

# 混凝—微滤工艺处理含氟地下水的试验研究

张玲玲, 李晓波, 顾平

(天津大学 环境科学与工程学院, 天津 300072)

**摘要:** 采用混凝—微滤工艺进行了地下水除氟的试验研究。静态试验表明了硫酸铝的混凝除氟效果比聚合硫酸铝的更佳。动态试验中发现,在改善饮用水水质及降低运行成本方面,采用  $\text{CO}_2$  降低反应体系的 pH 比采用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  更具有优越性。当原水  $\text{F}^-$  浓度为 2.74 mg/L、硫酸铝投加量为 154 mg/L、混凝反应器内  $\text{CO}_2$  的溶入量为 183.2 mg/L 时,出水  $\text{F}^-$  浓度为 0.98 mg/L、浊度  $< 0.10$  NTU、 $\text{UV}_{254}$  为  $0.012 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\text{Al}^{3+}$   $< 0.02$  mg/L、 $\text{SO}_4^{2-}$  浓度为 125.77 mg/L、pH 值为 7.51,出水水质满足《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)的要求。

**关键词:** 地下水; 除氟; 混凝; 微滤

**中图分类号:** TU991 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2007)17-0050-05

## Study on Coagulation / Microfiltration Process for Defluoridation of Underground Water

ZHANG Ling-ling, LI Xiao-bo, GU Ping

(School of Environment Science and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**Abstract:** Coagulation / microfiltration process was applied to remove fluoride from underground water. Aluminum sulfate was chosen as coagulant in static experiment. It is found in dynamic experiment that  $\text{CO}_2$  is more effective than  $\text{H}_2\text{SO}_4$  for reducing pH. When the concentration of fluoride in raw water, aluminum sulfate dosage and  $\text{CO}_2$  dissolved quantity in coagulation reactor are 2.74 mg/L, 154 mg/L and 183.2 mg/L, the concentration of fluoride in the treated water is reduced to 0.98 mg/L, the turbidity is less than 0.10 NTU,  $\text{UV}_{254}$  is  $0.012 \text{ cm}^{-1}$ , the concentration of  $\text{Al}^{3+}$  is less than 0.02 mg/L, the concentration of  $\text{SO}_4^{2-}$  is 125.77 mg/L and pH value is 7.51. The treated water quality can meet the requirement of *Standards for Drinking Water Quality* (GB 5749 - 2006).

**Key words:** underground water; defluoridation; coagulation; microfiltration

氟是人体不可缺少的微量元素之一,饮用水中含有适量的氟对人体有益,但是长期过量饮用含氟水,会导致氟斑牙、氟骨症等疾病,严重者会引起氟中毒<sup>[1]</sup>。氟中毒病是我国以地下水为饮用水的农村地区较为常见的一种疾病。传统的饮用水除氟方法有吸附法、混凝沉淀法、反渗透法和电渗析法等<sup>[2~4]</sup>。笔者采用混凝—微滤法处理含氟地下水,

考察了该工艺的处理效果。

### 1 试验部分

#### 1.1 烧杯混凝试验

分别选取聚合硫酸铝(PAS)和硫酸铝(AS)为混凝剂,进行静态烧杯试验以确定动态试验的最佳混凝剂及其投量。向水样中投加混凝剂,先以 300 r/min 的速度快速搅拌 30 s,再以 60 r/min 的速度慢

基金项目: 天津市科技发展计划项目 (06YFGZSH02600)

速搅拌 20 min,取上清液经 0. 22 μm 的微滤膜过滤后测定 F<sup>-</sup> 浓度。

试验所用 PAS为固态,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量 ≥17%; AS为固态,分析纯。以 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 调节原水 pH 值,所用 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 为分析纯,浓度为 98%。

