

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第6期

Vol.37 No.6

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

双级虚拟撞击采样器应用于固定污染源 PM ₁₀ 和 PM _{2.5} 排放测量	蒋靖坤, 邓建国, 李振, 马子轲, 周伟, 张强, 段雷, 郝吉明 (2003)
黄山夏季气溶胶吸湿性及与化学组分闭合	陈卉, 杨素英, 李艳伟, 银燕, 张泽锋, 于兴娜, 康娜, 严殊祺, 夏航 (2008)
沈阳大气气溶胶中水溶性无机离子的观测研究	苗红妍, 温天雪, 王璐, 徐慧 (2017)
南京夏秋季节大气干沉降水溶性离子特征及来源分析	秦阳, 朱彬, 邹嘉南, 庞博 (2025)
太原市大气颗粒物粒径和水溶性离子分布特征	曹润芳, 闫雨龙, 郭利利, 郭文帝, 何秋生, 王新明 (2034)
2014 年北京市城区臭氧超标日浓度特征及与气象条件的关系	程念亮, 李云婷, 张大伟, 陈添, 王欣, 邹宁, 陈晨, 孟凡 (2041)
机动车尾气烟尘中烷烃和有机酸的组成	袁佳雯, 刘刚, 李久海, 徐慧 (2052)
DOC/CCRT 老化对柴油公交车气态物排放特性的影响	楼狄明, 贺南, 谭丕强, 胡志远 (2059)
紫外辐照改性生物炭对 VOCs 的动态吸附	李桥, 雍毅, 丁文川, 侯江, 高屿涛, 曾晓岚 (2065)
三峡库区内陆腹地典型水库型湖泊中 DOM 吸收光谱特征	江韬, 卢松, 王齐磊, 白薇扬, 张成, 王定勇, 梁俭 (2073)
三峡库区典型农业小流域水体中溶解性有机质的光谱特征	王齐磊, 江韬, 赵铮, 梁俭, 木志坚, 魏世强, 陈雪霜 (2082)
高分辨率降水氧氮同位素变化及洞穴水响应: 以河南鸡冠洞为例	孙喆, 杨琰, 张萍, 刘肖, 梁沙, 张娜, 聂旭东, 梁胜利, 李建仓, 凌新有, 张志钦 (2093)
不同雨强条件下河流水质对流域土地利用类型与格局空间响应	季香, 刘红玉, 李玉凤, 皋鹏飞, 孙一鸣, 李玉玲 (2101)
丹江口水库沉积物重金属背景值的确定及潜在生态风险评估	赵丽, 王雯雯, 姜霞, 王书航, 李佳璐, 陈俊伊 (2113)
滴水湖及其环湖水系沉积物、土壤中多氯联苯的空间分布特征及风险评价	王薛平, 黄星, 毕春娟, 贾晋璞, 郭雪, 陈振楼 (2121)
粤桂水源地有机氯农药的污染特征及生态风险	阳宇翔, 刘昕宇, 詹志薇, 解启来, 汤嘉骏, 欧阳培毓, 陈镇新, 徐晨 (2131)
鄱阳湖浮游植物叶绿素 a 及营养盐浓度对水位波动的响应	刘霞, 刘宝贵, 陈宇炜, 高俊峰 (2141)
周期性的温度扰动对藻类群落结构演替的影响	贡丹丹, 刘德富, 张佳磊, 杨正健, 朱晓明, 谭纤茹 (2149)
溴酸盐对普通小球藻的生长以及生理特性的影响	王执伟, 刘冬梅, 张文娟, 崔福义 (2158)
微囊藻水华对水体中氮转化及微生物的影响	李洁, 张思凡, 肖琳 (2164)
城市污染河道沉积物碳氮赋存对有机质分解的影响	唐千, 刘波, 王文林, 邢鹏, 袁婧雯, 嵇玮, 沈晓宇, 季家乐 (2171)
两亲性共聚物共混 PVDF 超滤膜的界面性质与抗蛋白质污染的研究	孟晓荣, 鲁冰雪, 付东会, 辛晓强, 唐卫婷 (2179)
巯基改性海泡石吸附水中的 Hg(II)	谢婧如, 陈本寿, 张进忠, 刘江 (2187)
改性芦苇生物炭对水中低浓度磷的吸附特征	唐登勇, 黄越, 胥瑞晨, 胡洁丽, 张聪 (2195)
UiO-66 对废水中二氯苯氧乙酸的吸附特性	任天昊, 杨智临, 郭琳, 陈海, 杨琦 (2202)
对硝基苯酚在高炉水淬渣上的吸附机制及表面形研究	王哲, 黄国和, 安春江, 陈莉荣, 张思思 (2211)
高岭石、针铁矿及其二元体对胡敏酸的吸附特性	牛鹏举, 魏世勇, 方敦, 但悠梦 (2220)
硫铁比对再生水深度脱氮除磷的影响	周彦卿, 郝瑞霞, 王珍, 朱晓霞, 万京京 (2229)
单质硫颗粒尺寸及反应器类型对硫自养反硝化反应器启动的影响	马航, 朱强, 朱亮, 李祥, 黄勇, 魏凡凯, 杨朋兵 (2235)
钛盐混凝剂调对活性污泥絮体理化性质的影响作用机制	王彩霞, 张伟军, 王东升, 王庆飞, 喻德忠 (2243)
城市污水管网中产甲烷菌的分布特性规律	孙光溪, 金鹏康, 宋吉娜, 王先宝, 杨柯瑶 (2252)
低 DO 下 AGS-SBR 处理低 COD/N 生活污水长期运行特征及种群分析	信欣, 管蕾, 姚艺朵, 羊依金, 郭俊元, 程庆峰 (2259)
微丝菌 (<i>Microthrix parvicella</i>) 原位荧光杂交 (FISH) 定量过程的条件优化	王润芳, 张红, 王琴, 王娟, 顾剑, 齐嵘, 杨敏 (2266)
基于高通量测序解析碳化温度对麻杆电极微生物群落影响	吴义诚, 贺光华, 郑越, 陈水亮, 王泽杰, 赵峰 (2271)
1 株高效去除氨氮的红假单胞菌的分离鉴定及特性	黄雪娇, 杨冲, 倪九派, 李振刚 (2276)
长期保护性耕作制度下紫色土剖面无机磷变化特征	韩晓飞, 高明, 谢德体, 王子芳 (2284)
有机物料对两种紫色土氮素矿化的影响	张名豪, 卢吉文, 赵秀兰 (2291)
生物质炭和秸秆配合施用对土壤有机碳转化的影响	张婷, 王旭东, 逢萌雯, 刘思新, 白如霞, 黎妮, 王钰莹 (2298)
多元统计与铅同位素示踪解析旱地垂直剖面土壤中重金属来源	孙境蔚, 胡恭任, 于瑞莲, 苏光明, 王晓明 (2304)
苏南某镇土壤重金属污染的景观格局特征	陈昕, 潘剑君, 王文勇, 李炳亚 (2313)
河南洛阳市不同功能区土壤重金属污染特征及评价	刘亚纳, 朱书法, 魏学锋, 苗娟, 周鸣, 关凤杰 (2322)
杭州蔬菜基地重金属污染及风险评价	龚梦丹, 朱维琴, 顾燕青, 李淑英, 加那提·吐尼克 (2329)
土壤溶解性有机质荧光特征及其与铜的络合能力	田雨, 王学东, 陈潇霖, 华珞 (2338)
添加稳定剂对尾矿土中砷形态及转换机制的影响	陈志良, 赵述华, 钟松雄, 桑燕鸿, 蒋晓璐, 戴玉, 王欣 (2345)
应用 SHIME 模型研究肠道微生物对土壤中镉、铬、镍生物可给性的影响	尹乃毅, 都慧丽, 张震南, 蔡晓琳, 李泽蛟, 孙国新, 崔岩山 (2353)
不同基因型杨树的光合特征与臭氧剂量的响应关系	辛月, 高峰, 冯兆忠 (2359)
芘胁迫对 5 种羊茅属植物根系分泌的几类低分子量有机物的影响	潘声旺, 袁馨, 刘灿, 李亚阗, 杨婷, 唐海云, 黄方玉 (2368)
维管束植物樟树和马尾松叶组织氮、硫含量指示贵阳地区大气氮、硫沉降的空间变化	徐宇, 肖化云, 郑能建, 张忠义, 瞿玲露, 赵晶晶 (2376)
苏北潮滩温室气体排放的时空变化及影响因素	许鑫王豪, 邹欣庆, 刘晶茹 (2383)
g-C ₃ N ₄ /Bi ₂ S ₃ 复合物的制备及可见光催化降解 MO	张志贝, 李小明, 陈飞, 杨麒, 钟宇, 徐秋翔, 杨伟强, 李志军, 陈寻峰, 谢伟强 (2393)
海南省淘汰落后产能政策的污染物协同减排效应评价	耿静, 任丙南, 吕永龙, 王铁宇 (2401)
《环境科学》征订启事 (2130) 《环境科学》征稿简则 (2251) 信息 (2178, 2344)	

