

بررسی کارایی زیست صافی^۱ کمپوست^۲ برای حذف گاز سولفید هیدروژن از هوای آلوده

سیدعباس شجاع‌الساداتی* و عباس سیفی**

گروه بیوتکنولوژی، بخش مهندسی شیمی دانشگاه تربیت مدرس

(دریافت مقاله: ۷۸/۳/۲۵ - دریافت نسخه نهایی ۷۹/۹/۲۷)

چکیده - به منظور بررسی کارایی زیست صافی برای حذف گاز H_2S از هوای آلوده، ابتدا زیست صافی ستونی به ابعاد 120×14 cm از جنس پلی‌اکریلیک^۱ شفاف به همراه کلیه تجهیزات کنترل و تولید H_2S ساخته شد. زیست صافی ساخته شده با صفحه‌های مشبک به چهار قسمت تقسیم شد. این ستون با بستر طبیعی حاوی مخلوطی از کمپوست قارچ و پوسته صدف به نسبت ۱:۴ پر شد. کارایی این زیست صافی به مدت ۴ ماه کار مداوم با سرعت‌های حجمی و غلظت‌های مختلف H_2S در شرایط دمایی محیط مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این بررسی نشان می‌دهد که بازدهی این روش برای غلظت حدود 150 ppm گاز سولفید هیدروژن موجود در هوا، دمایی متوسط 26.9°C و در سرعت‌های حجمی ۶ و 12 l/min بر دقیقه بیش از ۹۵ درصد و برای دمایی متوسط 20.5°C و سرعت‌های حجمی 19.5 و 26 l/min بر دقیقه و با همان غلظت H_2S بیش از ۸۵ درصد است. مقدار متوسط سرعت حذف بیشینه (V_m) برابر $0.075 \text{ g S/kg-dry compost.h}$ و متوسط ثابت اشباع (K_s) برابر 32.5 ppm به دست آمد.

واژگان کلیدی: زیست صافی کمپوست، سولفید هیدروژن، حذف

The Performance of Compost Biofilter for Hydrogen Sulfide Removal from Contaminated Air

S. A. Shojaosadati and A. Seifi

Biotechnology Group, Chemical Engineering Department, Tarbiat Modarres University, Tehran, Iran

ABSTRACT- In order to evaluate the performance of biofilter for H_2S removal from contaminated air, a 120×14 cm column biofilter was constructed using clear polyacrylic material in conjunction with H_2S production and control systems. The column was divided into four stages using perforated plates. The column was packed with a mixture of mushroom compost and snail shell (4:1).

The performance of biofilter was evaluated during 4 months of operation under various flow rates and H_2S concentrations in ambient temperature. According to the results, the removal efficiency of H_2S in polluted air for concentrations of up to 150 ppm , average temperature of 26.9°C and under flow rates of 6 and 12 l.min^{-1} was more than 95%; the results for average temperature of 20.5°C and the flow rates of 19.5 and 26 l.min^{-1} but constant H_2S concentration was more than 85%. The maximum removal rate (V_m) was measured as $0.075 \text{ g S/kg-dry compost.h}$ and average saturation constant (K_s) was 32.5 ppm .

Keywords: Compost Biofilter, Hydrogen Sulfide, Removal

** - کارشناسی ارشد

* - استاد

C_{ge} غلظت گاز H_2S در حال تعادل یا خروجی	R سرعت واکنش
C_{gi} غلظت گاز H_2S ورودی	Re بازدهی حذف
K_s ثابت اشباع	V_m سرعت متوسط بیشینه

۱- مقدمه

فرایندهای مختلفی برای حذف آلاینده‌های موجود در هوا به کار برده شده است. این فرایندها براساس اصول فیزیکی، شیمیایی و زیستی استوارند. روشهای فیزیکی و شیمیایی شامل فرایندهای جذب، جذب سطحی و اکسیداسیون شیمیایی و گرمایی اند [۳۱]. از جمله مشکلات عمده روشهای غیرزیستی ایجاد آلودگی ثانوی در انجام واکنشهای شیمیایی یا تغلیظ شدن آلاینده است که در مقایسه با صورت اولیه آلاینده مخربترند.

روش حذف آلاینده‌ها با زیست صافی در مقایسه با روشهای فیزیکی و شیمیایی به عنوان فناوری سبز قلمداد می‌شود. اگرچه از این روش از سال ۱۹۲۰ تاکنون به طور پراکنده استفاده می‌شود، ولی در دو دهه گذشته نسبت به استفاده از این روش توجه جدیتری شده است [۲]. از این روش برای حذف طیف وسیعی از ترکیبات آلی و معدنی می‌توان استفاده کرد. در مقایسه با روشهای فیزیکی و شیمیایی که مواد آلاینده از یک فاز به فاز دیگر منتقل و یا به مواد مضرتری تبدیل می‌شوند، تصفیه زیستی هوا را می‌توان به اکسیداسیون کاتالیستی در دمای پایین تشبیه کرد که نیاز به سوختن و مواد شیمیایی ندارد. مزیت دیگر آن ایمنی این روش است. زیست کاتالیستها (آنزیمهای میکروبی) به طور مداوم توسط میکروارگانیسمها تولید می‌شوند و روش زیست صافی هیچ ماده آلوده کننده ثانویه نظیر NO_x و CO یا ترکیبات خطرناک تولید نمی‌کند [۲].