1. 2 动态试验

试验装置如图 1所示。

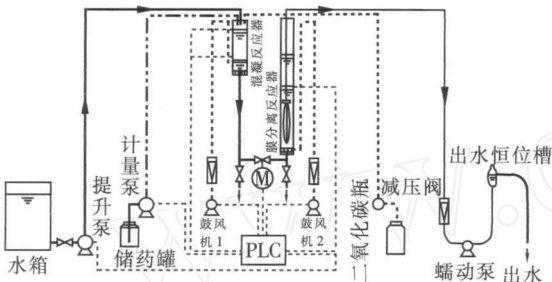


图 1 试验装置

Fig 1 Schematic diagram of experimental equipment

膜组件采用聚乙烯中空纤维微滤膜,膜孔径为

表 1 原水水质

Tab 1 Characteristics of raw water

| 项目  | pH    | Ca <sup>2+</sup> /<br>(mg · L <sup>-1</sup> ) | Mg <sup>2+</sup> /<br>(mg · L <sup>-1</sup> ) | F <sup>-</sup> /<br>(mg · L <sup>-1</sup> ) | Cl <sup>-</sup> /<br>(mg · L <sup>-1</sup> ) | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /<br>(mg · L <sup>-1</sup> ) | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /<br>(mg · L <sup>-1</sup> ) | 浊度 /<br>NTU | UV <sub>254</sub> /<br>cm <sup>-1</sup> |
|-----|-------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------|----------------------------------------------|------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|-------------|-----------------------------------------|
| 最小值 | 8. 59 |                                               |                                               | 2. 28                                       | 188. 00                                      | 8. 96                                                      |                                                            | 2. 10       | 0. 037                                  |
| 最大值 | 8. 73 |                                               |                                               | 2. 74                                       | 243. 00                                      | 11. 59                                                     |                                                            | 6. 10       | 0. 043                                  |
| 平均值 | 8. 66 | 8. 07                                         | 6. 77                                         | 2. 48                                       | 221. 50                                      | 10. 24                                                     | 473. 0                                                     | 2. 29       | 0. 040                                  |

1. 4 测定方法

F<sup>-</sup> 采用离子选择电极法测定,电极 为 PY - D1 型;浊度采用 HACH - 2100P 光电浊度仪测定;UV<sub>254</sub> 采用 YU - 1800 紫外 可见分光光度计测定;SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 采用离子色谱法测定,型号为 DX - 600;Al<sup>3+</sup> 采用电感耦合等离子发射光谱 (ICP - AES)法测定,型号为 ICP - 9000 (N + M);pH 值采用 PP - 25E 型 pH 计测定。

2 结果与讨论

2. 1 静态试验结果与分析

2. 1. 1 AS 投加量与 pH 值对除氟效果的影响

不同原水初始 pH 值条件下 AS 投加量与出水 F<sup>-</sup> 浓度的关系如图 2 所示。

由图 2 可知,出水 F<sup>-</sup> 浓度随 AS 投量的增加而减小;原水初始 pH 值越低,使出水 F<sup>-</sup> < 1. 0 mg/L 所需的 AS 投加量越少。有研究表明,在 pH 值为 5. 8~7. 0 的微酸性条件下铝盐混凝剂的除氟效果最佳<sup>[5]</sup>。由于原水中 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 浓度较高,造成降低进

0. 22 μm,膜面积为 0. 5 m<sup>2</sup>。整个试验装置由可编程序逻辑控制器 (PLC) 控制,原水和混凝剂由提升泵和计量泵加入到混凝反应器中,混凝反应后出水依靠重力流入膜分离反应器,混合液在蠕动泵的抽吸下经膜过滤后形成系统出水。当进行以 CO<sub>2</sub> 降低 pH 值的试验时,CO<sub>2</sub> 气体经减压阀后进入混凝反应器。在膜组件出水端一侧设有 U 型测压管,以监测膜分离反应器内跨膜压力的变化。混凝反应器、膜分离反应器的曝气和向混凝反应器内充入 CO<sub>2</sub> (需要时) 均是连续的。出水采用间歇方式,即出水为 8 min,闲置为 2 min。混凝反应器的水力停留时间为 15 min,气水比为 5 :1;膜分离反应器的水力停留时间为 30 min,气水比为 15 :1。整个装置的处理能力为 12 L / h。

1. 3 原水水质

试验原水取自天津市静海县朱家村,试验期间的水质见表 1。

水 pH 值所需的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 投加量较大。

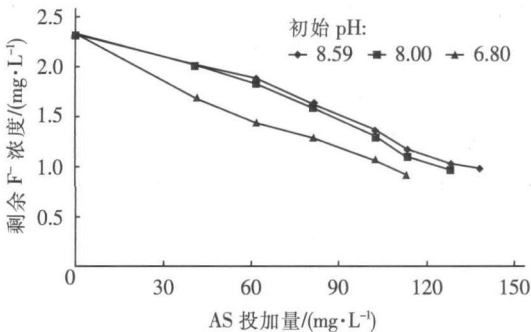


图 2 AS 投加量对出水 F<sup>-</sup> 浓度的影响

Fig 2 Effect of aluminum sulfate dose on F<sup>-</sup> concentration in treated water

