

论述与研究

## 有机物对鸟粪石结晶法回收污水中磷的影响

胡德秀, 张 艳, 骆 瑜, 熊江龙, 李 立

(西安理工大学 西北旱区生态水利工程国家重点实验室培育基地, 陕西 西安 710048)

**摘 要:** 以实验室模拟污水探究典型有机物海藻酸钠(SA)、牛血清白蛋白(BSA)、腐殖酸(HA)和葡萄糖对鸟粪石结晶过程和磷回收效果的影响。结果表明,大分子有机物腐殖酸、海藻酸钠、牛血清白蛋白均使鸟粪石平衡条件溶度积 $P_{\text{Seq}}$ 增大、磷回收率下降、鸟粪石纯度降低;小分子有机物葡萄糖对磷回收影响相对较小;4种有机物均造成晶体晶形发生变化。相关性分析表明,在有机物存在下,鸟粪石结晶法的磷回收率与平衡条件溶度积 $P_{\text{Seq}}$ 、鸟粪石晶体纯度间相关性显著,其中腐殖酸存在下相关性最显著。建议在采用鸟粪石法回收污水中的磷时采取措施降低大分子有机物的含量,从而提高鸟粪石结晶法的磷回收率。

**关键词:** 有机物; 鸟粪石; 磷回收

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2018)03-0001-06

## Effect of Organic Matters on Phosphorus Recovery from Wastewater by Struvite Crystallization Method

HU De-xiu, ZHANG Yan, LUO Yu, XIONG Jiang-long, LI Li

(State Key Laboratory Base of Eco-Hydraulic Engineering in Arid Area, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

**Abstract:** Organics, a common pollutant in wastewater, have certain interference on struvite crystals. The effect of typical organic matters including alginate, BSA, humic acid (HA) and glucose on struvite crystallization and phosphorus recovery was investigated using the simulated wastewater. The results showed that the existing of HA, SA and BSA increased the  $P_{\text{Seq}}$  of struvite and reduced the recovery rates and the purity of struvite. However, the influence of glucose on phosphorus recovery was relatively small. All of the organic matters affected the forms of struvite crystallization. Correlation analysis showed the  $P_{\text{Seq}}$  of struvite had a good correlation with phosphorus recovery rates and struvite purity, the correlation was the most significant in the presence of humic acid. It suggested that the measures should be taken to reduce macromolecular organic matters when recovering phosphorus from organic wastewater using struvite crystallization method.

**Key words:** organic matter; struvite; phosphorus recovery

磷是一种不可再生的矿物资源,是非常重要的工业原料和农业肥料。据美国调查局的资料显示,地球上的磷矿资源储量最多只能维持90年<sup>[1]</sup>,在不

久的将来可能迎来磷资源的供给瓶颈。虽然中国磷矿石的储量丰富,排在世界第二位,但是以中低品位和贫矿居多<sup>[2]</sup>。从污水中回收磷是实现磷资源再

生利用的一种重要途径。如何更好地从污水和活性污泥中回收磷是国内外学者研究的重点,同时磷回收问题也受到各国国家政策的关注<sup>[3]</sup>。德国最新污泥法规定,所有规模超过5万人口当量的污水厂都必须从污泥或者污泥灰灰内进行磷回收。

利用鸟粪石结晶法回收污水中的磷,不仅可以有效地进行资源回收,缓解磷储量危机,还可以提高脱氮除磷效果<sup>[4]</sup>。鸟粪石即磷酸铵镁(MAP),容易被农作物吸收利用,可作为安全的农用缓释肥,直接应用于农业生产,是优良的氮磷肥料<sup>[5]</sup>,具有很高的经济价值。

