

(HUANJING KEXUE)

# ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第12期

Vol.34 No.12

2013

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社出版



# 採 施 静 享 (HUANJING KEXUE)

### ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第12期 2013年12月15日

### 目 次

序 郝郑平(4503)
序
天津中心城区环境空气挥发性有机物污染特征分析 翟增秀, 邹克华, 李伟芳, 王亘, 翟友存(4513)
南京市北郊夏季挥发性有机物的源解析 杨辉,朱彬,高晋徽,李用宇,夏丽(4519)
上海市春季臭氧和二次有机气溶胶生成潜势的估算 崔虎雄(4529)
四川省典型人为污染源 VOCs 排放清单及其对大气环境的影响
武汉市秸秆燃烧 VOCs 排放估算及管理对策
北京市冬季灰霾期 NMHCs 空间分布特征研究
广州市中心城区环境空气中挥发性有机物的污染特征与健康风险评价 李雷,李红,王学中,张新民,温冲(4558)
天津某家具城挥发性有机物健康风险评估 张银,王秀艳,高爽(4565)
废旧有机玻璃再生利用行业挥发性有机物 (VOCs)排放特征研究 ··········· 王浙明,徐志荣,叶红玉,许明珠,王晓星(4571)
农药企业场地空气中挥发性有机物污染特征及健康风险" 谭冰,王铁宇,庞博,朱朝云,王道涵,吕永龙(4577)
电子产品加工制造企业挥发性有机物(VOCs)排放特征
汽车涂料生产环节 VOCs 的排放特征及安全评价 曾培源,李建军,廖东奇,涂翔,许玫英,孙国萍(4592)
载人汽车室内空气 VOCs 污染的指标评价 陈小开,程赫明,罗会龙(4599)
基于 GC-MS 的烹调油烟 VOCs 的组分研究
VOCs 污染场地挖掘过程的环境健康风险评价 ······ 房增强,甘平,杨乐,戴子瑜,祁世鸿,贾建丽,何绪文(4612)
挥发性有机物污染场地挖掘过程中污染扩散特征 甘平, 杨乐巍,房增强,郭淑倩,于妍,贾建丽(4619)
土壤中苯向大气挥发过程的影响因素和通量特征研究 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
土壤组分对四氯乙烯吸附解吸行为的影响 胡林,邱兆富,何龙,窦颖,吕树光,隋倩,林匡飞(4635)
自来水常规和深度处理工艺中挥发性有机物的变化规律
杭州市典型企业废水中挥发性有机物排放特征及其评价
维生素 C 工业废水处理系统 VOCs 污染特性 郭斌, 律国黎, 任爱玲, 杜昭, 邢志贤, 韩鹏, 高博, 刘淑娅(4654)
新型生物滴滤填料性能评价 梅瑜,成卓韦,王家德,活泼(4661)
微量臭氧强化生物滴滤降解甲苯性能研究
BF 和 BTF 工艺去除 DCM 性能比较
改性 13X 沸石蜂窝转轮对甲苯的吸附性能研究 王家德,郑亮巍,朱润晔,俞云锋(4684)
转轮吸附法处理有机废气的研究 朱润晔,郑亮巍,毛玉波,王家德(4689)
活性炭吸附有机蒸气性能的研究 蔡道飞,黄维秋,王丹莉,张琳,杨光(4694)
UV-生物过滤联合降解苯乙烯废气的研究 ····································
蜂窝状 ZSM-5 型分子筛对丙酮和丁酮吸附性能研究 ··············· 杜娟,栾志强,解强,叶平伟,李凯,王喜芹(4706)
内浮顶油罐"小呼吸"对环境影响过程的分析 吴宏章,黄维秋,杨光,赵晨露,王英霞,蔡道飞(4712)
基于 Tanks 4.0.9d 模型的石化储罐 VOCs 排放定量方法研究 李靖,王敏燕,张健,何万清,聂磊,邵霞(4718)
铜铈复合氧化物上石化行业典型 VOCs 的氧化行为与动力学 陈长伟,于艳科,陈进生,何炽(4724)
KrBr*准分子灯直接光解一甲胺气体 ····································
异味混合物中组分浓度与其强度贡献关系研究
挥发性有机污染物排放控制标准制订中的关键技术问题研究
挥发性有机污染物排放控制标准体系的建立与完善
我国 VOCs 的排放特征及控制对策研究 · · · · · 王铁宇,李奇锋,吕永龙(4756)
固定源废气 VOCs 排放在线监测技术现状与需求研究 ····································
石化行业炼油恶臭污染源治理技术评估 ····································
植物源挥发性有机化合物排放清单的研究进展
基于动态 CGE 的挥发性有机污染物 VOCs 排放预测和控制研究 ····································
基于切念 CGE 的样友性有机污染物 VOCs 排放顶侧和控制研究
《环境科学》征订启事(4717) 《环境科学》征稿简则(4742) 信息(4528, 4626, 4693, 4700)

## BF 和 BTF 工艺去除 DCM 性能比较

潘维龙1,於建明2\*,成卓韦3,蔡文吉3

(1. 浙江省上虞市水处理发展有限责任公司,上虞 312369; 2. 浙江工业大学药学院,杭州 310014; 3. 浙江工业大学生物与环境工程学院,杭州 310014)

摘要: 分别以营养型缓释填料的生物过滤塔(BF)和聚氨酯小球为填料的生物滴滤塔(BTF)去除二氯甲烷(DCM)模拟废气. 结果表明,采用"专属菌+综合菌"挂膜方式,BTF和BF分别在25 d和22 d内完成快速挂膜. 扫描电镜结果表明,BF填料表面的菌落结构较为疏松、生物膜较薄,BTF填料表面的菌落结构致密、生物膜较厚. 在DCM进口浓度100~1500 mg·m<sup>-3</sup>、停留时间25~85 s条件下,BTF和BF对DCM均有较好的去除效果,最大去除负荷分别为22.61 g·(m<sup>3</sup>·h)<sup>-1</sup>和29.05 g·(m<sup>3</sup>·h)<sup>-1</sup>. 滤塔中CO<sub>2</sub>生产量与DCM降解量呈线性关系,经拟合得出BTF和BF的矿化率分别为70.4%和66.8%,且BTF矿化程度好于BF,表明滤塔内减少的DCM主要是被微生物利用降解. 滤塔内DCM的降解动力学行为符合Michaelis-Menten模型,BTF和BF单位体积最大降解速率 $r_{max}$ 分别为22.7790 g·(m<sup>3</sup>·h)<sup>-1</sup>和28.5714 g·(m<sup>3</sup>·h)<sup>-1</sup>,气相饱和常数 $K_s$ 分别为0.1412 g·m<sup>-3</sup>和0.1486 g·m<sup>-3</sup>.