2. 1. 2 PAS 投加量与 pH 值对除氟效果的影响

以 PAS 为混凝剂时的除氟效果如图 3 所示。

从图 3 可以看出,在不同原水初始 pH 值下,出水中剩余 F<sup>-</sup> 浓度均随 PAS 投量的增加而减小。图 4 为不同初始 pH 值条件下,使出水 F<sup>-</sup> 浓度 < 1. 0 mg/L 时所需的 PAS 投加量。

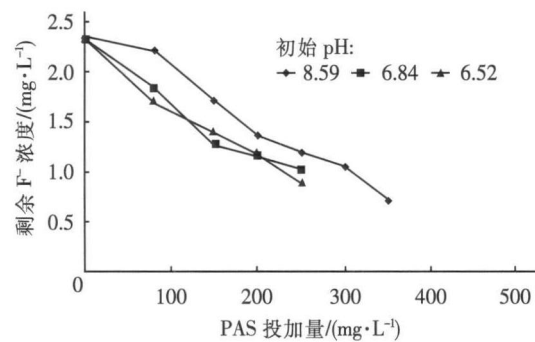


图 3 PAS 投加量对出水 F<sup>-</sup> 浓度的影响

Fig 3 Effect of PAS dose on F<sup>-</sup> concentration in treated water

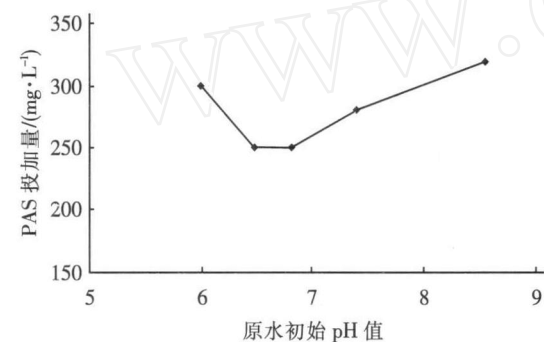


图 4 原水初始 pH 值与 PAS 投加量的关系

Fig 4 Relationship between initial pH value of raw water and PAS dose

由图 4 可知, PAS 除氟存在最佳的 pH 值范围, 当原水初始 pH 值为 6.5~6.8 时, 使出水 F<sup>-</sup> < 1.0 mg/L 时所需要的 PAS 投加量最低。由于试验原水中的 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 浓度较高, 使原水 pH 值偏高, 高浓度 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的强缓冲能力也使得 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的投量较大。

比较图 2、3 可以发现, 在相同的操作条件下, 使出水 F<sup>-</sup> < 1.0 mg/L 所需的 PAS 投加量大于 AS 的投加量, 这可以从除氟机理方面分析原因。PAS 与 AS 的除氟机理均为 Al(OH)<sub>3</sub> 对 F<sup>-</sup> 的吸附作用, 其中 PAS 中的 Al 是以 Al<sub>13</sub> 聚羟阳离子形态存在的, 较为稳定<sup>[6]</sup>, 它在除 F<sup>-</sup> 的过程中会水解成单体 Al(OH)<sub>3</sub> 形式, 与 AS 的直接水解相比, 其过程较为缓慢, 从而影响了 F<sup>-</sup> 的去除效果。

综合比较 PAS 和 AS 的价格及除氟效果, 确定动态试验的混凝剂为 AS, 当原水 F<sup>-</sup> 浓度为 2.38 mg/L、混凝反应在原水 pH 值条件下进行时, 混凝剂的投加量为 139 mg/L, 在此反应条件下, 静态试验出水的 F<sup>-</sup> 浓度为 0.96 mg/L, 混凝后上清液的 pH 值为 7.24。

2.2 动态试验结果与分析

2.2.1 出水 F<sup>-</sup> 浓度的变化

在 AS 投加量为 139 mg/L 的条件下, 通过动态试验考察了混凝—微滤法的除氟效果。结果表明, 在试验初期, 出水 F<sup>-</sup> 浓度较高, 均大于 1.0 mg/L。与静态试验结果相比, 动态试验中组合工艺对 F<sup>-</sup> 的去除效果较差, 经分析其原因在于动态试验中膜分离反应器内连续曝气不断吹脱出 CO<sub>2</sub>, 从而使 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的溶解平衡受到破坏, H<sup>+</sup> 和 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 不断消耗, 使反应器内 pH 值升高<sup>[7]</sup>, 从而影响了除氟效果。因此, 在后续的试验中, 向混凝反应器中投加了 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 以降低混合液的 pH 值, 提高除氟效果。试验结果见表 2。