鸟粪石结晶法的相关研究大多集中在污水的温度、pH值、反应时间、盐度等<sup>[6~8]</sup>,而有机物作为污水中常见的污染物质,其成分复杂,对鸟粪石结晶有一定的干扰作用,因此有必要研究有机物对鸟粪石结晶法回收污水中磷的影响。在污泥处理过程中,通常会对污泥进行不同的预处理,污泥在释放氮、磷的同时会产生大量的胞外聚合物(EPS),也会释放碳水化合物和蛋白质至上清液中,糖胺聚糖(GAGs)和蛋白质是EPS的主要成分<sup>[9]</sup>,海藻酸钠和牛血清白蛋白类似于细胞外基质中的GAGs和蛋白质。Yan等<sup>[10]</sup>研究发现,污泥水解酸化时碳水化合物浓度达到110~600 mg/L,蛋白质浓度高达1 000~1 700 mg/L;Chen等<sup>[11]</sup>研究发现,污泥发酵液中碳水化合物浓度为50~400 mg/L,蛋白质浓度为300~1 700 mg/L;Jiang等<sup>[12]</sup>研究发现污泥上清液中碳水化合物浓度为50~300 mg/L,蛋白质浓度为200~1 400 mg/L。可见碳水化合物和蛋白质是污水中较为典型的有机物。此外,腐殖酸也是广泛存在于水体中的有机物,李洋洋等<sup>[13]</sup>研究发现,污泥经过碱热预处理后,污泥脱出液中含有一定的腐殖酸。

笔者选用实际富磷污水中典型的有机物海藻酸钠(SA)、牛血清白蛋白(BSA)、葡萄糖、腐殖酸(HA)配制模拟废水,研究有机物对鸟粪石结晶条件溶度积、磷回收率、鸟粪石纯度和晶体晶形的影响,以期对鸟粪石结晶法回收污水中磷的工艺设计和操作控制提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 模拟污水水质

采用模拟污水进行试验,模拟的富磷溶液为蒸馏水配制的 $n(\text{Mg}) : n(\text{TN}) : n(\text{TP}) = 1 : 1 : 1$ 溶液。反应溶液A的配制:准确称取49.294 g  $\text{MgSO}_4$

$\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,溶解于适量超纯水中,定容至1 L;反应溶液B的配制:准确称取31.202 g  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,溶解于适量超纯水中,定容至1 L;反应溶液C的配制:准确称取10.698 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,溶解于适量超纯水中,定容至1 L。常温下,分别准确量取50 mL的A、B、C溶液于1 L的容量瓶中并定容,此时Mg、N、P三者物质的量之比为1:1:1。

### 1.2 仪器与试剂

仪器:SG-8型pH计、DR6000紫外可见分光光度计、六联机械搅拌器、扫描电子显微镜等。

试剂: $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、NaOH、HCl、葡萄糖、牛血清白蛋白、腐殖酸、海藻酸钠等,均为分析纯。

### 1.3 试验方法

向1 L模拟污水中分别添加SA、BSA、葡萄糖的浓度依次为100、200、400、800和1 000 mg/L,HA的浓度依次为10、20、50、100、200 mg/L,转移至1 L烧杯中。将烧杯放置在六联搅拌器上,分别用2 mol/L的NaOH和2 mol/L的HCl溶液快速准确调节pH值至9.5<sup>[14]</sup>,搅拌30 min后静置30 min,测定上清液中氮、磷、镁浓度。并将沉淀物置于40℃烘箱内烘至质量恒定,置于干燥器中冷却备用。

### 1.4 分析方法

总磷、氨氮、镁含量均采用标准方法<sup>[15]</sup>测定,其中,总磷采用钼酸铵分光光度法测定,氨氮采用纳氏试剂分光光度法测定,Mg含量采用EDTA滴定法测定。根据化学剖析法的理论,计算生成沉淀物中鸟粪石的纯度。称取沉淀物40.00 mg,用少量HCl(pH值<1)溶解沉淀物,再用超纯水定容至250 mL容量瓶中。沉淀物中1 mol氮相当于存在1 mol的MAP。则鸟粪石纯度可以通过式(1)计算<sup>[16]</sup>:

$$\text{鸟粪石纯度} = \frac{n_{\text{氮}} \times M_{\text{鸟粪石}}}{m_{\text{沉淀物}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中  $n_{\text{氮}}$ ——氮的物质的量