关键词:生物过滤塔;生物滴滤塔;二氯甲烷;去除负荷;矿化率中图分类号: X51 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)12-4675-09

### Removal Characteristics of DCM by Biotrickling Filter and Biofilter

PAN Wei-long<sup>1</sup>, YU Jian-ming<sup>2</sup>, CHENG Zhuo-wei<sup>3</sup>, CAI Wen-ji<sup>3</sup>

(1. Water Treatment Co., Ltd., Shangyu 312369, China; 2. College of Pharmaceutical Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China; 3. College of Biological and Environmental Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

**Abstract**: A biofilter (BF) packed with nutrition slow-release material and a biotrickling filter (BTF) packed with ether-based polyurethane foam were set up to remove dichloromethane (DCM) from exhaust gas. Results showed that the biofilm formations in BTF and BF were completed by using the mixture of a special strain and a bacterial community, within 25d and 22d, respectively. Through the observation of the filter surface by SEM, the surface of packings in BF was loose with thin biofilm colonies, whereas the one in BTF was dense with thick biofilm. Under the condition of inlet DCM concentration of 100-1 500 mg·m<sup>-3</sup>, EBRT of 25-85 s, the removal efficiency of DCM in BTF was better than that in BF, and the maximum removal load was 22.61 g·(m<sup>3</sup>·h)<sup>-1</sup> and 29.05 g·(m<sup>3</sup>·h)<sup>-1</sup>, respectively. The relationship between CO<sub>2</sub> production and DCM removal was approximately linear, with the mineralization rate being 70.4% and 66.8% for BTF and BF, respectively. The dynamic behaviors of DCM in BTF and BF were described by the Michaelis-Menten model. Through the calculation, the unit volume maximum degradation rate  $r_{\text{max}}$  was 22.779 0 g·(m<sup>3</sup>·h)<sup>-1</sup> and 28.571 4 g·(m<sup>3</sup>·h)<sup>-1</sup>, while the gas phase saturation constant  $K_s$  was 0.141 2 g·m<sup>-3</sup> and 0.148 6 g·m<sup>-3</sup>, respectively for BTF and BF.

Key words: biofilter; biotrickling filter; dichloromethane; removal load; mineralization rate

二氯甲烷(DCM)常温下是一种易挥发的无色透明液体,在医药化工、塑料工业等领域作为重要的萃取剂<sup>[1]</sup>被广泛使用,是使用量和排放量最大的含氯 VOCs 之一. 同时,DCM 也是一种潜在的致癌物质<sup>[2]</sup>,主要损害中枢神经和呼吸系统,人类接触主要途径是通过呼吸道吸入,饮用水中也可能受到工业生产过程中使用 DCM 或由于氯消毒产生 DCM 而引起的污染<sup>[3]</sup>. 因此,研究如何高效净化 DCM 废气就显得十分必要.

生物净化技术具有反应条件温和、处理设备简单,操作简便,投资和运行成本低、处理效果好、无二次污染等优点,特别适合于处理大气量、低浓度

的多组分混合工业废气和市政污水恶臭废气<sup>[4-7]</sup>.目前,国内对 DCM 废气的生物净化技术鲜有报道,大多数的研究是集中在利用单一菌种降解液相中的 DCM<sup>[8,9]</sup>.傅凌霄等<sup>[10]</sup>筛选出 1 株高效降解 DCM 菌株并利用该菌株研究去除液相中 DCM.本研究利用生物过滤和生物滴滤两种工艺处理 DCM 废气,分别采用营养型缓释填料<sup>[8]</sup>和聚氨酯小球作为生

收稿日期: 2013-04-25; 修订日期: 2013-07-26

基金项目: 教育部博士点基金项目(20093317110003); 国家国际科技合作项目(2011DFA92660); 浙江省重大科技专项项目(2011C13023)

作者简介: 潘维龙(1978~),男,工程师,主要研究方向为环境生物技术,E-mail:pwl444@163.com

\* 通讯联系人, E-mail; yjm@ zjut. edu. cn

物填料,利用前期获得的1株 DCM 高效降解菌<sup>[10]</sup>混合经驯化的活性污泥对生物过滤塔(BF)和生物滴滤塔(BTF)成功实现了挂膜启动.在此基础上,比较分析两种工艺对 DCM 去除率、去除负荷、矿化率等参数,并对动力学过程进行了分析,以期为工程应用提供理论基础.

#### 1 材料与方法

#### 1.1 活性污泥来源及挂膜

活性污泥取自杭州四堡污水处理厂的曝气池活性污泥,混合液悬浮固体浓度(MLSS)为9586 $mg \cdot L^{-1}$ ,污泥容积指数(SVI)为135.28  $mL \cdot g^{-1}$ .

驯化营养液组成如下(g·L<sup>-1</sup>):  $KH_2PO_4$  0. 376,  $K_2HPO_4$  0. 456, ( $NH_4$ ) $_2SO_4$  0. 48,  $NaNO_3$  0. 68,  $Mg(NO_3)_2$  0. 25,  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$  0. 011, 微量元素  $MnCl_2 \cdot H_2O$  0. 06,  $ZnCl_2$  0. 088, KI 0. 01,  $NaMoO_4 \cdot 2H_2O$  0. 1,  $H_3BO_3$  0. 05.

挂膜启动前,将前期筛选得到的 DCM 高效降解

菌株接种至循环液并与驯化后的污泥混匀(1:1,体积比),等体积分别接入 BTF 和 BF,采取以 DCM 为气相、菌液和驯化泥为液相的气液联合挂膜方式进行挂膜.

#### 1.2 试验装置和操作参数

生物滤塔是由总高为110 cm、内径为12 cm的有机玻璃制作而成的,填料层总高度为60 cm(2×30 cm/层),沿塔高方向设置4个填料取样口和3个气体采样口(图1). 空气分为2路,一路进入装有液态 DCM 的吹脱瓶,携带吹脱出来的 DCM 气体与另一路空气混合后配制成不同浓度的模拟废气,气体流量均由玻璃转子流量计控制. 试验采用气液逆流的方式操作,气体由塔底进入,自下而上的流动,营养液通过计量泵从储液瓶提升至生物滤塔塔顶向下喷淋,最后由塔底流回至储液瓶. BF 前增设废气增湿装置.

BTF 选用聚氨酯小球为填料,BF 选用营养型缓释填料,两种填料的具体性能参数如表 1 所示.

