

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B01D 63/02

B01D 63/00



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 96197140.1

[43] 授权公告日 2003 年 3 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 1102425C

[22] 申请日 1996.9.19 [21] 申请号 96197140.1

[30] 优先权

[32] 1995.9.21 [33] JP [31] 242758/1995

[32] 1995.11.13 [33] JP [31] 294002/1995

[86] 国际申请 PCT/JP96/02699 1996.9.19

[87] 国际公布 WO97/10893 日 1997.3.27

[85] 进入国家阶段日期 1998.3.23

[71] 专利权人 旭化成株式会社

地址 日本国大阪府

[72] 发明人 谷口超 菅伸彦

[56] 参考文献

EP0408000 1991.01.16 A61M1/18

EP0408000 1991.01.16 A61M1/18

US-4898670 1990.02.06 B01C13/00

US-5472601 1995.12.05 B01D63/00

审查员 刘天佐

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

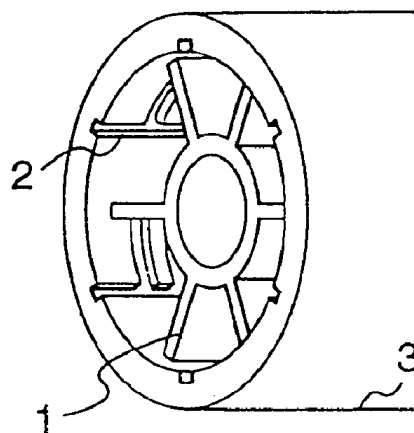
代理人 孙 征

权利要求书 2 页 说明书 21 页 附图 5 页

[54] 发明名称 中空纤维膜组件

[57] 摘要

一种中空纤维膜组件包括一种组件壳及一种中空纤维膜束，后者包括许多中空纤维膜，纤维膜束至少一端粘接并固定于组件壳上，其中中空纤维膜束与组件壳的粘接部分包括一种硅树脂，固定在至少一个粘接部分，起加强连接作用的加强筋固定在至少一个连接处并直接固定于组件壳上。本中空纤维膜组件可长期对含有臭氧的水进行膜滤处理，并且可用含臭氧水进行重复清洗。



1. 一种中空纤维膜组件包括，一个组件壳及一种中空纤维膜束，后者包括：许多中空纤维膜，至少该束的一端粘接并固定于组件壳上，其特征在于，中空纤维膜束及组件壳的粘接部分包括一种硅树脂，并且至少在粘接部分之一，用于加强粘接部分的一种加强筋直接固定于该组件壳上。

2. 根据权利要求1所述的中空纤维膜组件，其特征在于，从下述一组方式中选择至少一种方式将加强筋固定于组件壳上，该组方式包括螺纹连接、与组件壳上配备的凹口部分相结合，熔融与焊接，或者加强筋与组件壳铸为一体。

3. 根据权利要求1或2所述的中空纤维膜组件，其特征在于：垂直于中空纤维膜组件纵向的加强筋的横截面具有径向形状，网络形状或径向形状与同轴形状的组合形状。

4. 根据权利要求1至3中的任何一个所述的中空纤维膜组件，其特征在于：加强筋为一平板或多个按平行于中空纤维膜组件的纵向排列的许多平板的组合，在所述平板上具有许多孔。

5. 根据权利要求1至4中的任何一个所述的中空纤维膜组件，其特征在于：整个加强筋都埋置于粘接部分内。

6. 根据权利要求1至5中的任何一个所述的中空纤维膜组件，其特征在于：组件壳及加强筋由不锈钢、一种氟类树脂及一种氯类树脂或其结合物中的任何一种材料组成。

7. 根据权利要求1至6中的任何一个所述中空纤维膜组件，其特征在于：中空纤维膜包括一种氟类树脂。

8. 根据权利要求1至7中的任何一个所述中空纤维膜组件，其特征在于：中空纤维膜束与组件壳的粘接部分包括通过固化一种液态硅橡胶所得的一种硅树脂。

9. 根据权利要求1至8中的任何一个所述的中空纤维膜组件，其

特征在于：中空纤维膜与组件壳的粘接部分为通过固化一种加聚类液态硅橡胶所得的一种硅树脂，固化前粘度为 $10\text{mPa} \cdot \text{sec}$ 至 $250\text{Pa} \cdot \text{sec}$ ，固化前的重量平均分子量为 5000 至 300,000。