表 2 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 投加量与出水 F<sup>-</sup> 浓度的关系

Tab 2 Relationship between H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dose and F<sup>-</sup> concentration in treated water

| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 投加量<br>(mg·L <sup>-1</sup> ) | 混凝反应混合液 pH 值 | 处理水量 /L | 膜反应器出水 pH 值 | 出水 F <sup>-</sup> 浓度<br>(mg·L <sup>-1</sup> ) |
|-------------------------------------------------------------|--------------|---------|-------------|-----------------------------------------------|
| 0                                                           | 7.34         | 256     | 8.17        | 1.40                                          |
| 92.0                                                        | 7.18         | 39      | 7.90        | 1.36                                          |
| 123.3                                                       | 7.08         | 31      | 7.78        | 1.18                                          |
| 145.0                                                       | 6.53         | 258     | 7.30        | 1.06                                          |
| 152.7                                                       | 6.43         | 130     | 7.10        | 0.96                                          |

从表 2 可以看出, 随着 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 投量的增加, 混凝反应器内混合液及整个工艺出水的 pH 值均不断降低, 同时出水 F<sup>-</sup> 浓度不断减小, 当 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 投量为 152.7 mg/L 时, 出水 F<sup>-</sup> 浓度为 0.96 mg/L。

2.2.2 充入 CO<sub>2</sub> 后出水 F<sup>-</sup> 浓度的变化

投加 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 降低混合液的 pH 值可以使出水 F<sup>-</sup> 浓度满足小于 1.0 mg/L 的标准要求, 但同时会造成出水 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 浓度的增加。本试验出水中 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 浓度的增加量由 AS 和 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 提供, 当 AS 和 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的投加量分别 139 和 152.7 mg/L 时, 出水 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 浓度的均值达到了 246.78 mg/L, 尽管小于《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006) 所规定的 250 mg/L, 但其浓度较高会使水带有苦涩感。为提高出水水质, 结合试验原水水质特点, 向混凝反应器中充入 CO<sub>2</sub> 以降低 pH 值, 充入 CO<sub>2</sub> 后出水 F<sup>-</sup> 浓度的变化情况见表 3。此阶段原水的 F<sup>-</sup> 浓度为 2.74 mg/L, 相应地调整 AS 投加量为 154 mg/L。

表 3 表明, 向混凝反应器中充入 CO<sub>2</sub> 可以降低反应体系的 pH 值, 从而有利于 AS 与 F<sup>-</sup> 的混凝反

应,降低出水的  $F^-$  浓度。

表 3  $CO_2$  溶入量与出水  $F^-$  浓度的关系

Tab 3 Relationship between dissolved  $CO_2$  and  $F^-$  concentration in treated water

| 混凝反应器<br>$CO_2$ 溶入量/<br>( $mg \cdot L^{-1}$ ) | 混凝反应器<br>中混合<br>液 pH 值 | 处理水<br>量/L | 膜反应器<br>出水 pH 值 | 出水 $F^-$ 浓度<br>( $mg \cdot L^{-1}$ ) |
|-----------------------------------------------|------------------------|------------|-----------------|--------------------------------------|
| 76.4                                          | 6.95                   | 80         | 7.74            | 1.12                                 |
| 118.3                                         | 6.76                   | 132        | 7.65            | 1.04                                 |
| 183.2                                         | 6.57                   | 478        | 7.51            | 0.98                                 |
| 481.9                                         | 6.15                   | 167.2      | 6.99            | 0.89                                 |

注:  $CO_2$  溶入量根据实测的 pH 值按公式  $CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$  计算<sup>[7]</sup>,实际应用中的  $CO_2$  投加量应稍高于该值。

当采用充入  $CO_2$  的方法降低反应体系的 pH 值时,出水  $SO_4^{2-}$  浓度平均为 125.77 mg/L,远小于采用  $H_2SO_4$  调节 pH 值时的出水  $SO_4^{2-}$  浓度,这大大改善了饮用水的口感。另外,与投加  $H_2SO_4$  相比,采用  $CO_2$  调节反应体系的 pH 值,操作更为简便、安全,价格也更加便宜。

