强^{1*}, 丁丽丽¹

(1. 南京大学环境学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京 210093; 2. 安徽师范大学环境科学与工程学院, 芜湖 241000)

摘要: 研究高密度聚乙烯改良型拉西环填料按其不同规格分层填充后生物滴滤床去除硫化氢气体的运行特性. 126 d 的长期运行试验结果表明, 该反应器具有压降低、负荷沿塔高分布均匀的显著优点. 在去除率 > 90% 时, 气体停留时间最短为 12 s, 入口负荷最大为 110 g/(m³·h), 反应器最大去除负荷为 84 g/(m³·h). 底层去除比率在 37% ~ 55% 之间, 负荷在 2 层填料间分布均匀. 整个长期运行期间反应器压降一直低于 280 Pa/m, 反冲周期大于 2 个月, 长期运行底层未发生生物量积累. 稳定运行时压降的变化可以作为反应器反冲的监控指标. 故障恢复试验表明, 反应器在停止供应气相基质 6 d 后, 去除率恢复到 95% 仅需 1 d, 喷淋液 pH 的剧烈变化对于反应器具有明显的不良影响.

关键词: 新型填料; 生物滴滤床; 硫化氢气体; 运行特性; 生物法脱臭

中图分类号: X512 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)07-1451-06

Performance of an Innovative Polyethylene Carrier Biotrickling Filter Treating Hydrogen Sulphide Gas

WU Yong-gang^{1,2}, REN Hong-qiang¹, DING Li-li¹

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China; 2. College of Environmental Science and Engineering, Anhui Normal University, Wuhu 241000, China)

Abstract: Characteristics of double-layer biotrickling filter using high density polythene rasching rings carrier treating waste gas containing hydrogen sulphide was studied. Results showed that biotrickling filter had significant advantages of low pressure drop and even load distribution along the reactor height. When removal efficiency was greater than 90%, gas retention time was 12 s, maximum inlet load was 110 g/(m³·h), elimination capacity was 84 g/(m³·h). At steady state, about 37%~55% of hydrogen sulfide load was removed from the lower layer. During long-term operation, pressure drop kept to less than 280 Pa·m⁻¹, the backwashing period was longer than two months, no biomass accumulation happened in the lower layer, and abnormal increase in pressure drop can be used as a indicator of backwashing. Reactor recovery and restart experimental results showed that removal efficiency recovered to 95% in 1 day after 6 days without H₂S, pH dramatic variation of spray liquid had significant adverse impact on biotrickling bed reactor.

Key words: innovative carrier; biotrickling filter; hydrogen sulphide; operation characterization; biological deodorization

随着人们对于环境质量要求的不断提高, 包括挥发性有机物 (VOCs) 和挥发性无机物 (VICs) 的气态污染物污染越来越引起人们的注意. 以硫化氢为主的恶臭物是 VICs 的主要成分, 在工业生产和环境修复过程中广泛存在^[1]. 生物滴滤床通过采用人工接种特定种群的微生物、强化的喷淋有效控制填料床内微生物的微生态环境以及采用人工或天然的惰性填料避免填料的自降解^[2-4], 这些改进使其相对于其它生物处理技术具有基质谱广、负荷高、可操控性强等优点^[5,6], 自 20 个世纪 90 年代以来受到广泛重视.

填料是生物滴滤床中微生物的载体^[7], 填料种类及其装填方式是反应器设计的重要参数. 到目前为止, 多种填料得到研究^[5,8-10], 但普遍存在着压降大、喷淋量大等问题, 这些缺点将直接导致投资及运行费用的增加. 同时, 目前研究采用的填料装填方式

一般从底部到顶部是均匀的 (填料种类为单一或者多种填料混合), 这样在运行中大量的负荷集中在反应器底部, 长期运行易积累过多的生物量和代谢产物^[11], 从而引起压降增加和去除率下降, 需要频繁反冲从而导致运行费用的增加, 不利于工业运行.

本试验采用 2 种不同规格的高密度聚乙烯拉西环改良型专利填料, 在生物滴滤床反应器启动成功后, 考察了反应器在各种负荷条件下的长期稳定运行特性, 并试验了 2 种不同的故障恢复策略.

