



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 91101398.9

[51]Int.Cl⁶

B01D 63/02

[45]授权公告日 1996年4月17日

[24]颁证日 96.1.28

[21]申请号 91101398.9

[22]申请日 91.2.12

[30]优先权

[32]90.2.13 [33]US[31]479,475

[73]专利权人 联合碳化工业气体技术公司

地址 美国康涅狄格州

[72]发明人 本杰文·比克森

萨尔瓦托雷·吉利亚

B01D 63/10

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

B01D 53/22 B01D 53/26

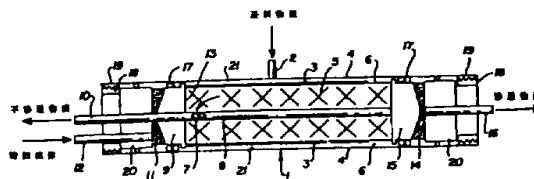
代理人 卢新华

权利要求书 2 页 说明书 26 页 附图页数 3 页

[54]发明名称 流体分离装置

[57]摘要

一种流体分离装置包括一在壳体内部的环状中空纤维束，在上述壳上有4个开口，一个流体入口，一个清扫流体入口，一个不渗透物流出口和一个清扫流体一渗透物流出口，其特征在于所述纤维束被包装在一层不可渗透的薄膜屏障内。



权 利 要 求 书

1. 一种流体分离装置，它包括一个装入环状中空纤维膜束的壳体，所述壳体有一个流体进料入口，一个不渗透物流出口，一个清扫流体-渗透物流出口和一个清扫流体入口，所述中空纤维膜束包括 (i) 一个中心芯管，在其壁上靠近一个管板处具有穿孔，(ii) 一个环绕所述中心芯管和中空纤维的外表面的圆柱形的中空纤维包裹体，它在壳体的基本上整个长度上延伸，每根纤维的两端均被嵌入管板中并延伸通过管板，在包裹处流体不能透过，(iii) 一个基本上不渗透的薄膜屏障，它包装所述纤维束中露出的中空纤维的基本上整个纵向长度，只有邻近所述纤维束一端的环状区域不被包装，所述无包装区域是指与所述芯管的壁上有所述穿孔的边缘部分相对的区域，所述的孔允许流体在中空纤维的外表面和中心芯管的内表面之间流动，(iv) 包封所述纤维束两端的管板，中心芯管延伸或连通经过至少一个上述管板，以允许流体从中流过，在设置在所述壳体中的所述中空纤维膜束的壳体和孔侧之间实现流体密封，其中进料物流入口或者清扫气体入口位于所述管板之间沿壳体长度方向上的某一位置，而薄膜屏障促使气体被引导通过入口后继续沿流动屏障和壳体之间的环形空隙流向位于纤维束一端的无包装区域，并且第二入口与设有无包装区域的纤维束端部的管板上中空纤维的孔流体相通。

2. 一种按照权利要求1 所述的中空纤维分离装置，其特征为通过将中空纤维缠绕在一个心轴上来制得环状中空纤维束。

3. 一种按照权利要求2 所述的中空纤维分离装置，其特征为心轴是渗透器的中心芯管。

4. 一种按照权利要求1 所述的中空纤维分离装置，它进一步包括

位于封装结构和耐压壳体之间的密封垫。

5. 一种按照权利要求1 所述的中空纤维分离装置，它包括一个在所述壳体和所述薄膜屏障之间的环形空隙。

6. 一种按照权利要求1 所述的流体分离装置，它用于降低空气的含湿量。

7. 一种按照权利要求2 所述的中空纤维分离装置，它用于降低空气的含湿量。

8. 一种按照权利要求5 所述的中空纤维分离装置，它用于降低空气的含湿量。

9. 一种按照权利要求1 所述的流体分离装置，它用于降低天然气的含湿量。

10. 一种按照权利要求2 所述的中空纤维分离装置，它用于降低天然气的含湿量。

11. 一种按照权利要求5 所述的中空纤维分离装置，它用于降低天然气的含湿量。

12. 一种按照权利要求1 所述的流体分离装置，其特征在于所述基本不可渗透的薄膜屏障包括一层或多层塑料薄膜。

13. 一种按照权利要求2 所述的流体分离装置，其特征在于所述基本不可渗透的薄膜屏障包括一层或多层塑料薄膜。

说明书

流体分离装置

本发明涉及从一种流体混合物中分离一种流体组分的中空纤维膜装置或设备。在本文中使用的流体混合物一词指的是液体混合物或气体混合物。特别是有关在膜的透过侧允许有效的使用清扫流体的流体分离装置。

已经公开了许多种用中空纤维膜分离流体混合物的装置。在大部分流体分离中基本上仅有三种物流，进料物流、渗透物流和不渗透物流。这样，渗透器总共仅需要三个进入和排出口；然而，有时也使用四个开口，从两个单独的开口排出渗透物流。在某些情况下，引入第四物流对整个膜分离操作是有利的（如引入清扫流体物流）。这使得在渗透器中需要有另一个入口，但仅仅增加另一入口不是完整的解决办法。对于由于引入清扫流体而获益的分离过程来说，必须在渗透器中保持严格的流动动态条件以完全获得所追求的益处。使用透过侧清扫流体物流是有益的，如在气体分离中，非常高的分离系数和较快的渗透组分使透过物流分压达到极限。快速气体的高的渗透分压将限制膜组件的渗透和分离潜力。引入具有低的快速气体分压的清扫流体物流可降低在透过物流中较快的透过组分的分压，允许进料气更彻底地除去快速气体。

这个问题是很重要的，例如，在气体脱水工艺中，已知一般水蒸汽能比大部分其它气体较快地透过分离膜，因此，通过渗透膜能有效

地实现脱水。然而许多公知的装置不能基本无产品损失和足够快地除去水分，因而正在不断地探索改进措施。本发明的流体分离装置在采用清扫气体的气体渗透工艺，如干燥工艺中显示了意想不到的和有重大价值的改进的性能效果。在一些实例中，在受到使用干的清扫气体的膜干燥时，空气中的含湿量可被降低到百万分之几（体积）以下（ppmv）。

四个开口的渗透器是本领域中公知的技术并在膜分离中经常采用。例如，对于需要引入渗析流体的渗析工艺，渗透器的四个开口结构是必要的。渗析器通常是在膛孔侧进料的渗透器，清扫流体在壳侧由入口引入，并由邻近管板处的开口排出。这种结构还在用清扫流体的气体分离中被公开，如美国专利3,499,062，下面将进一步讨论。虽然这种结构对于小规模的气体分离是有用的，但它对于需要引入清扫气体的气体分离工艺却不是最适宜的，清扫气体会使部分束状中空纤维出现沟流或旁路的趋势，从而导致工艺的效率下降。

四个开口结构的径向流动中空纤维渗透器也是本领域中公知的，参照下文所述，它被用于液体分离中，例如反渗透，以及气体分离中。径向流动四开口渗透器的典型的操作方式为，在中空纤维壳侧引入进料并通过嵌入管板内的中空纤维的两端排出渗透物流。实际上对于气体分离，特别是对于采用渗透清扫的气体分离来说，不希望采用径向流动设计。在这种渗透器内流动动态是错流型式，也就是说，在纤维膛孔中的流体流动方向通常垂直于外表面上的流体的流动方向，这种结构相对于逆流结构来说有较差的性能。