$M_{\text{鸟粪石}}$ ——鸟粪石的摩尔质量

$m_{\text{沉淀物}}$ ——沉淀物质量

将沉淀物在40℃下烘制48 h,放入干燥器中冷却备用。采用场发射扫描电子显微镜观察晶体的微观形貌变化。

## 2 结果与讨论

### 2.1 有机物浓度对鸟粪石平衡条件溶度积的影响

鸟粪石结晶难溶于水,平衡条件溶度积 $P_{\text{Seq}}$ 在

$5.49 \times 10^{-14} \sim 3.9 \times 10^{-10}$  之间<sup>[17]</sup>,当溶液的条件溶度积大于平衡条件溶度积时,即发生鸟粪石沉淀。四种有机物浓度对鸟粪石  $P_{\text{Seq}}$  的影响见图1。当溶液中不添加任何有机物时,鸟粪石  $P_{\text{Seq}}$  为  $5.49 \times 10^{-10}$ ,随着有机物浓度的增加, $P_{\text{Seq}}$  呈现增大趋势,表明有机物浓度对鸟粪石平衡条件溶度积有一定影响。HA 浓度对鸟粪石平衡条件溶度积影响最大,当 HA 浓度为 200 mg/L 时, $P_{\text{Seq}}$  达到  $14.86 \times 10^{-10}$ ,是不加有机物的 3 倍。

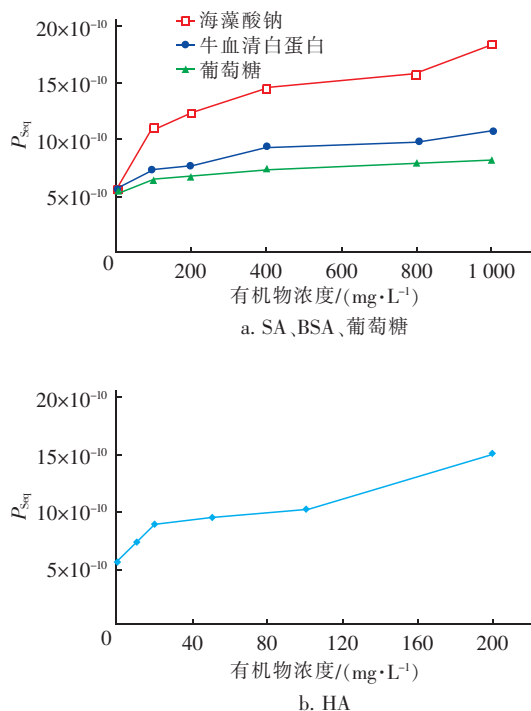


图1 有机物浓度对 MAP 的  $P_{\text{Seq}}$  的影响

Fig. 1 Effect of organic matters concentration on  $P_{\text{Seq}}$  of MAP

由图1(a)可见,MAP 的平衡条件溶度积随 SA 浓度的增大而持续增大,SA 浓度为 200 mg/L 时, $P_{\text{Seq}}$  达到  $12.23 \times 10^{-10}$ ,SA 浓度为 1 000 mg/L 时, $P_{\text{Seq}}$  达到不加有机物的 3 倍;当溶液中 BSA 浓度为 200 mg/L 时,鸟粪石  $P_{\text{Seq}}$  是  $7.72 \times 10^{-10}$ ,随着 BSA 浓度的增加, $P_{\text{Seq}}$  增大幅度较小;添加不同浓度的葡萄糖后, $P_{\text{Seq}}$  有所增大但增加不明显,当溶液中葡萄糖浓度为 1 000 mg/L 时,MAP 的平衡条件溶度积增大到  $8.09 \times 10^{-10}$ 。

HA、SA 和 BSA 均为有机大分子物质,易与溶液中的  $\text{Mg}^{2+}$  结合,致使 MAP 不易结晶,因此 MAP 平衡条件溶度积增大。葡萄糖是有机小分子,其浓度变化对鸟粪石平衡条件溶度积影响不大,这与孙

大琦等<sup>[4]</sup>的研究结果相一致。

## 2.2 有机物浓度对磷回收率的影响

向模拟污水中加入不同浓度的有机物,取其上清液进行磷浓度的检测并计算磷回收率,结果如图2所示。当溶液中添加有机物后,磷回收率均随其浓度的增大而降低,表明添加有机物对鸟粪石结晶法回收磷具有不利影响,影响程度由大到小顺序为:SA > HA > BSA > 葡萄糖。

