

·科技信息综述·

基于低压膜过程的集成工艺在给水处理中的研究进展

胡保安 李晓波 顾 平

(天津大学环境科学与工程学院,天津 300072)

摘要 由于饮用水水源的恶化和饮用水水质标准的提高,低压膜技术在给水处理领域备受关注。直接的膜过滤不能取得满意的有机物去除效果,而给水处理中带来的膜污染及相应的膜清洗往往主导了处理成本。介绍了致力于提高出水水质或延缓膜污染的目标,基于低压膜过程集成混凝、吸附、生化 and 高级氧化技术组合工艺的国内外开发研究情况。

关键词 给水处理 低压膜 超滤 微滤 集成技术

我国 90 % 以上的给水处理厂仍采用 20 世纪初形成的混凝、沉淀、过滤和加氯消毒的常规工艺。这种工艺是建立在水源合格的基础上,以去除浊度和细菌为主要目标,对有机物尤其是溶解性有机物的去除能力很低(20 % ~ 30 %)。我国七大重点流域地表水普遍存在有机污染,2005 年七大水系的 411 个水质监测断面中,满足我国供水水源标准Ⅲ类水质的断面比例仅为 41 %^[1]。新发现的病原微生物如隐孢子虫、贾第虫尺寸小(1 ~ 5 μm),很难用常规过滤技术去除,而且难于用氯消毒灭活;受有机污染的水经加氯消毒后还会产生有机卤化物等“三致”物质^[2]。供水水质的下降严重危害公众健康,已引起供水行业和居民的极大关注。

膜分离技术具有占地面积小、出水水质稳定、易进行自动控制等优点,在水处理领域受到了广泛重视。自从 1987 年在美国科罗拉多州的 Keystone 建成世界上第一座膜工艺给水处理厂以来,截至目前,全球正在运转和建设的采用膜技术的饮用水处理厂规模达 411 万 m³/d。其中,低压膜分离过程,即微滤(microfiltration, MF)和超滤(ultrafiltration, UF),工作压力低,能够截留水中绝大部分的悬浮物、胶体和细菌,同时低压膜的制造成本也在大幅下降。近几年来,在提高出水水质和降低膜工艺运行费用的双重目标下,基于低压膜过滤的集成技术在给水处理工艺中的研究应用得到了国内外众多学者的关注。

天津市科技创新专项基金(05FZZDSH00500)。

1 低压膜过程在给水处理中去除污染物的效果研究

1.1 对悬浮颗粒物和微生物的去除

浊度是反映水中颗粒物浓度的综合指标,但它不能够完全表示出膜对颗粒物的去除效果,大多数采用膜处理工艺的水厂,其出水浊度均在 0.05 NTU 以下,经常超出现有浊度测定仪器的检测下限,而颗粒计数器则能反映出膜工艺对水中微粒的去除效果,并且对于水中的病毒和微生物的去除监测有较大的意义。Karimi 等^[3]的试验表明, MF 工艺能够有效去除水中的颗粒,如粒径范围在 5 ~ 15 μm 颗粒的平均对数去除率为 3.3 ~ 4.4,粒径范围在 2 ~ 5 μm 颗粒的平均对数去除率为 2.3 ~ 5.5。

水中原生动物的孢囊和病毒是饮用水处理中面临的难题之一。采用常规的消毒方法难以保证全部灭活水中的致病微生物,采用微滤或超滤膜作为微生物的屏障将其从水中分离是近年来人们着重研究的一个重要方向。Jacangelo 等^[4]的研究发现通过 UF 工艺处理后的出水,水中的贾第虫和隐孢子虫卵囊都在检测限以下;病毒的去除效果则与膜性质和堵塞程度有关,对数去除率为 0.5 ~ 6,物理截留或吸附、滤饼的形成以及膜的堵塞都会对病毒的去除效果产生影响。该研究还认为,膜的完整性对微生物的去除效果起了至关重要的作用。

1.2 对有机物的去除

微滤膜工艺由于膜孔径较大,对水中有机物的去除难以达到理想的效果。在 Karimi 等^[3]采用微滤膜对地表水进行处理的试验中, TOC 的去除率仅维持在 10 % 左右,且与膜运行的通量无关。而超滤

