



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107117690 A

(43)申请公布日 2017.09.01

(21)申请号 201710480493.7

(22)申请日 2017.06.22

(71)申请人 天津碧水源膜材料有限公司
地址 301800 天津市宝坻区塑料制品工业
区福礼路10号

(72)发明人 陈亦力 莫恒亮 李天玉 李琨
肖宏康 李锁定 代攀 高士强
张国军 杨志涛

(74)专利代理机构 北京市商泰律师事务所
11255
代理人 毛燕生

(51)Int. Cl.
C02F 1/461(2006.01)
C02F 1/72(2006.01)
C02F 1/44(2006.01)

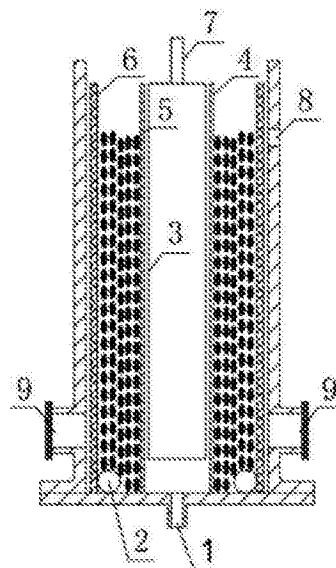
权利要求书1页 说明书6页 附图6页

(54)发明名称

电催化氧化处理难降解污染物的装置及方法

(57)摘要

本发明涉及一种电催化氧化处理难降解污染物的装置,包括整体为圆筒形的外壳,贴近所述外壳内壁设置同样为圆筒形的作为阴极的导电材料,该装置中心固定有作为阳极的负载有 β - PbO_2 催化层的导电滤芯,该导电滤芯外包裹有一层透水隔网,透水隔网与阴极之间填充满导电颗粒材料,所述阴极和阳极分别接到稳流稳压电源的负极和正极,在该装置底部中心位置设置进水口,在导电滤芯上端设有出水口。本发明提出的上述装置可以提高难降解污染物的降解效率,同时降低能耗,可以高效、经济地处理难降解有机废水。本发明还涉及一种利用上述装置电催化氧化处理难降解污染物的方法。



1. 一种电催化氧化处理难降解污染物的装置,包括整体为圆筒形的外壳,贴近所述外壳内壁设置同样为圆筒形的作为阴极的导电材料,该装置中心固定有作为阳极的负载有 β - PbO_2 催化层的导电滤芯,该导电滤芯外包裹有一层透水隔网,透水隔网与阴极之间填充导电颗粒材料,所述阴极和阳极分别接到稳流稳压电源的负极和正极,在该装置底部中心位置设置进水口,在导电滤芯上端设有出水口。

2. 根据权利要求1所述的电催化氧化处理难降解污染物的装置,其中所述作为阴极的导电材料为石墨毡。

3. 根据权利要求1所述的电催化氧化处理难降解污染物的装置,其中所述负载有 β - PbO_2 催化层的导电滤芯为负载有 β - PbO_2 催化层的活性炭滤芯。

4. 根据权利要求1所述的电催化氧化处理难降解污染物的装置,其中所述导电颗粒材料活性炭颗粒。

5. 根据权利要求4所述的电催化氧化处理难降解污染物的装置,其中该装置下端对称开有两个活性炭取料口。

6. 根据权利要求1所述的电催化氧化处理难降解污染物的装置,其中所述阴极底部设有曝气管。

7. 根据权利要求6所述的电催化氧化处理难降解污染物的装置,其中该装置底部为法兰连接结构。

8. 根据权利要求1-7中任一项所述的电催化氧化处理难降解污染物的装置,其中在距离该装置上沿3-10cm处开设溢流安全保障口。

9. 根据权利要求8所述的电催化氧化处理难降解污染物的装置,其中所述阴极内表面与所述阳极外表面的距离为3-10cm。

10. 一种电催化氧化处理难降解污染物的方法,包括如下步骤:

- a. 提供根据权利要求1-9中任一项所述的电催化氧化处理难降解污染物的装置;
- b. 进水口连接蠕动泵连续进水,出水口连接蠕动泵通过负压抽吸产水。

电催化氧化处理难降解污染物的装置及方法

技术领域

[0001] 本发明涉及污水处理领域,具体涉及电催化氧化处理难降解污染物的装置及方法。

背景技术

[0002] 难降解污染物的化学结构稳定,大多数具有一定的生物毒性,会在环境中长期存在,并在生物体内富集,最终危害人类的身体健康。针对难降解污染物的处理,高级氧化技术具有独特的优势。高级氧化技术,利用不同的方式产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$),羟基自由基具有极强的氧化能力(2.80V),可以将大部分有机物无选择性地氧化成二氧化碳和水。高级氧化技术主要包括臭氧氧化、Fenton氧化、电化学氧化、超临界水氧化、光催化氧化、超声波氧化、湿式催化氧化等,其中臭氧氧化、Fenton氧化(芬顿氧化)、电化学氧化在水处理领域的研究和应用较多。