10. 根据权利要求 1 至 9 中的任何一个所述的中空纤维膜组件，其特征在于：中空纤维膜与组件壳的粘接部分为通过固化一种加聚类硅橡胶所得的一种硅树脂，其断裂抗拉强度至少为 2MPa 。

中空纤维膜组件

本发明涉及一种中空纤维膜组件,该组件适合于各种水处理过程中过滤大量的含臭氧水,比如,将河水、湖水或地下水处理为饮用水,以及海水或废水的处理。

在河水、湖水、海水、工业废水等的净化过程中,至今仍然采用絮凝剂如氯化多铝等将水中混浊物聚集为絮凝物。比如, Gihodo 出版 (1985 年)的 Kenji TANBO 和 Koichi OGASAWARA 所著的“Josui no Gijutsu”(水净化技术),一书中第二章详细介绍了加入絮凝剂的一种净化水方法(絮凝法)。然而,在这种方法中,当生水,如河水、地下水、废水等的质量波动时,有必要优化所加入的絮凝剂量、pH 值以及对应于质量波动的条件以便完成有效的处理,且需要进行一次初步试验如所谓的缸试验。在传统的水净化方法中,不仅操作如此复杂,而且需要大规模设备,如,絮凝体形成池、沉淀池、沙过滤设备或类似设备。

为了克服上述絮凝法的缺点,并通过不受生水质量波动较大影响的简洁设备来得到稳定的水质,已提出用一种膜进行水处理的新工艺。

在工业应用中,很难单独使用膜。但是,从下列角度看,即:使用膜可确保低成本下单位体积高容量的处理量,由聚合物制成的中空纤维膜作为膜组件已投入实际应用中。中空纤维膜组件可以制造如下:将这种中空纤维膜放入组件壳中,至少使膜的一端与一种热固性树脂,如环氧树脂、聚氨酯树脂或类似物粘接并固定,然后切除不必要的粘接部分并打开纤维的中空部分。

然而,当使用上述膜组件时,存在一种问题,即;随着时间的变化,处理水的渗透速度下降(日本膜协会及日本管理协会主办的《新膜技术报告论文集'92》,预印本 3, 1992)。

为解决这些问题,最近提出一种方法,通过先用臭氧处理生水,这

样可阻止处理水的渗透流速随时间延长而下降〔美国水工协会

(AWWA)杂志, 77 (60 - 65) (1985)〕; 在膜滤之前, 往生水中注入臭氧然后过滤含有臭氧的生水 (JP - A - 4 - 108518) 以阻止过滤膜堵塞的方法; 在分离含油废水中的油和水时, 膜滤之前, 向油水分离器中加入臭氧或过氧化氢 (JP - A - 63 - 93310); 当清洗分离膜时, 采用含臭氧水恢复降低的渗透流速的一种方法 (JP - A - 3 - 249927); 以及等等。

当因有机材料而引起的膜堵塞现象发生时, 采用臭氧处理法特别有效; 然而, 需要一种能够耐臭氧的强氧化作用的膜组件。例如, 当采用一种有机中空纤维膜滤含臭氧水时, 由膜组件、膜壳部分及粘接部分组成的膜必须不仅具有相应的结构材料所具备的相应功能, 而且必须至少在与含有臭氧气或含臭氧的水接触的部分具备耐臭氧性能。此外, 从膜组件寿命的工业角度看, 需要耐臭氧性至少半年, 最好为 1 - 3 年。

作为一种具有耐臭氧的膜组件, 至今已有, 例如, 用一种陶瓷膜制成的无机膜组件, 用平膜状超滤膜的全 PVDF Ultrastack™, 该超滤膜由聚偏二氟乙烯 (PVDF) 制成, 由《超纯水》杂志 7 (6), 32 - 36, 38 - 40 (1990) 描述, 以及类似物。然而, 用一种陶瓷膜的组件价格昂贵并存在一个问题, 即: 在设备的紧致化方面有一定的限制。而且, 采用全部 PVDF Ultrastack™ 的膜滤系统中, 设备紧致化困难, 另外, 当试图采用一种交叉流动过滤系统时, 该系统对于稳定保持渗透流速十分优异, 上述应用就很困难。