硫铁比对再生水深度脱氮除磷的影响

周彦卿¹, 郝瑞霞^{1*}, 王珍², 朱晓霞¹, 万京京¹

(1. 北京工业大学建筑工程学院, 北京市水质科学与水环境恢复工程重点实验室, 北京 100124; 2. 陕西省环境工程评估中心, 西安 710054)

摘要: 为了考察硫铁比对反硝化脱氮同步除磷效果的影响, 进行了不同硫铁比的反硝化脱氮除磷静态实验, 并对复合填料系统反硝化脱氮同步除磷作用进行了分析. 结果表明, 硫铁复合填料的脱氮除磷效果均显著高于单一填料; 硫铁比是影响复合填料反硝化脱氮除磷效果的一个关键因素, 当硫铁比(体积比)大于等于 1:1 时, TN、TP 去除率分别达到了 85% 和 97% 以上. 复合填料脱氮除磷过程均满足二级动力学方程, 系统脱氮作用主要依赖于异养反硝化和硫自养反硝化过程, 而除磷主要由于海绵铁腐蚀产生的化学除磷作用.

关键词: 再生水; 复合填料; 同步脱氮除磷; 硫自养反硝化; 化学除磷

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)06-2229-06 DOI: 10.13227/j.hjxx.2016.06.028

Effects of Sulfur/sponge Iron Ratio for Deep Denitrification and Phosphorus Removal of Reclaimed Water

ZHOU Yan-qing¹, HAO Rui-xia^{1*}, WANG Zhen², ZHU Xiao-xia¹, WAN Jing-jing¹

(1. Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and Water Environmental Recovery Engineering, College of Architectural Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 2. Environmental Engineering Assessment Center of Shaanxi Province, Xi'an 710054, China)

Abstract: To study the effects of sulfur/sponge iron ratio on denitrification and phosphorus removal, a series of static experiments were conducted using different ratios of sulfur and sponge iron. The results showed that the denitrification and phosphorus removal effect of sulfur/sponge iron composite fillers was significantly higher than that of single filler, and sulfur/sponge iron ratio was one of the key factors influencing nitrogen and phosphorus removal by composite fillers. When the volume ratio was equal to or greater than 1:1, the removal efficiency of TN and TP reached 85% and 97%, respectively. The denitrification and phosphorus removal process of the composite fillers both fitted second-order kinetic equation, the denitrification was dependent on heterotrophic denitrification and sulfur autotrophic denitrification; the phosphorus removal was mainly chemical phosphorus removal caused by sponge iron corrosion.

Key words: reclaimed water; composite fillers; simultaneous nitrogen and phosphorus removal; sulfur autotrophic denitrification; chemical phosphorus removal

再生水深度脱氮除磷是实现污水资源化利用的有效途径^[1,2], 然而目前在深度处理的过程中仍存在一些问题: 在脱氮方面, 由于污水厂尾水自身存在碳源不足的问题, 常需额外投加碳源, 增加了成本的同时也容易产生二次污染. 为解决这些问题, 在反硝化过程中往往结合自养反硝化等进行脱氮^[3,4]. 硫自养反硝化因其具有工艺简单, 无需外加碳源以及价格低廉等优点在低碳氮比污水处理中得到了广泛应用并取得了较好的效果^[5-10], 但以单质硫等作为硫源的硫自养反硝化不具有除磷功能.

在除磷方面, 依靠传统的生物除磷往往很难实现水质的达标, 因此需要结合化学法强化除磷效果, 海绵铁因其高效的除磷效果能力被国内外研究人员所关注^[11-15]. 匡颖等^[16]研究认为, 海绵铁腐蚀产生的 Fe^{2+} 和进一步氧化生成的 Fe^{3+} 以及它们的水化物, 在沉淀、絮凝、吸附和卷扫等作用下, 可以使

出水中的磷大幅度降低.

此外, 国内外许多学者发现铁对水中硝酸盐的去除也具有一定效果, 但是存在水力停留时间较长、氨氮积累较严重等问题^[11,14-20]; 另外由于利用铁基质进行的自养反硝化过程需要一定的适宜环境, 如中性的 pH 等, 当环境发生变化时, 此时反硝化的效果将大受到影响^[21-26].

