

反硝化生物滤池在污水深度处理中的应用

方月英¹, 徐锡梅¹, 恽云波², 关永年¹, 徐超¹, 叶星¹,
俞蕴芳¹, 陈子华³, 吕弈成³, 陈琳琳³, Paul Wermter², 刘洪波³
(1. 苏州工业园区清源华衍水务有限公司, 江苏 苏州 215021; 2. 德国亚琛工业大学 水和固体
废弃物管理研究所, 德国; 3. 上海理工大学 环境与建筑学院, 上海 200093)

摘要: 以苏州市某污水处理厂二沉池出水为原水, 分析反硝化生物滤池(DNBF)的脱氮效果以及影响因素。结果表明, DNBF在较宽泛的流速范围内, 当进水COD/TN值 ≥ 3.5 时能达到较好的脱氮效果, 出水TN可降至3 mg/L以下, 尤其在进水COD/TN值为5时出水TN可降至1 mg/L左右, TN平均去除率为87.1%, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 平均去除率为96.1%; 当流速升至120 L/h(HRT=15.18 min)时, 初期出现 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 积累现象, 但仅数日便缓和, DNBF显示出较强的耐水力负荷冲击能力; 当进水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 超高或 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 过高时, DNBF对 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的去除率仍处于较高水平, 具备较强的抗含氮污染物冲击能力; 通过监测DNBF中原水COD以及沿程TN、pH值的变化, 及时调整碳源投加量, 可确保良好的脱氮效果并保障水质达标。

关键词: 反硝化生物滤池; 总氮; 硝态氮; 碳氮比; 碳源

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2019)11-0097-06

Application of Denitrifying Biological Filter in Advanced Wastewater Treatment

FANG Yue-ying¹, XU Xi-mei¹, YUN Yun-bo², GUAN Yong-nian¹,
XU Chao¹, YE Xing¹, YU Yun-fang¹, CHEN Zi-hua³, LÜ Yi-cheng³,
CHEN Lin-lin³, Paul Wermter², LIU Hong-bo³

(1. Suzhou Industrial Park Qingyuan Hong Kong & China Water Co. Ltd., Suzhou 215021, China;
2. The Research Institute for Water and Waste Management, RWTH Aachen University, Germany;
3. School of Environment and Architecture, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: The nitrogen removal effect and influencing factors of a denitrifying biological filter (DNBF) treating the secondary settling tank effluent from a municipal wastewater treatment plant in Suzhou were analyzed. The results showed that the DNBF with a wide range of flow rates had good nitrogen removal performance when COD/TN ratio was no less than 3.5, and the effluent TN could be reduced to below 3 mg/L. When the influent COD/TN ratio was 5, the effluent TN could be reduced to about 1 mg/L, and the average removal rate of TN and $\text{NO}_3^- - \text{N}$ were 87.1% and 96.1%. When the flow rate increased to 120 L/h (HRT = 15.18 min), the nitrite accumulation phenomenon appeared at

the initial stage, but it was alleviated within a few days, and DNBFB showed strong resistance to hydraulic load impact. When there was too much $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ or $\text{NO}_2^- - \text{N}$ in the influent, DNBFB still had high removal rates of $\text{NO}_3^- - \text{N}$ and $\text{NO}_2^- - \text{N}$ and represented strong ability to resist nitrogen pollutants. Good nitrogen removal effect and water quality which met the discharge standard were obtained through monitoring the influent COD, TN and pH changes along the flow direction and adjusting carbon source dosage.