收稿日期: 2009-09-24; 修订日期: 2009-10-27

基金项目: 江苏省重大支撑计划项目 (BS2008006); 安徽高校省级自然科学基金研究计划项目 (KJ2008B191); 安徽师范大学青年科学基金项目 (2007xqn83)

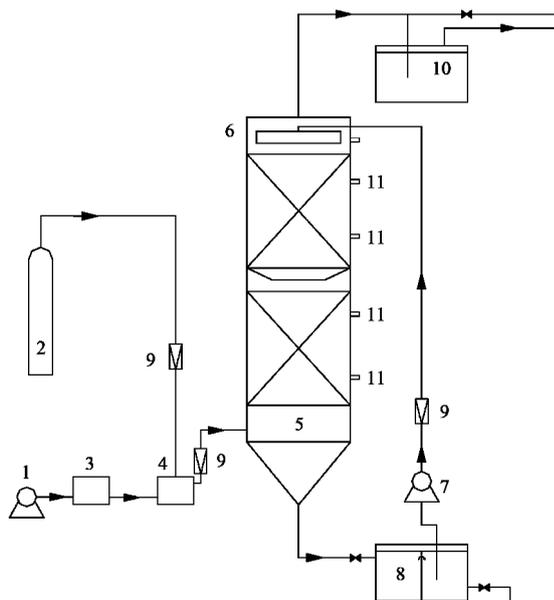
作者简介: 伍永钢 (1975~), 男, 博士研究生, 讲师, 主要研究方向为环境生物技术, E-mail: wuyonggang@nju.org.cn

* 通讯联系人, E-mail: hqren@nju.edu.cn

1 材料与方 法

1.1 实验装置

生物滴滤塔直径 150 mm,由透明有机玻璃制成. 填料层总高度 600 mm,分为 2 层,每层高度均为 300 mm,层间距 100 mm,滴滤塔容积 10.61 L. 实验装置示意图 1. 喷淋泵采用电磁隔膜泵,型号为 pulsatron LPG5,气体流量计采用防腐型转子流量计,型号为 LZB-25F. 进气经加湿后与来自硫化氢储气瓶中的纯硫化氢气体在混合器混合后从填料塔底部通入,喷淋液从顶部喷下,气体净化后从反应器顶部排出到尾气吸收槽. 试验期间温度变化在 20 ~ 28℃.



1. 空气泵; 2. 硫化氢储气瓶; 3. 加湿缓冲器; 4. 混合器;
5. 生物滴滤床; 6. 喷淋头; 7. 喷淋泵; 8. 喷淋液储槽;
9. 流量计; 10. 尾气吸收槽; 11. 取样口

图 1 生物滴滤床去除硫化氢试验装置示意

Fig. 1 Schematic of pilot-scale biotrickling bed for hydrogen sulphide removal

1.2 填料

填料采用高密度聚乙烯改良型拉西环,该填料孔隙率大、强度高、易于挂膜,在试验反应器中分 2 层装填,底层装填较大规格的填料,顶层装填较小规格的填料,具体参数见表 1. 双层填料床由于孔隙率大从而压降低,2 层填料尺寸不同从而生物量的分布也不同,底层不容易积累剩余生物量和代谢物,能有效减少反冲频率.

1.3 反应器运行

表 1 填料参数

Table 1 Parameters of carrier

特征参数	高度 /mm	直径 /mm	表面棱高 /mm	比重 /kg·m ⁻³	比表面积 /m ² ·m ⁻³	填充体积 /L
顶层填料	10	12	2	0.97	400	5
底层填料	25	15	4	0.88	230	5

反应器采用的污泥来源、优势菌种及启动过程见文献 [12]. 反应器挂膜、试运行、正式运行 3 个阶段,共 153 d. 在污泥驯化以后,采用液相连续流强化挂膜法 7 d 完成挂膜. 挂膜完成后进行了连续 20 d 的启动试运行,通过逐步提高进气浓度和缩短气体停留时间 (gas retention time, GRT) 2 种方法提高负荷. 硫化氢浓度在 94 ~ 343 mg/m³,气体停留时间为 25 ~ 47 s,喷淋液流量为 5 L/h.