روش تصفیه زیستی هوا به سه دسته: گازشوی زیستی، زیست صافی چکنده^۰ و زیست صافی تقسیم می‌شود. روش زیست صافی به لحاظ سادگی و کم هزینه بودن نسبت به سایر

روش زیستی مورد توجه بیشتری قرار گرفته‌اند [۳]. در این روش هوای آلوده از میان یک بستر متخلخل فعال زیستی عبور کرده و تحت تأثیر واکنشهای زیستی تصفیه می‌شود. از این روش در ابتدا در اروپا برای حذف بو استفاده شد ولی در سالهای اخیر برای حذف مواد شیمیایی خطرناک خصوصاً ترکیبات آلی تبخیرشونده^۶ (VOC) توسعه یافته است. در روش زیست صافی ترکیبات مزاحم در هوا با عبور از بستر زیستی که میکروارگانیسمها بر روی آنها تثبیت شده‌اند ابتدا از فاز گاز به داخل فاز مایع بر روی ذرات جذب شده و سپس توسط میکروارگانیسمها به دی اکسید کربن، آب و نمکهای معدنی اکسید می‌شوند [۴].

از عوامل مهم در کارایی زیست صافیها نوع مواد به کار برده شده برای تهیه بستر است. در این تحقیق به دنبال نتایج اولیه به دست آمده در تحقیقات قبلی این گروه و سایر محققان [۵-۹]، کارایی زیست صافی ستونی پرشده با مخلوطی از کمپوست قارچ و پوسته صدف در شرایط مختلف بار حجمی و جرمی گاز H_2S و دمای گوناگون مورد بررسی قرار گرفت. علت انتخاب H_2S ، تولید مقادیر زیاد آن در فرایندهای صنعتی نظیر تصفیه نفت، ضایعات کشتارگاهی، تصفیه پسابها، تولید خمیر و کاغذ، صنایع غذایی و تصفیه گاز طبیعی ترش است.

گاز H_2S بی‌رنگ، کمی سنگینتر از هوا و دارای بوی تخم مرغ فاسد شده است. آستانه بویایی آن ۵ ppb است. تماس با این گاز باعث سردرد، تهوع و سوزش چشم می‌شود تماس با غلظت بالاتر باعث ضعف بیشتر تنفسی، غش و حتی مرگ می‌شود [۶].

۲- مواد و روشها

۱-۲- زیست صافی

شمای کلی زیست صافی در شکل (۱) آورده شده است. این دستگاه شامل قسمت‌های اصلی: ستون حاوی بستر مناسب، مخزن تهیه گاز H_2S ، تهیه هوای فشرده، تنظیم کننده رطوبت، کنترل کننده رطوبت و غلظت گاز H_2S است. هر کدام از این بخشها دارای خصوصیات به شرح زیرند.

۲-۱-۱- ستون

ستون از جنس پلی اکریلیک شفاف با قطر ۱۴ و طول ۱۲۰ سانتیمتر ساخته شده است. این ستون از چهار قسمت تشکیل شده است و هر قسمت با دو صفحه مشبک با فاصله‌ای از فضای خالی از هم جدا شده‌اند. هر کدام از این قسمتها با مخلوطی از بستر مناسب پر می‌شود. در این تحقیق، برای تهیه بستر از مخلوطی از کمپوست قارچ و پوسته صدف به نسبت ۴ به ۱ استفاده شد (از پوسته صدف به منظور افزایش ظرفیت بافری و جلوگیری از چروکیدگی بستر استفاده شد).

۲-۱-۲- تولید گاز H_2S

گاز H_2S از اثر نمک سولفید سدیم (Na_2S) بر اسیدفسفریک (H_3PO_4) به دست آمد. بدین منظور در مواقع نیاز میزان ۳۵۰ گرم سولفید سدیم را در ۲ لیتر آب سرد حل کرده و به آرامی در کنار ظرف شیشه‌ای حاوی ۴۵۰ گرم اسیدفسفریک در ته مخزن استیل با درب کاملاً مطمئن و بدون هیچ گونه نشی متقل می‌شود. پس از اطمینان کامل از بسته بودن درب مخزن و تمام اتصالات، مخزن را به شدت تکان داده تا اسید فسفریک و نمک سولفید سدیم به خوبی با هم واکنش دهند و گاز H_2S تولید شود، فشارسنج بر روی مخزن، فشار ۱/۵ بار را نشان خواهد داد.

۲-۱-۳- تولید هوای فشرده

برای تولید هوای فشرده از کمپرسور با ظرفیت مخزن ۱۸۰ لیتر استفاده شد. فشار کاری این کمپرسور ۶ تا ۷/۵ بار است و

به منظور تنظیم فشار در حد مورد نظر از شیر تنظیم کننده استفاده شد. به منظور کنترل دقیق سرعت حجمی هوای ورودی به بستر از یک شیر سوزنی به اندازه $\frac{1}{8}$ اینچ استفاده شد.

۲-۱-۴- دستگاه رطوبت زن

برای جلوگیری از خشک شدن بستر، هوا قبل از ورود به بستر از یک مخزن برنجی محتوی آب مجهز به گرم‌کن برقی و کنترل کننده دما عبور داده می‌شود.