Key words: denitrifying biological filter; total nitrogen; nitrate nitrogen; carbon/nitrogen ratio; carbon source

太湖流域属于水环境敏感区域,经济高速发展与水环境承载能力减弱的矛盾持续存在。2018年江苏省环保厅发布地方标准《太湖地区城镇污水处理厂及重点工业行业主要水污染物排放限值》(DB 32/1072—2018),其对太湖流域一、二级保护区内主要污染物的排放限值非常严格,尤其要求总氮 $< 10 \text{ mg/L}$ ($> 12^\circ\text{C}$),为满足标准需加快污水厂提标改造的步伐。污水厂升级改造过程中对氮的去除尤为重要,其难度大、投资比例大,且大多数污水厂面临碳源不足导致脱氮效果差^[1-2]、出水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度高^[3]等问题。反硝化生物滤池(DNBFB)具有吸附过滤性强、脱氮效果好、水力停留时间短、占地少等优点,主要用于解决污水处理厂二级出水因 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 含量过高引起TN含量超标的问题,是污水深度处理领域研究和应用的热点^[4]。

苏州市某污水处理厂处理能力为 $15 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$,进水中工业废水占比高达50%,总氮来源多变,组分复杂,采用传统AAO活性污泥工艺时污水生物脱氮碳源不足,因此总氮提标至 10 mg/L 的挑战十分艰难。笔者采用中德合作设计制造的DNBFB,通过对该污水厂二沉池出水的深度处理,强化对硝态氮的去除,以使尾水总氮指标优于现有排放标准,研究不同水质特征下DNBFB对总氮的去除效果以及影响因素(COD/TN值、流速、含氮污染物负荷等),分析滤池沿程氮素的转化规律,优化关键运行参数,旨在为DNBFB的实际应用提供理论与技术支持。

1 材料与方法

1.1 试验装置和填料

DNBFB装置的尺寸为 $3.6 \text{ m} \times 2.2 \text{ m} \times 0.6 \text{ m}$,主要包括反硝化生物过滤器系统、碳源投加系统和反冲洗系统,如图1所示。装置采用下压式水泵持续引污水厂二沉池出水进入T1, T1容量约为30 L,其主要用于均衡滤池负荷,内部安装约5 mm的格栅

和30目的筛网,以截留进水中的颗粒物。原水进入下向流过滤器T3,且可通过近顶部溢流口回流至二沉池,使用电磁流量计检测T3出水量并由控制阀控制进水。T3中填充的过滤材料(填料高为1250 mm)由德国Liapor公司生产,是一种有延展性的球状棕红色黏土材料,颗粒直径为 $4 \sim 8 \text{ mm}$,比表面积为 $500 \text{ m}^2/\text{m}^3$,该填料密度较低($1.2 \sim 1.4 \text{ kg/L}$),因此在反冲洗过程中有一定的流动性。为防止过滤器被废水中的固体和过量生长的生物膜堵塞,根据过滤器床体的压差和运行时间来控制反冲洗过程。采用水气联合反冲洗,水冲使用出水罐T4中的出水。

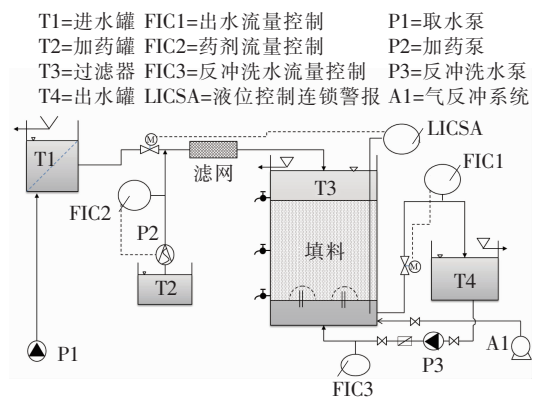


图1 试验装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of DNBFB device

1.2 原水水质和检测方法

试验原水为苏州市某污水处理厂的二沉池出水,具体水质: $\text{COD} < 81 \text{ mg/L}$,平均为 37.5 mg/L ; $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 为 $0.064 \sim 4.79 \text{ mg/L}$,平均为 0.642 mg/L ; $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 为 $1.47 \sim 11.8 \text{ mg/L}$,平均为 6.093 mg/L ; $\text{NO}_2^- - \text{N} < 7.36 \text{ mg/L}$,平均为 1.528 mg/L ; TN为 $4.41 \sim 14.8 \text{ mg/L}$,平均为 10 mg/L ; TP为 $0.201 \sim 1.27 \text{ mg/L}$,平均为 0.537 mg/L ; pH值为 $6.21 \sim 7.33$,平均为 6.52 ;温度为 $18.8 \sim 30.1^\circ\text{C}$,平均为 24.8°C 。