反应器试运行结束后,进入 126 d 正式运行阶段,将气体停留时间进一步缩短到 12 ~ 19 s,其他操作条件见表 2.

表 2 运行 (126 d) 过程中操作条件

Table 2 Operational conditions for 126 d

操作参数	范围
气体停留时间 /s	12 ~ 19
入口 H ₂ S 浓度 /mg·m ⁻³	30 ~ 567
气体流量 /m ³ ·h ⁻¹	2.0 ~ 3.0
喷淋液流量 /L·h ⁻¹	3.0 ~ 8.0
气液比	150 ~ 375
气相流速 /m·s ⁻¹	0.03 ~ 0.05
喷淋液更换频率	每天更换 25%
温度 /℃	22 ~ 34

在反应器 126 d 运行过程中反冲或停止供气等过程操作时间见表 3,其中未标注的时间为反应器正常运行.

表 3 稳定运行期间的特定操作

Table 3 Certain processes during the long-term operation

时间 /d	备注
16 ~ 17	停止供应硫化氢气体,供应空气和喷淋液
30	反冲
33 ~ 38	故障恢复 1: 停止供应硫化氢气体,供应空气和喷淋液且在喷淋液中加入 S ²⁻
77	GRT 由 19 s 降到 12 s
89	反冲
95 ~ 100	故障恢复 2: 停止供应硫化氢气体,供应空气和喷淋液且在喷淋液中未加入 S ²⁻

1.4 分析项目及方法^[13]

气相硫化氢: 亚甲基蓝分光光度法; pH: PHBJ-260 便携式精密 pH 计 (上海雷磁); 压降: U 形管微差压力计.

2 结果与分析

2.1 负荷及其分布

由图 2 可见,在反应器初始运行阶段,未严格控制入口硫化氢浓度,基本在 $400 \sim 567 \text{ mg/m}^3$ 范围波动,第 15 d 入口浓度升为 567 mg/m^3 ,去除率急剧下降至 70%,在反应器底层填料观察到大量的硫聚物积累,同时压降轻微上升,为此 16、17 d 停止供应基质 2 d,第 18 d 重新通入硫化氢后压降恢复到 180 Pa/m ,反应器经过 18、19、20 d 这 3 d 的运行后于第 21 d 硫化氢去除率恢复到 97%.

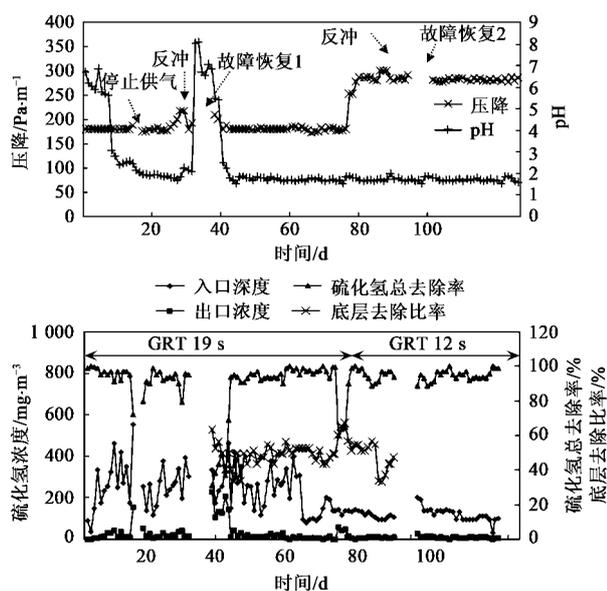


图 2 反应器长期运行结果

Fig. 2 Long-term performance of the polyethylene carrier biotrickling bed reactor

为检测反应器内 2 层填料各自对于去除负荷的贡献,从第 39 ~ 94 d 连续测定了每层填料对硫化氢的去除率,并计算底层填料占总去除率比率,其计算公式如下:

$$\text{底层去除比率}(\%) = \frac{\text{底层去除率}(\%)}{\text{总去除率}(\%)} \times 100\% \quad (1)$$