۲-۱-۵- اندازه‌گیری فشار استاتیک

پنج نقطه در طول بستر برای اندازه‌گیری فشار استاتیک تعبیه شد، لذا با باز کردن شیرهای مربوطه فشار استاتیک به مانومتر آبی منتقل شده و امکان ثبت فشار برحسب میلی لیتر آب فراهم می‌آید. به منظور اندازه‌گیری فشار قبل از شروع آزمایشها بستر زیست صافی در محدوده سرعت حجمی ۶ تا ۲۶ لیتر در دقیقه قرار گرفت. بستر آکنه زیست صافی افت فشار محسوسی را نشان نداد، این امر نشان دهنده مناسب بودن آکنه استفاده شده از نقطه نظر هیدرولیکی است.

۲-۱-۶- کنترل رطوبت و گاز H_2S

برای اندازه‌گیری و کنترل رطوبت از دستگاه الکتریکی با آشکارساز^۷ سرامیکی خاص استفاده شد. این دستگاه تحت عنوان اندازه‌گیری کننده رطوبت / دما مدل ۶۲۵ از شرکت تسکو^۸ خریداری شد. محدوده اندازه‌گیری این دستگاه ۵ تا ۹۵ درصد رطوبت در محدوده دمایی صفر تا ۵۰ درجه سانتیگراد است. دقت اندازه‌گیری رطوبت ۳ درصد و برای دما ۰/۴ درجه سانتیگراد است.

کنترل میزان H_2S در هوای ورودی به بستر با تنظیم سرعت حجمی گاز H_2S و هوا صورت گرفت. از روش ژاکوب و با تغییرات جزئی برای اندازه‌گیری گاز H_2S در قسمت‌های مختلف بستر استفاده شد. در این روش ابتدا گاز H_2S توسط محلول سولفات کادمیم قلیایی جذب و سپس توسط معرف N و

می‌توان سایر پارامترها را مورد ارزیابی قرار داد، این پارامتر به صورت زیر محاسبه می‌شود [۴]

$$Re = \frac{C_{gi} - C_{ge}}{C_{gi}} \times 100$$

C_{gi} = غلظت گاز H_2S ورودی

C_{ge} = غلظت گاز H_2S خروجی

شکل‌های (۲) و (۳) تغییرات کارایی زیست صافی را به همراه سایر پارامترها نشان می‌دهد. همان طوری که از شکل (۲) برمی‌آید، تغییر غلظت گاز H_2S اثر قابل توجهی بر روی کارایی حذف ندارد و در سرعت‌های حجمی ۶ و ۱۲ به طور میانگین میزان حذف گاز H_2S حدود ۹۵ درصد است. همان طوری که در شکل (۳) نشان داده شده است اثر غلظت گاز H_2S خصوصاً در زمان اقامت ثابت بر کارایی ستون قابل توجه نیست.

کارایی ستون در ارتفاع‌های مختلف مورد مطالعه قرار گرفت. در شکل (۴) اثر ارتفاع بر کارایی زیست صافی نشان داده شده است. با توجه به این شکل، کارایی زیست صافی در قسمت چهارم افزایش می‌یابد. در قسمت اول کارایی ۲۲/۹ درصد و در قسمت چهارم ۹۵/۵ درصد است. در شکل (۵) اثر بار جرمی^{۱۰} (بار جرمی، مقدار H_2S ورودی را بر واحد حجم بستر بر واحد زمان نشان می‌دهد) بر کارایی حذف آلاینده نشان داده شده است. با توجه به نتایج این آزمایش‌ها با افزایش بار سطحی از ۴۷ به $77 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ کارایی حذف کاهش پیدا کرده است. در همین شکل تغییرات کارایی حذف به همراه ظرفیت حذف^{۱۱} نشان داده شده است (منظور از ظرفیت حذف مقدار ماده حذف شده بر واحد حجم کمپوست بر واحد زمان است) این پارامتر به بار جرمی، زمان اقامت، نوع بستر، نوع آلاینده، شرایط محیطی و به نوع فعالیت مخلوط میکروبی موجود بستگی دارد. در شکل‌های (۶) و (۷) ظرفیت حذف بر حسب بار جرمی ورودی در سرعت‌های حجمی ۶ و ۱۲ لیتر بر دقیقه نشان داده شده است. در شرایط مناسب شیب خط باید برابر یک باشد. چون ظرفیت حذف به بار جرمی، زمان اقامت^{۱۲}، نوع بستر، نوع آلاینده، شرایط محیطی و به نوع و فعالیت مخلوط

میکروبی موجود بستگی دارد، لذا ممکن است شیب منحنی به طور دقیق مساوی یک نباشد، خصوصاً زمانی که بار جرمی از محدوده مشخصی تجاوز کند. در زیست صافی موجود همان طوری که ملاحظه می‌شود با افزایش بار جرمی تا ۳۵ گرم گوگرد بر مترمکعب بر ساعت، ظرفیت حذف نیز به خوبی افزایش یافته است. این نتیجه بیانگر آن است که زیست صافی طراحی شده به خوبی پاسخگوی تغییرات غلظت گاز H_2S در محدوده غلظتی اشاره شده است.

شایان ذکر است که قبل از تلقیح لجن حاوی میکروارگانیسم به بستر با عبور هوای آلوده با گاز H_2S جذب غیرزیستی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این آزمایش‌ها نشان داد که بعد از گذشت چند روز میزان جذب غیرزیستی به صفر می‌رسد، شکل (۸).