此外, 当生水包含无机材料, 如泥沙, 即使采用了一种臭氧处理, 仍存在这种问题, 即: 无机材料集聚在膜表面, 随着时间延长会降低渗透流速, 为解决这些问题, JP - A - 7 - 265671 揭示了一种外压交叉流动过滤系统, 该系统使得物质难于堵塞, 也不易于在膜表面堆集, 并能得到较大的膜表面, 而且一种外压系统膜组件能通过常规的充气清洗法 (描述为一种空气泡) 排放已堆积在中空纤维膜之间的悬浮物质。然而, 这些膜组件使用硅橡胶作为粘接剂, 用于组件壳上膜

的粘接与固定，因此，虽然他们可短期使用或应用于一个小组件直径的场合，但他们缺乏强度，不适于商业化规模的长期稳定过滤。因此，强烈要求研制一种更先进的膜组件。

本发明的目的在于提供一种中空纤维膜组件，当使用一种有机中空纤维膜过滤处理大量水时，臭氧具有的强氧化性能几乎不破坏本发明所提供的中空纤维膜组件，在该中空纤维膜上几乎不会引起水中悬浮物的堆积，该膜可用于长期稳定的水处理工艺中，且在该膜内，用于将中空纤维膜粘接并固定在组件壳上的粘合剂具有优异的抗压强度。

本发明人已经作过大量的研究并因此发现上述目的可通过本发明的膜组件得以实现。

本发明涉及一种中空纤维膜组件，包括一种组件壳及一种具有许多中空纤维膜的中空纤维膜束，至少中空纤维膜束的一端粘接并固定于组件壳上，而中空纤维膜束及组件壳的粘接部分包括一种硅树脂，并且至少在粘接部分之一处，有用于增强粘接部分的一条加强筋直接固定于组件壳上。

而且，下述为本发明的优选模式：

(1)加强筋至少由下面一组方法中选择的一种方法固定于组件壳上，该组方法包括：螺纹连接，与一种在组件壳上配备的凹口部分结合，熔合并焊接，或者加强筋与组件壳铸在一起。

(2)加强筋的横截面垂直于中空纤维膜组件的纵向且具有径向形状，网络形状或径向形状与同轴形状的结合形状。

(3)加强筋为一个平板或许多以平行于中空纤维膜组件的纵向方向排列的平板的组合，并且在所述板上具有许多孔。

(4)加强筋全部埋置于粘接部分中。

(5)组件壳及加强筋由下列材料的任一种组成，即：不锈钢、氟类树脂及氟类树脂或其组合物。

(6)中空纤维膜由一类含氟树脂组成。

(7)中空纤维膜及组件壳的粘接部分由经过固化液态硅橡胶而得到的硅树脂组成。

(8) 中空纤维膜及组件壳的粘接部分为一类硅树脂, 该树脂通过固化一种加聚型液态硅橡胶而得, 固化前粘度为 $10\text{mPa} \cdot \text{sec}$ 至 $250\text{Pa} \cdot \text{sec}$, 固化前的平均分子量为 5000 至 300,000。

(9) 中空纤维膜及组件壳的粘接部分为一种硅树脂, 该树脂通过固化一种加聚类硅橡胶而得, 固化后采用 JIS K6301 法测得的 JIS - A 硬度至少为 30, 断裂时的抗拉强度至少为 2MPa。

图 1 为本发明的带有凹口部分的组件壳及加强筋的一个实施例的透视图。

图 2 为本发明的加强筋及带有凹口部分组件壳的实施例的透视图。

从图 3 至图 7 的每幅图为本发明的加强筋的一个实施例的横截面图。

图 8 为本发明的组件的一个横截面图。

图 9 为图 8 中的组件沿 A - A' 的横截面图。

图 10 为本发明组件的一个实施例的横截面图。

图 11 为图 10 中的组件沿 B - B' 的横截面图。

图 12 为本发明的组件的一个实施例的横截面图。

图 13 为图 12 中的组件沿 C - C' 的横截面图。

图 14 为本发明的组件的一个实施例的横截面图。

图 15 为图 14 中的组件沿 D - D' 的横截面图。

图 16 为传统的外压系统组件的一个实施例的横截面图。

图 17 为图 16 中的组件沿 E - E' 的横截面图。

使用本发明的膜组件进行水处理时, 需要调节生水中的臭氧浓度至一最佳值, 使得过滤操作稳定, 应考虑生水中有机物及无机物的浓度、产生臭氧的能量损耗等因素。通常, 用水浓度表示的臭氧浓度为 0.01 至 20ppm。