表 1 填料的性能参数

Table 1 Parameters of packing materials

填料	平均尺寸/mm	堆积密度/kg·m <sup>-3</sup>	真密度/kg·m -3	孔隙率/%	含水率/%
聚氨酯小球	14 ~ 18	158	1 588	90. 8	33. 5
缓释填料	20 ~ 25	164. 3	1 206	88	46. 7

在操作过程中,BTF 采取连续喷淋方式,BF 采取间歇喷淋方式,每天喷淋 3 次,每次 20 min. 两者喷淋密度均为 160 mL·min $^{-1}$ ,循环液 pH 控制在 7. 2 左右,塔内温度保持在 25 $^{\circ}$ C 左右.

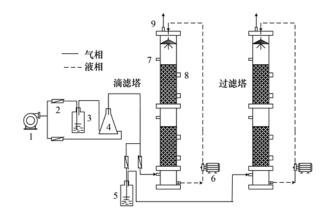
#### 1.3 分析方法

DCM 气相分析方法:采用装有电子捕获检测器 (ECD) 的气相色谱(Agilent 6890)测定,毛细管柱为 30 m × 0. 32 mm × 0. 25  $\mu$ m (Agilent 19091j-413 HP-5 5% Phenyl Methyl Siloxane),进样口温度 250℃,柱温 70℃,检测器温度 300℃,柱流速 1 mL·min  $^{-1}$ , 进样量 800  $\mu$ L.

CO<sub>2</sub> 浓度分析: 采用装有 TCD 检测器的气相色谱(Agilent 6890)测定浓度,色谱柱为 HP-Plot-Q 毛细管柱(30 m×0.32 mm×20  $\mu$ m). 分析条件为进样口温度 90℃、柱温 40℃和检测器温度 100℃,柱流量 5 mL·min<sup>-1</sup>,进样量 800  $\mu$ L.

总有机碳(TOC)分析:采用岛津 TOC-VCPH 测定仪测定.

Cl<sup>-</sup>离子浓度分析:采用离子色谱仪(ICS-2000, DIONEX, America)测定. 色谱柱为 Ionpac AS-HC 型



1. 空气泵; 2. 转子流量计; 3. DCM 吹脱瓶;

- 4. 混合瓶; 5. 加湿系统; 6. 计量泵 7. 气体取样口;
  - 8. 填料取样口; 9. 气体排放口

#### 图 1 生物滤塔工艺示意流程

Fig. 1 Schematic diagram of the biofilter and biotrickling filter

分离柱, 梯度淋洗液为 KOH (浓度梯度 10 ~ 40 mmol·L<sup>-1</sup>), 检测器为 DS 型电导检测器, 柱温 30℃,流速 1.00 mL·min<sup>-1</sup>; 进样量 25 μL. 进样前, 样品经 0.45 μm 滤膜过滤.

电镜分析:采用 PhilipXL-30-ESEM 环境扫描电

镜观察填料生物膜上的菌群形态和组成情况.

#### 2 结果与讨论

#### 2.1 挂膜阶段比较

#### 2.1.1 去除率分析

由于生物降解作用是生物滤塔去除 DCM 的内在机制, DCM 的去除效率是直观体现生物滤塔处理性能的重要指标,也是衡量挂膜完成的关键指标<sup>[12]</sup>.将空塔运行一周以消除吸附作用对试验操作的影响,待进出口的废气浓度基本没有变化,由此判断填料对 DCM 吸附达到饱和.之后将菌液和驯化后的活性污泥混合分别接种于 BF 和 BTF,通过测定运行参数和气相浓度来表征反应器在挂膜阶段的去除性能.

反应器在第一阶段运行时,需要给微生物提供附着生长在填料上的时间,因此选择 EBRT 96 s, DCM 浓度从 400 mg·m<sup>-3</sup>逐渐提升至 750 mg·m<sup>-3</sup>.

挂膜阶段 BTF 与 BF 中 DCM 的去除效率随时间的 变化曲线如图 2 所示. 在初期,可以看到两者的去 除率变化均不明显. BTF 从第9 d 开始去除率明显 升高,到第13 d 达到72.6%; BF 从第6 d 开始去除 效果明显变好,第15 d达到71.24%,这表明填料内 DCM 降解菌数量增多,生物膜逐渐形成. 为考察生 物膜是否生长成熟,分别在第20 d和第16 d将两滤 塔进口浓度提高至600 mg·m<sup>-3</sup>,BTF和BF的去除 率稳定在60% 左右,此时两塔的去除负荷均达到了 最大值「BF 与 BTF 去除负荷分别为 16.78 g·(m³·h)<sup>-1</sup>和15.33 g·(m³·h)<sup>-1</sup>],且去除率基本 维持在60%左右. 当浓度再一次提高到750 mg·m<sup>-3</sup>左右时,BTF和BF去除率分别在56%、 40% 左右(去除负荷基本维持不变). 应佳等[13] 报 道 BTF 净化甲苯废气, 当 BTF 在快速启动时, 保持 EBRT 和进口浓度恒定, 当去除负荷和去除率都不 发生显著变化时,可以表明系统挂膜启动成功.

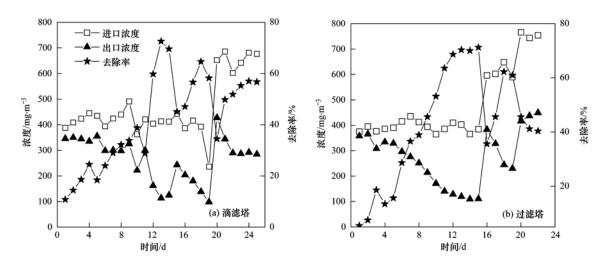


图 2 挂膜期间 DCM 进出口浓度和去除率变化曲线

Fig. 2 Inlet and outlet DCM concentration and removal efficiency during start-up stages of operation

挂膜阶段是生物滤塔启动的重要阶段,反映了生物滤塔对污染物的降解性和稳定性. 挂膜时间的长短直接影响生物滤塔的工程应用,目前国外的研究主要是生物滤塔净化 DCM 的工艺状况考察,降解机理探讨,传质过程分析<sup>[14~16]</sup>. 本试验中, BTF 和BF 分别在 25 d 和 22 d 内完成快速挂膜. 滤塔能在较短的时间内挂膜成功,是由于在液相中加入了试验室前期筛到的 1 株 DCM 高效降解菌,使体系内形成"专属菌+综合菌"模式,菌株在滤塔中迅速生长繁殖并成为了优势菌,加快了生物膜的成熟,使滤塔降解性能在较短时间内趋于稳定. Sercu 等<sup>[17]</sup>发现将高效降解菌、株 T. thioparus, TK-m +

Hyphomicrobium VS 与活性污泥混合强化启动挂膜 滴滤塔处理甲硫醚,其结果表明高效菌株可强化反应器的启动.