H.I.Mahon 在 1966.1.11 出版的U.S. 3228876中，公开了一种含有多个中空纤维束的渗透器，纤维束和纤维以基本上平行的形式来布

置。渗透器含有三个开口，一个入口和两个出口（分别用于渗透物流和不渗透物流）。渗透器基本上是径向流动设计的，并且不能用于使用清扫流体的渗透。

F.A. McLain 在 1969.1.14 出版的 U.S. 3433008 中公开了一种渗透器，它含有缠绕在内部芯上的螺旋缠绕的中空纤维束。这篇参考文献主要描述的是径向流动设计的三开口组件，没有描述使用围绕中空纤维束的不渗透的屏障来将流动引导为逆流方向，也没有描述在分离工艺中使用清扫流体。

H.I. Mahon 等在 1969.7.15 出版的 U.S. 3455460 中公开了一种中空纤维膜筒，它至少包括一基本上平行的纵向管板，相对于芯子纵向布置的管板有从管板外圆周表面径向向内钻的孔以露出切断的中空纤维端部并允许流体进入或排出上述中空纤维。这篇专利主要是关于通过缩短纤维长度来降低膜孔的流动阻力。渗透器基本上是三开口设计并且没有用带清扫流体的渗透工艺。

J.E. Geary, Jr. 等在 1970.3.3 出版的 U.S. 3499062 中，公开了四开口的渗透器，它含有许多平行的中空纤维，纤维束被套入一个伸长的多孔套件中，并被其径向约束以形成带套的纤维束。然后将许多带套的纤维束套入一外套内，该结构用在此专利的渗透器或组件的结构内，渗透器由图 1，13，14，15，16，17，和 18 来阐明。专利权人使用了用于约束平行的中空纤维的外套，并且（见说明书栏 6，行 2-4），它最好是一种适宜材料，如棉丝的环形编织纤维套。这篇专利没有描述在中空纤维束中心使用芯管和用于得到最适宜的流动构型的套装纤维束的不可渗透屏障。

1970.10.27 公开的 R.P. DeFillipi 等的 U.S. 3536611 涉

及一种膜分离装置，它包括一环绕中心穿孔分布管布置的带有毛细管的编织网，毛细管平行排列。这种装置要求用编织衬垫，且主要用于液体分离中，这篇专利还进一步描述了用于促进渗透物流回收的液体清扫物流。这篇专利没有描述使用环绕毛细管的不可渗透的屏障。中心分布管的穿孔遍及它的整个长度，因而这种型式的渗透器仅适用于径向流动构型。

1972.9.12公开的P.R.McGinnis等的U.S. 3690465涉及用于流体混合物的分离单元，它含有由薄的多孔材料隔开的基本平行的中空纤维复合层，上述薄的多孔材料在纤维的整个有效表面上分开中空纤维，然后将复合层缠绕到多孔中心管上。接着，用传统方法在形成树脂管板的各端封装这种构件。这篇参考文献的图13和14表示了这些装配好的三开口渗透装置。这篇参考文献没有提及在所形成的平行的中空纤维束和多孔材料的隔离层周围使用不可渗透的屏障。此参考文献局限于径向流动的三开口渗透器，这种渗透器不能用于带有清扫流体的渗透中。

1972.9.12公开的R.A.Cross的U.S. 3691068是关于由聚砜聚合物制得的渗析膜。膜可以是平板膜或平行布置的中空纤维膜，这种中空纤维膜渗透器结构如图3，栏5，行11-36所述，不包含中心的芯管，并且没有公开在平行纤维束周围使用不可渗透的屏障。

1973.8.28公开的，H.I. Mahon 等的U.S. 3755034涉及制造中空纤维分离单元的方法，通过在一对活动的导向部件周围横向缠绕中空纤维，同时在中空纤维束的一端附近施用可固化的树脂来制备纤维带。在形成足够尺寸的纤维束之后，停止缠绕过程，移走纤维束并让树脂固化。这种工艺要求制成中空纤维带，缠绕此带以形成纤

纤维束，最好围绕一个空心穿孔芯缠绕，并在纤维束的至少一端形成一管板面。这项发明的渗透器基本上是径向型的。专利权人没有充分公开渗透器组件的结构，也没有涉及使用由不可渗透的屏障包住的纤维束，以使在渗透过程中使用清扫物流的渗透工艺得到最适宜的流动构型。

R.J.Leonard 在 1974.2.25公开的U.S.3794468中描述了一种螺旋缠绕的纤维束，缠绕纤维束的端部被封装在管板内，并切割以敞开纤维孔隙；然后将纤维束放入一外壳内以形成带有适当的多支管的渗透器组件。在此过程中，第一种流体通过中空纤维膜内孔，第二种流体流经中空纤维的外表面。这篇文献没有建议或描述在缠绕的纤维束周围用基本不透性屏障来控制围绕中空纤维外表面的流体的流动。

R.S.otstot等在1983.4.19公开的U.S. 4380460 中公开了一种渗透器组件，其中的中空纤维沿着封装容器壳体的长度方向上平行直线延伸。这篇专利主要关心的是使用有弹性的纵切管保护装运期间的和插入壳体时的中空纤维。有弹性的纵切管在中空纤维束插入封装容器中之后解除约束，以使它膨胀后与上述容器壳的基本上整个内表面相接触。如说明书栏3，行50-52所述，在壳体和纵切管之间流体的泄露或流动的可能性基本上不存在。与此相对照，本发明的渗透器组件在纤维束周围使用了不透性屏障，它接触和包裹中空纤维膜单元，并且与封装容器壳相隔开，以便在壳壁和薄膜包裹物之间允许流动。我们还注意到，这篇参考文献的渗透器基本上是三开口设计的，并且不能用于利用清扫物流的渗透工艺。

D.W.Edwards 在1986.11.11公开的U.S.4622143 中描述了一种改进的双末端（DE）渗透器，它包括由壳和端板包装的平行中空纤维

管束。所公开的渗透器具有径向流型，不能用于使用清扫物流的渗透并与本发明的渗透器不同。这种渗透器是具有从纤维束的两端提取渗透物流和仅从渗透器一端排出的新颖特征的三开口设计的渗透器。

H.Kuzumoto等在1986.11.18公开的U.S. 4623460中描述了一种三开口流体分离装置，其中的中空纤维是平行直线型的，这篇参考文献局限到具有径向流型的中空纤维组件，它在本发明的范围之外。

J.L.Trimmer 在1987.3.24 公开的 U.S.4652373 中描述了螺旋缠绕在一个中空芯子上的中空纤维束，该纤维束的每个纤维段都通过管板，穿孔管板具有穿过所有中空纤维的孔型。这种纤维束被用于构造一个三开口渗透器分离装置，上述装置基本上是径向流动型式的。纤维束没有用不透性屏障包装。该专利文献没有说明在流体分离过程中使用清扫物流。

M.SeKino 等在1988.11.1公开的U.S. 4781834中描述了一种三开口渗透器组件，它包括环绕芯管的园柱形的中空纤维包裹件。上述管在一端有一组孔。中空纤维膜包裹除了与有一组孔的芯管端相对的部分外，覆盖着一层不可渗透薄膜。不可渗透薄膜覆盖有一加强的支持材料，它与被完全包裹的纤维部件一起被装入一外壳内构成三开口渗透器。这种渗透器是三开口设计的，文献中没有关于引入清扫物流的段落，也没有有关使用清扫物流的论述。

1972.1.12公开的英国专利说明书1260024，描述了一种三开口渗透器组件，它包括平行或纵向直线形的中空纤维。这种组件结构为在中空纤维束内含有一穿孔管以提供一个由中空纤维排出的流体的排出通道。径向流动是优选的操作方式。这篇专利没有提及使用清扫流体。虽然，使用了用于使中空纤维束容易插入外壳内