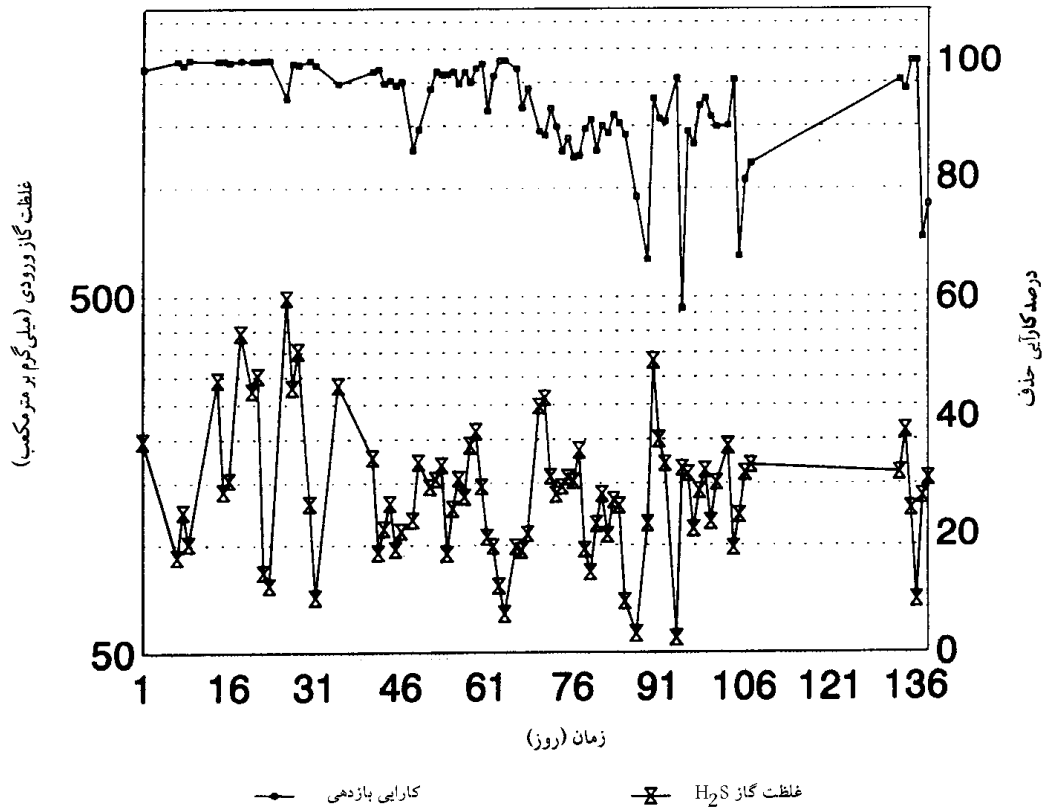
۳-۲- سینتیک واکنش

برای بررسی سینتیک حذف آلودگی توسط بستر از رابطه میکائیلیس متن^{۱۳} استفاده شد. در اینجا جریان در بستر به صورت قالبی^{۱۴} فرض می‌شود [۶-۸]. مطابق معادله زیر با رسم $\frac{1}{R}$ در مقابل $\frac{1}{C_{ln}}$ ثابتهای V_m (سرعت حذف بیشینه) و K_s (ثابت اشباع) به ترتیب برابر با $h \times \text{کمپوست خشک}$ و 0.075 g S/kg و 32.5 ppm به دست آمد.

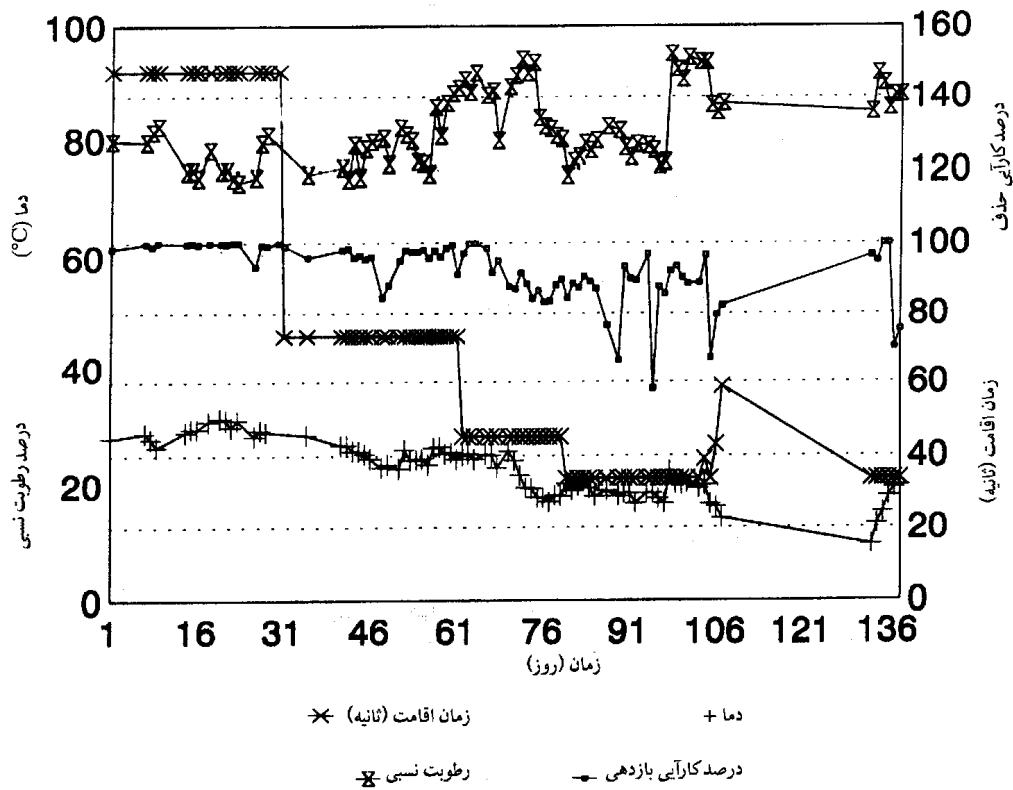
$$\frac{1}{R} = \frac{K_s}{V_m} \cdot \frac{1}{C_{ln}} + \frac{1}{V_m}, \quad C_{ln} = \frac{C_{gi} - C_{ge}}{\ln(C_{gi}/C_{ge})}$$

