

生物滴滤法净化废气填料

丁雅萍^{1,2}, 何 硕^{1,2}, 沈树宝^{1,2}, 祝社民^{2,3}, 陈英文^{1,2*}

(1. 南京工业大学生物与制药工程学院, 江苏 南京 210009;

2. 南京工业大学材料化学工程国家重点实验室, 江苏 南京 210009;

3. 南京工业大学材料科学与工程学院, 江苏 南京 210009)

摘要:概述了生物滴滤法的工作原理与生物滴滤塔装置,并对生物填料进行简单分类。对于单一填料存在生物亲和性、强度、孔隙率等性质不能兼容的问题,相关学者提出填料改性、优化装填等方法提高生物滴滤塔性能,降低填料压实、挂膜困难、堵塞沟流等现象的出现。目前开发新型生物填料困难重重,建议加强对填料组合、改性方法的探索。

关键词:生物滴滤塔;填料组合;填料改性

中图分类号:X701

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)11-0150-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.11.034

Fillers in purification of waste gas by biological trickling filter method

DING Ya-ping^{1,2}, HE Shuo^{1,2}, SHEN Shu-bao^{1,2}, ZHU She-min^{2,3}, CHEN Ying-wen^{1,2*}

(1. College of Biological and Pharmaceutical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China;

2. State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009,

China; 3. College of Materials Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China)

Abstract: This paper summarizes the working principle of biological trickling filter method and the equipment of biological trickling filter tower, and carries out simple classification on biological fillers. As for a single filler, there exists problems that biological compatibility, strength and porosity and other properties cannot be compatible, the relevant scholars put forward some methods such as filler modification and fillers combination to improve the performances of biological trickling filter tower, and reduce possibilities of packing compaction, difficulty in hanging film, blocking and channeling and so on. At present, the development of new biological fillers is difficult. This paper proposes to strengthen research on combination and modification of fillers.

Key words: biological trickling filter tower; fillers combination; modification of filler

近些年我国的挥发性有机物(VOCs)废气污染日趋严重,VOCs具有一定的光化学活性,是对流层臭氧(O₃)和二次有机气溶胶(SOA)的重要前体物^[1]。同时,VOCs的光化学反应产物是细颗粒物重要组分,是造成光化学烟雾、灰霾等复合大气污染的重要原因之一。并且VOCs是一类疏水性化合物,大多是具有致畸、致癌、致突变性的挥发性物质^[2],会在脂肪含量丰富的组织中堆积,对皮肤与黏膜具有刺激性,损害造血系统以及心脏、肺、肾脏和肝脏等器官,严重者会造成器官特殊性损伤甚至会导致猝死。VOCs废气来源广泛、成分复杂、排放强度大。据调查我国在2005—2013每年人为源VOCs排放达16.5万~23.2万t^[3],涵盖化工、制药、喷涂、电子、污水污泥处理、橡胶再生、制浆造纸等行业,主要包含烃类、卤代烃、氮烃、含氧烃、硫烃及低沸点的多环香烃等^[4]。据报道,仅一家石油精

炼厂的VOCs就有乙烷、丙烷、正丁烷、异丁烷、正戊烷、异戊烷、丙烯和1-丁烯8种,这些污染物不经处理直接排放到大气中,严重危害大气环境、人类生存。

目前我国对挥发性有机物的处理方法主要有吸收、吸附、催化燃烧和生物法等。传统的吸收吸附法设备简单,但是工程量大,易饱和,容易造成二次污染;催化燃烧法使用较为广泛,但是该方法对催化剂选择苛刻、运行成本高还容易出现催化剂中毒等现象。而生物处理法与传统的处理方法不同,污染少,能耗低,主要是利用附着在填料上的微生物将有机物分解为二氧化碳、水和无机盐等无害的物质。常见的生物净化主要有生物洗涤法、生物过滤法和生物滴滤法,生物洗涤法一般用于处理高水溶性污染物,处理范围较小;生物过滤法填料供给营养,参数不易控制、易压实;相对而言生物滴滤法具有反应条

收稿日期:2017-04-18;修回日期:2017-08-25

基金项目:国家自然科学基金项目(51172107,51608261);江苏省高校自然科学基金项目(14KJB430014);江苏省科技厅重点研发计划项目(BE2016769);江苏省环境净化材料工程技术研究中心(ECM)开放课题(KFK1503)