综上, 硫和海绵铁在二级水深度脱氮除磷方面的应用具有良好前景, 将二者混合应用不仅能够提升系统的脱氮能力, 也将使系统除磷效果大大得到增强. 目前两者混合应用的相关研究还较少, 吴中琴^[27]、苏晓磊等^[28]将单质硫和铁刨花组合成填料

收稿日期: 2015-12-09; 修订日期: 2016-01-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(51378028)

作者简介: 周彦卿(1992~), 男, 硕士研究生, 主要方向为再生水深度脱氮技术, E-mail: zhouyanqing@emails.bjut.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: haoruixia@bjut.edu.cn

床对模拟二级出水进行深度脱氮除磷,发现该工艺具有良好的脱氮除磷效果.然而这些研究只是针对反应器的组合方式、硫自养的脱氧功能及滤速对工艺脱氮除磷性能的影响等方面进行了探讨;对于填料中硫铁比对同步脱氮除磷产生的影响等方面却未作探究.本研究针对污水处理厂尾水深度脱氮除磷及其水质特点,通过实验室静态实验,探讨了单质硫和海绵铁的体积比对反硝化脱氮除磷效果的影响,分析了系统脱氮除磷动力学过程,以期为城市污水处理厂尾水深度脱氮除磷提供技术参考.

1 材料与方法

1.1 实验方法

1.1.1 实验分组

实验用到粒径均为 3 ~ 5 mm 的硫磺,海绵铁、陶粒这 3 种单一填料,以及不同硫铁体积比混合而成的复合填料,见表 1. 以陶粒作为空白对照,即只加入等体积的陶粒(见表 1 中⑤号).

表 1 实验分组

项目	Table 1 Experimental group list					
	编号					
	①	②	③	④	⑤	⑥
单质硫/mL	600	400	300	200	0	0
海绵铁/mL	0	200	300	400	0	600
硫铁体积比	1:0	2:1	1:1	1:2	0:0	0:1

1.1.2 静态反硝化脱氮同步除磷实验

反硝化脱氮除磷实验运行装置采用 6 只 2 L 烧杯作为反应器,接种污泥来自北京某污水处理厂回流污泥,实验用水采用人工配水模拟污水厂尾水,即在自来水中加入一定量的 CH_3COONa 、 KNO_3 和 KH_2PO_4 ,该水质特征为: $\text{pH} = 7.0 \sim 7.5$, $\rho(\text{NO}_3^- - \text{N}) = 30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\rho(\text{COD}) = 45 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{TP} = 3.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{COD}:\text{TN} = 1.5$.

向各个装置内加入 200 mL 富集培养的活性污泥,再加实验配水至刻线. 实验采用序批方式运行,水力停留时间(HRT)为 24 h. 实验装置置于 $60 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的摇床内振荡,以确保物料的均匀;出水方式采用虹吸式出水,每次换水 1.2 L. 测定进出水的 pH 、 COD 、 $\rho(\text{NO}_3^- - \text{N})$ 、 $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 、 TN 、 TP 和总铁.

本实验分为 3 个部分. 第一部分考察填料种类对脱氮除磷效果的影响,第二部分以不同硫铁比的复合填料为研究对象,考察复合填料中硫铁比对脱氮除磷效果的影响,第三部分对复合填料系统内脱氮除磷动力学进行了分析.

1.2 分析方法与仪器

实验中的 pH 采用上海三信 PHS-3C 型 pH 计测定; $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 SO_4^{2-} 采用瑞士万通 Metrohm861 离子色谱仪测定; TN 采用德国耶拿 jena multi N/C3000 型 TOC/TN 分析仪测定; COD 采用北京连华科技 COD 快速测定仪测定; TP 和总铁均采用岛津 UVmini-1240 紫外可见分光光度计测定,其中 TP 采用钼酸铵分光光度法测定,总铁采用邻菲罗啉分光光度法测定.

2 结果与讨论

2.1 填料种类对脱氮除磷效果的影响

2.1.1 对 TN 去除率的影响

对单独硫磺、单独海绵铁以及两者混合填料的脱氮效果进行分析,以单独陶粒填料作为对照. 填料种类对总氮去除率影响如图 1 所示. 其中,“硫磺 + 海绵铁”为②③④组实验均值,其余几组实验数据则分别来自于①、⑤、⑥组单组实验值.

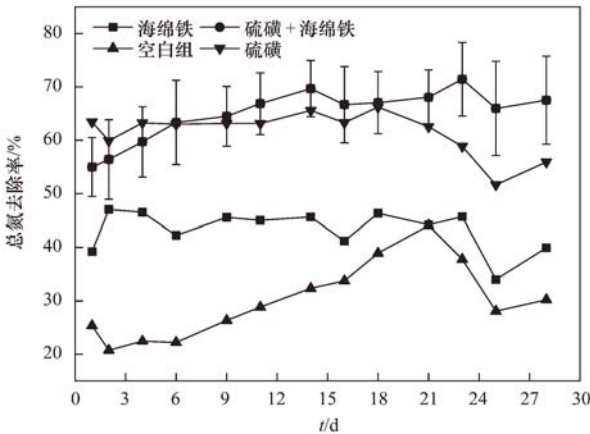


图 1 填料种类对总氮去除率的影响

Fig. 1 Effect of filler type on TN removal

由图 1 可以看出,“硫磺 + 海绵铁”组总氮去除能力最高,总氮去除率维持在 55% ~ 71%;“硫磺”组去除能力略低于复合填料组,总氮去除率维持在 61% 上下;“海绵铁”组脱氮能力低于前两组,总氮去除率在 43% 附近波动;“空白”组脱氮能力最差,总氮去除率仅在 30% 左右,最高达到 44%,明显低于其它几组. 由此可见,不同填料种类的脱氮情况存在着较为明显的差异. 就单一种类填料脱氮效果而言,硫磺明显优于海绵铁;而当硫磺和海绵铁混合成为复合填料时,总氮的去除效果得到进一步提升.

图 2 所示为不同种类填料的出水 pH 对比情况. 从中可以看出,“硫磺”组的出水 pH 最低,“硫

磺+海绵铁”组出水 pH 高于“硫磺”组,出水 pH 维持在 7.38 左右;而“海绵铁”组和“空白”组出水 pH 均高于其它两组,且“空白”组略高于“海绵铁”组。可见,硫磺的加入在一定程度上降低了系统的出水 pH。硫自养反硝化可在低碳氮比的条件下以还原态硫为电子供体还原水中的硝酸盐,Batchlor 等^[7]研究认为单质硫作为电子供体时可以取得良好的反硝化效果,并通过建立的化学计量关系式表明该过程是一个产酸过程,该过程中对碱度的消耗会对反硝化效果产生影响,需要对系统 pH 进行调节^[10]。

