(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)实用新型专利

(10)授权公告号 CN 204529353 U
(45)授权公告日 2015.08.05

(21)申请号 201520100118.1

(22)申请日 2015.02.11

(73)专利权人 上海安赐机械设备有限公司
地址 201201 上海市浦东新区金唐路 145 号 2 幢 B 座

(72)发明人 杨积志 李海波 刘凯

(74)专利代理机构 上海天翔知识产权代理有限公司 31224
代理人 刘粉宝

(51)Int.Cl.
C02F 1/04(2006.01)
C02F 1/20(2006.01)

(ESM)同样的发明创造已同日申请发明专利

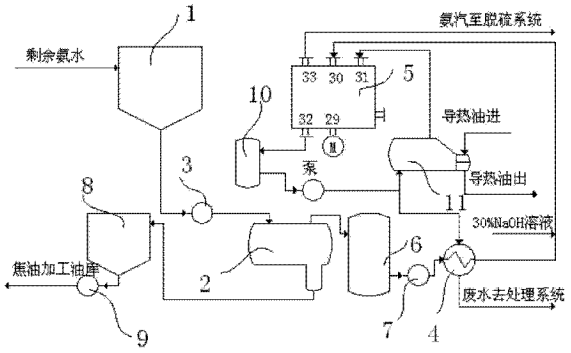
权利要求书2页 说明书6页 附图2页

(54)实用新型名称

一种剩余氨水处理装置

(57)摘要

本实用新型涉及一种剩余氨水处理装置，包括剩余氨水槽，相分离器，氨水换热器、强化蒸氨设备，剩余氨水槽连接相分离器，相分离器连接氨水换热器，相分离器的底部连接有焦油中间槽；相分离器的上部安装有出氨水的氨水管道，氨水管道连接在氨水换热器上；相分离器和氨水换热器之间的氨水管道上依次安装有氨水缓冲罐和氨水换热器泵；氨水换热器上安装有蒸汽管道，再沸器顶部安装有将蒸汽导入强化蒸氨设备的蒸汽管道。本实用新型无需任何外部动力即可实现高效脱油，该装置能有效减小设备大小，同时满足足够的停留时间，剩余氨水中的固体颗粒不会堵塞设备，能保证除油过程连续稳定运行，同时采用的强化蒸氨设备尺寸小，所需蒸汽量小，蒸氨效率高。



CN 204529353 U

1. 一种剩余氨水处理装置，其特征在于：所述剩余氨水处理装置包括剩余氨水槽，相分离器，氨水换热器、强化蒸氨设备，

剩余氨水槽通过管道连接相分离器，相分离器通过管道连接氨水换热器，剩余氨水槽和相分离器之间的管道上安装有剩余氨水泵；

相分离器的底部连接有将相分离器中分离出的焦油回收的焦油中间槽；相分离器的上部安装有出氨水的氨水管道，氨水管道连接在氨水换热器上；

相分离器和氨水换热器之间的氨水管道上依次安装有氨水缓冲罐和将氨水导入氨水换热器的氨水换热器泵；

氨水换热器上安装有氨蒸汽进入强化蒸氨设备的蒸汽管道，强化蒸氨设备上部连接将氨汽进入脱硫工段的管道，强化蒸氨设备下部安装废水出水管道，废水出水管道连接废水缓冲罐，废水缓冲罐出来的废水管道分为两支，其中一支连接再沸器，另外一支连接氨水换热器；