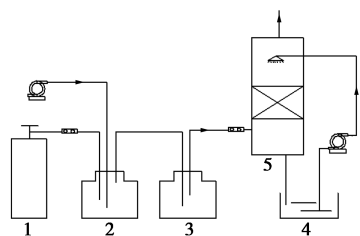
作者简介:丁雅萍(1992-),女,硕士生;陈英文(1978-),男,副教授,主要从事大气污染处理技术及环保工程材料开发与应用,通讯联系人, ywchen@njut.edu.cn。

件易于控制、容积负荷大、启动简单、运行费用低等优点。生物滴滤法处理 VOCs 的影响因素诸多,而其中填料作为微生物进行物质交换的场所,其理化性质关系到整个滴滤系统运行效率,因此针对填料的研究必不可少。

1 生物法净化原理

生物滴滤法是在生物洗涤法和过滤法的基础上发展起来的工艺,原理略有不同。实际上都是微生物在适宜的环境下利用废气中的 VOCs 作为生命活动的能源和 C 源,经过代谢作用,转化成小分子无机物或合成自身所需物质。关于解释反应器内传质过程,主要存在 2 种理论,分别为荷兰学者 Ottengraf 等^[5]提出的吸收-生物膜理论以及中国学者杨显万等^[6]提出的吸附-生物膜理论。前者认为废气中的有机污染物由气膜扩散溶于液膜中,由浓度梯度差推动进入生物膜,然后被微生物捕获、吸收代谢为无机小分子等。而后者认为大多数有机物是不能溶于水的,因此依靠浓度梯度为推动力的说法略显牵强,他提出的吸附-生物膜理论认为有机污染物通过气膜吸附于湿润的生物膜表面,被生物膜内的微生物捕获吸收转化为无机小分子等物质,并且根据此理论建立了生物膜填料塔生物降解甲苯反应的动力学模型,模拟计算值与实验值之间有良好的相关性。

实验室模拟生物法处理废气的装置^[7]由生物滴滤塔、配气系统和营养液喷淋系统组成,见图 1。生物滴滤塔采用气液逆流操作,液体(营养液)由循环泵从塔顶喷洒到填料上,由底部流出到水槽中,再由泵循环利用。气体从塔底进入,在上升过程中被微生物吸收降解为 CO₂ 等气体从塔顶排出。配气系统由空气泵、气瓶、缓冲瓶和混合瓶组成,需要处理的废气与空气在混合瓶中混合,经过缓冲瓶二次混合后通入滴滤塔中。营养液喷淋系统由循环泵、喷淋头和水槽组成,需要注意的是液体喷淋量是生



1—气瓶,2—混合瓶,3—缓冲瓶,4—水槽,5—生物滴滤塔

图 1 实验室模拟生物滴滤塔装置图

物滴滤塔系统运行的一个重要因素。

2 生物填料

在生物滴滤塔系统中,微生物通过挂膜的形式附着于生物填料上,经过一系列的生化作用将 VOCs 进行吸收转化。在这一转化过程中,生物填料作为微生物附着生长、物质传递的载体起着至关重要的作用。生物填料作为生物反应器装置的核心,首先具备无毒、对微生物生长没有抑制作用;其次比表面积、孔隙率要大,利于微生物的附着;然后填料需要具有一定的机械强度和防腐能力,利于延长填料的使用寿命;最后填料具有一定的持水量和 pH 缓冲能力,有利于保持微生物活性,防止降解过程中产生的酸碱对微生物活性有影响。另外填料的结构、形状、堆砌方式等对废气的传质速率和生化反应速率有影响,因此在选择填料的时候还需要根据具体的工况进行挑选。

2.1 填料分类

目前生物填料的分类方式多种多样,根据生物填料的材质可将现有的废气生物填料分为无机填料、有机填料、复合填料 3 大类。无机填料主要有活性炭、沸石、陶粒、珍珠岩和火山岩等。无机填料的化学结构稳定、机械强度高但是普遍密度大,并且不能给微生物提供营养物质,容易堵塞,在实际工程应用中很少单独使用^[8]。有机填料分为天然有机填料和人工合成高分子有机填料。早期应用较多的天然有机填料主要有堆肥、木屑、竹炭、树皮、木片和麦壳等,因为这类填料能够给微生物提供理想的生长环境和大量的营养物质,所以又被称为活性填料。近年来较热的人工合成有机高分子材料使用广泛,从早期结构简单的鲍尔环、阶梯环到改良后的空心多面体、纹翼多面球等,主要使用聚丙烯、聚氯乙烯、聚乙烯等高分子聚合物,其材质与传统的有机活性填料相比,机械强度增强,密度减小,但是表面光滑不易挂膜。