ثابت‌های V_m و K_s به دست آمده از این آزمایش با نتایج به دست آمده توسط شودا و همکارانش [۱۱] با کشت خالص تایوباسیلوس^{۱۵} نزدیک است، این امر نشان دهنده آن است که احتمالاً در بستر این زیست صافی نیز تایوباسیلوس، میکروارگانیسم غالب است.

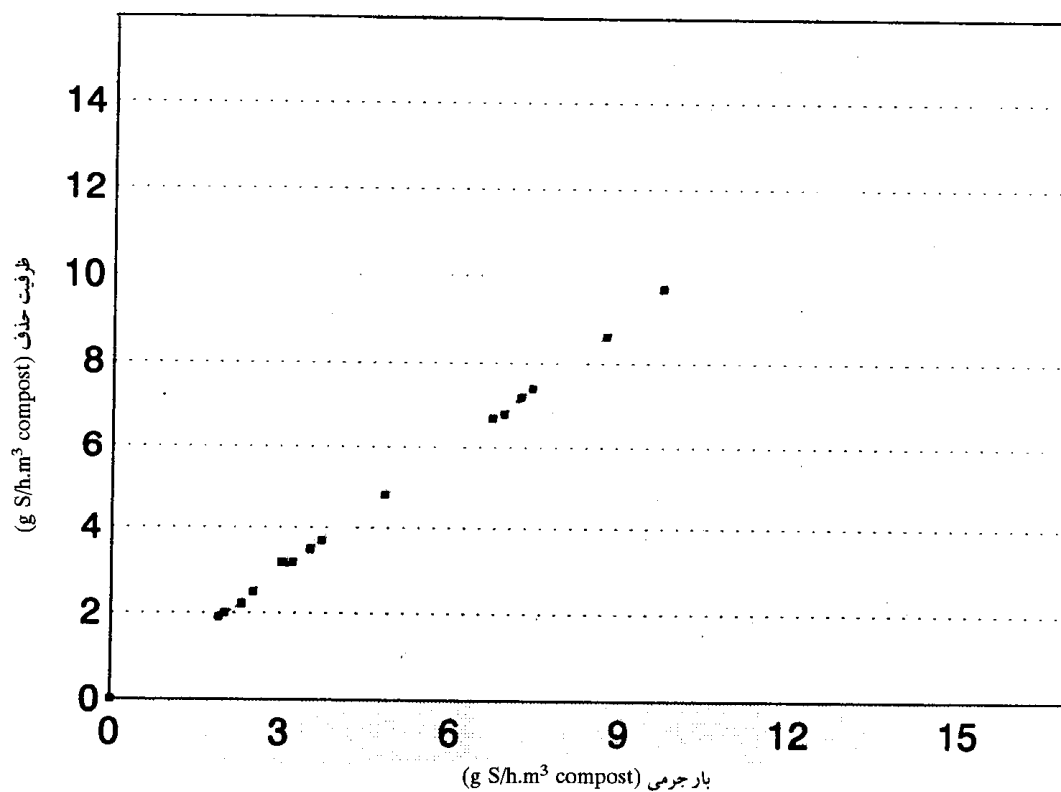
با بررسی نتایج به دست آمده به نظر می‌رسد که واکنش حذف از مدل او تنگراف [۱۲ و ۱۳] تبعیت می‌کند، لذا با تحقیقات بیشتر می‌توان راجع به سینتیک دقیق واکنش اطلاعات دقیق و باارزشی را در آینده ارائه داد.