当臭氧浓度低于 0.01ppm 时, 尽管膜组件的耐臭氧性能足够, 但臭氧不能有效阻止水处理渗透速度随时间延长而下降以及防止堵塞, 因而臭氧的主要作用没有实现。而且, 也不足以实现以下计划, 即:

在清洗以及复洗过程中使用含臭氧的水恢复已降低的渗透流速的目的不可能有效实现。

另一方面，当臭氧浓度高于 20ppm 时，产生臭氧的处理成本如此之高，以致于在实际操作中不可取。较高的臭氧浓度为不必要的。对于本目的，当浓度高于所需值，并不能再通过提高浓度来得到进一步增加的效果。相反，会产生损坏设备的一些问题，比如：泵，管道等设备，包括组件都会因高浓度臭氧的强氧化作用而加速损坏，并使设备使用寿命缩短。考虑到这些因素，臭氧的浓度范围优选为 0.1 至 10ppm，更优选地为 0.2 至 8ppm。此处描述的为把本发明的中空纤维膜组件应用于臭氧存在时的水处理过程的一种情况；当然，本发明能应用于试剂不是臭氧的情况中，例如，次氯酸钠、过氧化氢等氧化剂共存于水中。

本发明中，水处理包括自来水处理，回收水处理、污水处理、海洋水处理等。更特别地，它包括通过过滤河水、湖水或地下水以得到饮用水的处理；用于一般家庭用水以及建筑用水过滤的回收水处理；用于处理或回收废水的污水处理；用于产生工业用水的水处理；用于获取冷却水、脱盐水或通过过滤海水形成盐电解过程的海水处理，等等。本发明特别适宜于过滤含有大量无机物，如：沙泥或悬浮物的河表层水或地下水的处理；废水如再次使用的污水、管道污水等含有高浓度的有机物的污水处理等等。而且，根据本发明，采用简洁设备可方便达到稳定的渗透流速，因此，本发明适宜于相对小规模地处理生水如河水或地下水的简单水处理工厂的水处理。

当使用本发明的膜组件时，可根据待处理的水量选择膜组件的尺寸。当处理大量的水用作饮用水时，通常使用组件壳外径为 3 至 20 英寸的膜组件。此外，膜组件的长度一般为 0.5 至 2 米。

用于本发明的中空纤维膜包括所谓的超滤膜以及精滤膜。

聚合物材料，如：蛋白质等的分子量可用如超滤膜或类似物（指下文分级分子量）的中空纤维膜进行分级，而且中空纤维膜，如微滤膜或类似物的平均孔径随膜的水渗透容量及过滤容量而变化；但是，在

超滤膜的情形下,分级分子量为 1,000 至 200,000 道尔顿,优选为 6,000 至 100,000 道尔顿,当在微滤膜的情形时,平均孔径为 0.01 至 $1\mu\text{m}$,优选为 0.1 至 $0.5\mu\text{m}$ 。

在臭氧存在条件下,实施膜滤的优点之一在于通过阻止因有机物而引起的膜堵塞,使渗透水量免于急剧下降,而达到稳定过滤。为了在工业上显著利用这一优点,必须充分考虑膜的孔径。在生水,包括河水,地下水等的传统过滤中,孔径越小,膜堵塞的现象越少,基于初始渗透水量的渗透水量的维持百分比相对较高,但渗透水的绝对量因孔径太小而变得较少。因此,当孔径太小时,尽管臭氧阻止堵塞的作用发挥出来了,但对于处理大量水,实现本发明目的的经济效益不显著。另一方面,当孔径太大时,上述臭氧作用发挥了出来,但无机物而非有机物极大地导致堵塞现象的发生,结果,引起了这种担心,即:它可能成为稳定过滤的障碍。更进一步地,由于通过膜而未过滤的物质质量增加了,过滤后的水质会受到具有大孔径的膜的不良影响,特别是当过滤水用作自来水时,它很难保证水质达到令人满意的效果。

承上所述,本发明的中空纤维膜为微滤膜的范畴之一,微滤膜的平均孔径优选为 0.01 至 $1\mu\text{m}$,更优选地为 0.1 至 $0.5\mu\text{m}$ 。此种情形下,平均孔径可由气流法 (ASTM F316 - 86) 测得。