复合填料是由具有不同特性的填料原料通过机械混合、人工造粒或基材附着组合而成,例如已开发出的 UP 20 营养缓释填料^[9]、纤维附着活性炭 ACOF 等。根据各类文献总结,复合填料的各方面性能普遍优于传统填料,尤其突出的是一种新型营养缓释填料,Sakuma 等^[10]证实了以营养缓释陶瓷作为填料的生物滴滤塔中活性生物质密度明显高于传统填料的生物滴滤塔。Gaudin 等^[9]将碳酸钙、磷酸和有机黏结剂等混合,制成新型营养缓释圆柱形

填料 UP, 堆积密度 $0.88 \sim 1.15 \text{ g/cm}^3$, 保湿能力 $50\% \sim 70\%$, 机械强度高、孔隙率大。Chan 等^[11] 开发了一种具有营养物质 (PVA/泥炭/ KNO_3) 的复合

填料, 生物滴滤塔在运行期间 VOC 的去除率一直保持在 98% 以上。表 1 列举了常用的生物填料及其优缺点。

表 1 常用生物填料及其优缺点

填料分类	常用填料	优缺点
无机填料	陶瓷拉西环	圆环, 具有较大的比表面积, 乱堆填充易产生架桥、空穴等现象, 气阻大, 通量小
	陶粒 ^[12]	不规则球体, 具有较大的比表面积, 孔隙率高, 吸附性大, 造价低, 适合微生物生长
	活性炭	活性炭填料比表面积、吸附量大, 对微生物易固定但造价昂贵, 气阻大且易发生堵塞
	沸石	吸附力强, 比表面大, 易挂膜, 抗冲击力强, 易堵塞, 压降大
	珊瑚石 ^[13]	价廉易得, 环境亲和性好, 亲水性差, 表面光滑, 易堵塞, 压降大
有机填料	天然有机	
	堆肥	投资小, 堆积密度大, 空隙率低, 床层高度低, 压降大
	木屑	表面积大, 空隙率高, 吸附性、通气性好, 适合微生物生长繁殖
	树皮	抗压实能力强, 表面粗糙多孔易于微生物挂膜, 压降较大, 填料使用周期短
	人工合成	
	聚乙烯小球	球形填料堆积床层容易充满, 床层堆积均匀, 有利于气体和液体的分布
PVC 弹性填料	机械强度高, 性质稳定, 比表面积大, 透气性好, 但表面亲水性差且光滑无微孔, 挂膜缓慢	
聚氨酯海绵沫 ^[14]	机械强度低, 密度低, 亲水性较好, 空隙分布均匀, 利于微生物挂膜、依附	
聚丙烯鲍尔环	填料环壁窗孔多, 气液传质均匀, 填料环内表面容易被液体润湿, 内表面利用充分	
复合填料	复合聚氨酯泡沫 ^[15]	目前有将植物纤维或泡沫塑料嵌套在球型支架内, 孔隙率高、压降小、微生物挂载量大, 性能优于聚氨酯泡沫
	泥炭造粒	新型缓释复合填料, 具有机械强度大、质轻、pH 缓冲和营养缓释等功能
	纤维附着活性炭 ACF ^[16]	ACF 材料具有吸附容量大、吸附速度快、吸附效率高、易脱附再生等优点

2.2 填料组合

通常为了提高生物滴滤塔的传质性能, 选择填料的时候需要考虑填料的传质效率、分离效率、填料层压降、填料规格等因素, 然而往往单一填料不能满足以上多种条件, 由于填料自身结构限制, 使用单一填料的生物滴滤塔容易出现各种问题。通过填料优化组合、填料特性互补可以解决单一生物滴滤塔填料存在的问题。任爱玲等^[17] 利用菌丝体热解炭作为填料, 分别填装热解炭-木屑混合填料和木屑单一填料, 净化含苯乙烯废气实验发现, 组合填料比单一的木屑填料挂膜速度快, 净化效果好, 停运恢复能力强, 并且在入口气体浓度 $50 \sim 450 \text{ mg/m}^3$, 停留时间 $21.6 \sim 43.2 \text{ s}$, 苯乙烯废气净化效率达到 $92\% \sim 100\%$ 。

填料的组合方式又分填料混合装填与填料分层装填 2 种。填料混合是由几种不同的填料按照一定的比例混合而成。例如杨百忍等^[18] 采用多面空心球与活性炭纤维组合填料构建生物滴滤塔净化苯乙烯废气, BTF 的挂膜仅为 20 d, 适宜的苯乙烯进气浓度为 $195.2 \sim 1478.2 \text{ mg/m}^3$, 系统最大去除负荷可