膜对于水中有机物的去除在不同研究者的试验中得到的结论不尽相同。Laine 等^[5]在采用死端超滤膜对地表水处理的研究中,对水中 TOC 的去除率约为 42%。Bian 等^[6]采用截留相对分子质量分别为 50 000、150 000 和 200 000 的中空纤维超滤膜对地表水进行了处理研究,结果显示 3 种膜的处理效果大致相同,对 DOC 的去除率为 20%左右,对三卤甲烷前体物 (THMFP) 的去除率为 15%左右。而给水处理的水源水中溶解性有机物的相对分子质量大都很低,董秉直等^[7]对华东地区地表水中有机物相对分子质量分布的测定结果表明相对分子质量低于 4 000 的溶解性有机物占总 DOC 的 50%以上,Costa 等^[8]的试验结果表明水中大多数溶解性有机物的相对分子质量小于 1 350。通过上述分析可以推测除非采用截留相对分子质量极低的超滤膜,否则直接的低压膜过滤对有机物难以达到理想的去除效果。

2 低压膜过程在给水处理中的污染与清洗研究

膜组件的更换费用和日常清洗费用是膜工艺整体费用的重要组成部分,膜污染则是造成整体费用升高的主要原因之一。很多研究者认为膜污染的发生过程分为三个阶段。第一个阶段是比膜孔径小的颗粒在膜孔内被吸附的过程;第二个阶段是和膜孔径大小相差不多的颗粒在膜孔中的堵塞过程;第三个阶段是颗粒在膜面形成滤饼层的沉积过程。

给水处理过程中膜污染现象主要由以下物质引起: 生物性或非生物性的有机化合物,如腐殖酸、棕黄酸、多糖、芳香化合物; 无机化合物,如硅物质、铝硅酸盐类、铁盐和铝盐; 悬浮固体; 微生物,如细菌、菌类、藻类。Howe 等^[9]采用截留不同相对分子质量的超滤膜将天然水中的有机物分离成相对分子质量为 3 000、10 000、30 000 和 100 000 分别进行过滤试验,结果发现,相对分子质量越大的有机物,引起的通量下降也越大。Yuan 等^[10]的研究也表明,相对分子质量较大的腐殖酸会造成严重的膜污染。董秉直等^[11]研究发现相对分子质量大于 1 000 的有机物是造成膜污染的主要因素,相对分子质量小于 1 000 的有机物对膜污染的影响较小。Carrol 等^[12]将存在于地表水中的有机化合物分成 4 类:强疏水物质、弱疏水物质、带电亲水物质和电中性亲水物质,同时研究发现对于孔径为 0.2 μm 的

聚丙烯中空纤维膜而言,电中性亲水物质的存在使膜污染发生的速率最快。Howe 等^[13]采用傅里叶变换衰减全反射红外光谱技术分析过滤完地表水的孔径为 0.2 μm 的聚丙烯微滤膜上的污染物质,发现孔堵塞的主要原因是无机污染物铝硅酸盐类。尽管膜污染的机理尚未被完全揭示,但众多研究者认为天然水中有机物膜孔吸附或某些无机物的膜孔堵塞是造成膜污染的最重要原因。

为延缓膜污染,提高系统处理能力,降低运行费用,可以从影响膜污染的因素出发,采取不同措施预防膜污染。主要包括: 合理选用膜组件; 进行膜面预处理; 对料液进行预处理,改善混合液的特性; 优化操作条件。采取了上述多种预防措施,也只是在一定程度上延长了膜的清洗周期,所以对污染膜进行定期的清洗是必要的。膜清洗包括物理清洗和化学清洗。物理清洗包括用清水或清水与空气混合流体进行反冲洗,通过水力控制海绵颗粒流经膜表面进行清洗,用电场过滤、脉冲清洗、脉冲电解及电渗透反冲洗等方法进行清洗,对膜表面进行动态吹扫和静态吹扫等。化学清洗是使用化学清洗剂对膜进行浸泡和清洗。不同的清洗剂对污染物的去除侧重不同。酸洗剂在去除诸如碳酸钙和磷酸钙等钙基垢、氧化铁和金属硫化物方面有效;碱洗剂包括磷酸盐、碳酸盐和氢氧化物,这些溶液可使沉淀物松动、乳化和分散,为了去除润滑脂和生物物质,通常加入表面活性剂增加碱清洗剂的脱垢性;交替使用碱洗剂和酸洗剂可去除诸如硅酸盐等特别难去除的沉积物。此外,螯合剂乙二胺四醋酸 (EDTA) 加 NaOH 清洗液可去除二氧化硅、有机物及微生物污染物;用柠檬酸加氨水清洗液可去除碳酸盐垢及金属胶体;NaClO 水溶液可有效去除蛋白质等有机污染物及膜内微生物,控制膜的生物污染。