### 2.2.3 出水浊度的变化

在充入  $CO_2$  降低反应体系 pH 值的除氟试验中,监测了出水浊度的变化。结果表明,反应器处理 1.0 m<sup>3</sup> 原水的出水浊度最小值为 0.05 NTU,最大值为 0.10 NTU,平均为 0.08 NTU。低出水浊度值说明微滤膜在截留原水中颗粒杂质的同时,对混凝反应所形成的  $Al(OH)_3$  絮体也起到了很好的截留作用。出水中的  $Al^{3+} < 0.02$  mg/L,远小于《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)规定的 0.2 mg/L。出水中的  $Al^{3+}$  含量是铝盐混凝剂在地下水除氟工艺中能否应用的限制条件之一,微滤膜对  $Al(OH)_3$  絮体有很好的截留作用,可保证采用 AS 作为混凝剂时出水  $Al^{3+}$  浓度满足标准要求。

### 2.2.4 出水 $UV_{254}$ 的变化

试验中以  $UV_{254}$  表征水中有机物的含量<sup>[8]</sup>。结果表明,经混凝—微滤工艺处理后,水中的  $UV_{254}$  平均值由原水的 0.040 cm<sup>-1</sup> 降低为 0.012 cm<sup>-1</sup>,系统对  $UV_{254}$  的去除率为 70%。出水  $UV_{254}$  值明显降低说明了混凝—微滤工艺对原水中的有机物亦有去除作用,这对于改善饮用水的水质具有积极意义。

### 2.2.5 膜比通量的变化

膜污染是膜反应器运行过程中不可避免的问题,本试验以膜比通量的变化表征膜过滤过程中膜

阻力的变化。试验中,控制膜通量为固定值,随着膜反应器运行时间的延长,膜污染阻力和泥饼层阻力不断增加,导致膜两侧的压差不断加大,表现为膜比通量的不断降低。膜比通量随处理水量的变化如图 5 所示。

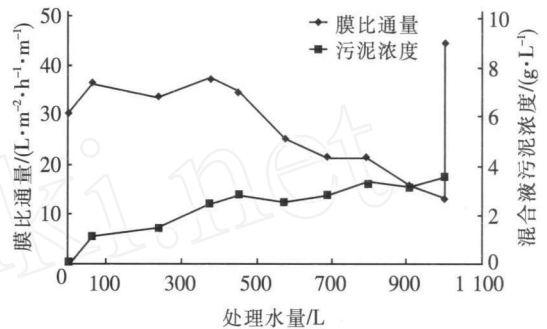


图 5 膜比通量及混合液污泥浓度的变化

Fig 5 Changes of membrane specific flux and mixed liquor sludge concentration

由图 5 可知,在试验初期,膜比通量值较初始膜比通量值略有增加,其原因是反应器运行初期尚未形成泥饼层,膜污染微弱,同时新膜经过一定时间的浸泡,膜孔变大,从而导致了膜比通量值有所上升。之后,随着试验的进行,膜表面污染物不断累积,泥饼层不断加厚,使膜污染阻力和泥饼层阻力相应加大,从而造成了膜比通量的不断下降。

试验期间未进行排泥,反应器中混合液污泥浓度随着处理水量的增加而不断增加,当处理水量为 1 002.2 L 时,反应器内的污泥浓度达到 3 571 g/L,膜比通量降为 13.6 L/(m<sup>2</sup>·h·m),此时膜最大出水流量已低于系统的工作流量,为此排掉了反应器内的污泥,用自来水对膜进行了曝气清洗,曝气强度为 0.25 m<sup>3</sup>/h,清洗时间为 20 min,清洗后的膜比通量值恢复为 45.1 L/(m<sup>2</sup>·h·m),高于初始膜比通量值。经分析其原因可能为:①试验原水为地下水,水中有机物含量低,主要成分为无机离子,且动态试验运行时间较短,累计处理水量约为 1 000 L,膜表面和膜孔内部尚未形成严重的不可逆污染;②反应器运行过程中发现膜表面粘附有大量的乳白色污泥,估计膜比通量的下降是由于铝盐絮体堵塞了膜孔外表面而造成的,曝气可以使污泥脱落,从而恢复了膜比通量;③新膜在使用前只浸泡了 24 h,浸泡时间较短,膜孔未全部张开,致使初始膜比通量值较低,尽管反应器运行初期膜比通量有所上升,但不断形成的泥饼层使上升值较小,而到运行结束为止长