达 $136.4 \text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$; BTF 对喷淋液 pH 的大幅变化及间歇运行有较强的适应性。填料的分层组合是在生物滴滤塔内各层放置不同类型的填料, 分层放置的填料需要利用其自身优势合理分配。例如王军等^[19] 在研究组合填料处理恶臭的实验中选择底部用孔隙率和表面积大的多孔凹凸填料, 增加微生物的挂膜数量; 中层采用强化挂膜填料, 促进微生物生长和气液分布; 上层采用轻质多孔填料, 提高填料表面的吸附性能。通过这种合理分配, 改善生物滴滤塔各方面的性能。然而目前关于生物滴滤塔不同填料的组合方式研究仍然很少, 因此需要进一步研究单一填料特性, 选择合适的组合方式, 提高 VOCs 净化效率, 降低生产成本。

2.3 填料改性

为了改善填料的表面性质, 强化吸附性能, 提高整个反应器的处理能力, 填料改性开始逐渐流行起来。填料改性是对已有的填料进行物理化学修饰, 从而改变原来填料的比表面积、孔径分布等性质的方法。目前填料改性主要存在 2 种方法^[20], 即本体改性和表面改性, 本体改性是在制备过程中添加成

分,使填料本身的性质发生变化,提高填料的某种性能。表面改性是指通过热化学和物理的方法改变载体表面的分子性能,使其改善某种特殊功能如亲水性、韧性、吸附能力等。填料改性广泛应用于废水处理,目前用于生物滴滤塔的改性填料仍然很少。例如海景等^[21]对传统聚丙烯生物填料进行改性,制备填料的过程中向其中添加磁粉、硬脂酸、活性炭和聚

乙烯醇等成分,挤压成形的生物填料充磁后即成为改性填料,之后考察了改性聚丙烯填料用于模拟废水生物处理,挂膜量显著提高,废水 COD 的去除率达到 99%。以此为参考,可以将大多数有机惰性填料在制备过程中添加某些利于改善其性质的物质,改性制成可用于废气处理的生物填料。表 2 列举了不同填料在改性前后的性能结果对比情况。

表 2 不同填料改性前后性能比较结果表

填料	方法	改性条件	改性前	改性后	测试结果
陶粒 ^[20]	高温涂层 改性	焙烧 400℃ 3 h, 改性剂 FeCl ₃ 浓度 1.5 mol/L	陶粒为圆形颗粒, 粒径 3~ 6 mm, 含水率 0.1%, 空隙率 48%, 表面 pH 6.96, 等电点 PI 值为 0.7~3.0	球形, 粒径 3~6 mm, 表面粗 糙度增大, 涂层量 48.3 mg/g, 空隙率 55%, PI 达到 8.5	改性陶粒平均废气去除 率高于 95%, 相比未改性 陶粒平均提高 9%
活性炭 ^[22]	氧化还原 改性	改性剂为 1 mol/L 的氢 氧化钠, 浸泡时间 24 h	圆柱状颗粒, 粒径 3.5~5.0 mm, 表面 pH 6.59, 比表面积 26.69 m ² /g	外观改变不大, 表面 pH 8.52, 比表面积 51.75 m ² /g	生物膜量增加了 19.3%, 对废气去除率达到 85% 以 上, 提高了 10% 左右
聚丙烯 ^[23]	氧化铁离 子覆盖	强酸氧化, 0.1 mol/L 的 三氯化铁溶液浸泡 0.5 h	表面凹凸不平, 突起处圆滑, 棱角少、分布不均、密度小, 临 界表面张力 27.2×10 ⁻³ N/m, 含水率 3.89%	表面生成凹穴, 形状不规则, 棱角明显, 临界表面张力 56.3× 10 ⁻³ N/m, 含水率 5.74%	改性填料的挂膜速度提 高了 46.7%, 终期去除率 比普通填料提高 8.84%
聚氯乙烯 ^[24]	成分添加	添加磁粉 4%、聚丙烯 酰胺 5%、聚乙烯醇 8%、 活性炭 1%	填料为波纹状, 表面的接触 角约为 78.5°	填料为波纹状, 改性后表面 的接触角降低为 65.0°, 亲水 性增强	含水率提高了 76%, 膜 生物量约为未改性 PVC 波 纹填料的 2 倍