[0003] 公开号为CN104118973A的中国发明专利申请公开了反渗透浓水的处理工艺,先用纳滤膜对反渗透浓水进行过滤,然后利用好氧吸附消化+臭氧氧化工艺降解纳滤浓水中的有机物,经微生物的吸附降解和臭氧的氧化,纳滤浓水的COD可降至60mg/L以下。但臭氧氧化工艺存在臭氧生成设备复杂、臭氧产率和利用率低、处理成本高、降解不彻底的缺点,为实现达标排放常需要添加催化剂或与其他工艺耦合。

[0004] 公告号为CN204981437U的中国实用新型专利公开了一种利用电芬顿技术处理反渗透浓水的处理系统,浓水经pH调节池和加药池(过氧化氢、铁粉和碳粉的混合物)后,进入管式电芬顿装置被电解絮凝,电芬顿装置后接斜板沉淀池和强氧化装置以强化处理效果。但芬顿氧化法需要在酸性条件下进行,需要额外加酸加药剂,且反应后出水含有大量 Fe^{2+} 并生成大量含铁污泥,因而制约了芬顿法在污水处理领域的进一步发展。

[0005] 电催化氧化技术,利用电极反应产生羟基自由基等强氧化剂,无需添加药剂,不会产生二次污染,具有氧化条件可控程度高、对有机物分解彻底、操作简便、环境友好的优势,近年来受到越来越多的关注。但由于副反应的发生,电流效率仍然偏低,导致水处理的能耗偏高。胡剑等(环境工程学报,2012,6(10):3679-3683)选择钛基掺硼金刚石膜电极用于制革废水的电催化氧化研究,考察了电流密度、电解质和电解时间等因素对COD去除率和电流效率的影响,结果表明,在最优条件下,COD的去除率为83.6%,而电流效率仅为37%,去除单位COD的比能耗达35.34kWh/kg COD。

[0006] 目前,在水处理工程中应用较多的高级氧化技术主要是臭氧氧化和芬顿氧化。臭氧氧化工艺存在臭氧生成设备复杂、臭氧产率和利用率低、处理成本高、降解不彻底的缺点,为实现达标排放常需要添加催化剂或与其他工艺耦合。而芬顿氧化法需要在酸性条件下进行,需要额外加酸加药剂,且反应后出水含有大量 Fe^{2+} 并生成大量含铁污泥,因而制约了芬顿法在污水处理领域的进一步发展。

[0007] 电催化氧化技术,具有氧化条件可控程度高、对有机物分解彻底、操作简便、环境友好的优势,是一种极具发展潜力的高级氧化技术,但电流效率仍偏低。

发明内容

[0008] 为提高难降解污染物的降解效率,同时降低能耗,本发明提出了一种电催化氧化系统,将电催化氧化与膜过滤过程耦合,阳极同时具有电催化和过滤功能,当水体流经阳极时,水中的污染物可以与电极催化产生的 $\cdot\text{OH}$ 充分接触,提高 $\cdot\text{OH}$ 的利用率和污染物的降解效果,同时阳极表面的催化层可以在较低的电位下产生 $\cdot\text{OH}$,副反应更少,电流效率更高。阴极还原氧气产生的 H_2O_2 也可以辅助部分有机物的降解,阴极采用三维电极的扩展形式提高了电流效率,进一步降低了能耗。利用此装置可以高效、经济地处理难降解有机废水。

[0009] 三维电极是传统二维电极的改进,能极大提高有机物的降解效果和电流效率,进而降低处理成本。三维电极,是在阴阳极间装填粒状或其他碎屑状的导电性材料,通电时使填充的导电材料表面带电,在其表面发生电化学反应,达到扩充阴极或/和阳极的目的。与传统的二维电极相比,三维电极的有效电极面积大幅增加,同时提高了污染物由溶液主体到电极表面的传质效果,进而提高了电流效率和有机物的处理效果,利用三维电极体系实现电催化氧化有助于电流效率的提高和处理成本的降低。

[0010] 本发明的具体技术方案如下:

[0011] 一种电催化氧化处理难降解污染物的装置,包括整体为圆筒形的外壳,贴近所述外壳内壁设置同样为圆筒形的作为阴极的导电材料,该装置中心固定有作为阳极的负载有 $\beta\text{-PbO}_2$ 催化层的导电滤芯,该导电滤芯外包裹有一层透水隔网,透水隔网与阴极之间填充满导电颗粒材料,所述阴极和阳极分别接到稳流稳压电源的负极和正极,在该装置底部中心位置设置进水口,在导电滤芯上端设有出水口。

[0012] 其中所述作为阴极的导电材料为石墨毡,所述负载有 $\beta\text{-PbO}_2$ 催化层的导电滤芯为负载有 $\beta\text{-PbO}_2$ 催化层的活性炭滤芯,所述导电颗粒材料为活性炭颗粒。

[0013] 其中该装置下端对称开有两个活性炭取料口。

[0014] 其中所述阴极底部设有曝气管。

[0015] 其中该装置底部为法兰连接结构。

[0016] 其中在距离该装置上沿3-10cm处开设溢流安全保障口。

[0017] 其中所述阴极内表面与所述阳极外表面的距离为3-10cm。

[0018] 本发明还涉及一种电催化氧化处理难降解污染物的方法,包括如下步骤:

[0019] a. 提供上述电催化氧化处理难降解污染物的装置;