从上述分析可知,尽量减少基建费用和运行费用,优化系统运行,减轻膜污染及由此而产生的问题就显得十分必要。而基于低压膜过程的集成工艺则是利用不同的原理,从不同的角度采用多种技术延缓低压膜过程中的膜污染来解决上述问题。并且,在进行运营成本控制的同时提高了出水水质,保障了公众饮用水安全。

3 低压膜过程的集成工艺在给水处理中的应用效果研究

3.1 集成混凝工艺

混凝工艺能够使水中的胶体有机物形成絮体,形状良好的絮体能够吸附水中存在的病毒和部分溶解性有机物,从而提高出水水质。Matsushita 等^[14]认为采用混凝和 MF 的集成工艺在水处理中存在如下优势:降低混凝剂的投加量;较短的混合时间内就可使颗粒形成比膜孔径大的粒径;病毒的去并不依赖于膜孔径,孔径选择的范围较宽。相关研究还表明,传统的混凝工艺能产生较大的絮体,从而在膜面上形成滤饼层,这一方面会减少水中污染物在膜孔内的吸附,同时也提高了膜面上滤饼层的孔隙率,提高了污染物在膜面上脱落的传递力,从而在一定程度上延缓了膜污染。对于混凝,无论是电性中和机理还是网捕卷扫机理,在错流膜过滤的模式下都可形成近似稳态的通量。Dorota Sakol 等^[15]采用两步混凝法,在第一步采用 FeCl_3 和阴离子聚电解质作为混凝剂,在第二步中采用铝盐混凝来减缓膜污染。结果表明:浊度、总铁、 COD_{Mn} 、 UV_{254} 等都有很好的去除。夏圣骥等^[16]对地表水进行了相关研究,研究发现,直接混凝—UF 工艺下的膜通量高于混凝—砂滤—UF 工艺下的膜通量,这种膜集成技术处理的出水符合我国的饮用水水质标准,并且该出水不存在致突变性。

近几年来,针对这种集成技术,一些新的工艺被相继开发。Zhu 等^[17]采用示踪菌的方法,对比研究了电混凝(electronic coagulation, EC)和化学混凝在强化膜过滤中去除病毒的效果。试验数据表明,低铁盐浓度和低 pH ($< 8 \text{ mg/L}$ 的 Fe^{3+} , pH 为 6.3 和 7.3) 情况下,负电的示踪菌首先吸附于带正电的铁絮体中,再被微滤工艺去除;高铁盐浓度和高 pH ($> 9 \text{ mg/L}$ 的 Fe^{3+} , pH 为 8.3) 情况下,病毒主要被卷扫沉淀,最后被微滤工艺去除。研究结果表明,EC 在去除病毒方面明显优于化学混凝,原因是在靠近阳极处的局部区域,铁盐和病毒的浓度较高,从而使病毒更易被直接卷扫沉淀。

在线混凝技术作为饮用水处理的微滤过程的预处理工艺也越来越受到重视^[18,19]。这种在线混凝技术有很多优势,如减少混凝剂用量、减少混合时间、减少能耗和水头损失等。Guigui 等^[20]研究表

明,基于合理的混凝剂类型、投加量和 pH 的传统工艺,应用于在线混凝和 UF 的集成工艺上,能产生更好的出水水质。Oh 等^[21]研究了在线快速预混凝过程中流动电位变化对微滤膜通量衰减的影响,并通过流动电位优化了混凝剂的使用量,从而延缓了膜通量的衰减。