再沸器的顶部安装有将蒸汽导入强化蒸氨设备的蒸汽管道。

2. 根据权利要求 1 所述的剩余氨水处理装置，其特征在于：所述相分离器包括：

一筒体；

一设置在筒体一端上侧的物料进口，所述物料进口上设有进口阀门，所述物料进口的一端连接一进料管；

一与物料进口另一端连接的进口件，所述进口件通过法兰与物料进口连接，并延伸至筒体的中部；

一与进口件连接的整流器；

一设置在整流器后方的纤维填料段，所述纤维填料段通过焊接在筒体内的填料段支架进行固定；

一设置在纤维填料段后方的折流板组段，所述折流板组段通过焊接在筒体内的板组支架进行固定；

一设置在折流板组段后方的沉降段，所述沉降段为液液分离提供足够的停留时间，防止轻相和重相相互夹带；

一设置在筒体底部外侧面上的小筒体，所述小筒体的上端与筒体内部导通，所述小筒体的底部设有焦油出口；

若干个设置在筒体上的便于观测筒体反应情况的界面计口；

一设置在筒体顶部的氨蒸汽出口；

所述相分离器还包括开在相分离器的壳体上的备用口、安装孔、多个人孔、多个排污口；

筒体下方固定有支撑整个相分离器的支座。

3. 根据权利要求 2 所述的剩余氨水处理装置，其特征在于：所述相分离器还包括安装在设备筒体上的备用口。

4. 根据权利要求 2 所述的剩余氨水处理装置，其特征在于：所述相分离器还包括筒体的顶部还设有排空口。

5. 根据权利要求 2 所述的剩余氨水处理装置，其特征在于：所述相分离器还包括筒体的顶部还设有安全阀口。

6. 根据权利要求 1 所述的剩余氨水处理装置，其特征在于：所述强化蒸氨设备包括壳体，壳体内腔中设有转鼓，转鼓内设有旋转填料，壳体内腔的中心位置设有液体分布器，液体分布器位于旋转填料的内环之内并与旋转填料的内环之间留有间隙，转鼓下部设有转轴，转轴与转鼓同心连接并且下端穿出壳体与旋转动力结构连接；所述的壳体的顶部设有液体进口和气体出口，壳体的底部设有液体出口和气体进口，液体进口经由泵装置与废水储罐连接，气体进口与蒸汽来源连接，液体出口连接废水缓冲罐，气体出口连接气体吸收系统或下一级设备的气体进口。

7. 根据权利要求 6 所述的剩余氨水处理装置，其特征在于：所述旋转填料的轴向厚度为壳体内腔高度的 1/4 ～ 1/2。

8. 根据权利要求 6 所述的剩余氨水处理装置，其特征在于：所述转轴与壳体之间设有机械密封装置，通过连轴传动或者皮带轮传动或者齿轮传动实现旋转传动。

一种剩余氨水处理装置

技术领域

[0001] 本实用新型属于节能环保技术领域，具体涉及一种减少设备投资，能保证剩余氨水处理过程连续高效稳定运行，使废水污染物指标达到水处理系统要求的剩余氨水处理装置。

背景技术

[0002] 在煤焦化行业中，剩余氨水主要产生于煤气的冷却过程中，从炭化室导出温度达650～700℃的荒煤气用循环氨水通过喷头强烈喷洒进行冷却，将煤气温度降到80～85℃。同时煤气中的焦油约有50％～60％被冷凝下来，部分焦油与煤尘和焦炭粒混在一起构成焦油渣。煤气冷却后，温度仍相当高，且还含有大量的焦油气和水汽。为了便于输送，减少鼓风机的动力消耗和有效地回收化学产品，煤气须经过汽液分离器后，作进一步冷却到25～35℃（立管式初冷器）或21～22℃（横管式初冷器）。冷凝液经水封槽流入上段冷凝液槽，用泵将其送入初冷器上段进行喷洒，多余部分送到机械化氨水澄清槽。由气液分离器分离下来的焦油和氨水首先进入机械化氨水澄清槽，在此进行氨水、焦油和焦油渣的分离。经机械化氨水澄清槽出来的氨水，一部分进入焦炉室喷洒冷却煤气，一部分作为剩余氨水经中间槽重力除油后直接进入蒸氨系统，由于单纯的重力油水分离效果不理想，使剩余氨水中仍含有一定量焦油（400ppm以上），直接送入蒸氨系统后，将有大量的焦油沉淀在蒸氨塔德筛板上，严重影响蒸氨塔操作。同时也有大量的油类带入污水处理系统，使得污水处理系统污泥中的细菌活性受到抑制、严重时导致细菌中毒，需对剩余氨水除油。

[0003] 对于剩余氨水处理技术，目前大多采用重力沉降、射流气浮除油技术和陶瓷膜过滤器除油后，使用蒸氨塔蒸氨工艺。

[0004] 重力沉降：是现有氨水脱焦油中最主要的分离方法，采用重力沉降原理，利用氨水和焦油的密度差，当氨水在分离设备中有足够的停留时间时，氨水与焦油可较好分离，但需增加分离设备体积，增大设备投资，此外，重力沉降对于液滴粒径小于10um的液滴处理效果极差，增大停留时间也无法有效去除小粒径焦油液滴。