[0020] b. 进水口连接蠕动泵连续进水,出水口连接蠕动泵通过负压抽吸产水。

[0021] 本发明针对难降解废水的处理,利用电催化膜反应装置,将电催化氧化过程与膜过滤过程耦合,当水在负压抽吸的作用下经过电催化膜时,水中的污染物与电极反应产生的 $\cdot\text{OH}$ 等强氧化剂充分接触,能显著提高污染物的降解效果和电流效率。同时,阳极表面的催化层 $\beta\text{-PbO}_2$ 提高了 $\cdot\text{OH}$ 的产生效率,降低了副反应的比例,因此也提高了反应效率。此外,阴极会发生氧气的还原反应生成 H_2O_2 ,辅助水中有机物的降解,三维电极的形式扩展了阴极的反应面积,提高了 H_2O_2 的产率和电流效率,从而进一步降低能耗。

[0022] 与其他高级氧化技术相比,本发明提出的电催化氧化体系具有明显的优势:

[0023] 1) 阴阳极均可以产生(强)氧化性物质,阳极由 $\beta\text{-PbO}_2$ 催化产生 $\cdot\text{OH}$,阴极氧气被还原生成 H_2O_2 ,污水流经反应器时与 $\cdot\text{OH}$ 、 H_2O_2 充分接触,对有机物的去除效率更高;

[0024] 2) 电催化膜、三维电极形式的运用使得 $\cdot\text{OH}$ 、 H_2O_2 的产生率和利用率高,有机物降解更彻底,效率更高,处理单位质量的COD能耗低;

[0025] 3) 反应装置简单,易操作,可控性强;

[0026] 4) 反应条件温和,无需添加药剂,不产生二次污染。

[0027] 与其他电化学氧化方法相比,具有电流效率高、能耗低的突出优势。利用本发明提出的电催化系统可以在较低的能耗下实现难降解废水的高效处理。

附图说明

[0028] 为了更容易理解本发明的技术方案和有益的技术效果,通过参照在附图中示出的本发明的具体实施方式来对本发明进行详细的描述。这些附图仅绘出了本发明的典型实施方式,并不构成对本发明的保护范围的限制,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的结构形式。其中:

[0029] 图1为根据本发明的一个实施方式的电催化氧化处理难降解污染物的装置的结构示意图;

[0030] 图2为图1的所述装置的横截面视图;

[0031] 图3为活性炭滤芯阳极及 $\beta\text{-PbO}_2$ /活性炭滤芯阳极的LSV曲线;

[0032] 图4为活性炭滤芯(A1,A2)及 $\beta\text{-PbO}_2$ /活性炭滤芯(B1,B2)的SEM测试;

[0033] 图5为活性炭滤芯及 $\beta\text{-PbO}_2$ /活性炭滤芯的XRD测试;

[0034] 图6示出了电流密度对有机物去除效果的影响;

[0035] 图7示出了产水流量对有机物去除效果的影响;

[0036] 图8示出了出水COD随处理水量的变化;

[0037] 图9示出了电解槽电压随处理水量变化。

[0038] 在这些图中标示出的附图标记中:

[0039] 1:进水口;2:曝气管;3: $\beta\text{-PbO}_2$ /活性炭滤芯;4:透水隔网;5:活性炭颗粒;6:石墨毡;7:出水口;8:溢流安全保障口;9:活性炭取料口;10:稳流稳压电源。

具体实施方式

[0040] 本发明提出的 $\beta\text{-PbO}_2$ /活性炭阳极电催化氧化工艺针对难降解有机污染物,因此该实施方式选择生物处理工艺后低压纳滤的浓水(简称NF浓水)作为处理目标,在北京某水厂取NF浓水,其水质指标如表1所示。

[0041] 表1北京某水厂NF浓水水质分析表

	COD	pH	Ca^{2+}	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	碱度	TDS
[0042]	mg/L		mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
	190~210	8.0~8.4	150~170	30~60	800~830	600~620	1200~1400

[0043] 所用电催化装置如图1所示,图1示出了一种根据本发明的一个实施方式的电催化氧化处理难降解污染物的装置的结构示意图,图2为图1的所述装置的横截面视图。该电催化氧化处理难降解污染物的装置反应装置包括整体为圆筒形的外壳,贴近所述外壳内壁设

置同样为圆筒形的作为阴极的石墨毡6,在石墨毡6底部布置有曝气管2。该装置底部为法兰结构方便曝气管的安装、固定、拆卸和清洗。该装置中心固定有作为阳极的 β - PbO_2 /活性炭滤芯3,该 β - PbO_2 /活性炭滤芯3外包裹有一层透水隔网4以防止阴阳极直接接触造成短路,透水隔网4与石墨毡6之间填充满活性炭颗粒5,构成三维电极的形式,扩大了阴极的有效面积。阴极和阳极分别接到稳流稳压电源10的负极和正极,采用恒电流的运行方式降解NF浓水中的有机物。在该装置底部中心位置设置进水口1,通过蠕动泵连续进水。活性炭滤芯3上端设有出水口7,出水口7连接蠕动泵,通过负压抽吸产水。为防止进进出水水流速不一致导致该装置中水体淹没阴阳极造成电极连接处的腐蚀,在距离该装置上沿3-10cm处开设溢流安全保障口8,该溢流安全保障口8可以为方形或圆形。此外,该装置下端对称开有两个活性炭取料口9,方便活性炭的更换。活性炭滤芯3外表面与石墨毡6内表面的距离为3-10cm,若距离太近,阴阳极间填充的活性炭颗粒较少,不能达到充分扩展阴极面积的目的,会导致有机物的降解效率下降;若距离太远,相同电流时反应器电压会变大,进而导致能耗的升高。