COD 采用快速消解分光光度法测定, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 采用紫外分光光度法测定, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 采用 $\text{N} - (1 - \text{萘基}) - \text{乙二胺}$ 分光光度法测定, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 采用纳氏试剂分光光度法测定, TN 采用碱性过硫酸钾消解 - 紫外分光光度法测定, TP 采用钼酸铵分光光度法测定, BOD_5 采用稀释与接种法测定, pH 值、ORP 值、温度等采用便携式多参数检测仪测定。

1.3 试验方法

为了实现经济、快速的启动,将沉降浓缩的污水厂生化反应池外回流污泥作为种泥驯化培养,适时投加适量人工配制的营养液($\text{COD}/\text{NO}_3^- - \text{N}$ 值为 5)。数日后将培养的污泥用筛网过滤去除大颗粒物质,转移至装有填料的 DNBf 中,搅拌均匀,用蠕动泵将污泥在滤柱上、下端之间循环。每天按时投加营养液,循环培养直至挂膜成功。

完成反硝化生物驯化及挂膜培养后,采用多次间歇性水冲洗(流速为 2 000 L/h),引入流量为 15 L/h 的二沉池出水,并设定滤池的液面高度为 1 450 mm,确保填料表层液体高度为 200 mm,液体总体积约为 60 L。根据进水 TN 浓度,按照预设 COD/TN 值(C/N 值)通过在线控制技术精确投加碳源,由于以乙酸钠为碳源的反硝化菌适应性较强、生长迅速,可使 DNBf 发挥良好的脱氮效能^[4-5],故该试验选择成本较低的工业级 99% 乙酸钠配制碳源溶液,稳定运行数天后,逐渐提高进水流速,并于每日固定的 3 个时间点分别采集滤池进水、上中下部 3 个点位出水和最终出水,3 个时间点样品等比例混合后作为每日样品,检测样品的 COD 和含氮指标等,并考察不同流速下 C/N 值对脱氮效果的影响以及滤池沿程含氮指标的变化规律。

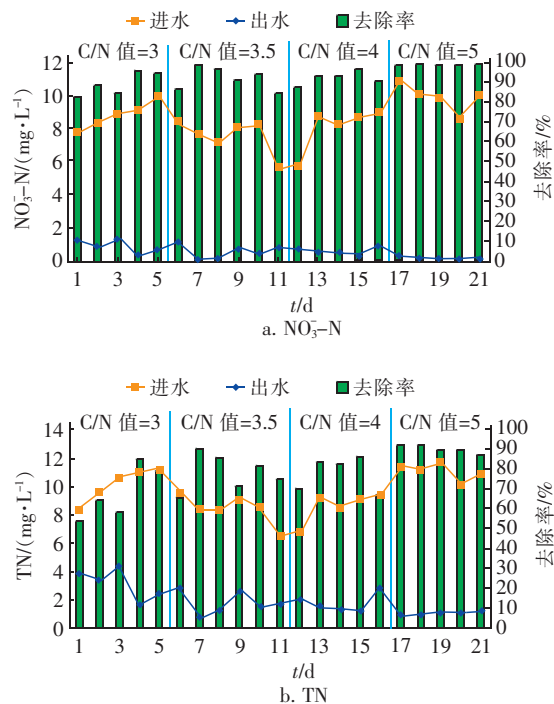
2 结果与讨论

2.1 C/N 值对 DNBf 处理效果的影响

2018 年 4 月—11 月 DNBf 运行期间,在污水厂二沉池出水含氮指标中,硝态氮和亚硝态氮总量在总氮中的日均占比为 84.4%,表明反硝化脱氮是总氮提标改造的关键。此外,反硝化菌是异养型兼性厌氧菌,其细胞合成生长会消耗有机物,二沉池出水日均 B/C 值 < 0.25 ,可利用的有机物极少,因此深度处理中强化反硝化反应需补充适量碳源,以保证 DNBf 的反硝化效果。但如果投加过量,不仅浪费碳源,而且会造成出水 COD 浓度超标,因此确定最佳的 C/N 值尤为重要。初期以投加 $\text{COD}/\text{NO}_3^- - \text{N}$