#### 2.1.2 微生物相分析

待挂膜完成后,分别取 BF 和 BTF 的生物填料进行扫描电镜(SEM)分析(图 3). 结果表明,经挂膜后填料表面形成明显的生物膜,可以看到 BF 填料表面的菌落轮廓清晰、结构较为疏松、生物膜较薄,BTF 填料表面的菌落轮廓清晰、结构致密、微生物群落呈团簇状堆积在一起形成较厚的生物膜.一般生物填料表面具有一定的空隙,可以作为固着点提供生物附着生长,滴滤塔持续喷淋营养液时,使

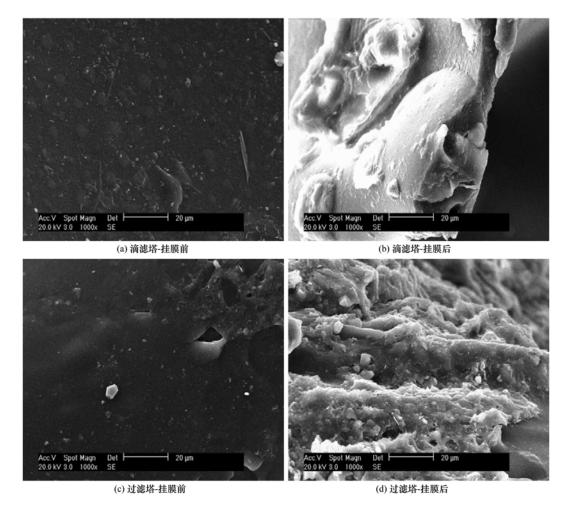


图 3 挂膜前后滤塔填料生物膜电镜照片(×1000)

Fig. 3 SEM photos of packing carriers before and after biofilm formation (×1000)

这些空隙内微生物大量生长,使菌株在生物滤塔内 挂膜情况良好.

#### 2.2 稳定运行阶段比较

#### 2.2.1 去除性能分析

滤塔挂膜完成后,在循环液 pH = 7.5、进口DCM 浓度 180~680 mg·m<sup>-3</sup>、EBRT 分别为 34、58、72、85 s 的试验条件下,BTF 和 BF 稳定运行了 3 个月(图 4). 在考察初期,生物滤塔在较短的 EBRT (34 s)下运行,经过了一开始短暂的适应期,当进口浓度达到 300~400 mg·m<sup>-3</sup>时,BTF 对 DCM 的去除率一直保持在 50%,BF 对 DCM 的去除率维持在 55%. 此后随着进口浓度的慢慢提高,去除率便逐渐降低;当调节进口浓度为 400~650 mg·m<sup>-3</sup>时,BTF 去除率下降至 30%,而 BF 塔降至 40%. 从第 51 d 开始 EBRT 进一步延长至 58 s,调节 DCM 进口浓度为 200~400 mg·m<sup>-3</sup>时,BTF 的去除率最大达到 74%,而 BF 保持在 60%~70%. 当滤塔运行到第 72 d,EBRT 改为 72 s,进口浓度低于 500 mg·m<sup>-3</sup>

时,BTF 对 DCM 的去除率一直维持在 75% 左右,BF 去除率维持在 70%; 此后滤塔在高进口浓度条件下 ( $500 \sim 800 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ )运行,BF 去除率保持在  $40\% \sim 50\%$ ,BTF 去除率维持在  $45\% \sim 65\%$ . 当生物滤塔运行至 93 d 时,EBRT 再进一步延长至 85 s,进口浓度低于  $350 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 时,BTF 的最大去除率已经能达到 86%,而 BF 则达到 81.5%.

污染物的去除效率是生物滤塔性能最为直观的反映,王家德等<sup>[18]</sup>用生物滴滤池进行了二氯甲烷废气处理,当二氯甲烷进口质量浓度为 0.70~3.12 g·m<sup>-3</sup>、空塔气速为 30.6~122.4 m·h<sup>-1</sup>时,二氯甲烷的去除率为 45.1%~99.1%.同一空塔气速条件下,生物滴滤池对二氯甲烷的去除率受进口浓度影响较大,低浓度气体(质量浓度为 0.70 g·m<sup>-3</sup>)的去除率为 99.1%;而对于高浓度气体(质量浓度为 3.12 g·m<sup>-3</sup>),其去除率仅为 72%.本试验研究中,由于分别选用聚氨酯小球和营养型缓释填料,当生物滤塔运行至 93 d 时, EBRT 再进一步延长至 85 s,

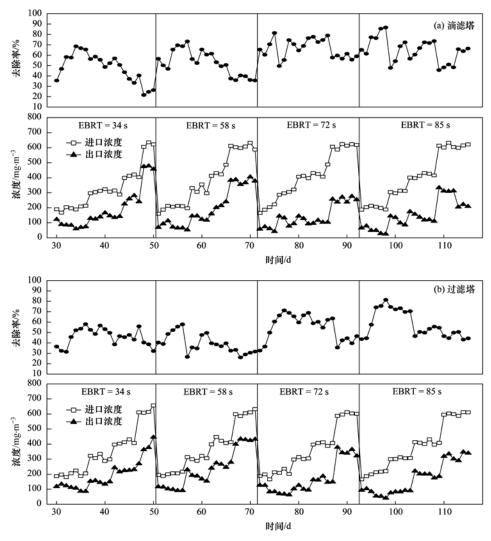


图 4 稳定运行期进出口浓度及去除率变化曲线

Fig. 4 Inlet and outlet concentration and removal efficiency during steady-state operation

进口浓度低于 350 mg·m<sup>-3</sup>时,滴滤塔的最大去除率已经能达到 86%,而过滤塔则达到 81.5%,表明过滤塔与滴滤塔对 DCM 均有较好的去除效果,而相同条件下滴滤塔去除率略高于过滤塔.

不同 DCM 进气负荷下的去除负荷也是评价生物滤塔运行性能的重要参数,它反映了在不同进气负荷下单位体积反应器单位时间内降解 DCM 废气的量,因此能作为不同反应体系间比较运行性能的直观参数. DCM 去除负荷、去除率随进口浓度的变化情况如图 5 所示. 相同停留时间下,随着进口浓度的增大,滤塔对 DCM 的去除效率均降低,去除负荷会随着进口浓度的变大而变大. 进一步提高进口浓度后,去除率会达到一个稳定值,即滤塔对 DCM 的净化能力不再变化,而是维持在一个固定值,此时生物滤塔的降解能力也达到极限. 当 EBRT 为 34 s,进口浓度 345 mg·m<sup>-3</sup>时,BTF 达到 DCM 最大去除

负荷为 22.61 g·(m³·h) <sup>-1</sup>; 而相同条件下 BF 的 DCM 最大去除负荷则为 29.05 g·(m³·h) <sup>-1</sup>. 不同停留时间下,BF 的去除性能和去除负荷总略高于 BTF,原因可能是 BTF 连续喷淋导致气液传质阻力增大,引起 DCM 难以从气相扩散至液相. 此外,由亨利定律和生物膜表面传质过程可知,DCM 在滤塔内的去除一般包含 DCM 从气相扩散至生物膜表面和在生物膜内被微生物捕获降解两个阶段,其中污染物的传质速率和生物降解速率为关键的控速步骤. 随着 DCM 进口浓度增加,DCM 在滤塔内的传质推动力变大,使得去除负荷随之增加;当进口浓度达到一定时,由于反应器内部的微生物量是一定的,且传质的推动力也达到极限,使得实际的去除负荷趋于定值.