[0044] 阳极基底为孔径为1-3 μm 的过滤型活性炭滤芯,上端具有出水口7,可以连接管路通过负压抽吸过滤产水。利用电沉积在活性炭滤芯上负载一层 β - PbO_2 ,具体方法如下:电镀液成分为0.5mol/L的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、0.1mol/L的 HNO_3 和0.6mol/L的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$,先在低电流密度(5mA/cm²)下电镀1小时,然后在高电流密度(20mA/cm²)下电镀2小时,电镀液温度为50℃。

[0045] 制得的 β - PbO_2 /活性炭滤芯3同时具有电催化活性和过滤功能, β - PbO_2 在合适的电位下,能产生大量的具有极高氧化能力的羟基自由基($\cdot\text{OH}$),反应方程式如式(1)所示,这些 $\cdot\text{OH}$ 能无选择地氧化与之相接触的有机物,能高效地降低水体的COD。原水流过 β - PbO_2 /活性炭滤芯3时,水中的有机污染物随着水体一起流经 β - PbO_2 /活性炭滤芯3,能够极大提高有机污染物和电极产生的 $\cdot\text{OH}$ 的接触概率,从而提高 $\cdot\text{OH}$ 的利用率、COD的去除率以及电流效率。此外,电极表面的 β - PbO_2 催化层,具有良好的催化效果,可以在较低的电位下(1.5V左右vsAg/AgCl)产生 $\cdot\text{OH}$,低于 β - PbO_2 电极的析氧电位,副反应更少,因而也有利于电流效率的提高和能耗的降低。

[0046] $\beta\text{-PbO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \beta\text{-PbO}_2[\cdot\text{OH}] + \text{H}^+$ 式(1)

[0047] 阴极选用具有大比表面积的石墨毡材料,在活性炭滤芯阳极与石墨毡阴极间填充活性炭颗粒5,构成三维电极的形式。阳极表面包裹有透水隔网4,活性炭颗粒5与石墨毡6直接接触,极大扩展了阴极的有效面积。阴极下方布置有曝气管2,氧气扩散到石墨毡6及活性炭颗粒5表面时会被还原为过氧化氢,反应方程式如式(2)所示,而过氧化氢也能氧化部分有机物,这种氧化作用能够减轻阳极的工作压力,从而提高有机物降解的效率,降低废水处理的能耗。此外,三维电极形式的采用极大扩展了阴极的反应面积,提高了过氧化氢的产率、电流效率及有机物去除率。

[0048] $\text{O}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^-$ 式(2)

[0049] 该装置底部布置的曝气管具有多重作用,一方面可以为阴极产生过氧化氢的电化学反应提供原料——氧气,另一方面,由于NF浓水中的钙镁离子含量较高,曝气能扰动水体,避免阴极的局部碱性环境而导致的电极结垢现象。此外,曝气带来的扰动效果还可以避免阳极电催化膜上污染物的附着,提高电极寿命和电催化效果。

[0050] 实验结果

[0051] 1) 析氧过电位测试

[0052] 为了测试活性炭滤芯阳极及 β - PbO_2 /活性炭滤芯阳极的析氧过电位,进行如下测试:电解液为0.5mol/L硫酸钠溶液,阴极为不锈钢电极,参比电极为Ag/AgCl电极。图3是电镀 β - PbO_2 前的活性炭滤芯的动电位扫描曲线(LSV),以及电镀 β - PbO_2 后的 β - PbO_2 /活性炭滤芯的LSV曲线。由图3可知,活性炭滤芯阳极的析氧过电位为1.3V(vs Ag/AgCl)左右,而 β - PbO_2 /活性炭滤芯的析氧过电位为1.5V(vs Ag/AgCl)左右,由此可知,在活性炭滤芯上电沉积上 β - PbO_2 镀层后,能提高电极的析氧过电位,有利于提高电极的电催化氧化能力。

[0053] 2) SEM及XRD测试

[0054] 图4中A1与A2为电镀 β - PbO_2 前的活性炭滤芯的SEM图像,图4中B1与B2为电镀 β - PbO_2 后的 β - PbO_2 /活性炭滤芯的SEM图像。由图4可知,电沉积后, β - PbO_2 晶粒全部覆盖活性炭滤芯, β - PbO_2 晶粒大小约为1-2 μm 。活性炭滤芯表面凹凸不平的形貌,有利于提高 β - PbO_2 晶粒与活性炭微粒的结合力,同时大的比表面也提高 β - PbO_2 电催化层的催化作用。