3 结论与展望

生物填料在废水处理中应用较为广泛,而针对生物滴滤塔开发的填料国内研究仍然较少。早期传统的堆肥、泥炭等生物填料受自然影响明显,床层压降大,不利于滴滤塔的长期运行,现已逐步被人工有机合成填料取代。目前生物填料研究方向集中在填料组合、填料改性的研究上,为了深入探索生物滴滤塔及填料的关系,建议对以下几方面进行研究:开发新型组合填料,例如目前已开发的具有高效缓释功能的生物填料,通过采用凝胶包膜或包埋等技术控制营养元素释放,使得微生物稳定持续生长;就目前国内研究组合填料研究结果来看,组合填料系统污染物去除效果优于单一填料系统,然而关于不同填料的组合方式、物料配比等对生物滴滤塔性能影响的相关文献仍然较少,需要加强研究;加强填料改性方法的探索,继续优化生物填料的物理性能,延长填料的使用寿命,开发更合理更简单利于工业化推广的生物填料;模拟实际工况,针对填料长期使用过程中出现填料层堵塞、生物量过量繁殖寻找合适的解

决办法。

参考文献

- [1] 苏雷燕,赵明,李岩,等.环境空气中挥发性有机物(VOCs)光化学行为的研究进展[J].绿色科技,2013,(11):178-182.
- [2] 刘勇,芦茜,黄志军,等.大气污染物对人体健康影响的研究[J].中国现代医学杂志,2011,21(1):87-91.
- [3] Wei W, Lv Z, Yang G, et al. VOCs emission rate estimate for complicated industrial area source using an inverse-dispersion calculation method: A case study on a petroleum refinery in Northern China[J]. Environmental Pollution, 2016, 218: 681-688.
- [4] 张宇峰,邵春燕,张雪英,等.挥发性有机化合物的污染控制技术[J].南京工业大学学报:自然科学版,2003,25(3):89-92.
- [5] Ottengraf S P, Ah V D O. Kinetics of organic compound removal from waste gases with a biological filter[J]. Biotechnology & Bioengineering, 1983, 25(12): 3089-3102.
- [6] 杨显万,谢蕴国.生化法净化低浓度挥发性有机废气的动力学模式研究[J].上海环境科学,1997,16(8):13-17.
- [7] 陈英文,李兵,王小军,等.放大型生物滴滤床净化甲苯/苯废气的研究[J].功能材料,2016,47(6):1-5.
- [8] 朱仁成,张雅丽,徐淑敏,等.废气生物净化用填料的研究进展[J].环境科学与技术,2015,(7):146-151,181.

(下转第 155 页)

压氮气发送系统送至煤粉仓。由于2台减压过滤器(一开一备)锥部料斗与煤粉仓有40 m的位差,需要采用氮气发送系统,当煤粉含水量大或煤粉在锁斗内架桥时,锁斗泄压过程中会将架桥的煤粉排放至减压过滤器中,而且减压过滤装置底部发送管线较小,设计送粉能力较低,在运行过程中主要有以下问题:增加了发送氮气的消耗;减压过滤装置锥部料斗内煤粉架桥,影响锁斗泄压;煤粉发送管线长,管线堵塞、磨损严重。

神宁炉气化装置仅有的1台减压过滤器安装在煤粉仓的顶部,接收来自2台煤粉锁斗间歇泄压的排放气,由滤袋收集排放气中的少量煤粉并靠重力进入煤粉仓,过滤后的排放气送到下游的低温甲醇洗装置。相比GSP减压过滤装置,神宁炉减压过滤装置取消了煤粉发送系统,节约了氮气消耗,同时缩短落煤管长度,解决了煤粉架桥、管线堵塞的问题。

1.3 粗煤气洗涤系统

GSP气化反应产生的粗煤气首先进入鼓风机中,在水浴中将合成气中所带的大颗粒的灰和少量细灰除掉后,进入两级洗涤系统^[7],再经过部分冷凝器后进入改造后的洗涤塔D-103,然后尘含量降到了 0.5 mg/m^3 的粗煤气进入下游变换装置,鼓风机黑水直接排往闪蒸旁路处理,见图1。