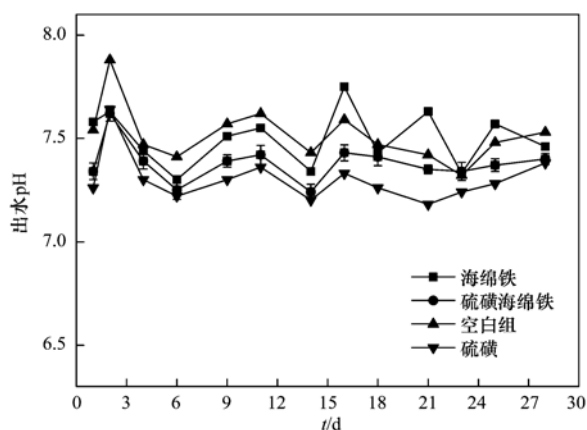


图2 不同种类填料出水 pH 对比

Fig. 2 Comparison of effluent pH for different types of fillers

同时相关研究表明,海绵铁腐蚀过程会产氢从而促进氢自养微生物的反硝化过程^[21,22];此外,海绵铁腐蚀产生的 Fe^{2+} 可为部分利用铁基质进行反硝化的微生物提供电子供体,且少量的铁离子也会促进微生物的生长代谢,从而促进体系的自养反硝化^[26,29]。

因此,当硫与海绵铁填料混合后,硫自养反硝化的产酸过程既可以加速海绵铁的腐蚀,也平衡了系统的碱度,从而使系统反硝化脱氮的效果大大提升。故此,与单一种类填料相比,硫铁复合填料能够提升总氮的去除率。

2.1.2 对 TP 去除率的影响

图3所示为不同填料种类对总磷去除效果的对比。从中可以看出,就单一种类填料除磷效果而言,海绵铁显著优于硫磺;单质硫与空白组的除磷率相差不多,仅在10%左右;而当硫磺与海绵铁混合成复合填料时,除磷效果大大提升,除磷率达到了70%~80%。

徐丰果等^[30]认为水中的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 会与磷酸盐反应生成难溶盐,其间伴随着强烈水解和各种聚合反应的发生,生成多种多核羟基络合物。这些含

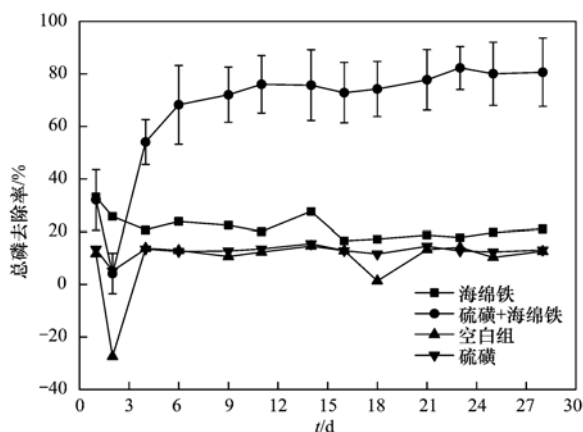


图3 填料种类对总磷去除率的影响

Fig. 3 Effect of filler type on TP removal

铁的羟基络合物通过压缩双电层、电中和、吸附架桥及絮体的网捕作用使胶体凝聚、沉淀而将磷去除。在本研究中,硫磺的反硝化过程会加速海绵铁腐蚀产生 Fe^{2+} ,从而使系统的除磷效率得到大大提升。

综上,硫铁复合填料的脱氮和除磷效率均显著高于单一组分填料,出水总氮、总磷达到稳定后,反应器内的总氮去除率达到60%以上,除磷率可达80%。分析主要原因是硫自养反硝化的产酸作用加速了海绵铁的腐蚀,这一过程既丰富了脱氮过程所需的电子供体,又为化学除磷提供了反应物质。

2.2 复合填料中硫铁比对脱氮除磷效果的影响

选取硫铁比分别为2:1、1:1和1:2(②号、③号和④号)的复合填料进行脱氮除磷效果对比实验。

2.2.1 对 TN 去除率的影响

图4所示为不同硫铁比的脱氮效果对比。从中可以看出,各组实验的脱氮效果随运行时间稳步上升;其中,硫铁比为2:1和1:1的反应器脱氮效果相差不多,相比于硫铁比为1:2的烧杯有着明显的优势。图中可见,当硫和铁的体积比大于等于1:1时,硝态氮的去除率逐步稳定于73%左右;而当硫铁比为1:2时,总氮去除率在55%~63%的范围内波动。有研究表明^[5,6],单质硫作为电子供体有较高的利用效率,当系统内碳源相对不足时,脱氮作用需要单质硫的自养反硝化作用弥补。因此硫磺所占比例的增加有利于增强系统反硝化脱氮能力。

2.2.2 对 TP 去除率的影响

图5为不同硫铁比反应器的除磷效果及出水总铁增量 $\Delta p(\text{Fe})$ 对比。从中可以看出,硫铁比为2:1、1:1的除磷效果和总铁增量均明显高于硫铁比为1:2的反应器,此时二者的除磷效果均达到90%以上;

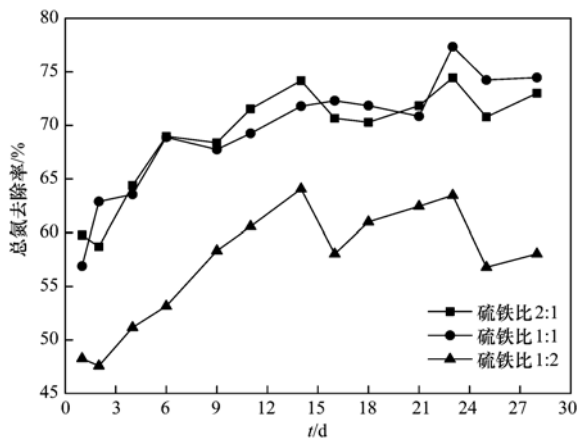


图4 不同硫铁比脱氮效果对比

Fig. 4 Denitrification effect of different sulfur/sponge iron ratio

当硫铁比小于 1:1 时,除磷效果仅在 40% ~ 50%。同时可见,除磷效果与出水总铁的增量存在一定正相关性。这也证明了在本研究中较好的除磷效率依赖于海绵铁腐蚀所产生的化学除磷作用。

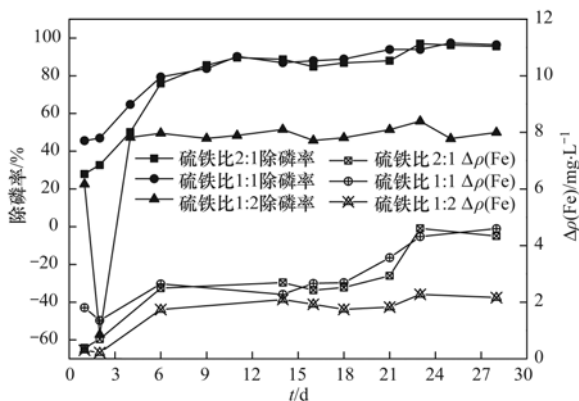


图5 不同硫铁比除磷效果及出水总铁增量对比

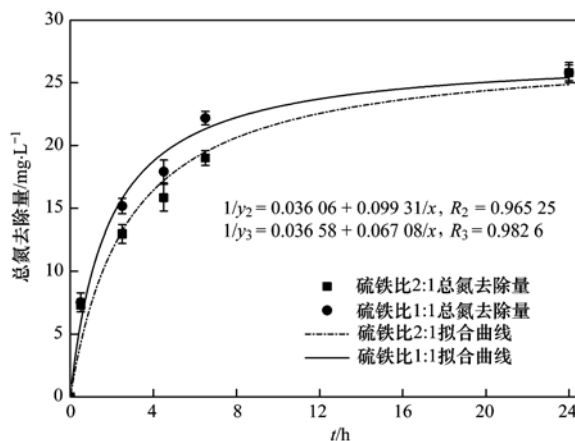
Fig. 5 Phosphorus removal efficiency and $\Delta\rho(\text{Fe})$ at different sulfur/sponge iron ratio