#### 2.2.2 CO, 生成量分析

在生物装置运行过程中, VOCs 在有氧条件下

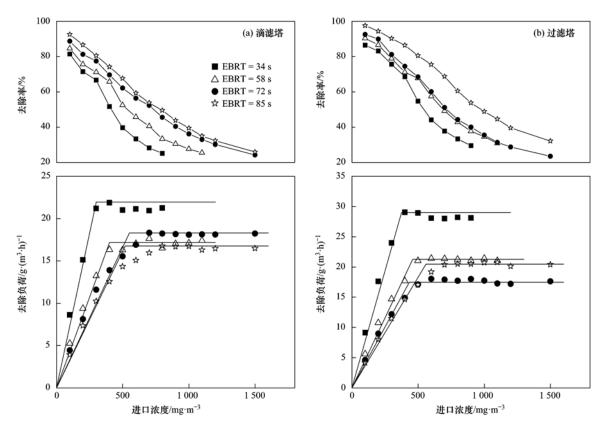


图 5 去除率和去除负荷随进口浓度变化曲线

Fig. 5 Removal efficiencies and removal loads versus inlet concentrations

既能被微生物转化成  $H_2O \setminus CO_2$ , 又能被微生物分解和利用合成自身的营养物质.  $CO_2$  生成量也是反映生物滤塔净化 DCM 废气运行能力的重要指标,具有表征有机废气矿化率的重要意义.

在循环液 pH 为  $7.2 \sim 8.0$ 、进口 DCM 浓度 100  $\sim 1500 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 、EBRT 分别为  $34 \times 58 \times 72 \times 85 \text{ s}$  的试验条件下, $CO_2$  出口浓度随 DCM 进口浓度的变化

情况如图 6 所示. 从中可知, $CO_2$  的浓度呈一次线性函数增长,表明 DCM 在生物滤塔内得到了很大程度的矿化.  $CO_2$  的浓度随着 EBRT 的延长而增加,试验表明在 EBRT 较长的情况下,滤塔的降解性能较好. 在 BF中,当 EBRT 85s、DCM 进口浓度小于1 280  $mg \cdot m^{-3}$ 时, $CO_2$  出口浓度随着 DCM 进口浓度的增加而增加,达到最大值 710  $mg \cdot m^{-3}$ ; 此后再提

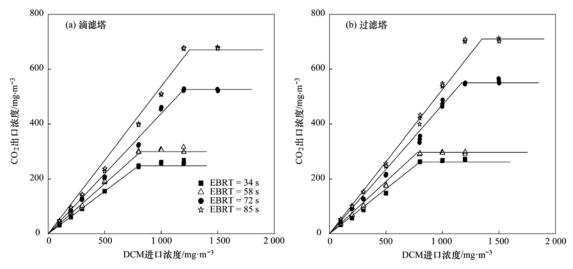


图 6 CO<sub>2</sub> 出口浓度随 DCM 进口浓度的变化

Fig. 6 Outlet carbon dioxide concentration Versus inlet DCM concentration for various EBRT

高 DCM 进口浓度,CO。出口浓度也不再增加,而是 保持在一个恒定值,这一结果与 DCM 去除负荷的变 化情况(图5)一致,当 EBRT 分别为43、58 和72 s 时对应的 CO<sub>2</sub> 的最大出口浓度分别为 262、275 和 550 mg·m<sup>-3</sup>. 在 BTF 运行过程中,在 EBRT 85s、 DCM 进口浓度为1 200 mg·m<sup>-3</sup>时,CO<sub>2</sub> 出口浓度达 到最大值 670.9 mg·m<sup>-3</sup>, 而 EBRT 分别为 34、58 和 72 s 时对应的 CO, 最大出口浓度分别为 250、305 和 525.6 mg·m<sup>-3</sup>. 由于 BF 填料——营养缓释性自 身可能会被微生物利用产生 CO,,为此在试验过程 中还考察了只通空气而不添加碳源 DCM 情况下的 CO, 进出口浓度,发现两者无太大差异. 由此可知, 在 EBRT 较短(34 s)条件下 BTF 的 CO, 出口浓度略 高于 BF,进一步表明此条件下 BTF 降解性能较好, 而在 EBRT 较长(85 s)条件下 BF 的 CO2 出口浓度 高于 BTF,表明在此条件下 BF 的降解性能较好.

 $CO_2$  生成量随 DCM 去除负荷的变化情况如下图 7. 从中可以发现,在本试验条件下,停留时间不同时, $CO_2$  生成量随 DCM 的去除负荷呈一次线性关系,BTF 和 BF 的线性关系分别为  $y=1.395~x~(R^2=0.9851)$  和  $y=1.289~x~(R^2=0.9914)$ ,理论上 $CO_2$  生成量与 DCM 的去除负荷的线性关系为 y=1.93~x,与实际值相差不大,这表明滤塔内矿化率较高,分别达到了 70.4% 和 66.8%,且 BTF 矿化程度好于 BF,表面滤塔内减少的 DCM 大部分被微生物

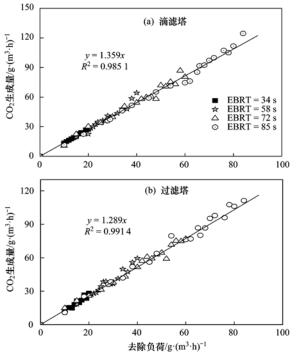


图 7 CO<sub>2</sub> 生成量随 DCM 去除负荷的变化

Fig. 7 CO<sub>2</sub> production rate versus DCM elimination capacity

利用而去除,而不是以吸收或吸附等过程被去除.此外还可以看出,延长停留时间,DCM 的矿化率也相应提高.污染物的矿化率一直是表征滤塔生物降解性能的参数之一,Hassan等<sup>[19]</sup>报道的生物滴滤床降解苯的矿化率达到 77% 左右;据报道 CO<sub>2</sub> 生成量与 BTEX 的去除负荷的比例为 2.50 ~ 2.93 之间<sup>[20,21]</sup>,García-Peña 等<sup>[22]</sup>从以蛭石为填料的生物过滤塔处理 BTEX 的研究中得出,甲苯、苯、乙苯的矿化率分别为 48%、40%、53%.