的套筒，但它包装了整个纤维束，并且是由渗透性材料构成的。

1987.6.24公开的发明人为M.J.Coplan的欧洲专利申请0226431A2，描述了一种三开口中空纤维分离用的组件，在该组件内中空纤维束除了它的与流体滞留物排出组件的这端相对的部分外都包装在不可渗透的屏障内。这篇参考文献没有关于将清扫物流引入组件的段落。

在所有的所讨论的参考文献中，U.S.3794468是描述了有至少四个开口和螺旋形缠绕的中空纤维的组件的唯一的专利。然而，它没有建议或包括为实现最佳流型在中空纤维束周围使用紧密联接的不可渗透的屏障，也没有任何其它的参考文献描述四开口组件。

本发明的目的是为带有渗透气体清扫的气体分离操作提供一种具有改进的流动动态特性的中空纤维渗透器。本发明的渗透器用于带有渗透物流清扫的流体渗透，清扫与进料流体以轴向流动相关，其中可以克服旁路流动问题。

本发明是关于一种中空纤维膜流体分离装置或渗透器。这种装置包括一包装环形中空纤维束的外壳。优选的纤维束是一种螺旋形缠绕的中空纤维膜束或卷。渗透器包含四个进口和排出口，一个流体进料入口，一个不渗透物流出口，一个清扫流体入口和一个清扫流体-渗透物流出口。中空纤维膜束包括带有以圆柱形布置在管周围的中空纤维的中心芯管。优选将中空纤维螺旋形缠绕在中心芯管上。正如将在下面详细讨论的，中心芯管仅在一端有穿孔或孔眼。中空纤维膜束的外表面被紧紧封装在基本不可渗透的屏障材料内，除了在纤维束的一端的狭窄的未覆盖部分上没有屏障以允许流体进入或排出中空纤维束外，该屏障设置在环绕膜束的基本上整个纵向长度上，并且接触中空纤维

的外表面。中空纤维膜束两端被封装在管板内，中心芯管通过两个管板中的至少一个延伸或露出以允许第一流体物流流出中心芯管，和第二流体物流流出嵌入一个管板内的中心纤维的敞开的孔，第三流体物流进入嵌入第二管板内的中空纤维的敞开的孔。中心芯管在管板之间的中空纤维束的与未覆盖的这端相对的一端具有开孔，以允许流体在管的内芯和环状中空纤维束的外表面之间流动。装配的中空纤维膜束设置在壳体内形成本发明的流体分离装置或组件。上述膜束被设置在壳体内以提供一围绕上述纤维束的外圆周表面和上述壳体的内表面的环形空隙以允许流体在其间流动。上面的所有内容将在下文中更详细地描述。

图 1 是根据本发明的流体分离装置的一个实施例的剖视图，其中进料流体在中空纤维壳侧引入。

图 2 是根据本发明的流体分离装置的另一实施例的剖视图。

图 3 是根据本发明的流体分离装置一个实施例的剖视图，其中进料流体在中空纤维孔侧引入。

本发明提供一种在流体分离工艺中可有效的使用透过侧清扫流体的中空纤维流体分离装置或渗透器。术语“清扫流体”在本领域中有确定的含义；它常常又叫做“清洗流体”。这种流体分离装置在壳体上有 4 个开口，作为流体物流的入口和出口。这种流体分离装置的一个重要特征是存在一个包装中空纤维束的基本不渗透的屏障，以基本上防止在被包装部分内的流体出现旁路并允许有效的轴向流型。

装配后的流体分离装置由壳体和装在壳内的环状中空纤维膜束或筒组成。壳体可以是园柱形的或任何其它几何形状的，并且含有四个开口作为流体物流的入口和出口。第一个开口作为流体进料物流的入

口，第二个开口作为透过侧清扫流体物流的入口，第三个开口作为不渗透物流的出口，第四个开口作为清扫流体-渗透物流的出口。

中空纤维膜束含有一中心芯管，环形地布置在管周围的中空纤维膜，优选为螺旋形缠绕在中心芯管的外表面上，以及一层基本上不渗透的 优选为柔性的屏障，它包括一层或多层薄膜，除了在邻近管板的纤维束一端的狭窄的未覆盖部分外，薄膜紧紧缠绕在露出的中空纤维束的整个纵向长度上。上述纤维束的两端被封装在管板内，中心芯管从一个管板中伸出，以允许流体流入或排出中心芯管。在一些实施例中，中心芯管可以被构造为从两个管板中伸出，为壳侧流体提供一个附加的出口。管板被隔开，中空纤维孔是散开的，中空纤维端部与两个邻近的室相通，所有这些在下文中将作更详细的描述。设置在纤维束内的芯管被构造和布置为它的内部和渗透器的壳侧与和中空纤维敞开的端部相通的室不相通。在图 1 至 3 中，芯管被表示为是连续的并延伸通过管板；然而，应当认为，芯管可以由几个互相连接的管子构成，通过 O 形环或螺纹实现管子对流体密封。有时这种布置对便于安装有利。术语“露出的中空纤维”指的是位于两管板内表面之间的所有中空纤维。

中心芯管在一个管板附近的区域处有开口或孔眼，以允许流体在中空纤维的外表面和中心芯管内芯之间流动。这些开口的尺寸和数量取决于纤维筒的尺寸和在壳侧的气体流动速度；它们通常位于两管板间的纵向长度上的从约 1 % 或更小直到约 25 % 的位置上。开口可以是钻孔，切割狭孔或其它穿孔形式。由孔占有的横截面积主要由压降要求来确定，优选为保持在可接受的最小横截面积，孔被设置在邻近管板处是为了保证最佳流动动态。例如，芯管内的穿孔被设置在露出

的中空纤维长度的约 1 ~ 25 % 的位置上，接近于用管板树脂粘接的纤维层的边缘部分。中心芯管可以是具有任意几何形状的并由任意不渗透材料，金属、玻璃、木材、塑料、复合层压板等制得。

环绕中空纤维束设置的一层或多层基本上不渗透的屏障在露出的中空纤维的基本上全部的长度上以纤维束的外表面紧密接触，要求紧密接触是为了防止流体物流在中空纤维膜的有效表面区域产生沟流 (channeling) 或旁路 (bypassing)。这种布置可以通过将可固化的液体树脂浇铸或沉积到纤维束的外表面上来实现。有时，树脂可由一外壳或编织带进一步加强。在本发明的一个实施例中，不渗透的屏障是一薄塑料膜，它可以紧紧地缠绕在纤维束周围并与纤维束的尺寸相适应。

基本上不渗透的柔性薄层包裹物或薄层屏障可是由任意成分构成的，如由聚烯烃或聚偏氯乙烯构成的薄层。不渗透薄层也可以是无害溶剂的不透性涂层材料。另一种不渗透屏障可以通过收缩一塑料收缩套来将其置于纤维束的外表面上。如果希望的话，它可在管板形成之前被使用，它的一端嵌入管板内，或它可在管板形成之后用到中空纤维束上，如所指明的那样，柔性的薄层包裹物不覆盖在中空纤维束的整个表面上。在与中心芯管上的孔所在的端相对的这端，靠近相对的管板的一部分中空纤维束未被覆盖，以提供气体入口或流体出口。这未覆盖的区域宽度可以变化，但一般是在两管板之间的纵向长度的约 1 % 或更小直到约 25 %，优选为约 1 - 5 %。为了获得最佳流动动态特性，未覆盖区 应保持在最小尺寸，其尺寸进一步由使压降最小的要求来确定，因为过于狭窄的未覆盖区可引起压差急剧增大。