神宁炉气化装置激冷水通过气化炉激冷室激冷

环旋转喷出,对燃烧室出来的高温粗煤气和激冷室设备本身进行冷却、洗涤,洗涤后粗煤气通过下降管进入气化炉激冷室水浴中鼓泡逸出水面,进入一级文丘里与高压循环水混合增湿后,在文丘里气液分离罐分离除尘分离出粗煤气中大部分灰渣后,再进入二级文丘里与高压循环水混合,润湿的粗煤气进入合成气洗涤塔水浴,合成气进入合成气洗涤塔后分别经过高温循环水、变换凝液充分洗涤后从洗涤塔顶部将尘含量降至 0.5 mg/m^3 ,最后进入变换装置。神宁炉这种激冷室水浴+一级文丘里+分液罐+二级文丘里+洗涤塔的粗煤气洗涤系统^[8]在工艺流程上更优化,既保证了技术性能的稳定,也满足了生产工艺的要求。与GSP气化装置相比,神宁炉取消了鼓风机,在气化炉内增加了下降管,同时取消了二级文丘里气液分离罐和部分冷凝器,节省了设备的布置空间和成本。

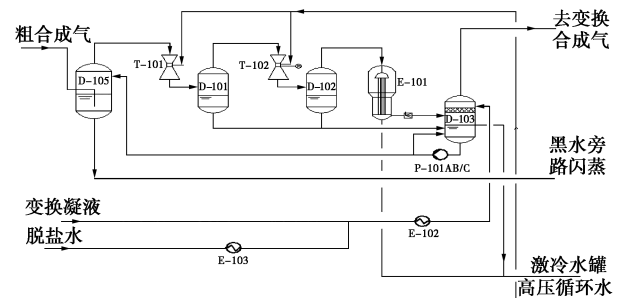


图1 GSP气化装置粗煤气洗涤系统流程简图

(上接第153页)

[9] Gaudin F, Andres Y, Le C P. Packing material formulation for odorous emission biofiltration [J]. *Chemosphere*, 2008, 70 (6): 958-966.

[10] Sakuma T, Hattori T, Deshusses M A. Comparison of different packing materials for the biofiltration of air toxics [J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2006, 56 (11): 1567-1575.

[11] Chan Wu-chung, Lin Zong-yi. A synthetic filter material containing nutrients for biofilter [J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2006, 14 (2): 157-164.

[12] Chen Y, Fan Z, Ma L, et al. Performance of three pilot-scale immobilized-cell biotrickling filters for removal of hydrogen sulfide from a contaminated air stream [J]. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 2014, 21 (5): 450-456.

[13] 刘建伟, 王志良. 生物滴滤塔处理有机废气的填料选择研究 [J]. *环境污染与防治*, 2012, 34 (4): 17-21.

[14] Yang C, Yu G, Zeng G, et al. Performance of biotrickling filters packed with structured or cubic polyurethane sponges for VOC removal [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2011, (8): 1325-1333.

[15] 陈建孟, 王家德, 王毓仁, 等. 一种废气处理用生物填料: CN, 200984494 [P]. 2007-12-05.

[16] Hassani A, Khataee A R. 10-Activated carbon fiber for environmental protection [J]. *Activated Carbon Fiber & Textiles*, 2017: 245-280.

[17] 任爱玲, 赫环环, 郭斌, 等. 生物滴滤塔净化含低浓度苯乙烯废气的研究 [J]. *环境科学学报*, 2013, (7): 1840-1848.

[18] 杨百忍, 王丽萍, 梁焯新, 等. 生物滴滤塔净化苯乙烯废气的强化启动及工艺性能 [J]. *环境工程学报*, 2015, 9 (11): 5510-5514.

[19] 王军, 刘发强, 秦赏, 等. 组合填料在生物滴滤塔上的应用 [J]. *石化技术与应用*, 2009, 27 (1): 63-66.

[20] Ge J. Increase in capacity of bio-trickling filter for removing waste gas containing hydrogen sulfide by modified stuffing [J]. *Environmental Engineering*, 2010, 28 (2): 95-98.

[21] 海景, 黄尚东, 张凡, 等. 改性聚丙烯生物填料的制备与应用 [J]. *化工环保*, 2006, 26 (4): 333-336.

[22] 王蕙, 张承中, 刘晓伟, 等. 生物滴滤塔填料改性前后 NO_x 去除效果的对比试验研究 [J]. *安全与环境学报*, 2014, (5): 195-200.

[23] 路远, 孙力平, 衣雪松, 等. 改性聚丙烯填料水处理性能试验研究 [J]. *环境工程学报*, 2008, 2 (11): 1457-1460.

[24] 熊开生, 陈志莉, 庄春龙, 等. PVC 生物填料改性与应用 [J]. *环境科技*, 2011, 24 (S2): 1-3. ■