[0005] 射流气浮除油技术：剩余氨水利用自流的方式进人设备，再用泵将氨水加压，利用文氏管将空气吸人氨水中，使空气与氨水混合后，进入溶气室。在溶气室内，空气与氨水进一步混合，达到液体溶气的目的。然后进入气浮除油室，经过射流喷头射流释压，微气泡上浮后再经过分布器，使气泡在气浮除油室内均匀分布。在微气泡上升的过程中吸除剩余氨水中的焦油及其他杂质，上升至液面，漫过气浮除油室堰板，满流溢出，实现除油，射流气浮除油往往与机械化澄清槽联合使用，往往机械化澄清槽除油效率较低，造成射流气浮除油负荷较高，除油效果也不理想，同时增加能耗。

[0006] 陶瓷膜过滤器除油：陶瓷膜过滤管存在着不规则的、大小不同的、纵横交叉的空隙，它所形成的空隙率已达到39％，具有较大的渗透通过量，剩余氨水在上述空隙中做不规则的流动（或折流），存在于氨水中的焦油被得以截留，且使被拦截物从大到小依次拦截，同时陶瓷膜过滤管具有吸附作用，在管壁上吸附含油污水的胶脂物，在管壁上使被拦截物

从大到小被依次拦截，使沉积物下降于滤管以下部位，漂浮物存在于滤管以上部位（包括浮油），然后分别采用内灌（管内壁）外排（管外壁）水的新的过滤工作原理，新设相应的压板（阻油）、安装支架、固定卡环等，然后采用汽水反冲洗工艺，有利于连续循环使用及提高使用效率和延长使用期限。

[0007] 蒸氨塔：从属于解吸塔，是使溶解于循环水中的氨气通过热载体的传热而挥发释放出来的操作设备日，采用一般的载热体水蒸汽作为加热剂，使循环水液面上氨气的平衡蒸汽压大于热载体中氨气的分压，汽液两相逆流接触进行传质传热，从而使氨气逐渐从循环水中释放出来，在塔顶得到氨蒸汽与水蒸汽的混合物，在塔底得到较纯净的循环水。蒸氨塔作为传统和成熟的蒸氨设备，被广泛应用于剩余氨水处理工艺中，但蒸氨塔有蒸氨效率容易受很多因素影响，操作复杂，水蒸汽用量大，设备投资大等缺点。

[0008] CN101172729A 公布了焦化厂剩余氨水物理化学处理工艺，是将剩余氨水经蒸氨预处理后，调节 pH 值至 11 ～ 12，通入曝气池中，加入足量的 NaClO，在曝气的同时进行氧化还原反应，之后依次通过过滤池、吸附池和沉淀池进行物理处理后排放。该工艺设备投资大，占地面积大，剩余氨水中的焦油无法回收，且无法为后续的脱硫系统提供碱源。

[0009] CN 103693797A 公布了一种剩余氨水处理工艺，将高温循环氨水泵入蒸氨塔顶部，析出其中的部分挥发氨，析出部分挥发氨的高温循环氨水与氢氧化钠溶液混合后，高温循环氨水中的铵盐生成游离氨，进入蒸氨段析氨。该工艺没有脱硫传统的蒸氨塔工艺，没有考虑焦油含量的影响。

实用新型内容

[0010] 针对上述问题，本实用新型的主要目的在于提供一种减少设备投资，能保证剩余氨水处理过程连续高效稳定运行，使废水污染物指标达到水处理系统要求的剩余氨水处理装置和工艺。

[0011] 本实用新型是通过下述技术方案来解决上述技术问题的：一种剩余氨水处理装置，所述剩余氨水处理装置包括剩余氨水槽，相分离器，氨水换热器、强化蒸氨设备；

[0012] 剩余氨水槽通过管道连接相分离器，相分离器通过管道连接氨水换热器，剩余氨水槽和相分离器之间的管道上安装有剩余氨水泵；

[0013] 相分离器的底部连接有将相分离器中分离出的焦油回收的焦油中间槽；相分离器的上部安装有出氨水的氨水管道，氨水管道连接在氨水换热器上；

[0014] 相分离器和氨水换热器之间的氨水管道上依次安装有氨水缓冲罐和将氨水导入氨水换热器的氨水换热器泵；

[0015] 氨水换热器上安装有氨蒸汽进入强化蒸氨设备的蒸汽管道，强化蒸氨设备上部连接将氨汽进入脱硫工段的管道，强化蒸氨设备下部安装废水出水管道，废水出水管道连接废水缓冲罐，废水缓冲罐出来的废水管道分为两支，其中一支连接再沸器，另外一支连接氨水换热器；