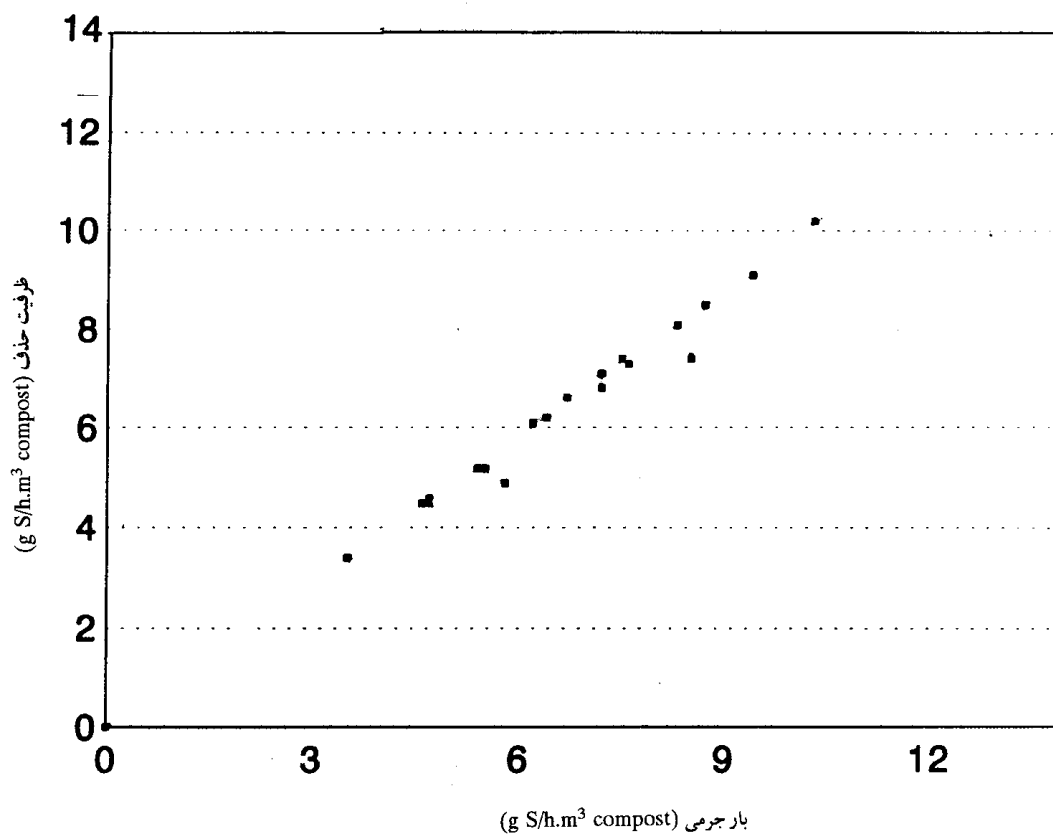
شکل ۲- نمودار کارایی بازدهی و غلظت گاز H_2S ورودی برحسب زمان



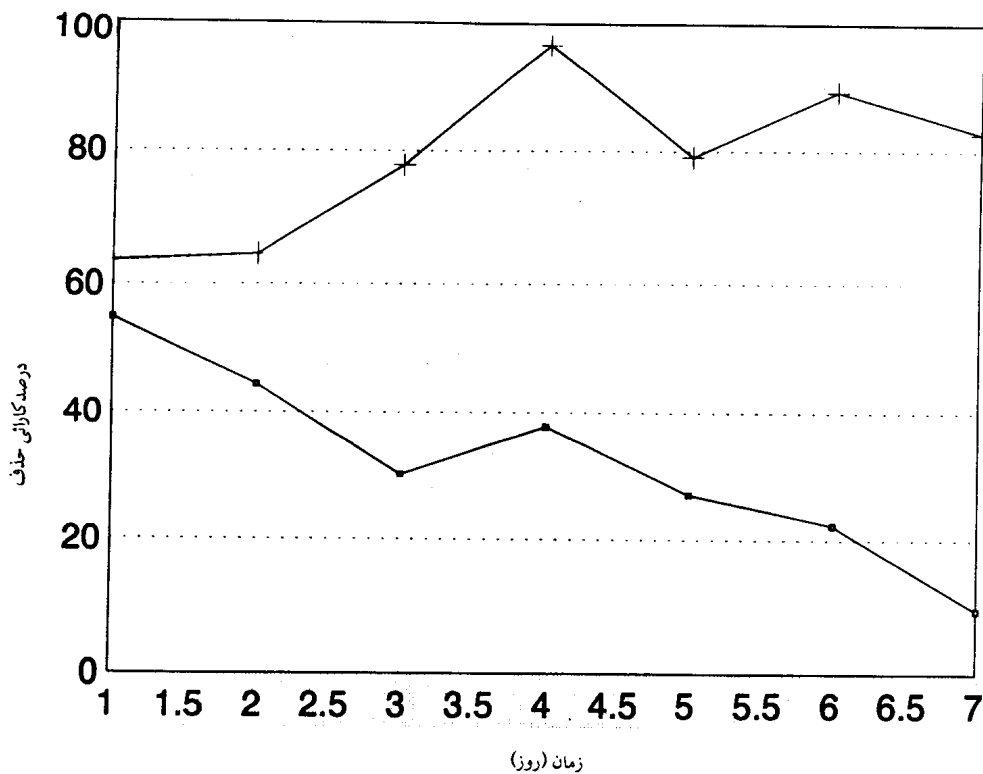
شکل ۳- نمودار تغییرات کارایی بازدهی، زمان اقامت، دمای متوسط و رطوبت نسبی متوسط برحسب زمان