3.2 集成吸附工艺

粉末活性炭(powdered activated carbon, PAC)可以有效吸附水中相对分子质量 500 ~ 3 000 的有机物,使溶解性有机物由液相转移至固相。集成低压膜工艺后,可以利用 MF 和 UF 膜的筛分截留机理,将相对分子质量小的有机物从水中去除,由此大大提高溶解性有机物的去除效果,并且对色度、臭味和消毒副产物前体物的去除都比直接膜过滤有大的改善。1997 年, Vigneux-sur-Seine 和苏伊士里昂水务集团(Suez-Lyonnaise des Eaux)联合开发出将 PAC 与 UF 结合的 CIRSTAL 工艺。在我国,孙治荣等^[22]对 PAC/UF 一体化反应器处理微污染水源水进行了试验研究。结果表明,在 UF 反应器中添加 PAC, COD_{Mn} 的去除率比未投加时提高了 20% ~ 30%;系统运行稳定后,膜比通量是不添加 PAC 时的 2 倍左右,可有效延缓膜污染的发生。

很多研究表明投加 PAC 能有效地降低膜过滤阻力。但也有研究认为, PAC 会黏附在膜表面,造成膜阻力的增加。Carroll 等^[12]认为,难以被混凝去除的低相对分子质量、非离子、亲水性的天然有机物(natural organic matter, NOM)造成了膜污染,另外残留的 PAC 也造成膜污染,从而使 PAC 预处理水的膜污染速率近似于原水造成的膜污染速率。一些研究也表明用 PAC 处理水可能造成更严重的浓差极化、滤饼层和吸附层。因此, PAC 对膜过滤阻力的影响与其投加量和原水水质有关。

除了粉末活性炭外,一些能延缓膜污染的吸附剂与膜的集成技术也被开发研究。Lee^[23]等研究了铁氧化物颗粒(iron oxidized particles, IOPs)与超滤膜联用工艺对饮用水源中 NOM 的去除率和膜渗透性能的影响。结果表明, IOPs 的加入使 NOM 的去除率显著增加,且 IOPs 无论存在于悬浮液中还是沉积在 UF 膜上,对 NOM 的去除都是有效的;在膜渗透性能方面, IOPs 可以吸附超滤膜上沉积的

60 %的溶质,这样就有效地阻止了膜通量的降低,减轻了 UF 膜的负荷。

3.3 集成生化工艺

膜生物反应器(membrane bioreactor, MBR)是膜分离技术与生物降解技术组合的成功典范。MBR 应用于饮用水处理的优势与其在污水处理中所体现的特长相仿,但由于微污染水源水含营养基质相对较少,进入反应器的有机物含量少,造成反应器内微生物的生长特性与 MBR 用于污水处理时不同。将膜技术与生物技术有效结合用于微污染水源水处理,是制取安全饮用水的一种新探索。MBR 中高效的固液分离作用使得生物反应器内可以获得很高的生物浓度,极大地提高了生物降解能力。一些有毒的微污染物(如杀虫剂、多环芳烃等)可被吸附在污泥上,保证了出水水质。

将 MBR 应用于饮用水处理,在国外并没有更多的报道。目前,Ergas 等一些国外学者的最新研究主要集中在采用 MBR 技术去除水源水中的氨氮指标上^[24,25]。这主要是因为国外饮用水水源的污染程度相对较轻,使得 MBR 的生物降解优势无法更好体现。但我国的情况与之恰好相反,随着氮肥与杀虫剂在农业中的广泛应用,水源受到不同程度的污染。近几年,越来越多的学者和科研机构将注意力放在了 MBR 处理微污染水源水的研究上。清华大学莫雁、黄霞开展了粉末活性炭—MBR 工艺处理微污染原水的研究^[26];哈尔滨工业大学张捍民、王宝贞等进行了生物陶粒柱—PAC—MBR 系统处理饮用水的试验研究^[27];香港大学李晓岩等进行了 MBR 处理微污染水的研究^[28]。研究结果表明,膜生物反应器对 COD_{Mn} 、 UV_{254} 、浊度、氨氮等水质指标的去除有着优异的效果,完全满足了饮用水卫生规范的要求。郝爱玲等^[29]采用 MBR 进行微污染湖水中微量苯酚($2 \sim 150 \mu\text{g/L}$)的去除试验,结果表明:对苯酚的平均去除率为 89.01 %。在冬、夏两季运行,当进水苯酚浓度分别在 $11 \mu\text{g/L}$ 和 $19.4 \mu\text{g/L}$ 以下时,出水苯酚浓度均低于 $2 \mu\text{g/L}$ 。同时采用间歇试验对 MBR 去除苯酚的机理进行了研究,证实微生物在苯酚的去除中起主要作用。