值为 5 的营养液培养 2 周,滤池出水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 消耗明显,表明系统中有足量高活性的反硝化细菌。

在流速为 60 L/h 条件下,调节进水 C/N 值,考察 DNBf 中 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 、TN、COD 的变化,结果如图 2 所示。由图 2(a)、(b)可知,不同 C/N 值条件下,DNBf 对 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和 TN 的平均去除率分别为 92.9% 和 79.2%。尤其当 C/N 值为 3.5~5 时,出水总氮均可控制在 3 mg/L 以下。并且随着碳源投加量的增加,系统对 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的平均去除率由 89.4% 升高至 98.1%,对 TN 的平均去除率由 68.4% 升高至 90.7%,表明适当增加外碳源投量可以有效提升脱氮效率。由图 2(c)可知, C/N 值为 3 时 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的积累现象较为明显,说明发生了不完全的反硝化反应,而 C/N 值为 5 时几乎无积累,说明在此条件下碳源充足,微生物活性较高,反硝化反应充分,出水 TN 可降至 1 mg/L 左右。由图 2(d)可知,在 C/N 值为 3~5 条件下,反硝化菌能充分利用外碳源,偶尔出现出水 COD 浓度较高的情况,但不完全是由于碳源投量增大。总体来看, C/N 值 ≥ 3.5 时能取得较好的脱氮效果,且 C/N 值为 5 时脱氮效果最好,但若进水 COD 浓度较高,应适当减少碳源的投加量,以确保出水 COD 达标,且避免药剂的浪费。另外,DNBf 对 TP 也有一定的去除效果,该试验过程中系统对 TP 的平均去除率为 32.9%,这是由于滤料吸附作用和微生物的代谢作用。



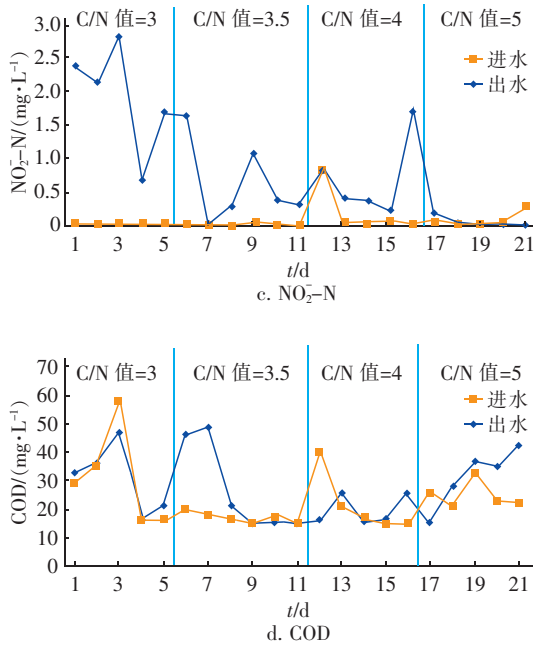
图2 不同C/N值下 NO_3^- -N、TN、 NO_2^- -N和COD的变化