شکل ۶- نمودار تغییرات ظرفیت حذف زیست صافی بر حسب بار جرمی × سرعت حجمی 6 l/min



شکل ۷- نمودار تغییرات ظرفیت حذف زیست صافی بر حسب بار جرمی، سرعت حجمی 12 l/min



شکل ۸- کارایی حذف بستر فعال و غیرفعال بر حسب زمان

۳-۳- تغییرات pH

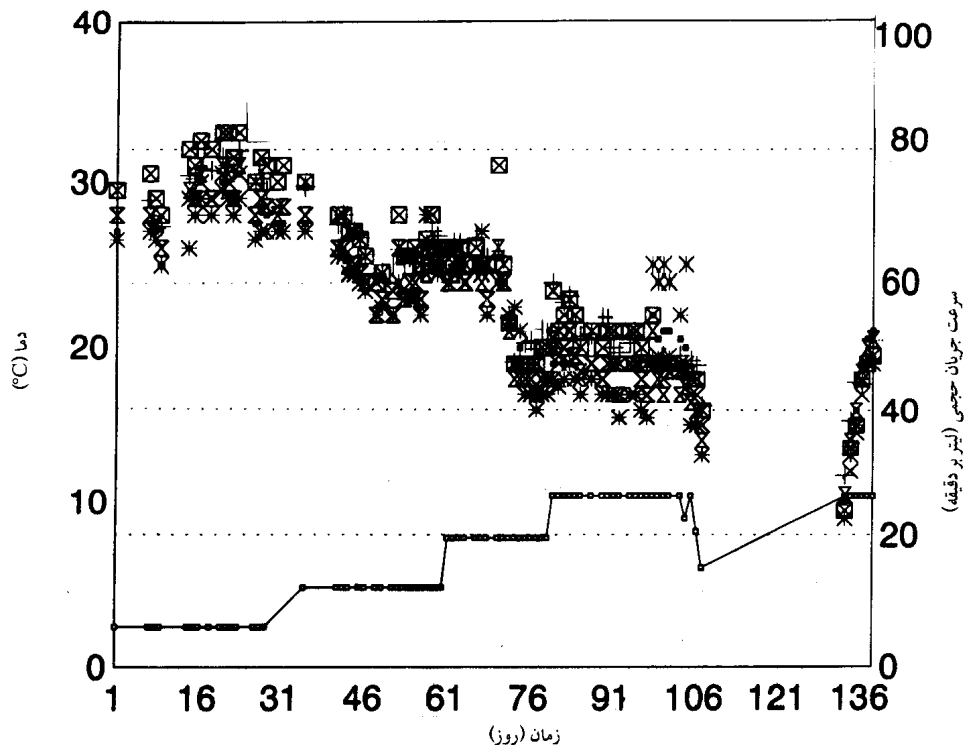
pH متوسط بستر در طی آزمایش از ۷/۲ به ۵/۱ کاهش پیدا کرد. این کاهش pH باعث کاهش راندمان زیست صافی می‌شود. برای تنظیم pH در روزهای ۹۶ و ۱۰۲ به بستر آب آهک (۱۰ درصد) افزوده شد.

۳-۴- دما

شکل (۹) دمای قسمتهای مختلف زیست صافی را در طی آزمایشها نشان می‌دهد. مطابق این نمودار دمای خروجی بیوفیلتر در اکثر موارد بالاتر است. این امر نشان دهنده گرمای حاصل از واکنشهای زیستی در بستر است. در شکل (۱۰) رطوبت نسبی بستر نشان داده شده است. رطوبت قسمت پایین بستر در اغلب موارد بیشتر از رطوبت قسمتهای بالاتر است، این موضوع به علت بالا رفتن دما بر اثر واکنشهای زیستی از پایین به سمت بالای بستر است.