从图 7 中还可以看出, CO<sub>2</sub> 实际的生成量与理论值仍存在一定差别,这可能是由于 DCM 部分转化为生物质碳供微生物自身生长,另一部分转化为甲酸、H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 或者 CO<sub>3</sub><sup>2</sup> 存在于营养液或微生物膜表面<sup>[23]</sup>.为此本试验还考察了滤塔更换营养液后 pH的变化情况,发现在 4~8 h内 pH 开始持续下降 1~2.8 左右,表明在 DCM 降解过程中,降解为 HCl、甲酸等酸性物质. 当循环液 pH 下降得较多时,因及时调整其 pH 值,以维持滤塔中的微生物处于适宜的生长环境<sup>[21]</sup>.

#### 2.3 生物滤塔动力学分析

通常,目标污染物在生物滤塔内的去除特性和许多影响因素有关,譬如环境湿度、pH、填料特性和塔内温度等,而通过对其动力学分析可以剖析目标污染物在生物滤塔内的传质行为,并且可以从理论上解释目标污染物的特性与去除性能之间的关系. 在生物反应体系中,假设系统中的传质及供氧条件不受外界限制,生物膜又都具有一定的活性,则其动力学行为符合 Michaelis-Menten 模型<sup>[25]</sup>,其表达式如下:

$$\frac{V/Q}{c_{\rm gi} - c_{\rm go}} = \frac{K_{\rm s}}{r_{\rm max}c_{\rm m}} + \frac{1}{r_{\rm max}} \tag{1}$$

式中,Q 为气体流率,单位为 $m^3 \cdot h^{-1}$ ;V 为生物滤塔的体积,单位为  $m^3$ ; $c_{go}$ 为 DCM 的出气浓度,单位为  $g \cdot m^{-3}$ ; $c_{gi}$ 为 DCM 的进气浓度,单位为 $g \cdot m^{-3}$ ; $c_{h}$ 为  $(c_{gi} - c_{go})/\ln(c_{gi}/c_{go})$ ,单位为 $g \cdot m^{-3}$ ; $r_{max}$ 为单位体积最大降解速率,单位为 $g \cdot (m^3 \cdot h)^{-1}$ ; $K_s$  为气相饱和常数,单位为 $g \cdot m^{-3}$ .

在生物滤塔稳定运行的阶段,微生物的生长速率和衰亡速率保持相对平衡,反应体系中的微生物生长和衰亡维持稳定.因此,在整个稳定运行阶段,反应体系的动力学常数不变.BTF和BF的Michaelis-Menten动力学模型拟合后结果如图8所示,拟合曲线的相关系数( $R^2$ )分别为0.9953和0.9651,表明试验结果和拟合曲线较为符合.从图

8 中可以看出,BTF 和 BF 的单位体积最大降解速率  $r_{\text{max}}$  分别为 22.7790 g·(m³·h)  $^{-1}$  和 28.5714 g·(m³·h)  $^{-1}$ ,气相饱和常数  $K_s$  分别为 0.1412 g·m  $^{-3}$  和0.1486 g·m  $^{-3}$ .气相饱和常数  $K_s$  可间接地用来表征目标污染物在生物滤塔内的传质特性  $^{[26]}$ .由于 DCM 是疏水性物质,如果填料表面的液膜较厚或湿度过大,可能会影响 DCM 从气相扩散到液相的过程.DCM 在生物滤塔中的  $K_s$  值远远不如那些水溶性较好的物质(乙酸乙酯2.3053 g·m  $^{-3}$ ,甲基乙基酮1.7853 g·m  $^{-3}$ )  $^{[25]}$ .

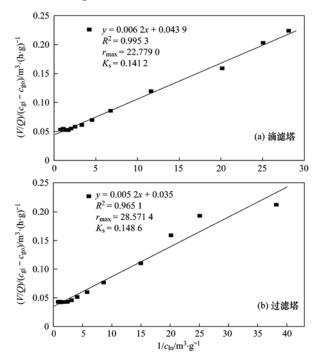


图 8 DCM Michaelis-Menten 动力学常数确定

Fig. 8 Macrokinetic determination of Michaelis-Menten kinetic constants of DCM

### 3 结论

- (1)采用以模拟 DCM 废气为气相、高效降解菌株 LX-1 加驯化活性污泥为液相的气液相联合方法,在 DCM 进口浓度在 400~750 mg·m<sup>-3</sup>、EBRT 96 s、循环液 pH 7~8、温度保持在 25℃ 左右、BTF 和 BF 分别采用连续喷淋和间歇喷淋的试验条件下,在 25 d 和 22 d 内完成挂膜. 扫描电镜结果表明,挂膜后填料表面明显形成物膜,生物大部分呈球状或椭球状成团分布,轮廓清晰,结构紧密.
- (2) 在 DCM 进口浓度 100~1 500  $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 、EBRT 25~85 s、循环液 pH 7~8、温度保持在 25℃ 左右的试验条件下,BTF 和 BF 对 DCM 均有较好的 去除效果,在 EBRT 分别为 34 s,最大去除负荷分别

- 为 22. 61 g·(m³·h) <sup>-1</sup>和 29. 05 g·(m³·h) <sup>-1</sup>.
- (3)  $CO_2$  生成量随 DCM 的去除负荷呈一次线性关系,BTF 和 BF 的线性关系分别为 y=1.395~x ( $R^2=0.985~1$ ) 和 y=1.289~x ( $R^2=0.991~4$ ),矿化率分别达到 70.4% 和 66.8%,表明滤塔内减少的 DCM 大部分被微生物利用而去除,而不是以吸收或吸附等过程被去除.
- (4) 滤塔对 DCM 的降解行为符合 Michaelis-Menten 动力学模型, BTF 和 BF 的单位体积最大降解速率  $r_{\text{max}}$ 分别为22. 779 0 g·(m³·h)  $^{-1}$  和28. 571 4 g·(m³·h)  $^{-1}$ , 气 相饱和常数  $K_{\text{s}}$ 分别为 0. 141 2 g·m  $^{-3}$ 和0. 148 6 g·m  $^{-3}$ ,相关性较好.