3.4 集成高级氧化工艺

一些高级氧化技术如臭氧氧化、光催化等与膜

的集成工艺,正在被广泛关注。Schlichter 等^[30]在膜过滤前的水体中投加臭氧,研究发现 0.05 mg/L 的投加量可以减缓膜的污染,提高膜通量,并且随着投量的增加,提高膜通量的效果更加明显。对最终出水水质的分析表明, TOC 、 COD_{Mn} 、可吸附有机氯化物(adsorbable organic halogens, AOX)及微生物等指标均达到了德国饮用水标准的要求。Pierre 等^[31]则针对 TOC 为 3 mg/L 的地表水,将紫外光照、二氧化钛粉末催化和膜微滤过程集成进行了相关研究,结果表明,当溶液 pH 为 4.5 及 TiO_2 的浓度为 0.1 mg/L 时, TOC 有 90 %的去除率。

紫外线消毒是一种物理消毒法,不向水中添加任何物质,不影响水的理化性质,不产生三卤甲烷等“三致”物质,细菌病毒的对数杀灭率达 3~5,对周边没有化学物质和噪声污染。由于紫外线的消毒效果受原水水质、波长、水层厚度和照射时间等多因素影响,设计中要充分考虑,原水需经预处理去除色度、浊度和铁等杂质。所以,在制取饮用水工艺上,选用低压膜过程作为紫外消毒技术的预处理十分可行。张光辉等^[32]的相关研究表明混凝、PAC 吸附、微滤和紫外线消毒联用,是一种优良的互补组合工艺。混凝可有效去除相对分子质量大于 3 000 的有机物,PAC 能够吸附相对分子质量 $500 \sim 3 000$ 的疏水性有机物,而微滤可以截留混凝形成的矾花、饱和的 PAC 以及大于膜孔径的污染物,紫外线消毒可保证出水的微生物学指标达到一定的要求,其中 PAC 和混凝还减缓了膜污染的速率。

4 结语

出于对提高出水水质和减缓膜污染两层因素的考虑,基于低压膜过程的集成混凝、吸附、生物降解和高级氧化技术的组合工艺得以快速的研究发展。随着膜技术的广泛应用及相关材料设备的价格下调,根据不同类型的原水水质,开发符合经济指标的集成工艺,必将有广阔的应用前景。

参考文献

- 1 国家环保总局. 2005 年中国环境公报. 北京:中国环境科学出版社,2006
- 2 白晓慧,贺兰喜,王宝贞. 常规饮用水净化技术面临的挑战及对策. 水科学进展,2002,13(1):122~127
- 3 Karimi A A, Vickers J C, Harasick R F. Microfiltration goes to