[0016] 再沸器的顶部安装有将蒸汽导入强化蒸氨设备的蒸汽管道。

[0017] 在本实用新型的一个优选实施例子中，所述相分离器包括：

[0018] 一筒体；

[0019] 一设置在筒体一端上侧的物料进口，所述物料进口上设有进口阀门，所述物料进

口的一端连接一进料管；

[0020] 一与物料进口另一端连接的进口件，所述进口件通过法兰与物料进口连接，并延伸至筒体的中部；

[0021] 一与进口件连接的整流器；

[0022] 一设置在整流器后方的纤维填料段，所述纤维填料段通过焊接在筒体内的填料段支架进行固定；

[0023] 一设置在纤维填料段后方的折流板组段，所述折流板组段通过焊接在筒体内的板组支架进行固定；

[0024] 一设置在折流板组段后方的沉降段，所述沉降段为液液分离提供足够的停留时间，防止轻相和重相相互夹带；

[0025] 一设置在筒体底部外侧面上的小筒体，所述小筒体的上端与筒体内部导通，所述小筒体的底部设有焦油出口；

[0026] 若干个设置在筒体上的便于观测筒体反应情况的界面计口；

[0027] 一设置在筒体顶部的氨蒸汽出口；

[0028] 所述相分离器还包括开在相分离器的壳体上的备用口、安装孔、多个人孔、多个排污口；

[0029] 筒体下方固定有支撑整个相分离器的支座。

[0030] 在本实用新型的一个优选实施例子中，所述相分离器还包括安装在设备筒体上的备用口。

[0031] 在本实用新型的一个优选实施例子中，所述相分离器还包括筒体的顶部还设有排空口。

[0032] 在本实用新型的一个优选实施例子中，所述相分离器还包括筒体的顶部还设有安全阀口。

[0033] 在本实用新型的一个优选实施例子中，所述强化蒸氨设备包括壳体，壳体内腔中设有转鼓，转鼓内设有旋转填料，壳体内腔的中心位置设有液体分布器，液体分布器位于旋转填料的内环之内并与旋转填料的内环之间留有间隙，转鼓下部设有转轴，转轴与转鼓同心连接并且下端穿出壳体与旋转动力结构连接；所述的壳体的顶部设有液体进口和气体出口，壳体的底部设有液体出口和气体进口，液体进口经由泵装置与废水储罐连接，气体进口与蒸汽来源连接，液体出口连接废水缓冲罐，气体出口连接气体吸收系统或下一级设备的气体进口。

[0034] 在本实用新型的一个优选实施例子中，所述旋转填料的轴向厚度为壳体内腔高度的 1/4 ～ 1/2。

[0035] 在本实用新型的一个优选实施例子中，所述转轴与壳体之间设有机械密封装置，通过连轴传动或者皮带轮传动或者齿轮传动实现旋转传动。

[0036] 在本实用新型的积极的进步效果在于：本实用新型采用的分离装置为静设备无需任何外部动力即可实现高效脱油，装置内部采用特殊结构，有效减小设备大小，同时满足足够的停留时间，剩余氨水中的固体颗粒不会堵塞设备，能保证除油过程连续稳定运行，同时采用的强化蒸氨设备尺寸小，所需蒸汽量小，蒸氨效率高。

附图说明

[0037] 图 1 为本实用新型的整体结构示意图。

[0038] 图 2 为本实用新型中相分离器的结构示意图。

[0039] 图 3 为本实用新型中强化蒸氨设备的结构示意图。

具体实施方式

[0040] 下面结合附图给出本实用新型较佳实施例，以详细说明本实用新型的技术方案。

[0041] 图 1 为本实用新型的整体结构示意图，如图 1 所示：本实用新型提供的剩余氨水处理装置，包括剩余氨水槽 1，相分离器 2，氨水换热器 4、强化蒸氨设备 5，剩余氨水槽 1 通过管道连接相分离器 2，相分离器 2 通过管道连接氨水换热器 4，剩余氨水槽 1 和相分离器 2 之间的管道上安装有剩余氨水泵 3；相分离器 2 的底部连接有将相分离器 2 中分离出的焦油回收的焦油中间槽 8；焦油中间槽 8 通过焦油泵 9 将焦油抽洗至焦油加工油库，相分离器 2 的上部安装有出氨水的氨水管道，氨水管道连接在氨水换热器 4 上。