时间的浸泡使膜孔充分张开。上述三种因素的共同作用使得膜比通量值在清洗后较初始值有所升高。

### 3 结论

① 混凝—微滤工艺对地下水中氟离子的去除效果与反应体系的 pH 值有关,通过比较投加  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和充入  $\text{CO}_2$  两种降低 pH 值的方法,确定向混凝反应器中充入  $\text{CO}_2$  对于改善出水水质、降低运行成本更为有利。

② 当原水  $\text{F}^-$  浓度为 2.74 mg/L、AS 投加量为 154 mg/L、混凝反应器内  $\text{CO}_2$  的溶入量为 183.2 mg/L 时,混凝反应器中混合液 pH 值降低为 6.57,出水  $\text{F}^-$  浓度为 0.98 mg/L、浊度  $< 0.10 \text{ NTU}$ 、 $\text{UV}_{254}$  为  $0.012 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\text{Al}^{3+}$   $< 0.02 \text{ mg/L}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  浓度为 125.77 mg/L、pH 值为 7.51,出水水质满足《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)的要求。

③ 膜污染物质主要为可逆的无机污染物,曝气清洗可以清洗掉膜表面的泥饼层,恢复膜比通量。

### 参考文献:

- [1] 王滨滨,郑宝山,王鸿颖,等.我国部分城市和地区居民龋齿与饮用水氟含量的关系研究[J].地球与环境,2004,32(3-4):72-76

- [2] Ghorai S, Pant K K. Equilibrium, kinetics and breakthrough studies for adsorption of fluoride on activated alumina[J]. Sep Purif Technol, 2005, 42(3): 265-271.
- [3] Hu C Y, Lo S L, Kuan W H. Effects of co-existing anions on fluoride removal in electrocoagulation (EC) process using aluminum electrodes[J]. Water Res, 2003, 37(18): 4513-4523.
- [4] Arora M, Maheshwari R C, Jain S K, et al. Use of membrane technology for potable water production[J]. Desalination, 2004, 170(2): 105-112.
- [5] 吴奇藩,孔庆安.半导体厂含氟废水的深度处理[J].环境工程,1994,12(6):69-72.
- [6] Kazpard V, Lartiges B S, Frochot C, et al. Fate of coagulant species and conformational effects during aggregation of a model of a humic substance with  $\text{Al}_3$  polycations[J]. Water Res, 2006, 40(10): 1965-1974.
- [7] 王凯雄.水化学[M].北京:化学工业出版社,2001.
- [8] Teixeira M R, Rosa M J. pH adjustment for seasonal control of UF fouling by natural waters[J]. Desalination, 2002, 151(2): 165-175.

E-mail: zll65211@163.com

收稿日期:2007-04-01

(上接第 49 页)

② 系统具有较强的抗冲击负荷能力,进水流量对处理效果的影响不大,这主要依赖于高浓度生物硅藻土上附着的大量微生物对污染物的吸附降解能力。

③ 当进水流量为 4 L/h 时,由于水力停留时间相对较长,硝化和反硝化反应能充分进行,故回流比和溶解氧的变化对处理效果的影响都较小。在进水流量为 9 L/h、回流比为 100% 的条件下,系统对氨氮和总氮的去除率明显下降;在好氧段溶解氧  $< 2.0 \text{ mg/L}$  的条件下,系统对总氮及氨氮的去除率出现大幅度下降。

### 参考文献:

- [1] 郑水林,王庆中.改性硅藻精土在污水处理中的应用[J].非金属矿,2000,23(4):36-37.
- [2] 王亮,张宏伟,李霞.改性硅藻土生物滤池处理城镇污水[J].中国给水排水,2005,21(11):89-90.

- [3] Al-degs Y. Sorption of lead ions on diatomite and manganese oxides modified diatomite[J]. Water Res, 2001, 35(15): 3724-3728.
- [4] 金伟,赵雅萍,徐祖信,等.硅藻土复合生物反应器处理生活污水[J].同济大学学报(自然科学版),2005,33(12):1626-1629.
- [5] 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.
- [6] 曹达文,金伟,赵雅萍,等.改性硅藻土滤池处理技术研究报告[R].上海:同济大学,2005.
- [7] 杨青,刘遂庆,甘树应.污水生物除磷模型研究进展[J].中国给水排水,2004,20(3):21-25.

电话:(021)56383478

E-mail: xjuing@163.com

通讯地址:200072 上海市延长路 149 号上海大学环化楼 406 室

收稿日期:2007-04-23