本发明的流体分离装置中使用中空纤维取决于将进行的具体的

分离工艺。

它们的制备和成分对本领域的技术人员来说是已知的。虽然在流体分离装置的构造中，本文献中的大部分讨论都提到复合膜，人们可以使用密壁的、多孔的、对称的或复合膜。对于分离工艺，如气体干燥工艺的最大效率来说，重要的是渗透气体与清扫气体径向混合时没有任何轴向混合发生，在进料侧，轴向混合同样是最不希望有的，同时，应将进料侧的条件保持为防止浓差极化现象。然而实际上，用复合膜或对称膜来实现径向混合常常是很困难的，因为由多孔支撑层引起的径向混合阻力一般会妨碍径向混合。本发明提供一种使用复合膜的渗透器，膜内的多孔支撑层基本上不妨碍在膜的透过侧的径向混合。在使用本发明的渗透器中，优选为在进料和渗透物流之间保持逆流流动，对于保持最佳性能来说这是关键的和重要的。然而，应当注意到，在一些少见的情况下，并流流动可能是适宜的，但在基本上所有的情况下，逆流流动方向是所希望的操作方式。与逆流流动相伴随的是在多孔的基层内的径向混合。然而，除了在膜组件中，气体流动的任何沟槽或旁路以外，在膜的进料或透过侧的轴向混合同样是不希望的。

正如形成管板的方法和材料，以及将管板隔开以露出中空纤维孔的方法一样，将中空纤维缠绕在中心芯轴上的方法是本领域中的公知技术。在图 1 至 3 中，中空纤维通过穿过在管板内的狭缝或槽口来被隔开。然而管板可用本领域中公知的技术，通过形成一个平面来被隔开。

令人惊奇地发现，将纤维以小于 20° 的角度缠绕在中心心轴上，渗透器仍然表现出逆流流动行为。与芯管垂直的角被定义为 0° 角。一般所希望的是为了表现逆流行为，在逆流布置中，壳侧流体必须相

对于中空纤维切向流动。最令人惊奇的是，中空纤维可以被布置为与壳侧流动方向成一定的角度，而渗透器仍然表现出逆流行为。缠绕角常由渗透器孔侧的压力降要求来确定。为了降低沿着中空纤维孔流动的流体的压力降，纤维的缠绕角常在 45° 以上。

可渗透的中空纤维的制造和制造它们所用的材料是公知的，按照 I. Cabasso, “中空纤维膜”，Kirk-Othmer: 化学技术手册 (Enc. of Chem. Tech.), 12, 第三版, 492-517 (1980) 和 I. Cabasso, “膜”，聚合物科学和工程手册 (Enc. of Pol. Sc. & Eng.), 9, 第二版, 509-579 (1987), 结合在此作为参考，可以容易地制得这种中空纤维。许多已知的中空纤维带有存在于中空纤维外表面和内表面之间的流体流动的渠道孔。一般，这些孔的平均横截面直径小于约 $200,000 \times 10^{-10}$ 米，在一些多孔中空纤维中，孔的平均横截面直径小于约 $50,000$ 或 $10,000 \times 10^{-10}$ 米；在一些情况下，孔的平均横截面直径可小至约 $5-200 \times 10^{-10}$ 米。人们可以根据予期的用途（如，气-气，液-液，微滤，超滤等）来选择具有适当的孔径尺寸的中空纤维。

有利的中空纤维的壁是足够厚的以便对于它们的适用不要求特殊设备。中空纤维的外径可以在约 25.4 微米或更小到约 2540 微米或更大之间变化，优选为从约 50.8 微米到约 2032 微米。中空纤维的壁厚可以在约 2.54 微米到约 304.8 微米或更大之间变化，优选为至少约 5.08 微米到约 508 微米。

为了提供通过多孔中空纤维所希望的通量，特别是那些具有至少约 50.8 微米壁厚的中空纤维，使用具有一定空隙容积的中空纤维是有利的，空隙指的是在中空纤维内的中空纤维材料的空隙区域。从而当空

隙存在时，中空纤维的密度小于中空纤维的松散材料的密度。中空纤维的空隙容积可高达90%，或从约10%到80%，有时约为20—70%，计算的基准为表观体积，也就是中空纤维全部尺寸内所包含的体积，包括芯部体积。

可以使用任何由已知的无机或有机材料制得的多孔中空纤维，然而，有机材料如天然的和合成的聚合物是优选的，包括聚合物的混合和掺杂物，热塑性的或热固性的聚合物，优选为热塑性的聚合物。典型的聚合物可以是被取代的或未被取代的聚合物，可选自聚砜；聚（苯乙烯），包括含苯乙烯的共聚物如丙烯腈—苯乙烯共聚物，苯乙烯—丁二烯共聚物和苯乙烯—乙烯基苄基卤共聚物；聚碳酸酯；纤维素聚合物，如乙基纤维素，乙酸纤维素，乙酸—丁酸—纤维素，丙酸纤维素，甲基纤维素等；聚酰胺和聚酰亚胺；聚醚；聚（亚芳基氧化物）如聚（亚苯基氧化物）；聚亚胺酯；聚酯（包括多芳基化合物），如聚（对苯二甲酸乙二醇酯），聚（异丁烯酸烷基酯），聚（丙烯酸烷基酯）等；多硫化物，与上述不同的由具有 α -烯属的不饱和单体聚合的聚合物如聚（乙烯），聚（丙烯），聚（丁烯-1），聚（4-甲基戊烯-1），聚乙烯基类，如聚（乙烯基氟），聚（乙烯基氟），聚（亚乙烯基二氟），聚（亚乙烯基二氟），聚（乙烯基酯）如聚（乙烯基乙酸酯），和聚（乙烯基丙酸酯）；聚磷嗪等。

在许多情况下，中空纤维具有带一薄层用于多孔中空纤维表面上的成膜材料的复合膜结构。这种纤维可由任意已知的方法制得，如在U. S. 4 4 6 7 0 0 1中说明的方法，其中一种成膜材料溶液被用于沉积一种粘附到多孔中空纤维的外表面上的，厚度最大为约 7000×10^{-10} 米的干的最终涂层，优选为约 $500 \sim 2000 \times 10^{-10}$ 米。在一些情况下，