[0042] 相分离器 2 和氨水换热器 4 之间的氨水管道上依次安装有氨水缓冲罐 6 和将氨水导入氨水换热器 4 的氨水换热器泵 7。

[0043] 氨水换热器 4 通过管道连接强化蒸氨设备 5；由氨水换热器进行加热后进入强化蒸氨设备 5，氨水换热器 4 上安装有氨蒸汽进入强化蒸氨设备 5 的蒸汽管道，强化蒸氨设备 5 上部连接将氨汽进入脱硫工段的管道，强化蒸氨设备 5 下部安装废水出水管道，废水出水管道连接废水缓冲罐 10，废水缓冲罐 10 出来的废水管道分为两支，其中一支连接再沸器 11，另外一支连接氨水换热器 4。

[0044] 再沸器 11 的顶部安装有将蒸汽导入强化蒸氨设备 5 的蒸汽管道。

[0045] 图 2 为本实用新型中相分离器的结构示意图，如图 2 所示：本实用新型中的相分离器 2 包括如下构件：筒体、设置在筒体一端上侧的物料进口 201，所述物料进口 201 上设有进口阀门，所述物料进口 201 的一端连接一进料管（安装剩余氨水泵 3 的管道）；一与物料进口 201 另一端连接的进口件 202，所述进口件 202 通过法兰与物料进口 201 连接，并延伸至筒体的中部；一与进口件 202 连接的整流器 203；一设置在整流器 203 后方的纤维填料段 205，所述纤维填料段 205 通过焊接在筒体内的填料段支架 204 进行固定；一设置在纤维填料段 205 后方的折流板组段 207，折流板组段 207 通过焊接在筒体内的板组支架 2021 进行固定；一设置在折流板组段 207 后方的沉降段 209，所述沉降段 209 为液液分离提供足够的停留时间，防止轻相和重相相互夹带；一设置在筒体底部外侧面上的小筒体 2018，小筒体 2018 的上端与筒体内部导通，小筒体的底部设有焦油出口 2017；若干个设置在筒体上的便于观测筒体反应情况的界面计口 2013、2014、2015、2016；所述小筒体内的液面高度受界面自动控制系统控制（图中没有示意出）；设置在筒体顶部的氨蒸汽出口 2011。

[0046] 相分离器 2 还包括开在相分离器 2 的壳体上的备用口 2023、安装孔 2024、多个人孔 206 和 2012、多个排污口 2020、2022；筒体下方固定有支撑整个相分离器 2 的支座 19。

[0047] 本实用新型中的相分离器还包括安装在设备筒体上的备用口 2023。本实用新型中的相分离器还包括筒体的顶部还设有排空口 2012，排空口 2010 用于排出设备中的气体，使物料充满整个设备。相分离器还包括为了提高筒体加工时的安全性，在筒体的顶部还设有安全阀口。

[0048] 为了达到更好的反应效果，本实用新型中整流器 203 为分布有 10 ～ 100mm 直径开孔的钢板，其焊接在筒体的内部；为了便于筒体的排污，本实用新型在筒体的底部设有多个排污口，排污口的个数根据实际需要而定。

[0049] 本实用新型中的筒体上设有多个人孔以及若干界面计口，人孔方便设备安装与检修，界面计口上设有远程功能的界面计便于自动控制界面位置，有效防止分散相夹带；为了提高筒体加工时的安全性，在筒体的顶部设有安全阀口；筒体的顶部还设有排空口，排空口用于排出设备中的气体，使物料充满整个设备。

[0050] 图 3 为本实用新型中强化蒸氨设备的结构示意图。如图 3 所示：本实用新型中的强化蒸氨设备 5 包括壳体 25，壳体 25 内腔中设有转鼓 27，转鼓 27 内设有旋转填料 26，壳体 25 内腔的中心位置设有液体分布器 28，液体分布器 28 位于旋转填料的内环之内并与旋转填料的内环之间留有间隙，转鼓 27 下部设有转轴 29，转轴 28 与转鼓 27 同心连接并且下端穿出壳体 25 与旋转动力结构连接；所述的壳体 25 的顶部设有液体进口 30 和气体出口 33，壳体 25 的底部设有液体出口 32 和气体进口 31，液体进口 30 经由泵装置与废水储罐连接，气体进口 31 与蒸汽来源连接，液体出口 32 连接废水缓冲罐，气体出口 33 连接气体吸收系统或下一级设备的气体进口。