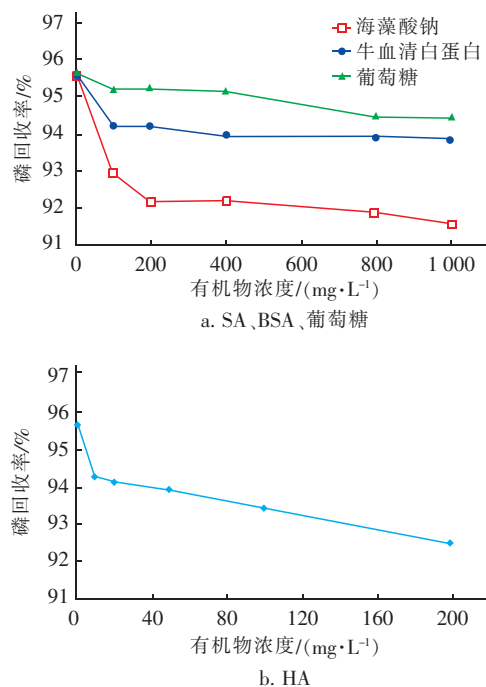


图2 有机物浓度对磷回收率的影响

Fig. 2 Effect of organic matters on phosphorus recovery rate

由图2(a)可见,当 SA 为 100 mg/L 时,磷回收率下降了 2.68%;当浓度为 200 mg/L 时,磷回收率下降了 3.47%,之后随着有机物浓度的增加,磷回收率降幅趋缓。可能原因是 SA 与鸟粪石表面  $\text{Mg}^{2+}$  发生络合作用,从而影响鸟粪石结晶。BSA 和葡萄糖的添加使磷的回收率略有下降,当牛血清白蛋白浓度为 100 mg/L 时,磷回收率下降了 1.38%,这是因为 BSA 有可能发生配合反应而消耗溶液中的  $\text{Mg}^{2+}$ ,导致结晶反应的其他离子过剩,从而使残留磷浓度增加。葡萄糖不与溶液中离子发生反应,但是会降低溶液中反应离子的有效含量<sup>[18]</sup>,使局部过饱和度降低,从而降低结晶反应的速率,导致磷回收率下降。HA 对磷回收率影响也较大,浓度为 200 mg/L 时磷回收率下降了 3.17%,HA 很有可能与  $\text{Mg}^{2+}$  发生络合反应生成络合物  $\text{HA}(\text{Mg})_n$ ,从而抑

制反应向正方向进行,导致磷回收率下降。

### 2.3 有机物浓度对鸟粪石纯度的影响

添加不同种类的有机物后,鸟粪石晶体纯度都有不同程度的降低(见图3)。鸟粪石的纯度随着SA和BSA浓度的增加呈先大幅降低而后缓慢降低的趋势,这是因为SA和BSA与 $Mg^{2+}$ 结合形成配合物,配合物对结晶有一定的吸附作用,包裹新生成的结晶,从而降低鸟粪石纯度。当有机物浓度增至400 mg/L后,鸟粪石纯度降低趋势变缓。因为吸附量达到一定值后,吸附达到饱和状态,吸附量减小,纯度降低缓慢。鸟粪石纯度随着葡萄糖浓度的增加变化较小,说明葡萄糖的添加未对鸟粪石纯度造成影响。鸟粪石晶体纯度随着HA浓度增加而持续降低,这是因为HA易与溶液中的 $Mg^{2+}$ 生成络合物并吸附于晶体表面<sup>[19]</sup>,导致鸟粪石晶体的纯度下降。此外,HA也有可能以单体形式吸附在晶体表面上,降低晶体纯度。

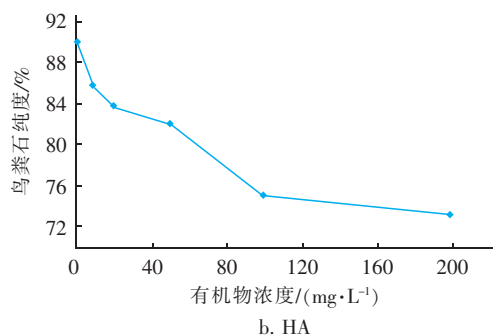
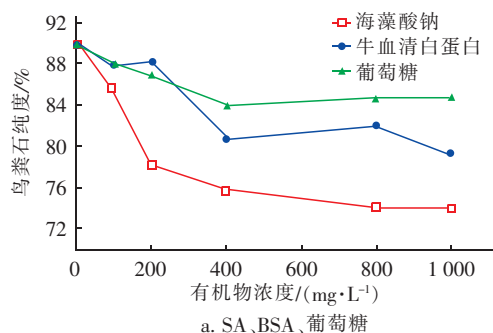