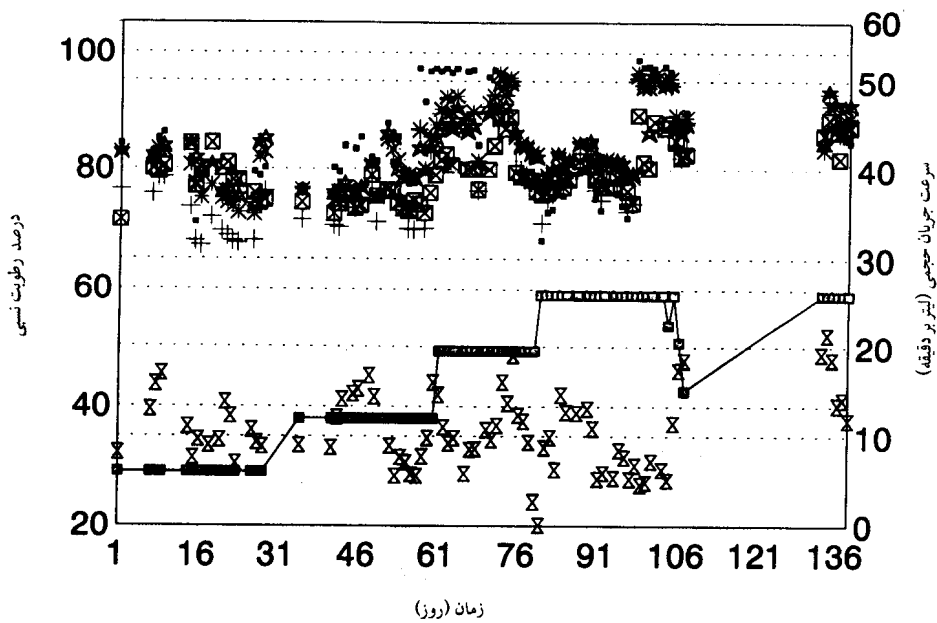
۴- نتیجه گیری

نتایج به دست آمده از آزمایشهای مختلف این زیست صافی نشان دهنده توانایی این روش برای حذف گاز H_2S از هوای آلوده است. این بستر در محدوده دمای مورد آزمایش یعنی ۹ تا $30^{\circ}C$ (دمای محیط آزمایشگاه) و رطوبت نسبی ۷۵ تا ۹۵ درصد، بازدهی مناسبی را نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که پس از ۱۰۷ روز کاهش pH و کلوخه شدن بستر دو عامل اصلی در کاهش بازدهی‌اند. لذا در روز ۹۶ برای جلوگیری از کاهش بازدهی به بستر آب آهک اضافه شد. این زیست صافی در محدوده غلظت ۷۰ تا ۳۰۰ ppm گاز H_2S و سرعت حجمی تا ۱۲ لیتر بر دقیقه، بازدهی ۹۵ درصد را نشان می‌دهد. با افزایش سرعت حجمی به میزان بیش از دو برابر (۲۶ لیتر در دقیقه) و تحت همان شرایط، بازدهی به حدود ۸۵ درصد کاهش می‌یابد.



دمای قسمت اول ■ دمای گاز ورودی * دمای هوا +
 دمای قسمت دوم x دمای قسمت سوم x دمای خروجی □

شکل ۹- نمودار تغییرات سرعت حجمی و دما برحسب زمان



رطوبت نسبی قسمت اول + رطوبت نسبی گاز ورودی ■ رطوبت نسبی هوا x
 رطوبت نسبی قسمت سوم * رطوبت نسبی قسمت دوم * رطوبت نسبی خروجی □
 سرعت جریان حجمی -

شکل ۱۰- نمودار تغییرات رطوبت و سرعت ا حجمی برحسب زمان

قدردانی

تربیت مدرس که هزینه اجرای تحقیق را به عهده داشته‌اند
تشکر و قدردانی می‌شود.

از آقای مهندس سیامک الیاسی که در ساخت زیست صافی
همکاری داشته‌اند و شورای پژوهش علمی کشور و دانشگاه

واژه نامه

- | | | |
|-----------------------|------------------------------------|-------------------------|
| 1. biofilter | 6. volatile organic compound (VOC) | 11. removal capacity |
| 2. compost | 7. detector | 12. residence time |
| 3. polyacrylic | 8. Tesco | 13. Michaelis-Menten |
| 4. bioscruber | 9. removal efficiency | 14. plug |
| 5. tricking biofilter | 10. mass loading | 15. <i>Thiobacillus</i> |

مراجع

- Gerrard, A. M., "Economic Design of Biofilter Systems," *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, Vol. 68, pp. 377-380, 1997.
- Bohen, H. L., "Biofilter Media," *Proc., Air & Waste Mgmt. Assn.*, 89th Anna. Meeting Exhibition, 1996.
- Kennes, C., and Thalasso, F., "Waste Gas Biotreatment Technology," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, Vol. 72, pp. 303-319, 1998.
- Swanson, W. J., Loehr, R. C., and Fellow, "Biofiltration: Fundamentals, Design and Operations Principles and Applications," *J. Environ. Energy*, Vol. 123, No. 6, pp. 538-545, 1997.
- Shojaosadati, S. A., and Elyasi, C., "Removal of Hydrogen Sulfide by the Compost Biofilter with Sludge of Leather Industry," *Resources, Conservation and Recycling*, Vol. 27, No. 3, pp. 139-144, 1999.
- Cho, K. S., Hiral, M., and Shoda, M., "Enhanced Removability of Odorous Sulfur-Containing Gases by Mixed Cultures of Purified Bacteria from Peat Biofilters," *J. Ferment. Bioenergy*, Vol. 73, No. 3, pp. 219-224, 1992.
- Chung, Y. C., Huang, C., and Tseng, C. P., "Removal of Hydrogen Sulfide by Immobilized *Thiobacillus* sp. Strain CH11 in a Biofilter," *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, Vol. 69, pp. 58-62, 1997.
- Clark, R. C., and Wnorowski, A. V., "Biofilters for Sewer Pump Station Vents: Influence of Matrix Formulations on the Capacity and Efficiency of Odorant Removal by an Experimental Biofilter," In: *Biotechniques for Air Pollution Abatement and Odour Control Policies*, Eds: Dragt, A. J., and Van Ham, F. J., Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, pp. 183-186, 1992.
- Allen, E. R., and Yang, Y., "Biofiltration Control of Hydrogen Sulfide Emissions," *Proc., Air & Waste Mgmt. Assn.*, 64th Anna. Meeting & Exhibition, 1991.
- Jacobs, M. B., Braverman, M. M., and Hocheiser, S., "Ultramicrodetermination of Sulfids in Air," *Anal. Chem.*, Vol. 29, No. 9, pp. 1349-1351, 1957.
- Cho, K. S., Hiral, M., and Shoda, M., "Enhanced Removal Efficiency of Malodorous Gases in a Pilot-Scale Peat Biofilter Inoculated with *Thiobacillus Thioparus* DW44," *J. Ferment. Bioenergy*, Vol. 73, No. 1, pp. 46-50m, 1992.
- Ottengraf, S. P. P., Exhaust Gas Purification, In: *Biotechnology*, 8th Eds: Rehm, H. J., Reed, G., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, The Netherlands, pp. 427-452, 1986.
- Ottengraf, S. P. P., and Disk, R. M. M., Process Technology of Biotechniques, In: *Biotechniques for Air Pollution Abatement and odour Control Policies*, Eds: Dragt, A. J., Van Ham, F. J., Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, pp. 17-31, 1992.