#### 参考文献:

- [1] 孙世栋, 刘莉. 废二氯甲烷回收工艺的研究 [J]. 环境科学与管理, 2006, **31**(1): 52-53.
- [2] 徐志荣,王浙明,许明珠,等. 浙江省制药行业典型挥发性 有机物臭氧产生潜力分析及健康风险评价 [J]. 环境科学, 2013, **34**(5): 1864-1870.
- [3] 管春梅,周雅茹.饮用水中二氯甲烷的测定[J].中国卫生检验杂志,2000,**10**(3):314-316.
- [4] 刘春敬, 李坚, 刘佳, 等. 分期布液生物滴滤床净化 H<sub>2</sub>S 废气性能研究 [J]. 环境科学, 2012, **33**(9): 2987-2992.
- [5] Montes M, Veiga M C, Kennes C. Two-liquid-phase mesophilic and thermophilic biotrickling filters for the biodegradation of αpinene [J]. Bioresource Technology, 2010, 101 (24): 9493 -9499.
- [6] Muñoz R, Daugulis A J, Hernández M, et al. Recent advances in two-phase partitioning bioreactors for the treatment of volatile organic compounds [J]. Biotechnology Advances, 2012, 30 (6): 1707-1720.
- [7] 张定丰,房俊逸,叶杰旭,等. 生物滴滤塔净化多组分废气的研究[J]. 环境科学, 2013, **34**(6): 2116-2120.
- [8] Emanuelsson M A E, Osuna M B, Jorge R M F, et al. Isolation of a Xanthobacter sp. degrading dichloromethane and characterization of the gene involved in the degradation [J]. Biodegradation, 2009, 20(2): 235-244.
- [ 9 ] Wu S J, Hu Z H, Zhang L L, et al. A novel dichloromethane-degrading Lysinibacillus sphaericus strain wh22 and its degradative plasmid [ J ]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2009, 82 (4): 731-740.
- [10] 傅凌霄, 於建明, 成卓韦, 等. 潘多拉菌 LX-1 菌株对二氯甲烷的降解特性研究 [J]. 环境科学学报, 2012, **32**(7): 1563-1571.
- [11] 王家德, 金顺利, 陈建孟, 等. 一种缓释复合生物填料性能评价 [J]. 中国科学 B 辑: 化学, 2010, **40**(12): 1874-
- [12] Bailón L, Nikolausz M, Kästner M, et al. Removal of dichloromethane from waste gases in one- and two-liquid-phase stirred tank bioreactors and biotrickling filters [J]. Water Research, 2009, 43(1): 11-20.

- [13] 应佳,成卓韦,蒋轶锋,等.生物过滤塔和生物滴滤塔净化α-蒎烯性能比较[J].环境科学学报,2010,30(6):1121-1129.
- [14] Hartmans D S, Tramper J. Dichloromethane removal from waste gases with a trickle-bed bioreactor [J]. Bioprocess Engineering, 1991, 6(3): 83-92.
- [15] Ergas S J, Veir J, Kinney K. Control of dichloromethane emissions using biofiltration [J]. Journal of Environmental Science, 1996, 31(7): 1741-1754.
- [16] Ravi R, Philip L, Swaminathan T. Comparison of biological reactors (biofilter, biotrickling filter and modified RBC) for treating dichloromethane vapors [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2010, 85(5): 634-639.
- [17] Sercu B, Boon N, Beken S V, et al. Performance and microbial analysis of defined and non-defined inocula for the removal of dimethyl sulfide in a biotrickling filter [J]. Biotechnology and Bioengineering, 2007, 96(4): 661-672.
- [18] 王家德, 陈建孟, 庄利. 生物滴滤池处理二氯甲烷废气研究 [J]. 中国环境科学, 2002, **22**(3): 214-217.
- [19] Hassan A A, Sorial G. Biological treatment of benzene in a controlled trickle bed air biofilter [J]. Chemosphere, 2009, 75 (10); 1315-1321.
- [20] Mathur A K, Majumder C B, Chatterjee S. Combined removal of

- BTEX in air stream by using mixture of sugar cane bagasse, compost and GAC as biofilter media [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 148(1-2): 64-74.
- [21] Jorio H, Bibeau L, Heitz M. Biofiltration of air contaminated by styrene: effect of nitrogen supply, gas flow rate, and inlet concentration [J]. Environmental Science and Technology, 2000, 34(9): 1764-1771.
- [22] García-Peña I, Ortiz I, Hernández S, et al. Biofiltration of BTEX by the fungus Paecilomyces variotii [J]. International Biodeterioration and Biodegradation, 2008, 62(4): 442-447.
- [23] Kohler-Staub D, Leisinger T. Dichloromethane dehalogenase of Hyphomicrobium sp. strain DM2 [J]. Journal of Bacteriology, 1985, 162(2); 676-681.
- [24] 叶杞宏, 魏在山, 肖盼, 等. 膜生物反应器处理甲苯性能及机制 [J]. 环境科学, 2012, 33(8): 2558-2562.
- [25] Mathur A K, Majumder C D. Biofiltration and kinetic aspects of a biotrickling filter for the removal of paint solvent mixture laden air stream [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 152(3): 1027-1036.
- [26] Mathur A K, Sundaramurthy J, Balomajumder C. Kinetics of the removal of mono-chlorobenzene vapour from waste gases using a trickle bed air biofilter [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 137(3): 1560-1568.

# **HUANJING KEXUE**

Environmental Science (monthly)