- Hollywood: the Los Angeles experience. Journal of the American Water Works Association, 1999, 91(6) : 90 ~ 103
- 4 Jacangelo J G, Adham S S, Laine J M. Mechanism of Cryptosporidium, Giardia and MS2 virus removal by MF and UF. Journal of the American Water Works Association, 1995, 88(9) : 107 ~ 121
- 5 Laine J M, Via1 D. Ultrafiltration membrane full - scale experience: Status after 10 years of operation and large-scale plant capacity 100,000 m³/d. Water Science and Technology: Water Supply, 2001, 1(4) : 265 ~ 270
- 6 Bian R, Watanabe Y, Ozawa G. Removal of humic substances by UF and NF membrane systems. Water Science and Technology, 1999, 40(9) : 121 ~ 129
- 7 董秉直, 曾迭文, 范谨初, 等. 天然原水有机物分子量分布的测定. 给水排水, 2000, 26(1) : 30 ~ 33
- 8 Costa A R, De P, Maria N. Effect of membrane pore size and solution chemistry on the ultrafiltration of humic substances solutions. Journal of Membrane Science, 2005, 255(1) : 49 ~ 56
- 9 Howe K J, Clark M M. Fouling of microfiltration and ultrafiltration membranes by natural waters. Environmental Science and Technology, 2002, 36(16) : 3571 ~ 3576
- 10 Yuan W, Zydney A L. Humic acid fouling during ultrafiltration. Environmental Science and Technology, 2000, 34(23) : 5043 ~ 5050
- 11 董秉直, 夏丽华, 陈艳, 等. 混凝处理防止膜污染的作用与机理. 环境科学学报, 2005, 25(4) : 530 ~ 534
- 12 Carroll T, King S, Gray S R, et al. The fouling of microfiltration membranes by NOM after coagulation treatment. Water Research, 2000, 34(11) : 2861 ~ 2868
- 13 Howe K J, Ishida K P, Clark M M. Use of ATR/ FTIR spectrometry to study fouling of microfiltration membranes by natural water. Desalination, 2002, 147(1 - 3) : 251 ~ 255
- 14 Matsushita T, Matsui Y, Shirasaki N, et al. Effect of membrane pore size, coagulation time, and coagulant dose on virus removal by a coagulation - ceramic microfiltration hybrid system. Desalination, 2005, 178(1 - 3) : 21 ~ 26
- 15 Sakol D, Konieczny K. Application of coagulation and conventional filtration in raw water pretreatment before microfiltration membranes. Desalination, 2004, 162(1 - 3) : 61 ~ 73
- 16 Xia S J, Nan J, Li G B, et al. Study of drinking water treatment by ultrafiltration of surface water and its application to China. Desalination, 2004, 170(1) : 41 ~ 47
- 17 Zhua B, Clifford D A, Chellam S. Comparison of electrocoagulation and chemical coagulation pretreatment for enhanced virus removal using microfiltration membranes. Water Research, 2005, 39(13) : 3098 ~ 3108
- 18 Choi K Y, Dempsey B A. In-line coagulation with low-pressure membrane filtration. Water Research, 2004, 38(19) : 4271 ~ 4281
- 19 Judd S J, Hillis P. Optimizations of combined coagulation and micro-filtration for water treatment. Water Research, 2001, 35(12) : 2895 ~ 2904
- 20 Guigui C, Rouch J C, Aptel P, et al. Impact of coagulation conditions on the inline coagulation/ UF process for drinking water production. Desalination, 2002, 147(1 - 3) : 95 ~ 100
- 21 Oh J I, Lee S H. Influence of streaming potential on flux decline of microfiltration with in-line rapid pre-coagulation process for drinking water production. Journal of Membrane Science, 2005, 254(1 - 2) : 39 ~ 47
- 22 孙治荣. PAC/ UF 一体化反应器的试验研究. 水处理技术, 2004, 30(6) : 327 ~ 329
- 23 Lee K W, Choo K H, Choi S J, et al. Development of an integrated iron oxide adsorption/ membrane separation system for water treatment. Water Supply, 2002, 2(5 - 6) : 307 ~ 311
- 24 Ergas S J, Rheinheimer D E. Drinking water denitrification using a membrane bioreactor. Water Research, 2004, 38(14 - 15) : 3225 ~ 3232
- 25 Buttiglieri G, Malpei F, Daverio E, et al. Denitrification of drinking water sources by advanced biological treatment using a membrane bioreactor. Desalination, 2005, 178(1 - 3) : 211 ~ 218
- 26 莫耀, 黄霞. 粉末活性炭 - MBR 工艺处理微污染原水, 中国给水排水, 2002, 18(12) : 16 ~ 19
- 27 张捍民, 张兴文, 王宝贞, 等. 生物陶粒柱 - PAC - MBR 系统处理饮用水研究. 大连理工大学学报, 2002, 42(6) : 669 ~ 673
- 28 Li X Y, Chu H P. Membrane bioreactor for the drinking water treatment of polluted surface water supplies. Water Research, 2003, 37(19) : 4781 ~ 4791
- 29 郝爱玲, 陈永玲, 顾平. 膜生物反应器去除原水中微量苯酚的研究. 中国给水排水, 2006, 22(5) : 102 ~ 105
- 30 Schlichter B, Mavrov V, Chmiel H. Study of a hybrid process combining ozonation and microfiltration/ ultrafiltration for drinking water production from surface water. Desalination, 2004, 168 : 307 ~ 317
- 31 Pierre L C, Lee E K, Chen V. Hybrid photocatalysis/ membrane treatment for surface waters containing low concentrations of natural organic matters. Water Research, 2006, 40(2) : 323 ~ 330
- 32 张光辉, 顾平. 基于微滤工艺处理微污染地表水的一体化设备开发研究. 水处理技术, 2004, 30(5) : 292 ~ 296

○ 通讯处: 300072 天津大学环境科学与工程学院 0340 #
电话: (022) 27405059
E-mail: hubaoan @126. com
收稿日期: 2006 - 05 - 10
修回日期: 2006 - 10 - 10