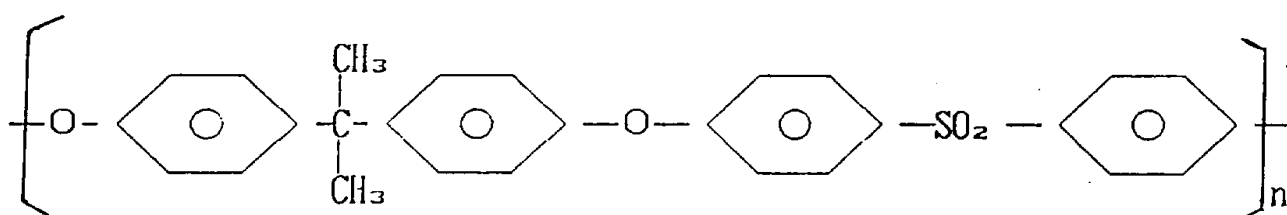
可以用偶合剂和/或化学药品处理来促进粘附。

典型的有用的成膜材料可以是被取代的或未被取代的聚合物。这种材料包括合成橡胶；天然橡胶；相对高分子量和/或高沸点的液体；有机预聚物；聚（硅氧烷）；聚硅氮烷；聚亚胺酯；聚（表氯醇）；聚胺；聚酰胺；含丙烯腈的共聚物，如聚（ α' -氯丙烯腈）共聚物；聚酯（包括聚内酰胺和多芳基化合物），如聚（烷基丙烯酸酯）和聚（烷基异丁烯酸酯），聚丁二酸酯和醇酸树脂；纤维素聚合物；聚砜；聚（亚烷基二元醇）如（聚亚乙基二醇），聚（丙二醇）等，由烯属不饱和单体聚合的聚合物如聚（链烯），如，聚（乙烯），聚（丙烯），聚（丁二烯），聚（2,3-二氯丁二烯），聚（氯丁二烯），聚（苯乙烯）包括聚（苯乙烯）共聚物，如苯乙烯-丁二烯共聚物，聚乙烯基类如聚（乙烯醇），聚（乙烯基醛）如，聚（乙烯基缩甲醛）和聚（乙烯基丁醛），聚（乙烯基酮）（如，聚（甲基乙烯基酮）），聚（乙烯基酯）如，聚（乙烯基苯甲酸酯），聚（乙烯基卤化物），聚（亚乙烯基卤化物）；氟化的乙烯共聚物；聚（亚芳基氧化物）；聚碳酸酯等类似物，和含有上述重复单元的任何嵌段共聚物，以及含有任何上述物质的和上面提到的聚合物的单体的接枝物和混合物。

实施例中所用的多孔聚砜中空纤维是由一种三元溶液拔丝而成的，此溶液含有在本领域中公知的一种溶剂/非溶剂混合物中的商业上可得的聚砜，所用的方法为I.Cabasso等“复合中空纤维膜”，应用聚合物科学杂志，23，1509-1523，和“NS-1的研究和发展以及用于反渗透淡化海水的有关的聚砜中空纤维”PB 248666，为水研究和技术局制订，合同号14-30-3165，美国内政部，1975年7月。公知的管套管喷射技术被用于拔丝步骤中，为了纤

维骤冷使用在约室温下的水作为外侧的骤冷介质。在纤维中心孔中的骤冷介质是空气。骤冷以后，彻底清洗以除去成孔材料。清洗后，升温干燥中空纤维，并由使中空纤维通过热空气干燥炉来除去水分。

制得的多孔聚砜中空纤维外径约508微米，内径约304.8-330.2微米，由聚双酚-A醚砜（由Amoco Performance Products出售的商业上可得的聚砜P 3 5 0 0）制得，它包括许多重复单元，如下式所示：



下面的方法与由I. Cahasso, *supra* 描述的相似。在该方法中，多孔聚砜中空纤维基本是各向同性的，并具有高的表面孔隙率水平，最适合制备复合膜。然而由于一湿法技术制备的纤维从纤维的内表面到外表面确实具有一些孔隙率的层次，在本领域中，认为这会使中空纤维具有一些不对称特性。将纤维涂上磺化的聚（氧化-1,4-亚苯基-磺酰基-1,4-亚苯基氧-1,4-亚苯基[2,2,2-三氟-1-(三氟甲基)亚乙基]-1,4-亚苯基（下文表示为F6-SPS），如实施例1和2中所示，和磺化的聚芳基醚砜（下文表示为SPS），如在实施例3中所示，来制备用于制备图1结构的渗透器的复合中空纤维膜。

多孔聚砜中空纤维，在此例中被涂上磺化的聚砜半透涂层材料F6-SPS以形成一种复合膜。涂覆方法可用任意已知的方法来完成，如在U. S. 4 4 6 7 0 0 1中所示的方法，在此作为参考。一种含

有磺化的聚砜成膜材料 F 6 - S P S 的溶液被用到多孔聚砜中空纤维的表面上以沉积最终的干的涂层，其厚度最高为约 10000×10^{-10} 米，优选为 $500-7000 \times 10^{-10}$ 米，最好为约 $1000-3000 \times 10^{-10}$ 米，此涂层粘附在多孔聚砜中空纤维的表面上。

图 1 表示本发明的流体分离装置的一个实施例的剖视图。1 表示流体分离装置，它包括壳体 4，中空纤维膜束 5，中心芯管 8，薄膜屏障 3，以及管板 9 和 15。此图还表明流体进料物流入口 2，不渗透物流出口 10，清扫流体入口 12 和清扫流体一透过物流出口 16。还表明在中心芯管 8 上的孔 7，中空纤维膜束 5 的未覆盖部分 6，管板中的狭缝或槽口状的中空纤维孔的通路口 11 和 14，管板面 13，O 形环 17，螺纹环 18，螺纹 19，园柱形堵塞物 20 和环形空隙 21。

实际上在图 1 所示的设备使用中，流体进料物流由入口 2 进入流体分离装置 1，上述入口 2 可被设置在压力壳体 4 上的管板 9 和 15 之间的任意位置上。不可渗透的薄膜屏障（如，聚乙烯或聚偏二氯乙烯薄膜）3 迫使流体进料物流沿着在流体分离装置的压力壳体 4 和薄膜屏障 3 之间的环形空隙 21 流动。流体进料物流首先与在未覆盖部分 6 的入口区域处的中空纤维膜束 5 的外表面接触，上述中空纤维膜包括，如，具有非常薄的磺化聚砜涂层的多孔聚砜中空纤维复合膜。流体进料物流沿着中空纤维膜束 5 的外表面流动，并且通过中心芯管 8 的排出孔 7 排出。中心芯管 8 延伸通过管板 9，允许不渗透流体物流在不渗透物流出口 10 处离开渗透器。清扫流体由清扫流体入口 12 进入中空纤维孔的通路口 11，清扫流体在管板面 13 处与透过流体汇合，并与富集的透过流体一起并流通过中空纤维的中孔，且相

对于进料（不渗透）物流为逆流流动。透过清扫流体混合物在中空纤维中孔的通道口 1 4 处排出中空纤维孔，中空纤维被嵌入管板 1 5 内，在清扫流体—透过物流出口 1 6 处排出渗透器。O 形环 1 7 用作流体不漏的密封垫，以将渗透器的高压侧和低压侧分开，实际上还将流体进料物流和不渗透物流与清扫/透过物流混合物分开。

当加压的流体进料被引入中空纤维束的壳侧时，压力作用在每个管板 9 和 1 5 的背侧上，如果在前侧没有平衡力，将会使每块管板趋于弯曲。为了防止管板的潜在的弯曲，使用物理支撑与每块管板的前侧接触。在图 1 中，螺纹环 1 8 通过螺纹 1 9 与渗透器压力壳体 4 接合（如在美国专利 4 7 0 9 8 3 1 中所述）以卡住园柱形堵塞物 2 0 并抵销压力。清扫流体用于将透过物流移出组件，从而改进了分离工艺。清扫流体相对进料和不渗透物流为以逆流方向流经组件，相对于透过物流为以并流方向流经组件。清扫气体与透过物流在多孔的基底表面上基本上是径向混合方式，并且基本上显示出没有轴向混合。清扫气体可以有不同的来源，但它所具有的快速渗透的气体组分的浓度必须低于透过气体的浓度。例如，在气体干燥工艺中，它可以是预先干燥的气体或它可是由流体分离装置 1 从不渗透物流出口 1 0 回收的流体的一部分，用适宜的装置由清扫流体入口 1 2 将其循环送入渗透器。

流体物流的入口和出口可以被颠倒。例如，流体进料物流可被加入开口 1 0，非渗透物流由开口 2 排出，并且清扫流体物流进入开口 1 6，渗透物流在开口 1 2 排出。