[0055] 图5为x射线衍射(XRD)结果,由XRD曲线可知,活性炭滤芯上覆盖的晶体几乎是纯 β - PbO_2 晶体,几乎没有裸露的活性炭颗粒。

[0056] 3) 电流密度对电催化效果的影响

[0057] 将产水流量设定为40mL/min,考察不同电流密度对电催化氧化效果的影响,结果如图6所示。随着电流密度的升高,COD的去除率呈现先上升后下降的趋势。当电流密度太小(1mA/cm²)时, β - PbO_2 /活性炭滤芯阳极的电位不够高,不能产生羟基自由基, COD去除率很低,仅为14.1%,有机物的去除很大程度上是由于扩展阴极形成的少量H₂O₂的氧化作用。随着电流密度的增大,阴/阳极的电化学反应越来越剧烈,产生大量的H₂O₂和 $\cdot\text{OH}$,有机物的去除效果增强,当电流密度为6mA/cm²时,COD去除率最高,达到81.9%。若电流密度进一步增大,则 β - PbO_2 /活性炭滤芯阳极的电位升高到析氧电位以上,析氧副反应越来越剧烈,相应生成的 $\cdot\text{OH}$ 的量会显著下降,因而COD去除率也会下降。此外,过高的阳极电位,还可能发生碳的氧化反应,因此会影响电极寿命,同时也增加了能耗。

[0058] 4) 产水流量对电催化效果的影响

[0059] 将电流密度固定为6mA/cm²,改变产水流量(20mL/min~120mL/min),发现随着产水流量的增大,出水COD浓度呈上升趋势,如图7所示。产水流速越慢,水中的有机污染物与电极反应产生的氧化性物质(H₂O₂和 $\cdot\text{OH}$)的反应越充分,有机物的降解越彻底。当流速为20mL/min时,出水COD浓度仅为24.6mg/L,可以达到地表IV类水的水质要求。

[0060] 但应注意,产水流量小,即单位时间内处理的水量少,因而处理单位体积污水的能耗高,当电流密度一定时,吨水能耗与产水流量呈负相关的关系,为保证出水达到一级A的排放标准(GB 18918-2002《城镇污水处理厂污染物排放标准》)同时降低能耗,产水流量应选择60mL/min,此时出水COD浓度为48.2mg/L。

[0061] 5) 运行稳定性评价

[0062] 在电流密度6mA/cm²、产水流量60mL/min的条件下,连续运行电催化氧化装置,随着处理水量的增加,出水COD浓度和电解装置的电压分别如图8、图9所示。

[0063] 在连续运行的30小时内,出水COD浓度始终低于50mg/L,且波动幅度不大,利用本发明构建的电催化氧化体系可以在保证出水达标(一级A)的前提下长期稳定运行。此外,随着反应时间的延长,电解槽的电压较为平稳,仅有微弱的上升,从3.72V上升到4.07V,电压上升的原因可能是由于活性炭滤芯阳极上吸附了少量的难降解有机物,导致阳极发生电极

反应的有效面积的降低,阳极固液界面处的电阻增大,从而导致电解槽电压的小幅升高。

[0064] 6) 能耗评价

[0065] 本例中,利用此电催化氧化装置处理NF浓水,当电流密度为 $6\text{mA}/\text{cm}^2$ 、产水流量为 $60\text{mL}/\text{min}$ 时,COD的去除率约为76%,电解槽的电压稳定在4V左右,经计算,处理 1m^3 的NF浓水的能耗为 $2.67\text{kWh}/\text{m}^3$,折算成去除单位COD的能耗为 $17.57\text{kWh}/\text{kg COD}$ 。

[0066] 此外,应用本发明提出的电催化氧化装置对高浓度制药废水进行预处理也取得了良好的效果。实验用水为取自河北某制药厂的废水,COD浓度为 $3200\sim 4000\text{mg}/\text{L}$,可生化性差, BOD_5/COD 仅为0.12,电导率为 $56\text{mS}/\text{cm}$ 。利用此电催化氧化装置,电流密度 $6\text{mA}/\text{cm}^2$ 、产水流量 $40\text{mL}/\text{min}$ 时,COD的去除率约为70.5%, BOD_5/COD 提高至0.64,出水可生化性大幅提高。预处理 1m^3 的制药废水的能耗为 4.0kWh ,折算成去除单位COD的能耗为 $1.58\text{kWh}/\text{kg COD}$ 。

[0067] 相较于其他高级氧化技术,本发明提出的 $\beta\text{-PbO}_2$ /活性炭滤芯阳极电催化体系能耗更低,可以实现难降解污染物的经济、高效处理。