Vol. 34 No. 12 Dec. 15, 2013

### **CONTENTS**

Trouce	This zhong ping (1505)
Variation Characteristics of Ambient Volatile Organic Compounds (VOCs) in Nanjing Northern Suburb, China	AN Jun-lin, ZHU Bin, LI Yong-yu ( 4504 )
Pollution Characterization of Volatile Organic Compounds in Ambient Air of Tianjin Downtown	ZHAI Zeng-xiu, ZOU Ke-hua, LI Wei-fang, et al. (4513)
Source Apportionment of VOCs in the Northern Suburb of Nanjing in Summer	······ YANG Hui, ZHU Bin, GAO Jin-hui, et al. (4519)
Estimation of the Formation Potential of Ozone and Secondary Organic Aerosol in Shanghai in Spring	
Inventory and Environmental Impact of VOCs Emission from the Typical Anthropogenic Sources in Sichuan Province	HAN Li, WANG Xing-rui, HE Min, et al. (4535)
Study on Volatile Organic Compounds Emission of Straw Combustion and Management Countermeasure in Wuhan City	
Spatial Distribution Characteristics of NMHCs During Winter Haze in Beijing	···· DUAN Jing-chun, PENG Yan-chun, TAN Ji-hua, et al. (4552)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Atmospheric VOCs in the Downtown Area of Guangzhou, China	LI Lei, LI Hong, WANG Xue-zhong, et al. (4558)
Health Risk Assessment of VOCs from a Furniture Mall in Tianjin	ZHANG Yin, WANG Xiu-yan, GAO Shuang (4565)
Characterization of Volatile Organic Compounds (VOCs) Emission from Recycled Waste Polymethyl Methacrylate (PMMA) Industry	y ··· WANG Zhe-ming, XU Zhi-rong, YE Hong-yu, et al. (4571)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Atmospheric Volatile Organic Compounds (VOCs) in Pesticide Factory	TAN Bing, WANG Tie-yu, PANG Bo, et al. (4577)
Characteristics of Volatile Organic Compounds (VOCs) Emission from Electronic Products Processing and Manufacturing Factory	CUI Ru, MA Yong-liang ( 4585 )
Emission Characteristics and Safety Evaluation of Volatile Organic Compounds in Manufacturing Processes of Automotive Coatings	ZENG Pei-yuan, LI Jian-jun, LIAO Dong-qi, et al. (4592)
Index Assessment of Airborne VOCs Pollution in Automobile for Transporting Passengers	CHEN Xiao-kai, CHENG He-ming, LUO Hui-long (4599)
Study on the Chemical Compositions of VOCs Emitted by Cooking Oils Based on GC-MS	HE Wan-qing, NIE Lei, TIAN Gang, et al. (4605)
Health-based Risk Assessment in the Excavating Process of VOCs Contaminated Site	FANG Zeng-qiang, GAN Ping, YANG Le, et al. (4612)
Characteristics of Gaseous Pollutants Distribution During Remedial Excavation at a Volatile Organic Compound Contaminated Site ·	···· GAN Ping, YANG Yue-wei, FANG Zheng-qiang, et al. (4619)
Factors Affecting Benzene Diffusion from Contaminated Soils to the Atmosphere and Flux Characteristics	DU Ping, WANG Shi-jie, ZHAO Huan-huan, et al. (4627)
Effects of Soil Compositions on Sorption and Desorption Behavior of Tetrachloroethylene in Soil	
Occurrence and Distribution of Volatile Organic Compounds in Conventional and Advanced Drinking Water Treatment Processes	CHEN Xi-chao, LUO Qian, CHEN Hu, et al. (4642)
Characteristics and Evaluation of Volatile Organic Compounds Discharge in Typical Enterprise Wastewater in Hangzhou City	CHEN Feng, XU Jian-fen, TANG Fang-liang, et al. (4649)
Pollution Characteristics of Volatile Organic Compounds from Wastewater Treatment System of Vitamin C Production	GUO Bin, LÜ Guo-li, REN Ai-ling, et al. (4654)
Performance Evaluation of Three Novel Biotrickling Packings	MEI Yu, CHENG Zhuo-wei, WANG Jia-de, et al. (4661)
Performance of Trace Ozone-augmented Biological Trickling Filter in Toluene Degradation	··· ZHANG Chao, ZHAO Meng-sheng, ZHANG Li-li, et al. (4669)
Removal Characteristics of DCM by Biotrickling Filter and Biofilter	·· PAN Wei-long, YU Jian-ming, CHENG Zhuo-wei, et al. (4675)
Removal of Toluene from Waste Gas by Honeycomb Adsorption Rotor with Modified 13X Molecular Sieves	···· WANG Jia-de, ZHENG Liang-wei, ZHU Run-ye, et al. (4684)
Treatment of Organic Waste Gas by Adsorption Rotor	ZHU Run-ye, ZHENG Liang-wei, MAO Yu-bo, et al. (4689)
Study on Adsorption Properties of Organic Vapor on Activated Carbons	······ CAI Dao-fei, HUANG Wei-qiu, WANG Dan-li, et al. (4694)
Degradation of Styrene by Coupling Ultraviolet and Biofiltration	SHA Hao-lei, YANG Guo-jing, XIA Jing-fen ( 4701 )
Adsorption Characteristics of Acetone and Butanone onto Honeycomb ZSM-5 Molecular Sieve	DU Juan, LUAN Zhi-qiang, XIE Qiang, et al. (4706)
Analysis of the Distribution of VOCs Concentration Field with Oil Static Breathing Loss in Internal Floating Roof Tank	···· WU Hong-zhang, HUANG Wei-qiu, YANG Guang, et al. (4712)
Study on the Quantitative Estimation Method for VOCs Emission from Petrochemical Storage Tanks Based on Tanks 4. 0. 9d Model	LI Jing, WANG Min-yan, ZHANG Jian, et al. (4718)
Oxidation Behavior and Kinetics of Representative VOCs Emitted from Petrochemical Industry over CuCeO <sub>x</sub> Composite Oxides	··· CHEN Chang-wei, YU Yan-ke, CHEN Jin-sheng, et al. (4724)
Direct Photolysis of Methylamine Gas by KrBr * Excilamp	
Study on the Relationship Between Odor Intensity and Components Concentrations of Odor Mixture	
Study on Key Technical Problems in the Development of Volatile Organic Pollutants Emission Standards	
Establishment and Improvement of Emission Control Standard System of Volatile Organic Compounds in Industry	
Characteristics and Countermeasures of Volatile Organic Compounds (VOCs) Emission in China	
Status and Needs Research for On-Line Monitoring of VOCs Emissions from Stationary Sources	,
Evaluation of Treatment Technology of Odor Pollution Source in Petrochemical Industry	
Research Advances on Volatile Organic Compounds Emission Inventory of Plants	
Study of VOCs Emission Prediction and Control Based on Dynamic CGE	

# 《环境科学》第6届编辑委员会

主 编:欧阳自远

副主编:赵景柱 郝吉明 田 刚

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 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明

欧阳自远 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

#### (HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2013年12月15日 34券 第12期(券终)

#### ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976) Vol. 34 No. 12 Dec. 15, 2013

201	3 华	12月15日 34卷 第12期(卷终)			Vol. 34 No. 12 Dec. 13, 2013
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
协	办	(以参加先后为序)			Academy of Sciences
		北京市环境保护科学研究院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental
		清华大学环境学院			Protection
主	编	欧阳自远			School of Environment, Tsinghua University
编	辑	《环境科学》编辑委员会	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
2110	14	北京市 2871 信箱(海淀区双清路	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING
		18号,邮政编码:100085)			KEXUE)
		电话:010-62941102,010-62849343			P. O. Box 2871, Beijing 100085, China
		传真:010-62849343			Tel: 010-62941102, 010-62849343; Fax: 010-62849343
		E-mail; hjkx@ rcees. ac. cn			E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn
		http://www.hjkx.ac.cn			http://www. hjkx. ac. cn
出	版	4 学业版社	Published	by	Science Press
_	,,,,	北京东黄城根北街 16 号			16 Donghuangchenggen North Street,
		邮政编码:100717			Beijing 100717, China
印刷装	も订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发	行	辞华出版社	Distributed	by	Science Press
		电话:010-64017032			Tel:010-64017032
		E-mail:journal@mail.sciencep.com			E-mail:journal@mail.sciencep.com
订 购	处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总统	发行	中国国际图书贸易总公司	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji
		(北京 399 信箱)			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:90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行