图3 有机物浓度对鸟粪石纯度的影响

Fig. 3 Effect of organic matters concentration on purity of struvite

### 2.4 有机物浓度对鸟粪石晶体晶形的影响

#### 2.4.1 海藻酸钠对鸟粪石晶体晶形的影响

鸟粪石晶体晶形有斜方形、针形、梯形、棱柱形、X形等,不同的反应条件得到的鸟粪石晶形不同。黄颖等<sup>[20]</sup>研究表明传统意义上的鸟粪石晶体呈现

斜方形。郭五珍等<sup>[21]</sup>对纯度为98%的鸟粪石晶体进行SEM扫描,结果显示高纯度的MAP晶体呈现较粗的棒状,晶体较长、粒径大且均匀。添加不同浓度的SA对鸟粪石微观形貌的影响见图4。

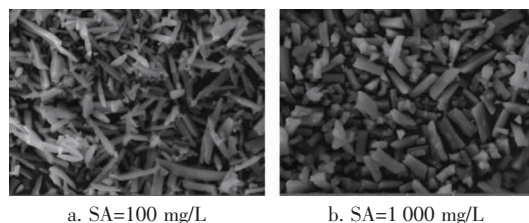


图4 不同SA浓度下沉淀物SEM照片

Fig. 4 SEM micrograph of precipitate at different concentration of SA

当SA浓度为100 mg/L时,晶体呈斜方形与针形,且大小不一,均匀度较差;当SA浓度为1000 mg/L时,针形消失,晶体呈现短柱状且尺寸较小。随着SA浓度的增加,鸟粪石晶体尺寸有所减小,其原因是海藻酸阴离子吸附并掩蔽鸟粪石表面生长活性点而阻碍晶体生长。这种吸附作用是由鸟粪石表面的 $Mg^{2+}$ 、磷酸羟基团(POH)分别与SA中COOH、C=O、COC键合共同引起的<sup>[22]</sup>。吸附作用抑制晶体纵向生长,导致晶体晶形发生变化<sup>[23]</sup>。

#### 2.4.2 牛血清白蛋白对鸟粪石晶体晶形的影响

当添加BSA浓度为100 mg/L时,鸟粪石晶形以针状为主;当添加1000 mg/L时,鸟粪石晶体长度变短,出现大量三棱柱形和羽毛状晶体,均匀度差(见图5)。随着BSA浓度的增加,晶体的长度减小,表明晶体在纵向的生长速度减小,其原因有可能是溶液中具有吸附性的配合 $BSA(Mg)_n$ 吸附在晶体表面,吸附具有选择性,当配合物吸附在晶体两端时会抑制晶体纵向生长,使晶体长度变短。

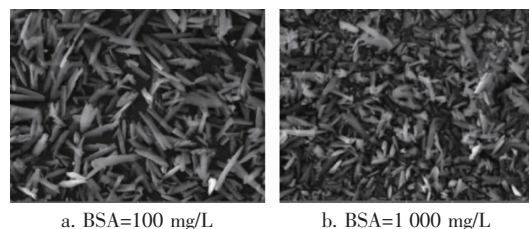


图5 不同BSA浓度下沉淀物SEM照片

Fig. 5 SEM micrograph of precipitate at different concentration of BSA

#### 2.4.3 腐殖酸对鸟粪石晶体晶形的影响

向溶液中添加HA浓度为10 mg/L时,鸟粪石

晶体较大,呈针状或斜柱状;当添加 200 mg/L 时,晶体变短,出现羽毛状晶体,晶体均匀性差且透亮(见图 6)。腐殖酸对鸟粪石晶体晶形影响较大,同样是因为大分子有机物易与  $Mg^{2+}$  发生络合反应,生成的络合物吸附在晶体表面而阻碍晶体生长,也会导致晶体的微观晶形发生改变。