Fig. 2 Change of NO_3^- -N, TN, NO_2^- -N and COD at different C/N ratios

2.2 流速对DNBF处理效果的影响

在进水C/N值为5条件下,考察流速对DNBF处理效果的影响,结果如图3所示。

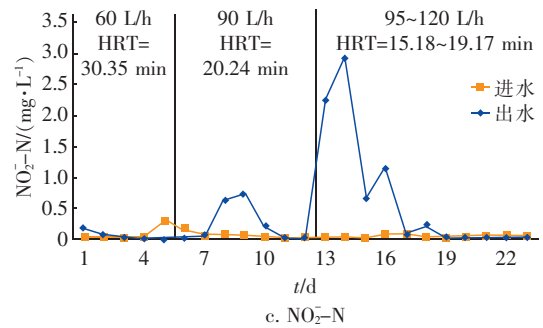
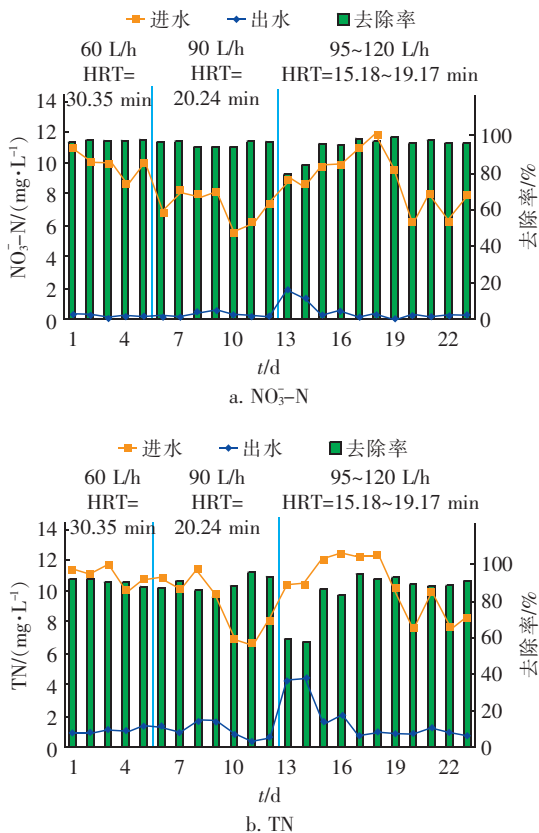
图3 不同流速下 NO_3^- -N、TN和 NO_2^- -N的变化

Fig. 3 Change of NO_3^- -N, TN and NO_2^- -N at different flow rates

由图3(a)、(b)可知,DNBF在进水流速为60 L/h(HRT=30.35 min)时脱氮效果最佳。当流速从60 L/h上升至90 L/h(HRT=20.24 min)时,系统对 NO_3^- -N和TN的平均去除率均维持在较高水平,分别为96.5%和89.3%,出水总氮均在2 mg/L以下,有较好的脱氮效果。在流速提升至系统可承受的最高流速(120 L/h,HRT=15.18 min)的过程中,流速波动性较大,为95~120 L/h,该阶段系统对 NO_3^- -N和TN的平均去除率与90 L/h的相当,出水总氮在流速提升的前两天大于4 mg/L,之后9 d都可控制在2 mg/L以下。由图3(c)可知,高流速初期,因水力停留时间较短,反硝化反应进行不够充分,出现 NO_2^- -N积累现象。并且试验过程中有少量碳源未被微生物有效吸收利用,导致出水COD浓度略高于进水,因此可考虑适当减少碳源投量,以降低药剂损失。

试验过程中还发现,系统对TP的平均去除率随流速的增加而增大。在流速为60、90和95~120 L/h条件下,系统对TP的平均去除率分别为22.9%、32.2%和36.2%,这可能是由于流速的增加导致带入滤池中的氧气增多,并且为防止高流速时产生堵塞,反冲洗频率略有增大,一定程度上也增加了溶解氧量,使微生物好氧吸磷的能力增强,因此对TP的去除率增大。值得注意的是,在进水TP很高的情况下,对微生物利用量有限,为避免出水TP超标,对TP的控制需前移,以确保把二沉池出水TP控制在合适范围。

由于进水流速会影响细菌的附着和生物膜的脱落,进而影响基质与生物膜的接触时间,引起生物膜对污染物的吸附和降解作用变差。该试验表明,当

进水流速为 60 ~ 120 L/h 时,DNBF 对 TN 的平均去除率为 87.1%,对 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的平均去除率高达 96.1%。当流速为 120 L/h 时,初期出现 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 累积现象,但仅数日便缓和,可见 DNBF 系统具有较强的耐水力负荷冲击能力。

2.3 含氮污染物负荷对 DNBF 处理效果的影响

2.3.1 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 负荷的影响

在调试 DNBF 初期,污水厂因为被动接纳了含不明毒性污染物的企业废水,导致短期内污泥活性下降,二沉池出水的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度超高,如图 4 所示。可知,6 d 中氨氮浓度最低为 6.98 mg/L,最高为 30.8 mg/L。在不良水质条件下,DNBF 不仅能发挥去除氨氮的作用,而且对 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的总去除率仍能够保持在 80% 以上。由于不良水质仅仅是短期现象,本试验仅能证明 DNBF 系统中的反硝化菌可以短期耐受高 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 负荷,保障对 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的去除效果。