图 2 表示流体分离装置的第二个实施例。在该实施例中，做为中心芯管 8 一部分的伸缩装置 2 2 允许中心芯管和中空纤维膜束 5 作为一

个整体压缩或延伸至所希望的长度。纤维 2 5 以一定角度缠绕，从而它们可将长度延伸或缩短到一定程度而没有纤维破裂。薄膜屏障 3 同样可由柔性材料构成。这种结构可保证当加压流体在中空纤维的壳侧进入流体分离装置时，管板 9 和 1 5 与端部挡板 2 3 和 2 4 接触并由其支撑。端部挡板借助于夹环之类的东西被固定在适当位置上，也可在法兰结构中由螺栓来固定。另外，图 2 中的所有符号和图 1 中的相同。

本发明的中空纤维渗透器可交换地用作壳侧进料渗透器或孔侧进料渗透器。在孔侧进料结构中，如图 3 所示，进料流体由开口 1 2 被加入中空纤维中孔中，不渗透物流由开口 1 6 排出。清扫物流由开口 2 被引入，渗透物流由开口 1 0 排出。图 3 中的所有符号与图 1 中的相同。

下面的实施例用来进一步说明本发明。

实施例 1

A 部分. 制备磺化的 F 6 - BisA

聚砜 (F 6 - S P S)

将 1 2 5 g F 6 B i s A 聚砜 (聚 [氧化 - 1 , 4 - 亚苯基磺酰基 - 1 , 4 - 亚苯基氧 - 1 , 4 - 亚苯基 - [2 , 2 , 2 - 三氟 - 1 - (三氟甲基) 亚乙基] - 1 , 4 - 亚苯基]) 溶解于在装备有机械搅拌器、热电偶、冷凝器和氮气进口和出口的反应瓶中的 1 2 5 0 m l 二氯甲烷中。反应瓶中的物料被冷却到 - 4 °C，在 - 6 °C 氮气气浴中用 4 5 分钟加入溶解在 3 3 7 m l 二氯甲烷中的 6 6 . 1 4 g 氟磺酸。使反应瓶处于室温下，大约 2 5 °C，搅拌反应混合物约 6 小时。终止反应，轻轻倒出二氯甲烷，用二氯甲烷洗涤沉淀物三次并将其溶

解在 1000 ml 的乙醇中，然后旋转蒸发。将一半旋转蒸发的干 F6-S-P-S 溶解于乙醇-水混合物中并用常规的纤维渗析袋渗析，旋转蒸发渗析液至干燥，并在 70 °C 的真空箱中干燥到重量恒定。这样所制得的磺化的 F6-BisA-聚砜 (F6-S-P-S) 的 DS 为 0.84，它的酸式干聚合物的离子交换能力为 1.34 meq/g。

术语 DS 表示磺化度，它是聚合物重复单元中的磺化程度的度量。它可是磺酸基或它的成盐形式，磺基成盐的离子可以是铵基、碱金属原子如锂、钠、钾等，碱土金属原子如钙、镁等，过渡金属原子（特别是锌、铜、钴、镍），或成盐的有机基，如伯、仲、叔或季胺；这些形式对于有技能的化学工作者来说是公知的。磺化度可以是约 0.2 - 2，优选为约 0.4 - 1.5。从而如果一种磺酸基连接到聚合物链中的每个重复单元上，磺化度为 1；如果一个磺酸基连接到聚合物链中平均 5 个重复单元上，磺化度为 0.2。

B 部分。制备复合中空纤维膜

用在乙醇中的 F6-S-P-S 溶液涂覆多孔聚砜中空纤维制得复合的气体分离膜。将 1.25 g F6-S-P-S 溶解在 100 cc 乙醇试剂中，然后通过一个 1.5 微米玻璃过滤器过滤，制得涂覆溶液。基本上按照美国专利 4467001 中所描述的，将干的聚砜中空纤维通过涂覆溶液浴器，制得聚砜复合膜。将纤维通过一干燥器炉，炉温约 65 °C，停留时间为 15 秒，溶剂被蒸发掉。

C 部分。制备渗透器

螺旋形缠绕的中空纤维膜渗透器被如下构造：按照 U.S. 4207192 中所述的方法缠绕中空纤维筒，渗透器的整体结构被表示在图 1 中。在该渗透器中，中心芯管，提取管 8，延伸通过此组件的两个管板中

的一个（9或15）。中心芯管8带有提取孔7，以供进料或透过物流的排除或进入之用，这取决于采用的进料方式是在孔侧，还是壳侧。

使用B部分制备的复合中空纤维膜来制备组件。纤维的外径约421.64微米，其内径约为287.02微米。组件有一管板，封装长度约10cm，有效长度20cm。纤维被螺旋缠绕在提取管上，缠绕角约25°（定义垂直于心轴或芯管为0°角）以使有效纤维长度为约48cm。含有1.82平方米的有效面积的组件被包入塑料薄膜屏障中，在膜和管板之间留下约12.7毫米的狭窄范围以允许气体进入或排出，组件被装入压力壳体4中形成图1中所示的结构。在渗透实验之前，按照传统的方式用在环己烷中的低分子量的硅氧烷稀溶液对复合的磺化聚砜（F6-SPS）膜进行后处理。

D部分. 渗透器的操作

C部分的渗透器被用于将含有约2300ppmv水蒸汽的空气进料脱水。在绝对压力为792.90kPa，温度约19°C到22°C条件下，将湿空气进料引入开口2中，清扫流体包括含有1ppmv水蒸汽的脱水空气，清扫流体由入口12进入渗透器。清扫流体在中空纤维中孔内与富集的透过气体水蒸汽汇合且将其稀释，并随即并流流过纤维中孔，相对于进料流动方向为逆流。这种逆流操作是为了得到最有效的气体分离效果，不渗透的脱过水的空气物流通过不渗透物流出口10被回收。这种操作方式为一种壳侧进料方式，结果包括在表I的试验6-26中。

不渗透气体的可实现的干燥程度，部分地取决于清扫流体的流动速度。清扫流体的量越大，透过的水蒸汽的稀释程度越大。从而，在透过侧膜外层表面的水蒸汽的相对含量和水蒸汽的分压随着清扫流体

流动速度的增加而降低。清扫比（清扫流体流量相对不渗透流体流量）在 10% 和 40% 之间变化，进料流动速度的范围在 10 和 100 升（STP）/分之间。透过物流出口压力在所有情况下保持在 110.32 kPa。

实施例 2

在另一个方法中，进料气被引入中空纤维膜的孔侧，清扫流体被引入中空纤维膜的外表面或壳侧。这种操作方式被称作孔侧进料形式。在与实施例中基本相同的条件下操作实施例 1 的渗透器，所不同的是进料气由开口 12 引入渗透器的孔侧。脱水的不渗透物流由开口 16 排出，清扫气由开口 2 引入，由开口 10 排出富水的渗透物流。保持 20% 清扫比。如实施例 1 保持逆流方式。这些实验的结果包括在表 I 中的试验 1 - 5 中。

干燥试验的全部结果汇总在表 I 中，其中每种物流的流速以在标准温度和压力下的升/分计，在每种物流中的水蒸汽含量以每百万分之几（体积）（ppmv）计。结果表明，不管采用壳侧进料方式还是孔侧进料方式，气体脱水特性基本上是相同的。如记录在表中的实验数据所示，本发明的方法对于从流体气体物流中除去水蒸汽是非常有效的，能够将水蒸汽含量减少至小于 1 ppm。根据所记录的数据，水蒸汽的渗透度可由本领域技术人员容易地计算出，可高达 $0.0008841 - 0.001326 \text{ m}^3(\text{STP})/\text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{天}$ 。在单独的空气分离试验中，使用这种渗透器时发现，氧气的渗透度为 $0.0000007515 \text{ m}^3(\text{STP})/\text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{天}$ ，氧/氮的选择性约为 7.0。这样，渗透器显示出 $\text{H}_2\text{O} / \text{O}_2$ 的表观分离系数约为 1500， $\text{H}_2\text{O} / \text{N}_2$ 的表观分离系数约为 11000。