综上可知,硫铁比是决定复合填料脱氮除磷效果优劣的一个关键因素。根据实验结果可以发现,随着硫铁比的增加,复合填料脱氮除磷能力得到大大提升,而当硫铁比超过一定值以后,这种趋势不再明显。这是因为:当复合填料中单质硫的量相对不足时,系统硫自养反硝化作用相对较弱,铁的腐蚀也就相对较慢,在一定程度上影响了系统的除磷能力;随着填料中单质硫所占的比例增加,硫自养反硝化作用增强,促进了铁的腐蚀,从而使得系统的同步脱氮除磷能力得到加强。

2.3 复合填料系统脱氮除磷动力学分析

选择硫铁比为 2:1 和 1:1 的反应器进行复合填料反硝化脱氮除磷动力学实验研究。

图 6 所示为两反应器内总氮去除量随时间变化的趋势曲线。从中可见,两反应器的脱氮效果均很好,其中硫铁比为 1:1 的脱氮效果要略优于硫铁比为 2:1 的反应器。在一个反应周期内,两反应器内总氮去除速率随着反应时间的增加而逐渐减缓,且总氮去除量与反应时间均呈现较好的双倒数关系,满足准二级动力学过程^[31],相关系数 R 分别为 0.965 25 和 0.982 6。



图中的数据为 23 个反应周期内的总氮均值

图6 不同硫铁比总氮去除量变化曲线

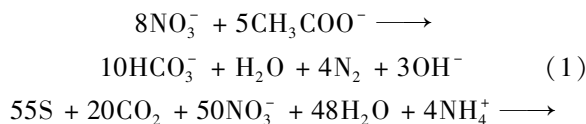
Fig. 6 Change curves of TN removal amount at different sulfur/sponge iron ratio

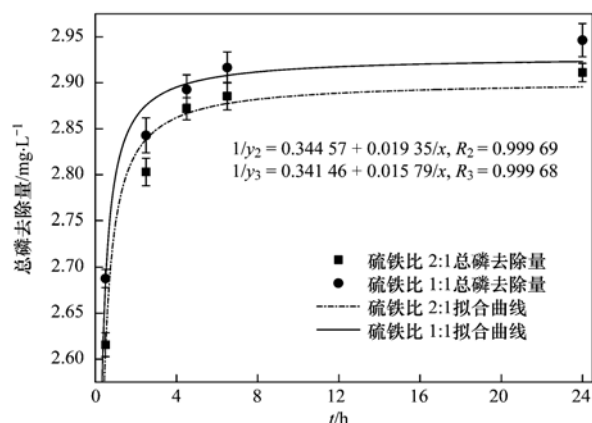
图 7 所示为两反应器内总磷去除量随时间变化的趋势曲线。从中可以看出,硫铁比为 1:1 时反应器的除磷效果要优于硫铁比为 2:1,且两反应器除磷速率均随着反应时间增加而逐渐减慢。从拟合曲线可以看出,两系统内总磷去除量与反应时间均呈现较好的双倒数关系,相关系数 R 分别为 0.999 69 和 0.999 68。

综上,复合填料系统脱氮除磷满足准二级动力学过程,从图 6、7 可见,在反应初期氮和磷的去除与反应时间呈现良好的线性相关性;由于系统除磷以化学除磷为主,相比于总氮去除速率,磷的去除速率更快;在 $t = 4.5$ h 时,总氮和总磷分别达到去除总量的 82% 和 97%。

2.4 复合填料系统脱氮除磷作用分析

综上所述,相较于单一组分填料而言,硫磺/海绵铁复合填料可以大大提升系统的反硝化脱氮和除磷能力。根据进水条件及系统组成,反应器内可能存在的脱氮除磷反应过程如下^[22]:





图中的数据为 23 个反应周期内的总磷均值

图 7 不同硫铁比总磷去除量变化曲线

Fig. 7 Change curves of TP removal amount at different sulfur/sponge iron ratio

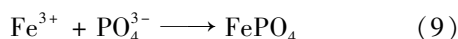
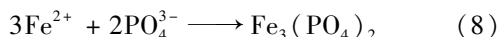
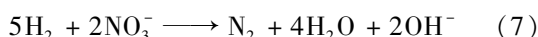
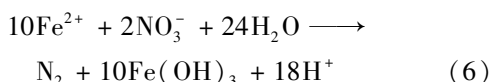
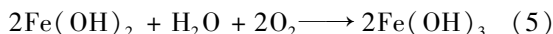
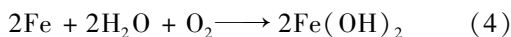
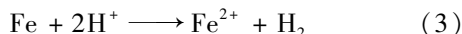
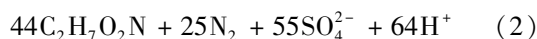
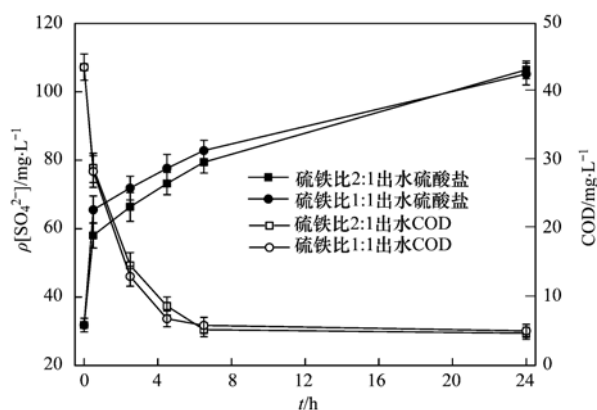


图 8 所示为硫铁比为 2:1 和 1:1 的反应器出水硫酸盐和 COD 变化。



图中的数据为 23 个周期均值

图 8 不同硫铁比出水硫酸盐和 COD 变化

Fig. 8 Changes of $p[\text{SO}_4^{2-}]$ and COD in the effluent of different sulfur/sponge iron ratio