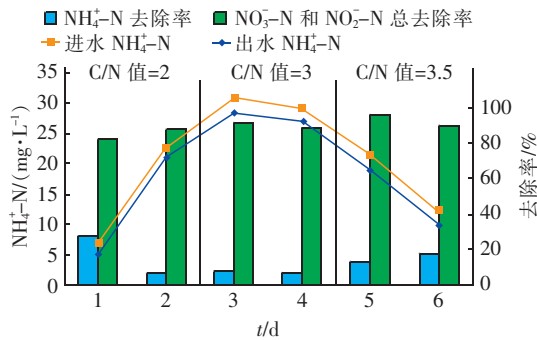


图 4 在进水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 较高条件下 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的变化

Fig. 4 Change of $\text{NH}_4^+ - \text{N}$, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ and $\text{NO}_2^- - \text{N}$ under high $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ concentration in influent

2.3.2 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 负荷的影响

DNBF 装置长期运行期间,曾因污水厂运行参数调整、好氧段曝气不充足等因素引起硝化反应不完全,致使 DNBF 的进水 TN 中 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 占比(50.5%,平均浓度为 4.12 mg/L)高于 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 占比(43.6%,平均浓度为 3.58 mg/L),不同于大多数时期进水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 在 TN 中的占比(80% 以上)。为持续有效考察 DNBF 对 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的去除效果,利用药剂精确投加系统,同时投加乙酸钠和硝酸钠,使进水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 在本底浓度的基础上准确增加 5 mg/L, C/N 值维持在 3.5,考察 DNBF 对 TN、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和

$\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的去除效果。结果表明,系统对 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的总平均去除率为 95.9%,对 TN 的平均去除率为 89.2%,并且出水总氮都维持在 3 mg/L 以下,说明 DNBF 在 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 占比高的进水水质条件下具备良好的脱氮效果。

2.4 DNBF 沿程污染物转化规律

通过监测 DNBF 进水、上部出水、中部出水、下部出水和最终出水的水质,发现二沉池出水进入下向流滤池后, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 及 TN 的去除率均随着滤池水流方向增大。可见沿程方向上,随着水和生物膜接触时间的延长,反硝化反应越发充分,且下部出水和最终出水的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 及 TN 浓度仅略小于或与中部出水的浓度相当,表明 DNBF 对大部分 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 及 TN 的去除在水流至滤床中部时已基本完成,这是由于下向流方式使得 DNBF 的上部有机负荷高、营养丰富,微生物繁殖迅速、活性高,并且在较宽泛的流速范围和适宜的 C/N 值条件下,存在 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度在沿程方向上先略增大后减小的趋势,致使最终出水未见明显累积现象。ORP 值的监测数据表明,其沿滤池上部到下部逐渐下降,中部出水 ORP 值下降幅度最大,说明上部至中部之间的微生物反应最活跃。含氮污染物沿程浓度变化总体规律在一定程度上证明了装置和填料高度设置的冗余度。

沿程 pH 值的变化表明,pH 值沿滤池上部到下部逐渐上升,说明沿程微生物反应过程中产生的碱性物质逐渐增多。理论上,还原 1 mg 的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 会生成 3.57 g 碱度,并且与 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 及 TN 浓度变化程度对应,即下部出水和最终出水的 pH 值与中部出水 pH 值相当,表明水流至滤床中部时微生物反应已基本完成。相同碳源投加量条件下,流速越低,pH 值的增幅越大(见表 1),说明较长的停留时间使微生物的作用更充分。

表 1 不同条件下进出水 pH 值的变化

Tab. 1 Change of pH under different reaction conditions

C/N 值	流速/(L · h ⁻¹)	ΔpH 平均值 (pH 值 _{出水} - pH 值 _{进水})
3	60	0.193
3.5		0.101
4		0.078
		0.046
5	90	
	95 ~ 120	