[0051] 在具体的实施过程中，为了保证反应效果，旋转填料 26 的轴向厚度为壳体 25 内腔高度的 1/4 ～ 1/2。转轴与壳体之间设有机械密封装置，通过连轴传动或者皮带轮传动或者齿轮传动实现旋转传动。

[0052] 本实用新型中提供的剩余氨水处理工艺，由焦炉中出来的粗焦油、氨水和荒煤气的混合物料，首先由汽液分离器将荒煤气与氨水和粗焦油的混合物分离，荒煤气去下一工序，含焦油的氨水进入机械化氨水澄清槽，由于焦油和氨水的密度差，通过重力沉降作用，焦油和氨水会发生分离，澄清槽下部出焦油，焦油收集至焦油中间槽，由焦油泵输送至焦油加工油库，澄清槽上部出氨水，氨水进入循环氨水槽，由氨水泵将一部分重新输送至焦炉中作冷却煤气用，另一部分氨水进入剩余氨水槽，由泵输送至相分离器对剩余氨水进行精分离，剩余氨水由物料进口 1 进入相分离器筒体内部，在进口件及整流器的双重作用下，保证剩余氨水在相分离器筒体内部做层流流动，通过由填料段支架支撑的纤维填料段 5 时，分散在剩余氨水中的焦油小液滴吸附在纤维上，小液滴在纤维上逐渐增大，增大至一定程度后脱离纤维，进入特殊板组段，焦油大液滴在特殊板组段进一步增大，同时由于特殊板组段的特殊结构，在浅池沉降作用下，焦油和氨水实现高效快速分离，焦油大液滴进入沉降段，保证焦油在设备中有足够的停留时间，最后焦油大液滴进入小筒体，形成连续液层，氨水由相分离器氨水出口排出，焦油由小筒体上焦油出口排出，焦油的排出由液液界面自动控制系统控制，由相分离器中排除的氨水进入氨水缓冲罐，由氨水泵输送至氨水换热器加热后，进入强化蒸氨设备（如剩余氨水中固定氨含量角度，可加入 30％ NaOH 溶液，将固定铵转化为挥发氨），通过液体分布器在转鼓内径处均匀分布，剩余氨水和蒸汽在旋转填料中充分接触，从而将剩余氨水中的氨氮转移到蒸汽中。处理后的蒸汽从气体出口排出，送入下级处理工序或下一级设备的气体进口，脱除氨氮的废水进入废水缓冲罐后由泵输出，一部分进入再沸器为强化蒸氨设备提供蒸汽，一部分经换热器与剩余氨水换热后进入废水处理系统。

[0053] 本实用新型中界面自动控制系统由带远传功能界面计、自动控制阀及闸阀等组成，自动控制液液界面，使焦油自动定时排出（图中没有示意出）。

[0054] 本实用新型中相分离器所需的进口压力较低，一般为 1 ～ 6barg。

[0055] 本实用新型中相分离器初始压降较低，为 5kP ～ 10kP。

[0056] 本实用新型中相分离器进口流量大小可在正常流量的 50％～ 110％范围内变动。

[0057] 本实用新型中旋转填料可以选为金属材质、金属外包非金属材质或非金属材质。

[0058] 采用本实用新型的工艺之后，降低设备大小，减少设备投资，剩余氨水中焦油含量降低至其溶解度附近，消除对后续蒸氨工段的影响，同时废水中氨氮及焦油含量降低至最低水平，消除废水对水处理系统的恶劣影响，同时采用的分离设备拥有特殊内部结构，能防止剩余氨水中的固体颗粒堵塞填料，保证剩余氨水处理过程连续高效稳定运行。

[0059] 以上显示和描述了本实用新型的基本原理和主要特征和本实用新型的优点。本行业的技术人员应该了解，本实用新型不受上述实施例的限制，上述实施例和说明书中描述的只是说明本实用新型的原理，在不脱离本实用新型精神和范围的前提下，本实用新型还会有各种变化和改进，这些变化和改进都落入要求保护的本实用新型范围内，本实用新型要求保护范围由所附的权利要求书及其等效物界定。