反应器进出水 COD 变化情况可以直观地反映出异养反硝化程度,进出水的硫酸盐变化情况可以直观地反映出硫自养反硝化程度。从图 8 中可

以看出,在反应初期伴随着硫酸盐的迅速积累,水中的 COD 也很快得到去除,表明此时系统内反硝化主要由异养微生物和硫自养共同完成;反应一段时间后,硫酸盐积累速率逐渐减缓, COD 值基本不再降低,表明此时系统主要依靠硫自养反硝化脱氮。同时结合式(1)、(2)、(6)、(7)可知,系统内存在异养、硫自养、氢自养和铁基质自养反硝化的复合体系。但有研究推测认为^[26,32],铁基质自养反硝化在生物脱氮系统中并非主流和有效的途径。

结合式(3)、(4)、(5)、(8)、(9)及图 4 可知,海绵铁在氢离子和氧的腐蚀下产生 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} ,使水中的磷酸盐得到有效地去除。因此系统良好的除磷效果主要有赖于铁的化学除磷作用。

综上,该系统中同时存在着异养、硫自养、氢自养和铁基质自养这 4 种反硝化过程,其中,脱氮作用主要依赖于异养反硝化和硫自养反硝化过程,而除磷则以海绵铁腐蚀产生的化学除磷作用为主。

从式(2)、(3)还可以看出,硫自养反硝化和海绵铁腐蚀过程之间存在着密切关系:硫自养反硝化的产酸过程可以加速海绵铁的腐蚀;另有研究表明^[29],由于海绵铁具有比表面积大,吸附性能强等特点,宏观上其可作为载体填料为反硝化微生物提供生长环境,同时作为一种良好的除氧剂又能为反硝化细菌提供所需的微观环境。因此,二者间的这种协同作用强化了系统的脱氮能力的同时也大大提高了系统的除磷能力。

3 结论

(1) 硫/海绵铁复合填料可以强化系统反硝化脱氮同步除磷的效果,总氮和总磷去除率分别达到了 65% 和 76%。

(2) 硫铁比是影响复合填料反硝化脱氮除磷效果的一个关键因素,硫铁比大于等于 1:1 时系统总氮和总磷去除率分别维持在 85% 和 97% 以上。

(3) 复合填料系统脱氮除磷均满足准二级动力学过程,且在反应初期系统内氮和磷的去除与反应时间呈现良好的线性相关性。在 $t = 4.5\text{ h}$ 时,总氮和总磷分别达到去除总量的 82% 和 97%。

(4) 系统内脱氮作用主要依赖于异养反硝化和硫自养反硝化过程,而除磷主要以海绵铁腐蚀产生的化学除磷作用为主;硫自养反硝化过程能够促进海绵铁腐蚀,因此二者混合强化系统的脱氮能力的同时也大大提高了系统的除磷能力。

参考文献:

- [1] 曲久辉, 王凯军, 王洪臣, 等. 建设面向未来的中国污水处理概念厂[N]. 中国环境报, 2014-01-07(010).
- [2] 胡洪营, 吴光学, 吴乾元, 等. 面向污水资源极尽利用的污水精炼技术与模式探讨[J]. 环境工程技术学报, 2015, 5(1): 1-6.
- [3] Hao R X, Li S M, Li J B, *et al.* Denitrification of simulated municipal wastewater treatment plant effluent using a three-dimensional biofilm-electrode reactor: operating performance and bacterial community[J]. Bioresource Technology, 2013, 143: 178-186.
- [4] Lv X M, Shao M F, Li J, *et al.* Nitrate removal with lateral flow Sulphur autotrophic denitrification reactor [J]. Environmental Technology, 2014, 35(21): 2692-2697.
- [5] 孟成成, 郝瑞霞, 王建超, 等. 3BER-S 耦合脱氮系统运行特性研究[J]. 中国环境科学, 2014, 34(11): 2817-2823.
- [6] 郝瑞霞, 王建超, 孟成成, 等. 电流对三维电极生物膜耦合硫自养脱氮工艺的影响[J]. 北京工业大学学报, 2015, 41(6): 919-925.
- [7] Batchelor B, Lawrence A W. Autotrophic denitrification using elemental sulfur [J]. Journal of the Water Pollution Control Federation, 1978, 50(8): 1986-2001.
- [8] Christianson L, Summerfelt S. Fluidization velocity assessment of commercially available sulfur particles for use in autotrophic denitrification biofilters [J]. Aquacultural Engineering, 2014, 60: 1-5.
- [9] Christianson L, Lepine C, Tsukuda S, *et al.* Nitrate removal effectiveness of fluidized sulfur-based autotrophic denitrification biofilters for recirculating aquaculture systems[J]. Aquacultural Engineering, 2015, 68: 10-18.
- [10] Lawrence A W, Bisogni J J, Batchelor B, *et al.* Autotrophic denitrification using sulfur electron donors [R]. Washington, DC: EPA, 1978. 78-113.
- [11] Till B A, Weathers L J, Alvarez P J J. Fe(0)-supported autotrophic denitrification [J]. Environmental Science & Technology, 1998, 32(5): 634-639.
- [12] 刘俊新, 李杰, 王亚娥. 铁细菌在污水除磷中的应用研究[J]. 环境科技, 2012, 25(6): 61-65.
- [13] 李杰, 张艳梅, 王亚娥. 零价铁载体填料主料结合方式对生物强化效果的影响研究[J]. 水处理技术, 2015, 41(3): 41-44.
- [14] Rout P R, Bhunia P, Dash R R. Effective utilization of a sponge iron industry by-product for phosphate removal from aqueous solution: a statistical and kinetic modelling approach[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2015, 46: 98-108.
- [15] Jiang C, Jia L Y, He Y L, *et al.* Adsorptive removal of phosphorus from aqueous solution using sponge iron and zeolite [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2013, 402: 246-252.
- [16] 匡颖, 董启荣, 王鹤立. 海绵铁与火山岩填料 A/O 生物滴滤池脱氮除磷的中试研究[J]. 水处理技术, 2012, 38(9): 50-53.
- [17] Choe S, Chang Y Y, Hwang K Y, *et al.* Kinetics of reductive denitrification by nanoscale zero-valent iron [J]. Chemosphere, 2000, 41(8): 1307-1311.
- [18] Westerhoff P. Reduction of nitrate, bromate, and chlorate by zero valent iron (Fe-0) [J]. Journal of Environmental Engineering, 2003, 129(1): 10-16.
- [19] 冯艳平, 李俊国, 毕娜, 等. 球形海绵铁还原去除水中硝酸盐的静态研究[J]. 环境科学与技术, 2008, 31(6): 14-18.
- [20] 刘琰, 李剑超, 赵英花, 等. 海绵铁转化地下水中硝酸盐的试验研究[J]. 环境污染与防治, 2012, 34(11): 20-24.
- [21] Shin K H, Cha D K. Microbial reduction of nitrate in the presence of Nanoscale Zero-valent Iron [J]. Chemosphere, 2008, 72(2): 257-262.
- [22] Kielemeos J, De Boever P, Verstraete W. Influence of denitrification on the corrosion of iron and stainless steel powder [J]. Environmental Science & Technology, 2000, 34(4): 663-671.
- [23] Peng L, Liu Y W, Gao S H, *et al.* Evaluation on the nanoscale zero valent iron based microbial denitrification for nitrate removal from groundwater[J]. Scientific Reports, 2015, 5: 12331.
- [24] Kumaraswamy R, Sjollem K, Kuenen G, *et al.* Nitrate-dependent [Fe(II)EDTA]²⁻ oxidation by *Paracoccus ferrooxidans* sp. nov., isolated from a denitrifying bioreactor[J]. Systematic and Applied Microbiology, 2006, 29(4): 276-286.
- [25] Straub K L, Benz M, Schink B, *et al.* Anaerobic, nitrate-dependent microbial oxidation of ferrous iron [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1996, 62(4): 1458-1460.
- [26] 王弘宇, 杨开, 张倩, 等. 1 株铁基质自养反硝化菌的脱氮特性[J]. 环境科学, 2014, 35(4): 1437-1442.
- [27] 吴中琴. 硫-铁耦合载体在城市污水深度净化中的应用研究[D]. 北京: 清华大学, 2012.
- [28] 苏晓磊, 刘雪洁, 梁鹏, 等. 硫-硫铁复合床深度脱氮除磷[J]. 化学工业与工程, 2015, 32(4): 63-67.
- [29] 李杰, 王亚娥, 王志盈, 等. 海绵铁生物填料对生化处理效果的影响[J]. 水处理技术, 2006, 32(12): 64-66.
- [30] 徐丰果, 罗建中, 凌定勋. 废水化学除磷的现状与进展[J]. 工业水处理, 2003, 23(5): 18-20.
- [31] 王润众. 新型缓释碳源滤料的制备及其应用研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2015. 26-28.
- [32] Godini H, Rezaee A, Khavanin A, *et al.* Heterotrophic biological denitrification using microbial cellulose as carbon source[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2011, 19(1): 283-287.