续表1 (Continued)

C/N 值	流速/(L · h ⁻¹)	ΔpH 平均值 (pH 值 _{出水} - pH 值 _{进水})
不加 碳源	30	0.193
	60	0.101
	90	0.078
	110	0.046

在对照组无外加碳源的条件下,不同流速时反硝化滤池最终出水较进水 pH 值增幅在 0.01 ~ 0.22 之间,添加乙酸钠碳源后,滤池的出水较进水 pH 值增幅在 0.4 ~ 1.0 之间,增幅变大,同时脱氮效果更显著。以上结果表明,通过 pH 值变化的幅度可以较快速地预测 DNBF 脱氮效果。

3 结论

① 对于工业废水占比高的污水厂二沉池出水的 DNBF 深度处理,碳源投量至关重要,在较大的流速范围内,进水 C/N 值 ≥ 3.5 时能达到较好的脱氮效果,可使出水总氮降至 3 mg/L 以下,尤其在 C/N 值 = 5 时,TN 可降至 1 mg/L 左右,TN 平均去除率为 87.1%。本试验中,DNBF 系统表现出了良好的脱氮性能,具备较强的耐水力负荷冲击能力。

② 在水质异常条件下,如进水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 超高、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 过高等,DNBF 对 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的去除率仍可以维持在较高水平,说明反硝化细菌抗含氮污染物冲击的能力较强。但当进水 COD 较高以及提升至高流速初期时,可适当减少碳源投量,以降低 COD 超标风险,同时也可降低药耗。另外,由于 DNBF 的控磷能力有限,对 TP 的控制需前移。

③ 通过 DNBF 沿程 pH 值的变化,可较快速地判断 DNBF 对污染物的处理效果。在 DNBF 实际设计中,除了设置自动加药控制系统,还需增加 TN、pH 值、COD 等在线监测仪,以保证碳源的精确投加,从而保持良好的脱氮效果和出水水质。

参考文献:

- [1] 李桂荣,李雪,许文峰,等. 解决城镇污水处理厂生物脱氮除磷所需碳源不足的方法综述[J]. 广东化工, 2011,38(4):149-150.
- Li Guirong, Li Xue, Xu Wenfeng, *et al.* A review on shortage of carbon sources for N and P removal of biological systems in municipal wastewater treatment plant

[J]. Guangdong Chemical Industry, 2011, 38(4):149-150 (in Chinese).

- [2] 曹相生,钱栋,孟雪征. 乙酸钠为碳源时的污水反硝化规律研究[J]. 中国给水排水, 2011, 27(21):76-79.
- Cao Xiangsheng, Qian Dong, Meng Xuezheng. Characteristics of denitrification process with sodium acetate as sole carbon source [J]. China Water & Wastewater, 2011, 27(21):76-79 (in Chinese).
- [3] Arnaldos M, Pagilla K. Effluent dissolved organic nitrogen and dissolved phosphorus removal by enhanced coagulation and microfiltration [J]. Water Res, 2010, 44(18):5306-5315.
- [4] 李文龙,杨碧印,陈益清,等. 不同外加碳源反硝化滤池的深度脱氮特性研究[J]. 水处理技术, 2015, 41(11):82-85.
- Li Wenlong, Yang Biyin, Chen Yiqing, *et al.* Study on denitrification biological filter depth processing characteristics with different external carbon source [J]. Technology of Water Treatment, 2015, 41(11):82-85 (in Chinese).
- [5] 郑晓英,乔露露,王慰,等. 碳源对反硝化生物滤池运行及微生物种群的影响[J]. 环境工程学报, 2018, 12(5):1434-1442.
- Zheng Xiaoying, Qiao Lulu, Wang Wei, *et al.* Effects of carbon sources on operation and microbial population of denitrification biological filter [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2018, 12(5):1434-1442 (in Chinese).



作者简介:方月英(1985-),女,福建福州人,硕士,工程师,研究方向为给水排水与环境科学。

E-mail:512567136@qq.com

收稿日期:2019-01-14