[0068] 本发明可以以其他具体的形式进行体现,但这并不会脱离本发明的保护范围,本发明的保护范围仅由所附的权利要求限定。

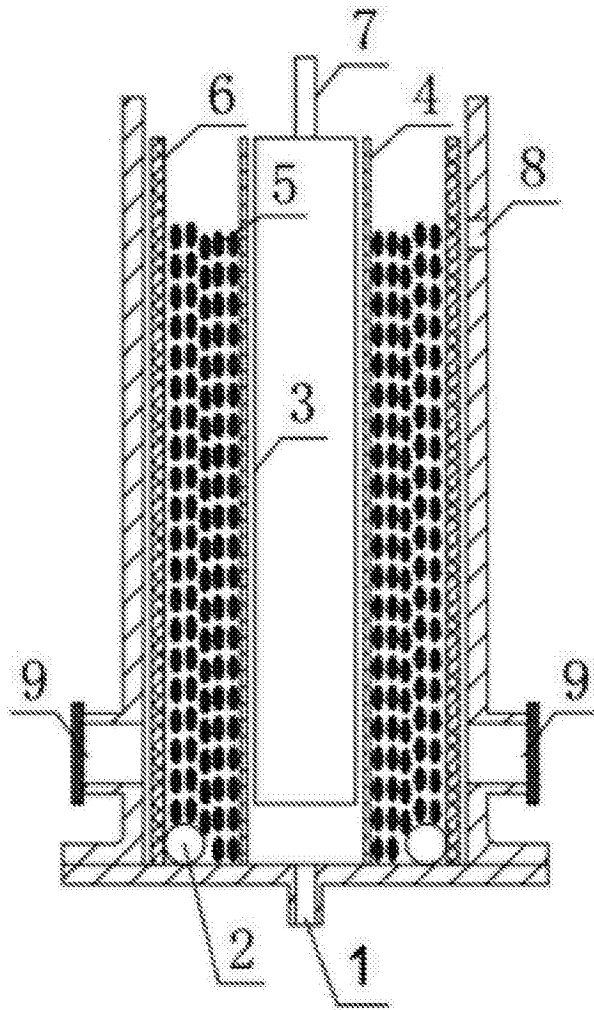


图1

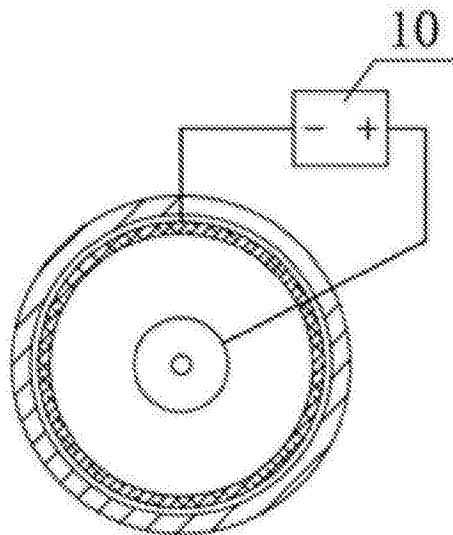


图2