CONTENTS

Application of a Two-stage Virtual Impactor in Measuring of PM ₁₀ and PM _{2.5} Emissions from Stationary Sources	JIANG Jing-kun, DENG Jian-guo, LI Zhen, <i>et al.</i> (2003)
Hygroscopic Properties and Closure of Aerosol Chemical Composition in Mt. Huang in Summer	CHEN Hui, YANG Su-ying, LI Yan-wei, <i>et al.</i> (2008)
Characteristics of Water-soluble Inorganic Ions in Atmospheric Aerosols in Shenyang	MIAO Hong-yan, WEN Tian-xue, WANG Lu, <i>et al.</i> (2017)
Characteristics and Source Apportionment of Water-soluble Ions in Dry Deposition in the Summer and Autumn of Nanjing	QIN Yang, ZHU Bin, ZOU Jia-nan, <i>et al.</i> (2025)
Distribution Characteristics of Water-soluble Ions in Size-segregated Particulate Matters in Taiyuan	CAO Run-fang, YAN Yu-long, GUO Li-li, <i>et al.</i> (2034)
Characteristics of Ozone over Standard and Its Relationships with Meteorological Conditions in Beijing City in 2014	CHENG Nian-liang, LI Yun-ting, ZHANG Da-wei, <i>et al.</i> (2041)
Chemical Composition of Alkanes and Organic Acids in Vehicle Exhaust	YUAN Jia-wen, LIU Gang, LI Jiu-hai, <i>et al.</i> (2052)
Effect of DOC/CCRT Aging on Gaseous Emission Characteristics of an In-used Diesel Engine Bus	LOU Di-ming, HE Nan, TAN Pi-qiang, <i>et al.</i> (2059)
Studies of Dynamic Adsorption Behavior of VOCs on Biochar Modified by Ultraviolet Irradiation	LI Qiao, YONG Yi, DING Wen-chuan, <i>et al.</i> (2065)
Absorption Spectral Characteristic Dynamics of Dissolved Organic Matter (DOM) from a Typical Reservoir Lake in Inland of Three Gorges Reservoir Areas: Implications for Hg Species in Waters	JIANG Tao, LU Song, WANG Qi-lei, <i>et al.</i> (2073)
Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter (DOM) in Waters of Typical Agricultural Watershed of Three Gorges Reservoir Areas	WANG Qi-lei, JIANG Tao, ZHAO Zheng, <i>et al.</i> (2082)
High-resolution Variations of Oxygen and Hydrogen Isotopes of Precipitation and Feedback from Cave Water: An Example of Jiguan Cave, Henan	SUN Zhe, YANG Yan, ZHANG Ping, <i>et al.</i> (2093)
Spatial Response of River Water Quality to Watershed Land Use Type and Pattern Under Different Rainfall Intensities	JI Xiang, LIU Hong-yu, LI Yu-feng, <i>et al.</i> (2101)
Determination of Background Value and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments of the Danjiangkou Reservoir	ZHAO Li, WANG Wen-wen, JIANG Xia, <i>et al.</i> (2113)
Spatial Distribution Characteristics and Risk Assessment of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in Sediments and Soils from the Dishui Lake and Its River System	WANG Xue-ping, HUANG Xing, BI Chun-juan, <i>et al.</i> (2121)
Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Organochlorine Pesticides in Water Source Areas of Guangdong and Guangxi	YANG Yu-xiang, LIU Xin-yu, ZHAN Zhi-wei, <i>et al.</i> (2131)
Responses of Nutrients and Chlorophyll a to Water Level Fluctuations in Poyang Lake	LIU Xia, LIU Bao-gui, CHEN Yu-wei, <i>et al.</i> (2141)
Influence of Periodic Temperature Disturbance on the Succession of Algal Community Structure	GONG Dan-dan, LIU De-fu, ZHANG Jia-lei, <i>et al.</i> (2149)
Effects of Bromate on the Growth and Physiological Characteristics of <i>Chlorella vulgaris</i>	WANG Zhi-wei, LIU Dong-mei, ZHANG Wen-juan, <i>et al.</i> (2158)
Effect of Water Bloom on the Nitrogen Transformation and the Relevant Bacteria	LI Jie, ZHANG Si-fan, XIAO Lin (2164)
Effect of Carbon and Nitrogen Forms on Decomposition of Organic Matter in Sediments from Urban Polluted River	TANG Qian, LIU Bo, WANG Wen-lin, <i>et al.</i> (2171)
Interfacial Property of Amphiphilic Copolymer Blending PVDF UF Membrane and Protein Anti-fouling	MENG Xiao-rong, LU Bing-xue, FU Dong-hui, <i>et al.</i> (2179)
Adsorption of Hg(II) in Water by Sulfhydryl-Modified Sepiolite	XIE Jing-ru, CHEN Ben-shou, ZHANG Jin-zhong, <i>et al.</i> (2187)
Adsorption Behavior of Low Concentration Phosphorus from Water onto Modified Reed Biochar	TANG Deng-yong, HUANG Yue, XU Rui-chen, HU Jie-li, <i>et al.</i> (2195)
Adsorption Characteristics of 2,4-D on UiO-66 from Wastewater	REN Tian-hao, YANG Zhi-lin, GUO Lin, <i>et al.</i> (2202)
Mechanism and Surface Fractal Characteristics for the Adsorption of <i>p</i> -nitrophenol on Water-quenched Blast Furnace Slag	WANG Zhe, HUANG Guo-he, AN Chun-jiang, <i>et al.</i> (2211)
Adsorption Characteristics for Humic Acid by Binary Systems Containing Kaolinite and Goethite	NIU Peng-ju, WEI Shi-yong, FANG Dun, <i>et al.</i> (2220)