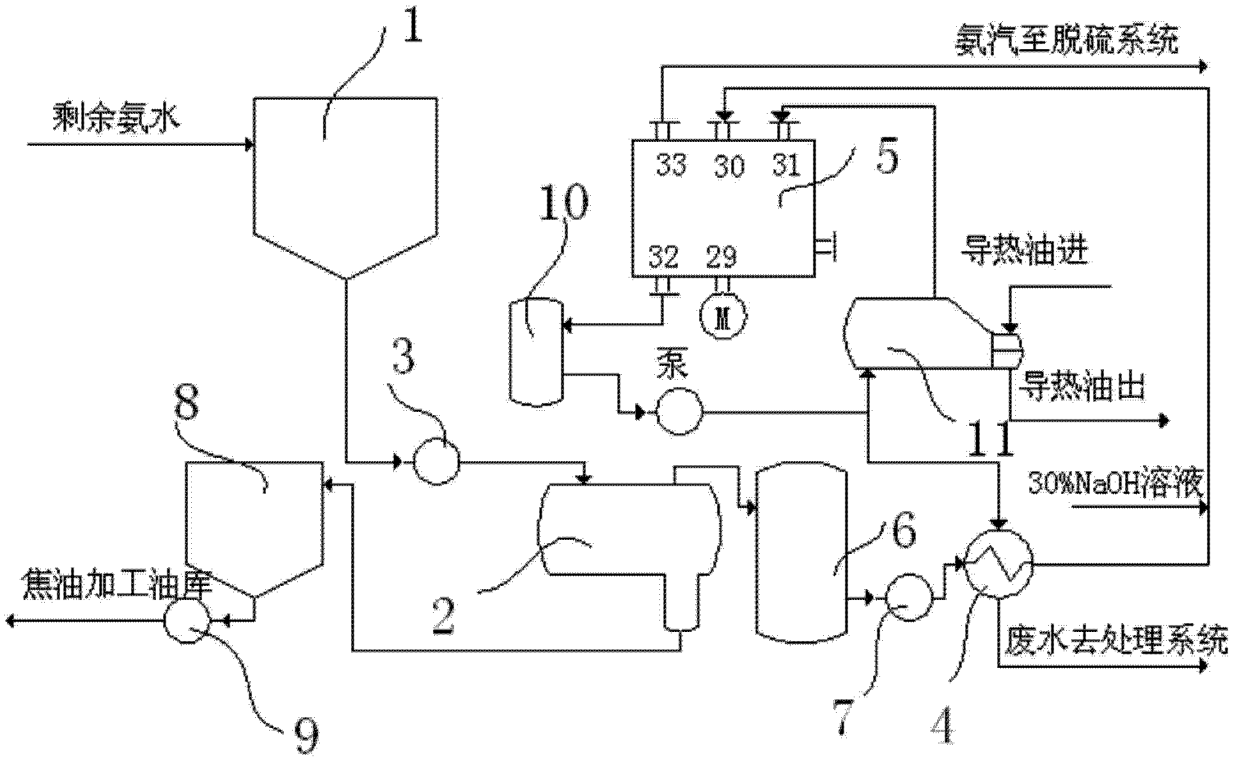

1
剩余氨水
氨汽至脱硫系统
33
30
31
5
10
32
29
M
导热油进
泵
3
导热油出
8
11
30%NaOH溶液
6
焦油加工油库
2
废水去处理系统
9
7
4