反应器长期运行的入口负荷和去除负荷见图 3,可知,长期看来,反应器稳定运行时在 GRT 为 19 s 时,入口浓度 $> 350 \text{ mg/m}^3$ [对应的负荷值(以 H_2S 计,下同)为 $70 \text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$],GRT 为 12 s 时,入口浓度 $> 270 \text{ mg/m}^3$ [对应的负荷值为 $81 \text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$]时去除率低于 90%. 达到 GB 14554-1993 规定的二级标准,当 GRT 为 19 s 时最大入口浓度 150 mg/m^3 ,

当 GRT 为 12 s 时最大入口浓度为 120 mg/m^3 .

整个运行期间,由于没有严格控制,入口浓度很不稳定,在 $170 \sim 570 \text{ mg/m}^3$ 之间剧烈变化,但除了入口浓度 $> 400 \text{ mg/m}^3$ 时去除率有明显下降外,其余浓度去除率都较稳定,这一方面说明反应器存在最大去除负荷 EC_{max} (Elimination Capacity),另一方面也说明反应器有较好的抗冲击负荷能力. 从图 3 可知,在保证去除率 $> 90\%$ 的前提下,反应器最大去除负荷 EC_{max} 为 $84 \text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$.

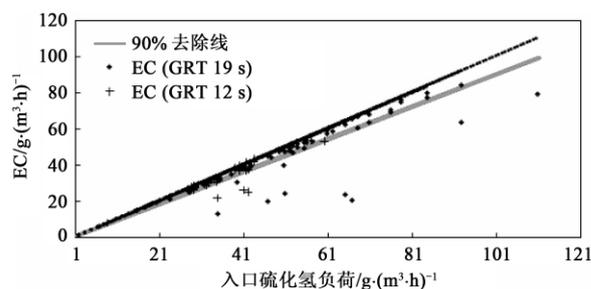


图 3 反应器负荷

Fig. 3 Load and elimination capacity of biotrickling bed reactor

2.2 压降

如图 2 所示,第 29、30 d 反应器去除率持续下降,同时压降明显上升,为此进行了反冲,反冲方法是将反应器充满自来水,然后通入空气,通气时间 5 min,气量 $1.5 \text{ m}^3/\text{h}$. 反冲后去除率明显上升. 同样的反冲在第 89 d 进行了 1 次. 从整个运行期间看来,反应器压降长期稳定在 180 Pa/m (GRT 为 19 s) 和 280 Pa/m (GRT 为 12 s),相应空塔(未进行生物膜接种)压降为 150 Pa/m (GRT 为 19 s) 和 220 Pa/m (GRT 为 12 s).

2.3 故障恢复及 pH

为检验反应器的故障恢复性能,在整个运行期间试验了 2 种故障恢复方法,如表 3 所示,一种是停止供应气相基质但同时供应液相基质(时间为 33 ~ 38 d,通过在喷淋液中加入 Na_2S 溶液, Na_2S 溶液浓度为 $50 \sim 150 \text{ mg/L}$,折算为 H_2S 的负荷值为 $71 \text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$),一种是停止供应气相基质但不供应液相基质(时间为 95 ~ 100 d),结果表明,去除率恢复到 95% 以上,喷淋液中加入 Na_2S 的反应器恢复需要 6 d,而未加入 Na_2S 溶液的反应器恢复只需 1 d.

喷淋液 pH 值由开始运行期间的 6.7 逐渐下降,第 8 d 达到 2.43,整个运行期间最低 pH 值为 1.53,在第一次停止供应气相基质期间 pH 值显著上升,随后的运行过程中,pH 值一直保持稳定在

1.55 ~ 1.7 之间.