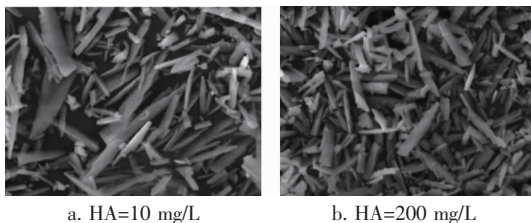


图 6 不同 HA 浓度下沉淀物 SEM 照片

Fig. 6 SEM micrograph of precipitate at different concentration of HA

#### 2.4.4 葡萄糖对鸟粪石晶体晶形的影响

当溶液中添加葡萄糖为 100 mg/L 时,晶体主要呈斜方形,较长,但均匀性差(见图 7)。随着葡萄糖浓度的增加,晶体变短,当溶液中葡萄糖浓度为 1 000 mg/L 时,出现 X 形晶体,有少量羽毛状晶体出现,晶体横向长度增大,鸟粪石晶体均匀度降低,出现更多碎小晶体,晶体两侧参差不齐,呈不定形凹凸形状。分析认为葡萄糖的存在使反应溶液的局部过饱和度降低,导致该处的晶体发生溶解现象,晶体出现小凹坑和蚀像现象,从而改变了 MAP 晶体的晶形。

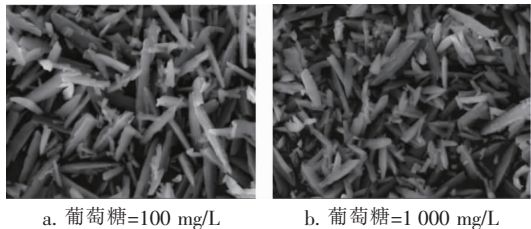


图 7 不同葡萄糖浓度下沉淀物 SEM 照片

Fig. 7 SEM micrograph of precipitate at different concentration of glucose

#### 2.5 统计学分析

采用 SPSS 20.0 版统计学软件对不同有机物浓度下得到的磷回收率与  $P_{Seq}$ 、纯度进行 Pearson 相关性分析,结果如表 1 所示。可知在 4 种有机物存在下磷回收率与  $P_{Seq}$  和鸟粪石晶体纯度有一定相关性。当存在 HA 时磷回收率与  $P_{Seq}$  和纯度都在 0.01 水平上显著相关,且相关系数最大。可见在鸟粪石

结晶法回收磷研究中应关注平衡条件溶度积和晶体纯度,进而提高磷回收效率。

表 1 不同有机物存在条件下磷回收率与  $P_{Seq}$ 、纯度的相关性分析

Tab. 1 Correlation analysis between phosphorus recovery and  $P_{Seq}$ , MAP purity

项 目	$P_{Seq}$	纯度
SA 磷回收率	-0.938 **	0.911 *
BSA 磷回收率	-0.903 *	0.780
葡萄糖磷回收率	-0.947 **	0.777
HA 磷回收率	-0.949 **	0.950 **

注: \*\*表示在 0.01 水平上显著相关; \*表示在 0.05 水平上显著相关。

#### 3 结论

① 大分子有机物海藻酸钠、牛血清白蛋白与腐殖酸的存在使 MAP 的  $P_{Seq}$  增大,不利于发生 MAP 结晶反应,小分子葡萄糖的存在对 MAP 的  $P_{Seq}$  影响不大。4 种有机物的存在均不利于磷的回收,有机物对磷回收不利影响由大到小顺序为:海藻酸钠 > 腐殖酸 > 牛血清白蛋白 > 葡萄糖,MAP 纯度均随着有机物浓度的增加而降低。4 种有机物的添加均对 MAP 晶体晶形产生了不利影响。4 种有机物存在条件下,磷回收率和  $P_{Seq}$ 、鸟粪石晶体纯度有一定的相关性,其中腐殖酸相关性最显著。

② 大分子有机物易与  $Mg^{2+}$  结合生成络合物,不利于发生结晶反应,抑制鸟粪石晶体形成,而小分子有机物对鸟粪石晶体磷回收影响相对较小,因此在采用鸟粪石结晶法回收磷过程中应采取相应措施减少溶液中大分子有机物含量,从而提高鸟粪石结晶法回收磷的效率。