表 I

试验	流速 (a)				水汽含量				
	空气* 进料	清扫流体	渗透物流	不渗透物流	清扫比	空气进料	清扫流体	渗透物流	不渗透物流
1	80.8	16.1	16.4	80.5	0.20	2012	1	10087	11
2	60	12.	12.3	59.7	0.20	2450	1	10087	3.7
3	40.6	8.	8.3	40.3	0.20	2397	1	10226	1.3
4	30.3	6	6.3	30.	0.20	2366	1	9982	0.7
5	20.4	4.	4.4	20.4	0.20	2408	1	9950	0.8
6	10.4	2	2.4	10	0.20	2221	1	9417	0.8
7	20.3	4	4.3	20	0.20	2213	1	9842	2.4
8	10.3	2.1	2.4	10	0.21	2423	1	9434	0.6
9	30.3	6.1	6.4	30	0.20	2444	1	10114	1
10	40.3	8.1	8.3	40.1	0.20	2507	1	9910	2.4
11	10.2	1	1.3	9.9	0.10	2402	1	14131	165
12	20.5	2	2.4	20.1	0.10	2234	1	14713	320
13	30.4	3	3.4	30	0.10	2360	1	14422	341
14	10.6	1	1.4	10.2	0.10	-	1	-	202

表 I (续)

试验	流速 (a)				水蒸汽含量				
	空气* 进料	清扫流体	渗透物流	不渗透物流	清扫比	空气进料	清扫流体	渗透物流	不渗透物流
15	30.4	16	16.4	80	0.20	2423	1	-	10
16	10.4	3.4	3	10	0.30	-	1	-	0.4
17	10.4	3	3.4	10	0.30	2402	1	7182	0.4
18	20.2	6	6.3	19.9	0.30	2381	1	7712	0.4
19	30.2	9	9.2	30	0.30	2381	1	7447	0.4
20	40.3	12.1	12.4	40	0.30	2381	1	7235	0.4
21	60.9	18.1	18.5	60.5	0.30	2114	1	7076	0.5
22		24.3	22.4	80.6	0.30	2402	1	6922	1
23		29.6	26.8	98	0.30	2339	1	6828	3.6
24	10.4	4	4.3	10.1	0.40	2465	1	5698	0.3
25	59.7	12.2	12.2	59.7	0.20	-	1	-	-
26	20.2	4.1	4.4	19.9	0.20	-	1	-	1

* 由清扫物流、渗透物流、不渗透物流 物料平衡计算所得
(a) 升(STP)/分

实施例 3

A 部分. 制备磺化的聚芳基醚砜 (SPS)

将 500 g Udel 3500 (Amoco Performance Produces) 在 150 °C 下干燥一夜, 然后溶于在 4 升的硼硅酸玻璃反应釜中的 2600 cc 二氯甲烷中。在加入磺化剂、氯磺酸之前, 将溶解的溶液冷却到 < 5 °C。

在一个 500 ml 辅助漏斗形物中, 将 112 cc 氯磺酸加入到 388 cc 二氯甲烷中 (20% v/v)。将氯磺酸-二氯甲烷溶液用 90 分钟加入到 Udel-二氯甲烷溶液中。在加入时间结束后除去冷却浴, 并且允许再继续反应 2 小时。轻轻倒出二氯甲烷。在室温下, 用 2000 cc 二氯甲烷洗涤红棕色沉淀物三次, 每次 15 分钟。每次洗涤后轻轻倒出二氯甲烷。将磺化的聚砜溶解在一种由 1000 cc 2-丙醇和 75 cc 去离子水组成的溶剂中, 在 50 °C 下旋转蒸发金黄色溶液至干燥, 并渗析磺化产物。旋转蒸发渗析液至干燥。这样制得的磺化聚砜 (SPS) 酸式干聚合物所具有的测定的离子交换能力为 1.95 meq/g。

B 部分.

基本上按实施例 1, B 部分中所述的方法制备一种复合的磺化聚砜 (SPS) 膜, 所不同的是用溶解 2 g SPS 聚合物来制备涂覆溶液, 在 100 cc 异丙醇/水混合物 (90/10 (体积)) 中, 用如本实施例的 A 部分所述的方法来制备。

C 部分. 制备渗透器装置

除了纤维束筒的表面积较小和纤维束筒结构中使用了本实施例 B 部分的复合的中空纤维外, 按与实施例 1 所述的同样的方法来构造螺

旋缠绕的中空纤维膜分离装置。纤维外径为 510.54 微米，内径为 327.66 微米。纤维束筒含有 0.2508 m^2 的有效膜面积。在渗透试验之前，除了使用低分子量的氨基硅氧烷稀溶液作为后处理物料外，用传统的方法将复合的磺化聚砜（SPS）膜进行后处理。

D 部分. 渗透器的操作

在与实施例 1 基本相同的条件下操作渗透器，所不同的是清扫比在整个试验中是不变的，并保持在 20%。空气干燥结果，被汇总在表 II 的试验 1 和 2 中。水的渗透度可由这些数据容易地计算出来，为在 0.001105 和 $0.001326 \text{ m}^3(\text{STP})/\text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{天}$ 之间。

在单独的空气的分离试验中，发现该渗透器的氧渗透度为 $0.0000002077 \text{ m}^3(\text{STP})/\text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{天}$ ， O_2/N_2 选择性为 3.6。从而 $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ 的表观选择性为约 6000， $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ 的表观选择性为约 21,000。

实施例3的数据

表 II

		流速 a				水汽含量 (ppmv)			
试验	空气* 进料	清扫流体	渗透物流	不渗透物流	清扫比	空气进料	清扫流体	渗透物流	不渗透物流
1	15.9	3.18	3.18	15.9	0.20	2140	1	11,200	28
2	11.9	2.36	2.38	11.9	0.20	2220	1	11,200	14