3 讨论

3.1 负荷及其分布

硫化氢在生物滴滤床内的降解过程分为化学氧化为固相硫聚物和固相硫聚物生物降解为硫酸 2 步,其中前一步很快,后一步较慢^[1].由于进气首先接触反应器底部填料(逆流式),因此,在反应器底部主要发生化学氧化.对于填料均匀装填的反应器,一般报道大部分的负荷都是在反应器底部去除^[7],这种装填方式的主要不足是容易导致反应器底部硫聚物积累并引起压降增加最终导致去除率下降,需要频繁反冲,增加运行成本和管理难度^[14],同时反应器顶部填料由于负荷不大,其上附着生物量少,未充分发挥作用,造成设备投资的浪费.如果能使负荷在沿整个塔高均匀分布,则既可以改善底部堵塞问题又可以解决顶部填料层的浪费问题.

为此本试验设计了规整分层的填料床,由图 2 可见,反应器底层去除比率除了在第一次故障恢复重启时和改变 GRT 时明显升高(>60%),在反冲后明显下降(<40%)外,其余时间稳定在 37% ~ 55% 之间,两填料层去除负荷基本均匀,与大部分生物滴滤床反应器的表现不同.分析认为这与本试验所采用的填料装填方式有关,本试验装置底部装填较大尺寸的填料,比表面积小,附着的微生物量也小,同时因为处于反应器底部,对于附着其上的微生物来说负荷很高,因此在反应器底部填料上主要发生的是化学氧化作用,产物主要为硫聚物,同时由于填料尺寸较大,空隙率高,硫聚物不易在底部填料中积累,因此压降不易增加(详见 3.2 压降讨论).而在反应器顶部装填较小尺寸的填料,比表面积大,附着的微生物量也大,同时因为处于反应器顶部,对于附着其上的微生物来说负荷较低,因此在反应器顶部填料上化学氧化和生物氧化同时发生,硫聚物得到较为完全的降解,实际在实验中反应器上层填料一直未观察到硫聚物积累,同时观察到整个顶部填料床层生物膜分布均匀.

如图 2 所示,在入口负荷突然增加(GRT 由 19 s 缩短为 12 s)时,由于微生物对于冲击负荷适应需要时间,因此此时硫化氢的主要降解过程为反应器底部的化学氧化,主要产物为硫聚物,此时底层去除比率上升.在第一次故障恢复期间,由于顶部填料上微生物活性下降(详见 3.3 故障恢复讨论),此时底层去除比率上升,而在反冲过后,顶部填料微生物活性

上升,因此底层去除比率下降.

3.2 压降

如图 4 所示,反应器压降主要与 GRT 正相关.当 GRT 由 19 s 缩短到 12 s 时,压降由 180 Pa/m 剧烈上升到 280 Pa/m,这表明反应器压降最主要与 GRT 正相关.当 GRT 维持不变时,反应器在第 30 d 和第 89 d 压降明显上升,分析认为分别与入口冲击负荷和累计入口负荷处理量达到一定临界值有关.

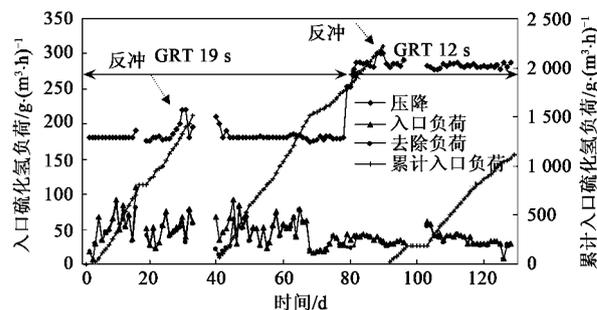


图 4 床层压降与负荷随时间的变化

Fig. 4 Pressure drop and load variation with time

第 15 d 入口硫化氢负荷为 $110 \text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ (浓度为 $567 \text{ mg}/\text{m}^3$),去除率明显下降同时压降轻微上升,在填料床中观察到产生了大量硫聚物.由前面的讨论可知,这主要是因为入口浓度太高形成了冲击负荷造成的.附着于生物膜上的硫聚物降低传质效率并引起压降增加^[15],为此停止供应基质 2 d,去除率有所恢复,但随后持续下降.分析认为由冲击负荷形成的硫聚物附着在生物膜表面影响传质,短时间(2 d)停止供应基质并不能有效缓解冲击负荷造成的影响.因此,在第 30 d 对填料床进行了反冲,有效地去除了附着在生物膜表面的硫聚物,在接下来将近 2 个月的运行中,去除率一直保持稳定,这表明反应器承受冲击负荷时,用短时间停止供应基质的方法(2 d)进行反应器的恢复不如反冲有效和彻底,也表明反应器承受冲击负荷 $> 110 \text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ 时将会因硫聚物积累而产生堵塞,从而造成压降上升和去除率下降.