Effects of Sulfur/sponge Iron Ratio for Deep Denitrification and Phosphorus Removal of Reclaimed Water	ZHOU Yan-qing, HAO Rui-xia, WANG Zhen, <i>et al.</i> (2229)
Effect of Element Sulfur Particle Size and Type of the Reactor on Start-up of Sulfur-based Autotrophic Denitrification Reactor	MA Hang, ZHU Qiang, ZHU Liang, <i>et al.</i> (2235)
Influencing Mechanism of Titanium Salt Coagulant Chemical Conditioning on the Physical and Chemical Properties of Activated Sludge Flocs	WANG Cai-xia, ZHANG Wei-jun, WANG Dong-sheng, <i>et al.</i> (2243)
Distribution Characteristics of Methanogens in Urban Sewer System	SUN Guang-xi, JIN Peng-kang, SONG Ji-na, <i>et al.</i> (2252)
Long-term Performance and Bacterial Community Composition Analysis of AGS-SBR Treating the Low COD/N Sewage at Low DO Concentration Condition	XIN Xin, GUAN Lei, YAO Yi-duo, <i>et al.</i> (2259)
Optimization for <i>Microthrix parvicella</i> Quantitative Processing of Fluorescence <i>in situ</i> Hybridization (FISH)	WANG Run-fang, ZHANG Hong, WANG Qin, <i>et al.</i> (2266)
Influence of Carbonization Temperature on Bacterial Community of the Biological Carbon Electrode Based on High-throughput Sequencing Technology	WU Yi-cheng, HE Guang-hua, ZHENG Yue, <i>et al.</i> (2271)
Isolation, Identification and Characteristics of a <i>Rhodospseudomonas</i> with High Ammonia-nitrogen Removal Efficiency	HUANG Xue-jiao, YANG Chong, NI Jiu-pai, <i>et al.</i> (2276)
Variation Characteristics of Inorganic Phosphorus in Purple Soil Profile Under Different Conservation Tillage Treatments	HAN Xiao-fei, GAO Ming, XIE De-ti, <i>et al.</i> (2284)
Effect of Different Organic Materials on Nitrogen Mineralization in Two Purple Soils	ZHANG Ming-hao, LU Ji-wen, ZHAO Xiu-lan (2291)
Impacts of Biochar and Straw Application on Soil Organic Carbon Transformation	ZHANG Ting, WANG Xu-dong, PANG Meng-wen, <i>et al.</i> (2298)
Tracing Sources of Heavy Metals in the Soil Profiles of Drylands by Multivariate Statistical Analysis and Lead Isotope	SUN Jing-wei, HU Gong-ren, YU Rui-lian, <i>et al.</i> (2304)
Landscape Patterns Characteristics of Soil Heavy Metal Pollution in a Town of Southern Jiangsu	CHEN Xin, PAN Jian-jun, WANG Wen-yong, <i>et al.</i> (2313)
Assessment and Pollution Characteristics of Heavy Metals in Soil of Different Functional Areas in Luoyang	LIU Ya-na, ZHU Shu-fa, WEI Xue-feng, <i>et al.</i> (2322)
Evaluation on Heavy Metal Pollution and Its Risk in Soils from Vegetable Bases of Hangzhou	GONG Meng-dan, ZHU Wei-qin, GU Yan-qing, <i>et al.</i> (2329)
Fluorescence Spectroscopic Characteristics and Cu ²⁺ -complexing Ability of Soil Dissolved Organic Matter	TIAN Yu, WANG Xue-dong, CHEN Xiao-lin, <i>et al.</i> (2338)
Effect of Stabilizer Addition on Soil Arsenic Speciation and Investigation of Its Mechanism	CHEN Zhi-liang, ZHAO Shu-hua, ZHONG Song-xiong, <i>et al.</i> (2345)
Effects of Human Gut Microbiota on Bioaccessibility of Soil Cd, Cr and Ni Using SHIME Model	YIN Nai-yi, DU Hui-li, ZHANG Zhen-nan, <i>et al.</i> (2353)
Photosynthetic Characteristics and Ozone Dose-response Relationships for Different Genotypes of Poplar	XIN Yue, GAO Feng, FENG Zhao-zhong (2359)
Effects of Pyrene on Low Molecule Weight Organic Compounds in the Root Exudates of Five Species of <i>Festuca</i>	PAN Sheng-wang, YUAN Xin, LIU Can, <i>et al.</i> (2368)
N% and S% in Leaves of Vascular Plants <i>Cinnamomum camphora</i> and <i>Pinus massoniana</i> Lamb. for Indicating the Spatial Variation of Atmospheric Nitrogen and Sulfur Deposition	XU Yu, XIAO Hua-yun, ZHENG Neng-jian, <i>et al.</i> (2376)
Temporal and Spatial Dynamics of Greenhouse Gas Emissions and Its Controlling Factors in a Coastal Saline Wetland in North Jiangsu	XU Xin-wanghao, ZOU Xin-qing, LIU Jing-ru (2383)
Preparation of Visible-light-induced g-C ₃ N ₄ /Bi ₂ S ₃ Photocatalysts for the Efficient Degradation of Methyl Orange	ZHANG Zhi-bei, LI Xiao-ming, CHEN Fei, <i>et al.</i> (2393)
Estimation of Co-benefits from Pollution Emission Reduction by Eliminating Backward Production Capacities in Hainan Province	GENG Jing, REN Bing-nan, LÜ Yong-long, <i>et al.</i> (2401)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 赵进才

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 刘 毅 汤鸿霄 孟 伟 周宗灿 林金明
赵进才 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2016年6月15日 第37卷 第6期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 6 Jun. 15, 2016

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	赵进才	Editor-in -Chief		ZHAO Jin-cai
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行