a 升(STP)/分

* 由清扫物流、渗透物流、不渗透物流 物料平衡计算所得

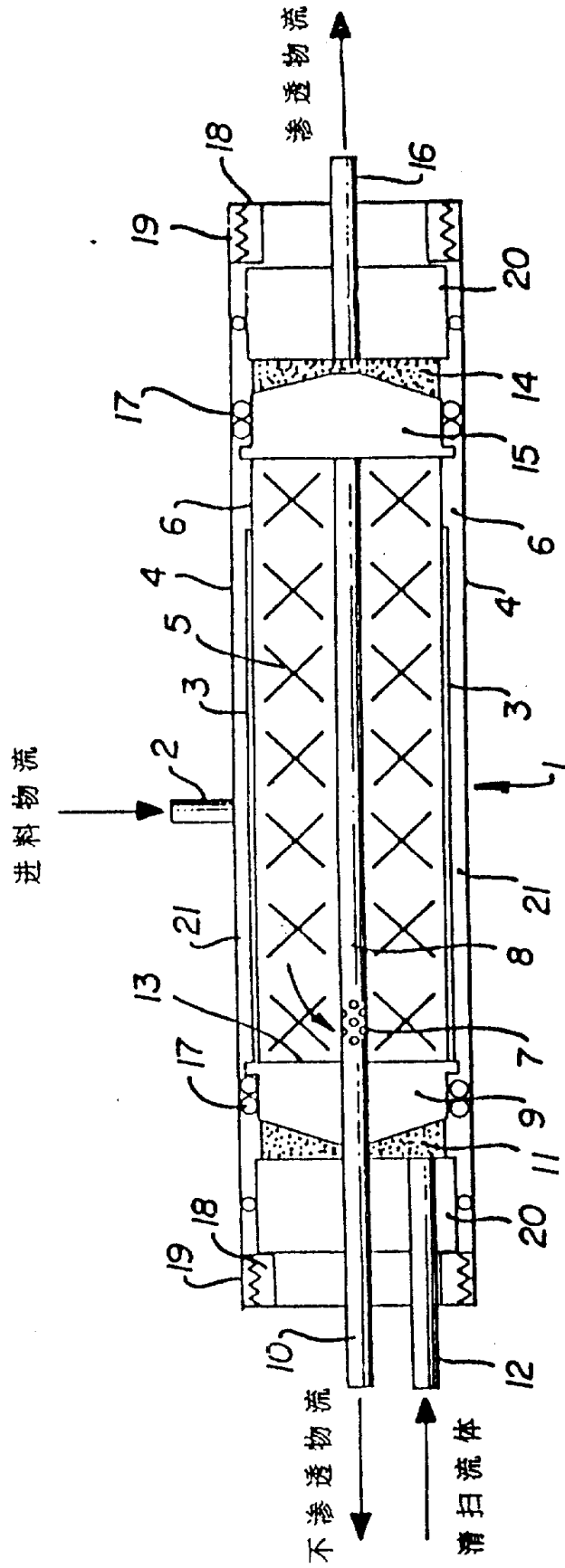
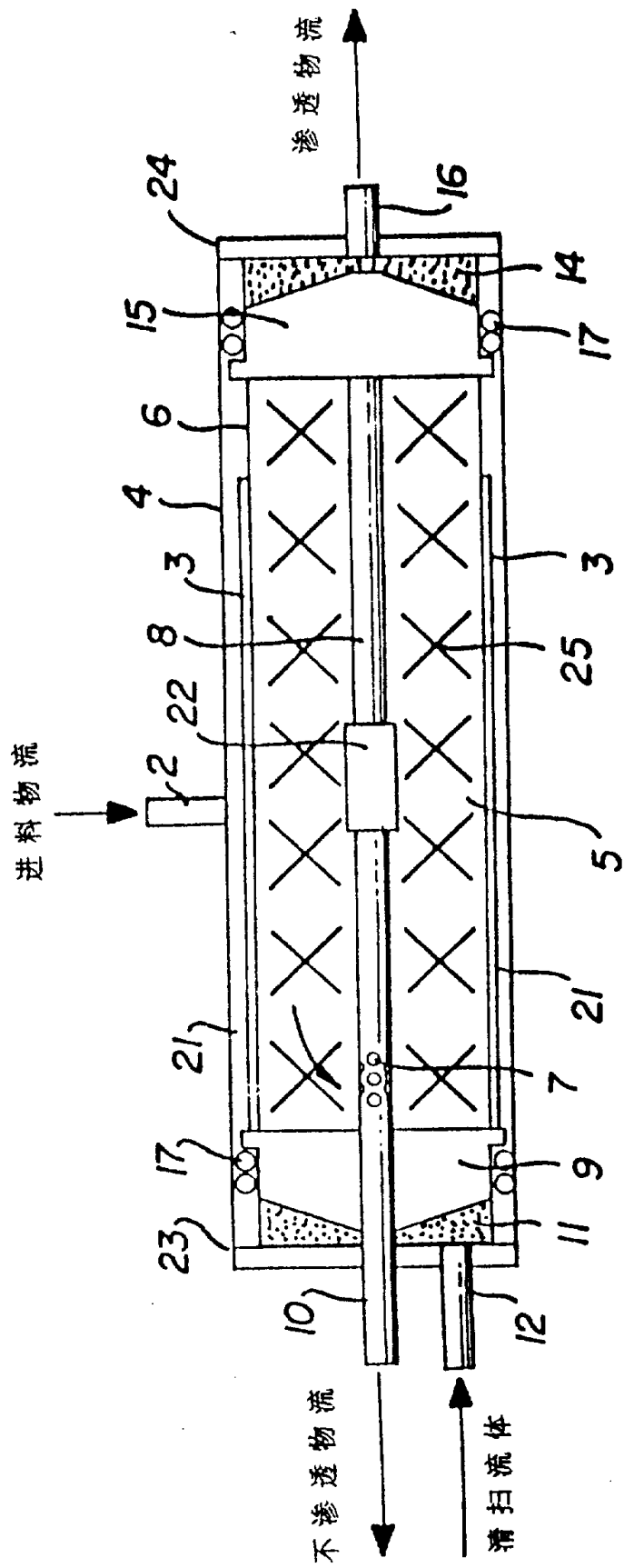
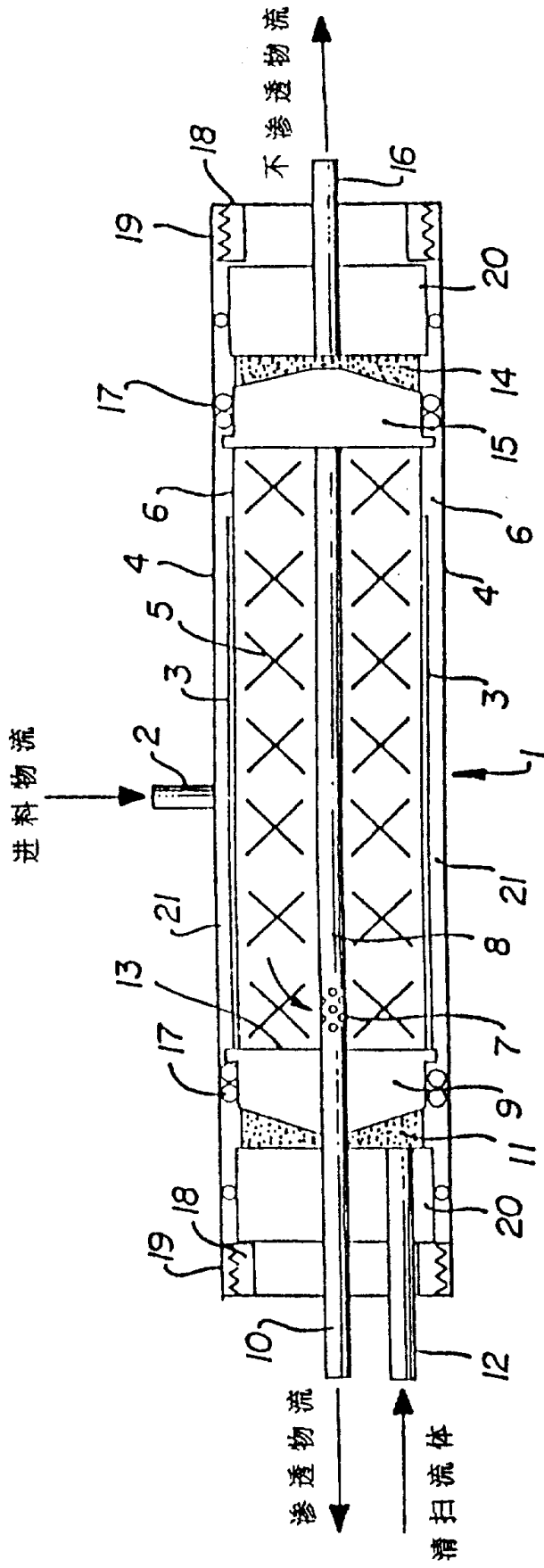


图 1



2

图 2



ω

图 3