第 77 d 改变了运行的 GRT(由 19 s 减小到 12 s),压降显著上升,这主要是由于空气流速增加引起的^[16].从第 87 d 开始去除率轻微下降同时压降稍有上升,但同时并未在填料表面观察到硫聚物积累,而反应器内填料表面附着的生物膜量明显增加,可能主要是由于剩余生物量积累从而在填料床内局部形成沟流引起的^[17,18].为此,在第 89 d 对反应器进行了第 2 次反冲,主要是为了去除填料床中剩余生

物量,反冲过后压降和去除率一直保持稳定.分析认为,反应器内部产生剩余生物量积累主要是随着反应器运行时间的延长,累计入口负荷持续增长,当累计入口负荷增加到一定值时[本实验中为 $2\ 200\text{ g}/(\text{m}^3\cdot\text{h})$],反应器内部就将发生因剩余生物量积累而影响传质的情形,此时需要对反应器进行反冲.

滴滤床内剩余生物量和代谢产物去除方法可以分为机械、化学、生物三大类^[19],其中,机械法(主要是反冲,包括水反冲和汽水联合反冲)由于操作简便、效果好、对反应器不良影响最小等优点得到应用^[20,21],汽水联合反冲由于不需要反应器留有大量填料膨胀的空间,在压缩空气供应方便的场合具有一定的优势^[22],但工程应用尤其是大型工程中存在应用难度和费用高的问题.整个实验期间,一共进行了2次反冲,一次是反应器经受了短时间冲击负荷以后,一次是长期稳定运行后.由于本研究新型填料密度与水密度相近及填料表面优良性能,使其减少了汽水联合反冲难度,大部分膜随喷淋液脱落,反冲过程主要用于活化填料作用,因此部分解决了这一应用难题.本试验装置反冲周期较长($>60\text{ d}$),较长的反冲周期能降低操作费用.同时,压降可以作为反应器的运行监测指标,通过压降的变化可以比较方便和灵敏地监测反应器的运行异常.

本试验所采用填料构建的反应器压降长期稳定在 $180\text{ Pa}\cdot\text{m}^{-1}$ (GRT为 19 s)和 $280\text{ Pa}\cdot\text{m}^{-1}$ (GRT为 12 s),这一压降值在保持相同负荷的条件下压降明显低于其他填料,较低的压降可以选用较小功率的风机,能有效降低投资和运行费用,这些特点对于工业装置的设计和运行有重要意义(表4).

表4 不同反应器压降比较

填料	填料尺寸/mm	GRT/s	反应器直径/cm	压降/ $\text{Pa}\cdot\text{m}^{-1}$	文献
活性炭	6	25	10	1 400	[10]
堆肥	10	25	15	1 200	[23]
活性炭	4.5	23	12	2 400	[24]
活性炭	5	16	15	653	[25]

3.3 故障恢复与 pH

实际工业装置的运行由于生产工艺(比如设备大修)等原因,反应器可能短时间没有气相基质供应,对于生物反应器来说,有必要检验其故障恢复和重启动性能,以考察系统非正常运行工况下的可靠性^[26],开发出适当的故障恢复方法,提高反应器对各种非正常工况的适应性.