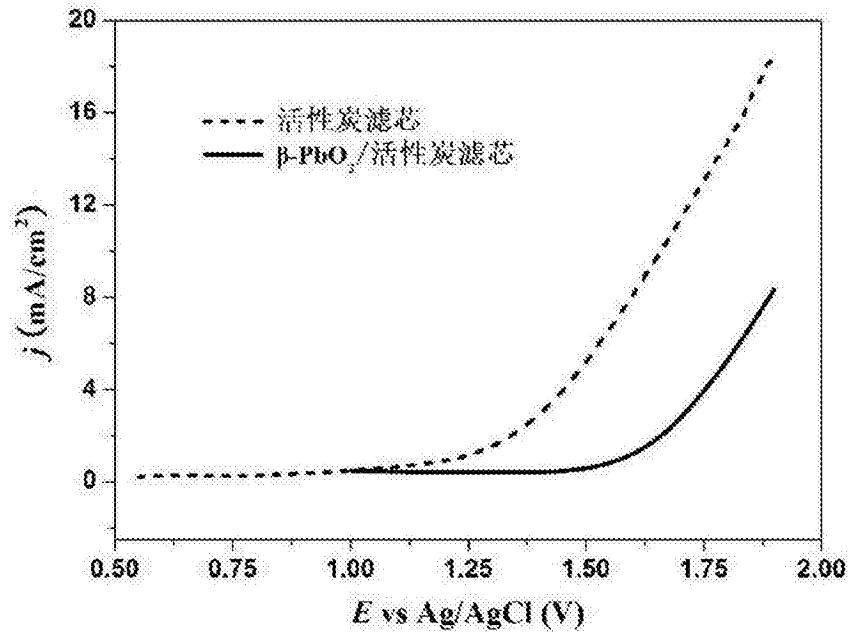


图3

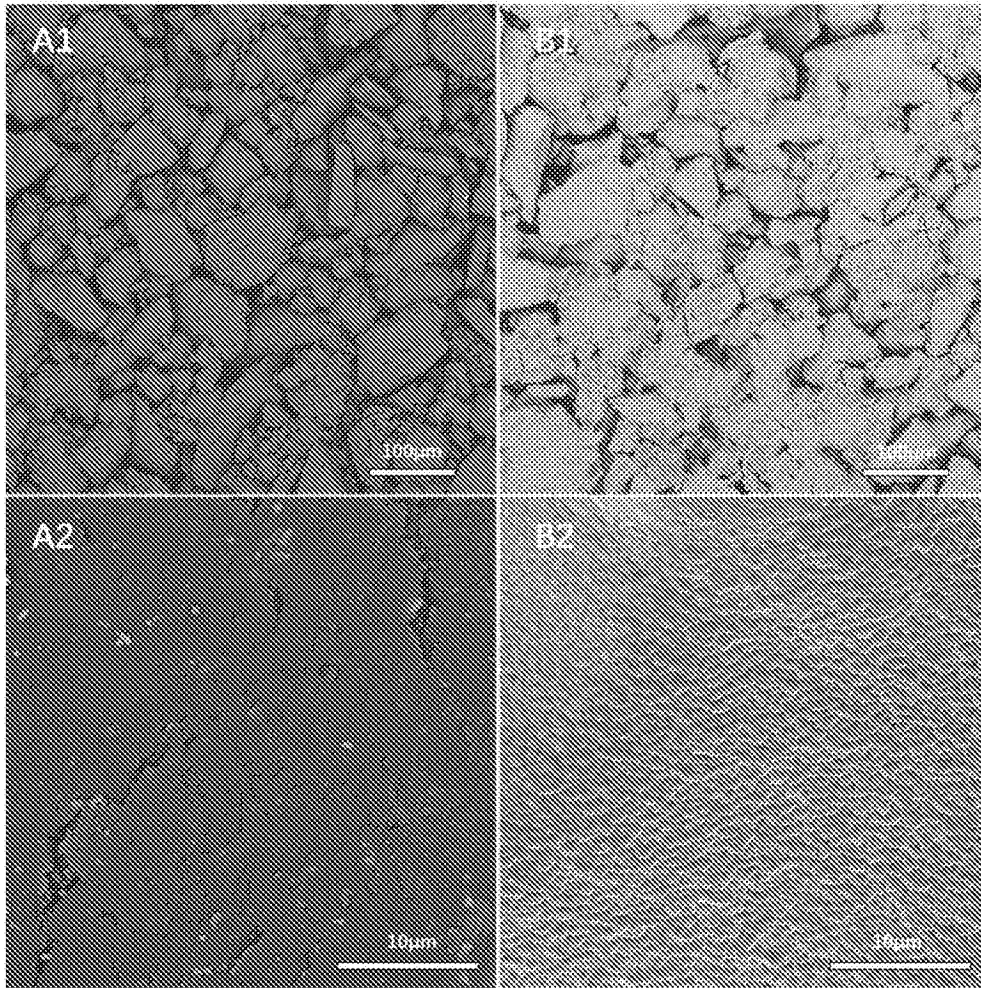


图4

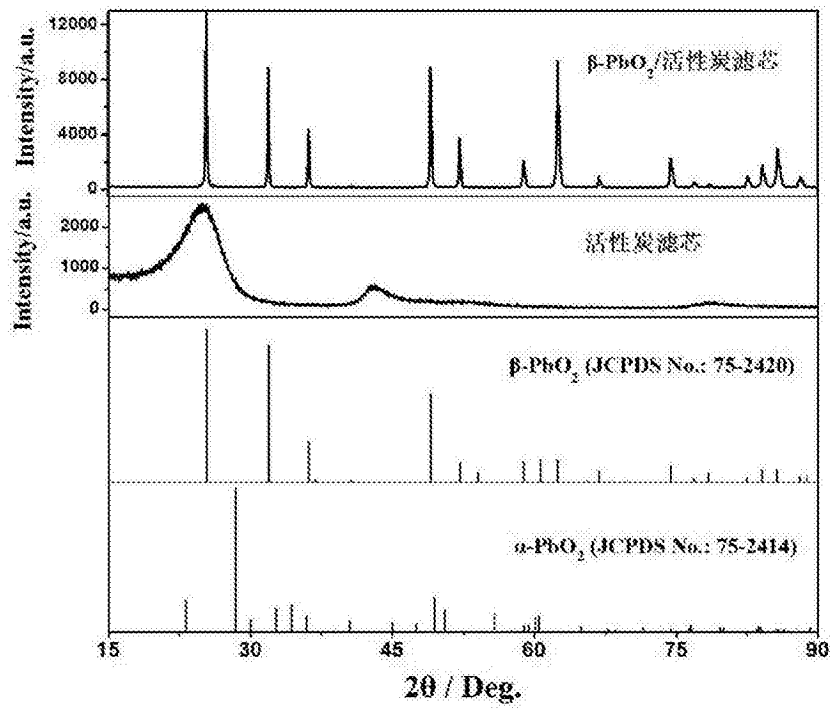


图5

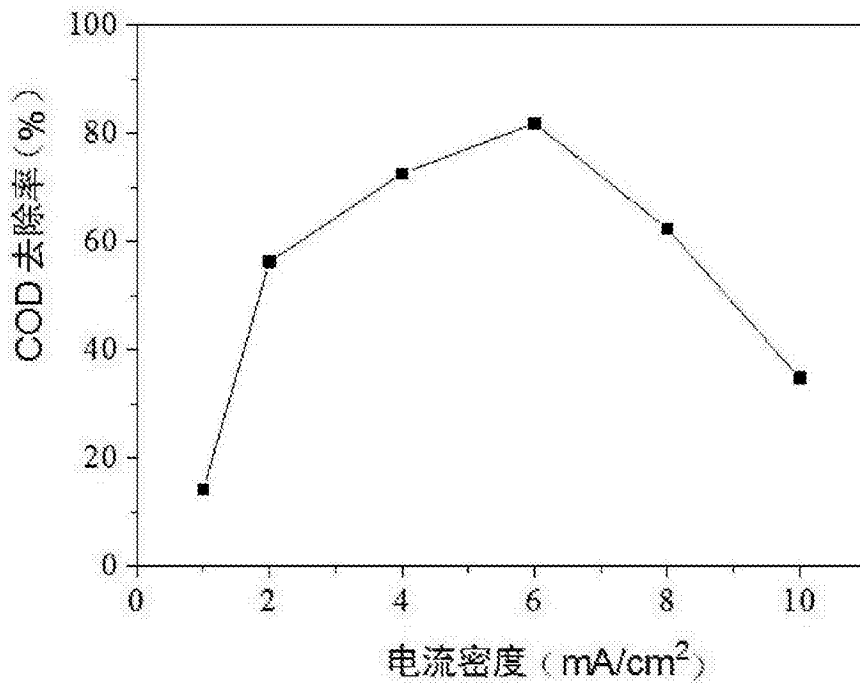