#### 参考文献:

- [1] Roberts T L, Stewart W M. Inorganic phosphorus and potassium production and reserves [J]. Better Crops, 2002, 86(2): 6-7.
- [2] 孙小虹,陈春琳,王高尚,等. 中国磷矿资源需求预测[J]. 地球学报, 2015, 36(2): 213-219.
- [3] 郝晓地,宋鑫,Mark van Loosdrecht,等. 政策驱动欧洲磷回收与再利用[J]. 中国给水排水, 2017, 33(8): 35-42.
- [4] 孙大琦,陆斌,王彪,等. 磷酸铵镁平衡条件溶度积相关影响因素的实验探究[J]. 水处理技术, 2015, 41(3): 37-40.
- [5] 王诗生,李德鹏,盛广宏,等. 鸟粪石沉淀法污泥中磷

- 回收研究进展[J]. 安徽工业大学学报:自然科学版, 2012, 29(1): 33-37.
- [6] 周峰. 鸟粪石沉淀法回收废水中磷的研究[D]. 泉州: 华侨大学, 2006.
- [7] 邹安华, 孙体昌, 邢奕, 等. pH对MAP沉淀法去除废水中氨氮的影响[J]. 环境与可持续发展, 2005, (4): 4-6.
- [8] Ryu H D, Kim D, Lee S I. Application of struvite precipitation in treating ammonium nitrogen from semiconductor wastewater[J]. J Hazard Mater, 2008, 156(1/3): 163-169.
- [9] 陶飞飞, 田晴, 李方, 等. 共存杂质对磷酸铵镁结晶法回收磷的影响研究[J]. 环境工程学报, 2011, 5(11): 2437-2441.
- [10] Yan Y, Feng L, Zhang C, *et al.* Ultrasonic enhancement of waste activated sludge hydrolysis and volatile fatty acids accumulation at pH 10.0[J]. Water Res, 2010, 44(11): 3329-3334.
- [11] Chen Y G, Jiang S, Yuan H Y, *et al.* Hydrolysis and acidification of waste activated sludge at different pHs[J]. Water Res, 2007, 41(3): 683-689.
- [12] Jiang S, Chen Y G, Zhou Q. Influence of alkyl sulfates on waste activated sludge fermentation at ambient temperature[J]. J Hazard Mater, 2007, 148(1/2): 110-115.
- [13] 李洋洋, 李欢, 金宜英, 等. 碱热联合处理用于污泥强化脱水[J]. 高校化学工程学报, 2010, 24(4): 714-718.
- [14] 杨阳, 崔康平, 孙世群, 等. 不同pH值条件下磷酸铵镁沉淀产物特性研究[J]. 合肥工业大学学报: 自然科学版, 2011, 34(6): 910-914.
- [15] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法(第4版)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [16] 郝晓地, 兰荔, 王崇臣, 等. MAP沉淀法目标产物最优形成条件及分析方法[J]. 环境科学, 2009, 30(4): 1120-1124.
- [17] Le Corre K S, Valsami-Jones E, Hobbs P, *et al.* Phosphorus recovery from wastewater by struvite crystallization: A review[J]. Environ Sci Technol, 2009, 39(6): 433-477.
- [18] 董滨, 段妮娜, 陈洪斌, 等. 猪场污水回收磷酸铵镁结晶形态及方式研究[J]. 水处理技术, 2009, 35(9): 22-25.
- [19] 王兰, 巴音. 废水处理的新材料新方法: 腐殖酸树脂的研制及应用[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1991.
- [20] 黄颖, 林金清, 李洪临. 鸟粪石法回收废水中磷的沉淀物的组成和晶形[J]. 环境科学学报, 2009, 29(2): 353-359.
- [21] 郭五珍, 王宇珊, 叶挺进, 等. 动态中温厌氧消化液进行鸟粪石回收磷的试验研究[J]. 中国给水排水, 2016, 32(15): 57-60.
- [22] 韦林, 洪天求, 李如忠, 等. 海藻酸钠对鸟粪石结晶的影响及机理研究[J]. 中国环境科学, 2017, 37(8): 2941-2946.
- [23] Wierzbicki A, Sallis J D, Stevens E D, *et al.* Crystal growth and molecular modeling studies of inhibition of struvite by phosphocitrate[J]. Calcified Tissue International, 1997, 61(3): 216-222.



作者简介: 胡德秀(1973-), 女, 重庆人, 博士, 副教授, 研究方向为水工程风险与水污染控制。

E-mail: hudexiu@126.com

收稿日期: 2017-11-15