本试验设计了2种不同故障恢复方法,结果表

明,停止供应气相基质时在液相中供给基质反应器的恢复需要 6 d ,而停止供应气相基质不在液相供给基质反应器恢复仅需要 1 d .2次故障恢复期间,不同的气体停留时间和入口 H_2S 浓度条件下 H_2S 负荷相近[GRT 19 s 时负荷值为 $71\text{ g}/(\text{m}^3\cdot\text{h})$,GRT 12 s 时负荷值为 $77\text{ g}/(\text{m}^3\cdot\text{h})$].由此初步判断负荷相近情况下,喷淋液中添加 Na_2S 不利于反应器故障恢复.添加的 Na_2S 溶液负荷低于与滤床正常运行时气相中 H_2S 的负荷值,不会因为负荷太高而对滤床性能的恢复有影响.停止供应气相基质时,在喷淋液中投加的 S^{2-} (Na_2S)具有强还原性, Na_2S 水溶液呈强碱性,在喷淋液中加入 Na_2S 以后发生的水解反应使pH升高,从而抑制了微生物活性.

2种故障恢复方法的对比实验还表明,本实验设计的反应器在短时间(6 d)停止供应气相基质时不需要在喷淋液中提供基质,这说明反应器的运行具有很好的经济性.

能有效降解硫化氢的微生物适合生存在酸性环境,从反应器开始长期运行开始pH逐渐下降,表明填料床内降解硫化氢的微生物活性持续增加,第一次停止供应气相基质时($33\sim 38\text{ d}$)pH急剧上升,这主要是由于加在液相中的 S^{2-} (Na_2S)引起的,随后反应器的故障恢复较慢,这可能与pH值剧烈变化改变了微生物适宜的生物环境有关,随后的稳定运行由于反应器定时排出喷淋液所以pH一直保持稳定,有利于保证微生物的活性.同时也说明pH的稳定对于反应器的稳定运行具有重要的意义,pH的剧烈变化对反应器的冲击需要很长时间才能恢复.

4 结论

(1) 采用高密度聚乙烯改良型拉西环填料的生物滴滤床在连续 126 d 的实验中表现了良好的去除性能,在GRT为 12 s 时,最大去除负荷为 $84\text{ g}/(\text{m}^3\cdot\text{h})$,硫化氢去除率达到 90% 以上.

(2) 采用2种不同规格填料分层装填的方式,去除负荷分布均匀,底层去除比率稳定在 $37\%\sim 55\%$ 之间,底层填料未积累剩余生物量,在GRT为 $12\sim 19\text{ s}$,入口 H_2S 浓度为 $30\sim 567\text{ mg}/\text{m}^3$,环境温度为 $22\sim 34^\circ\text{C}$ 时,稳定运行时反冲周期大于2个月.

(3) 反应器运行过程中压降低,在GRT为 12 s 时压降低于 $280\text{ Pa}/\text{m}$.

(4) 在反应器停止供应气相基质时在液相供应基质对于反应器的故障恢复有害.

参考文献:

- [1] Menevin D, Barford J, Hage J. Adsorption and biological degradation of ammonium and sulfide on peat [J]. *Water Res*, 1999, **33**(6): 1449-1459.
- [2] Van den Bosch P, Fortuny-Picornell M, Janssen A. Effects of methanethiol on the biological oxidation of sulfide at natron-alkaline conditions [J]. *Environ Sci Technol*, 2009, **43**(2): 453-459.
- [3] Bailon L, Nikolausz M, Kastner M, et al. Removal of dichloromethane from waste gases in one- and two-liquid-phase stirred tank bioreactors and biotrickling filters [J]. *Water Res*, 2009, **43**(1): 11-20.
- [4] Popat S C, Deshusses M A. Reductive dehalogenation of trichloroethene vapors in an anaerobic biotrickling filter [J]. *Environ Sci Technol*, 2009, **43**(20): 7856-7861.
- [5] Gonzalez-Sanchez A, Revah S, Deshusses M A. Alkaline biofiltration of H₂S odors [J]. *Environ Sci Technol*, 2008, **42**(19): 7398-7404.
- [6] Philip L, Deshusses M A. Sulfur dioxide treatment from flue gases using a biotrickling filter—Bioreactor system [J]. *Environ Sci Technol*, 2003, **37**(9): 1978-1982.
- [7] Liang J, Koe L, Chiaw C, et al. Application of biological activated carbon as a low pH biofilter medium for gas mixture treatment [J]. *Biotechnol Bioeng*, 2007, **96**(6): 1092-1100.
- [8] Gabriel D, Deshusses M A. Retrofitting existing chemical scrubbers to biotrickling filters for H₂S emission control [J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2003, **100**(11): 6308-6312.
- [9] Duan H Q, Koe L C, Yan R, et al. Biological treatment of H₂S using pellet activated carbon as a carrier of microorganisms in a biofilter [J]. *Water Res*, 2006, **40**(14): 2629-2636.
- [10] Ho K L, Chung Y C, Lin Y H, et al. Microbial populations analysis and field application of biofilter for the removal of volatile-sulfur compounds from swine wastewater treatment system [J]. *J Hazard Mater*, 2008, **152**(2): 580-588.
- [11] Luvsanjamba M, Kumar A, Van L H. Removal of dimethyl sulfide in a thermophilic membrane bioreactor [J]. *J Chem Technol Biot*, 2008, **83**(9): 1218-1225.
- [12] 伍永钢,任洪强,丁丽丽,等. 新型聚乙烯填料生物滴滤床净化硫化氢气体的启动研究 [J]. *环境科学*, 2006, **27**(12): 2396-2400.
- [13] 国家环境保护总局. 水和废水检测分析方法 [M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [14] Smet E, Lens P, Van L H. Treatment of waste gases contaminated with odorous sulfur compounds [J]. *Crit Rev Env Sci Tec*, 1998, **28**(1): 89-117.
- [15] Jin Y M, Veiga M C, Kennes C. Co-treatment of hydrogen sulfide and methanol in a single-stage biotrickling filter under acidic conditions [J]. *Chemosphere*, 2007, **68**(6): 1186-1193.
- [16] Cox H H, Deshusses M A. Biological waste air treatment in biotrickling filters [J]. *Curr Opin Biotech*, 1998, **9**(3): 256-262.
- [17] Jin Y M, Veiga M C, Kennes C. Effects of pH, CO₂, and flow pattern on the autotrophic degradation of hydrogen sulfide in a biotrickling filter [J]. *Biotechnol Bioeng*, 2005, **92**(4): 462-471.
- [18] Sercu B, Nunez D, Van L H, et al. Operational and microbiological aspects of a bioaugmented two-stage biotrickling filter removing hydrogen sulfide and dimethyl sulfide [J]. *Biotechnol Bioeng*, 2005, **90**(2): 259-269.
- [19] Delhomenie M C, Heitz M. Biofiltration of air: A review [J]. *Crit Rev Biotechnol*, 2005, **25**(1-2): 53-72.
- [20] Mendoza J A, Prado O J, Veiga M C, et al. Hydrodynamic behaviour and comparison of technologies for the removal of excess biomass in gas-phase biofilters [J]. *Water Res*, 2004, **38**(2): 404-413.
- [21] Alonso C, Zhu X Q, Suidan M T, et al. Parameter Estimation in Biofilter Systems [J]. *Environ Sci Technol*, 2004, **34**(11): 2318-2323.
- [22] Kennes C, Veiga M C. Inert filter media for the biofiltration of waste gases—characteristics and biomass control [J]. *Rev Environ Sci Biotechnol*, 2005, **1**(3): 201-214.
- [23] Galera M M, Cho E, Tuuguu E, et al. Effects of pollutant concentration ratio on the simultaneous removal of NH₃, H₂S and toluene gases using rock wool-compost biofilter [J]. *J Hazard Mater*, 2008, **152**(2): 624-631.
- [24] Chung Y C, Ho K L, Tseng C P. Two-stage biofilter for effective NH₃ removal from waste gases containing high concentrations of H₂S [J]. *J Air Waste Manage*, 2007, **57**(3): 337-347.
- [25] Duan H Q, Koe L C, Yan R. Treatment of H₂S using a horizontal biotrickling filter based on biological activated carbon: reactor setup and performance evaluation [J]. *Appl Microbiol Biot*, 2005, **67**(1): 143-149.
- [26] Cox H H, Deshusses M A. Effect of starvation on the performance and re-acclimation of biotrickling filters for air pollution control [J]. *Environ Sci Technol*, 2002, **36**(14): 3069-3073.