图 1

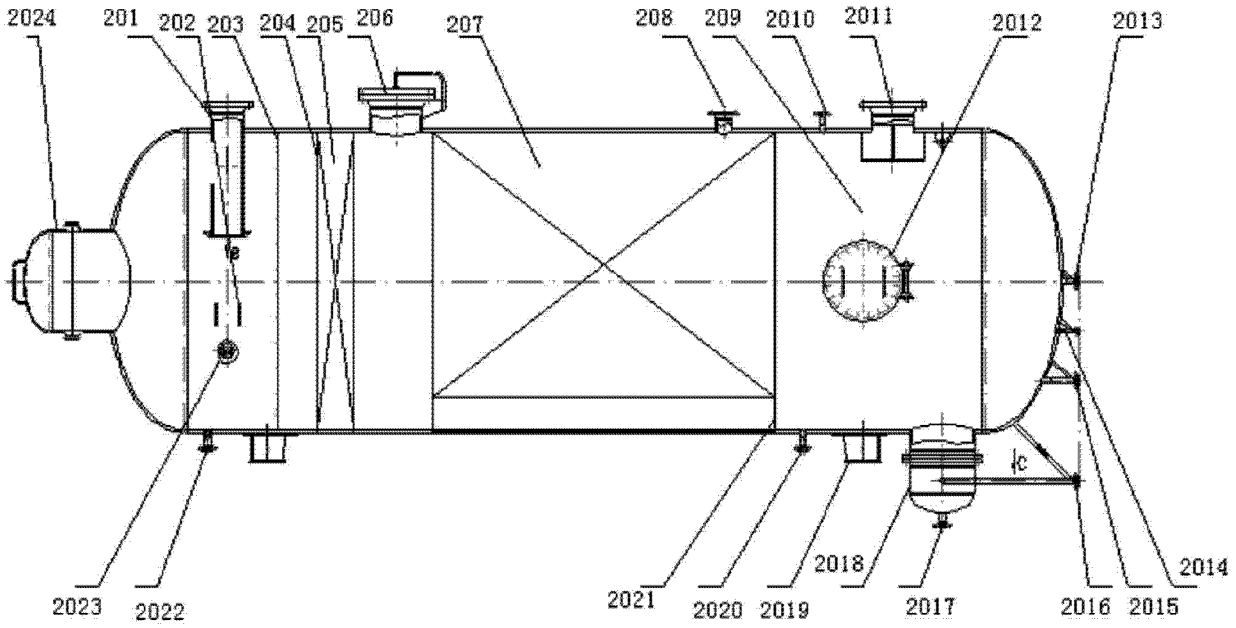

2024
201
202
203
204
205
206
207
208
209
2010
2011
2012
2013
2023
2022
2021
2020
2019
2018
2017
2016
2015
2014

图 2

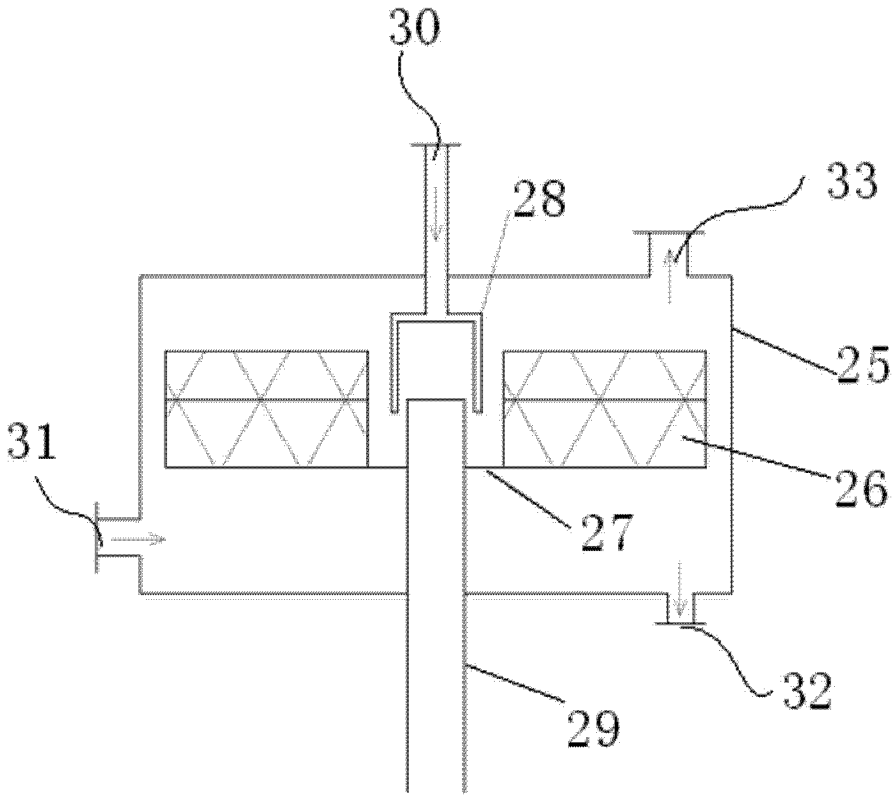


图 3