图6

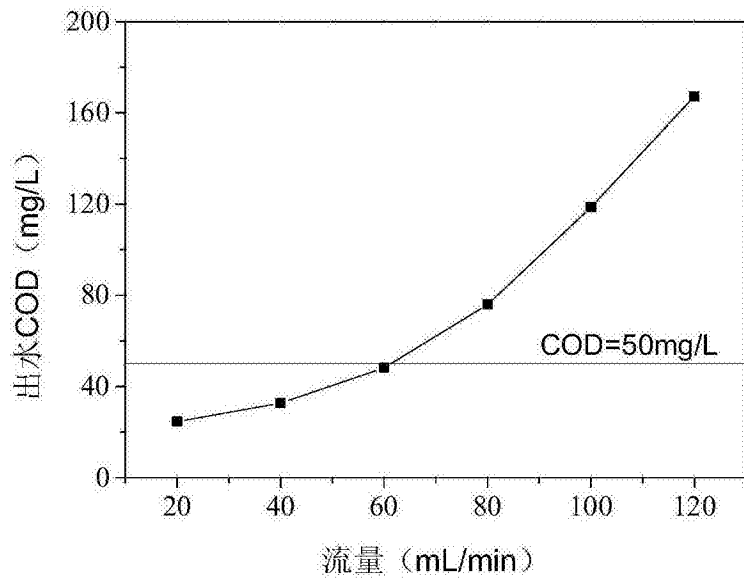


图7

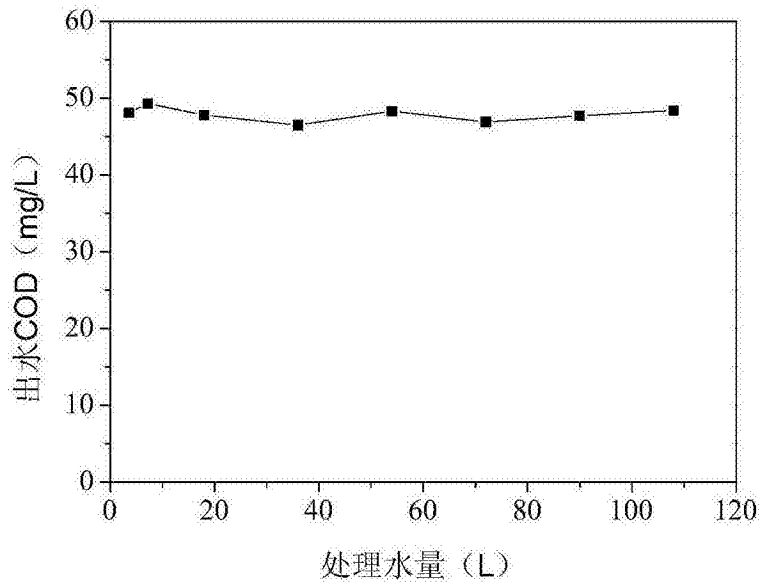


图8

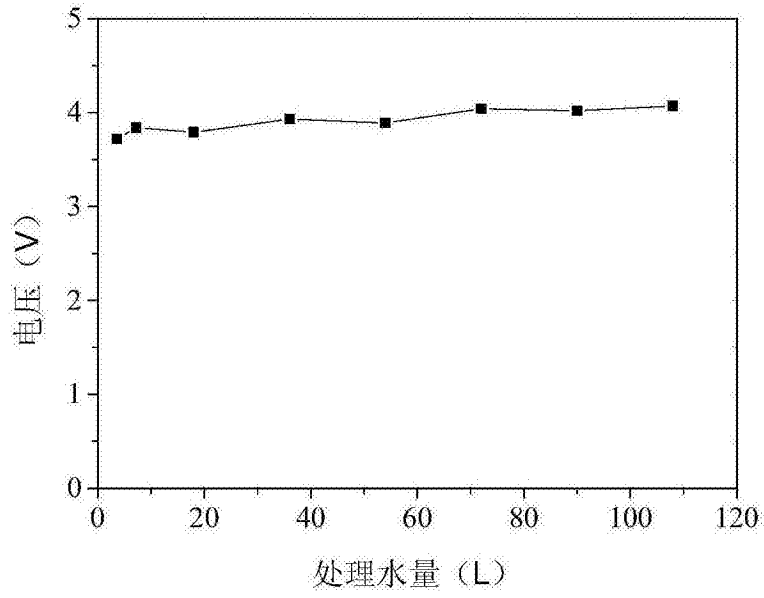


图9