从压力损失、膜强度及填充效率的观点看,中空纤维膜的尺寸通常为:外径为 0.5 至 5mm,内径为 0.2 至 4.5mm。

本发明中,中空纤维膜包括含氟类树脂,原因在于它能承受臭氧的强氧化作用。特别是,含氟类树脂包括聚四氟乙烯 (PTFE),四氟乙烯-全氟烷基乙烯醚共聚物 (PFA),四氟乙烯-六氟丙烯共聚物 (FEP),四氟乙烯-六氟丙烯-全氟烷基乙烯醚共聚物 (EPE),四氟乙烯-乙烯共聚物 (ETFE),聚氯三氟乙烯 (PCTFE),氯三氟乙烯-乙烯共聚物 (ECTFE),聚偏二氟乙烯 (PVDF) 等。特别地,从膜的耐臭氧性及机械强度优异的角度看,ETFE, PCTFE 及 PVDF 较为优选,此外,从成型性优异的角度看, PVDF 更为优选。

当其他材料用作中空纤维膜时,从耐臭氧角度看,可选用陶瓷膜,

但目前看成本高，经济上不合算。

本发明的中空纤维膜可用已知方法制备。例如，具有三维网状结构的一种中空纤维膜可通过采用湿法制备而成，该湿法包括使用一种溶剂或类似物制备一种初始树脂的液态混合物，然后从一个喷嘴中喷出处于中空状态的该液态混合物，并通过凝结剂或类似物模制该喷出的混合物；一种方法包括使用一种溶剂加热初始树脂的一种混合物以形成一种均匀的溶液，然后冷却该溶液以引起相分离；或相似的方法。而且，也可能通过一种所谓的拉伸法，界面敲击法，辐射蚀刻或类似法制备多孔膜的一种中空纤维膜，进一步地，JP - A - 3 - 215535揭示了一种采用混合萃取法制备一种中空纤维膜的方法，该方法可作为优选方法。该方法包括：用一种有机液体或无机粉末混合 PVDF 树脂，然后熔融模制该混合物，再从所得的模制品中萃取出有机液体或无机粉末。此时，疏水性硅石优选用作无机粉末。

作为本发明的中空纤维膜组件所用的组件壳，一般采用耐臭氧性能优异的不锈钢，如：SUS - 304，SUS - 304L，SUS - 316，SUS - 316L 或类似物。不锈钢重量大，因此涉及膜组件的安装互换等操作性不好。然而，它具有易于重复使用的优点，因此，它可作为一种优选材料。

从耐臭氧性能优异、轻质及良好操作性的角度看，下述树脂也可作为组件壳的材料：含氟类树脂，例如：聚四氟乙烯（PTFE）、四氟乙烯-全氟烷基乙烯醚共聚物（PFA）、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物（FEP）、四氟乙烯-六氟丙烯-全氟烷基乙烯醚共聚物（EPE）、四氟乙烯-乙烯共聚物（ETFE）、聚氯三氟乙烯（PCTFE）、氯三氟乙烯-乙烯共聚物（ECTFE）、聚偏二氟乙烯（PVDF）、聚氟乙烯（PVF）及类似物；氯类树脂，例如：聚氯乙烯（PVC）、聚偏二氯乙烯（PVDC）及类似物，等等。

此外，从成型能力、低成本及类似的观点看，上述不锈钢与树脂结合的组件壳也能用于本发明的中空纤维膜组件。

从耐臭氧、成型能力、机械强度及类似的观点看，用作组件壳材料

的氟类树脂优选为 ETFE 或 PVDF，更优选的为 PVDF，氟类树脂优选为 PVC。氟类树脂的耐臭氧能力略劣于氟类树脂，但组件壳需要有一定的厚度（1mm 至 10mm）可保证其强度等，所以，即使在表层部分引起轻微损坏，它也足以适用于膜使用的条件，比如：臭氧浓度、温度及使用期限。PVC 一般比昂贵的氟类树脂便宜，而且具有优异的机械强度及成型性，因此，它成为本发明的组件壳的优选材料。顺便提及，PVC 包括刚性及柔性两类，本发明采用刚性类 PVC。

中空纤维膜束及组件壳的粘接部分必须具有优异的耐臭氧性，而且也具有优异的粘接后机械强度、硬度，中空纤维膜束至组件壳的粘接强度，而且在制备组件时具有更优异的可加工性。例如，当使用具有优异耐臭氧性的氟类树脂进行熔融粘接方法时，由于树脂的熔点较高会担心中空纤维膜及组件壳变形。而且，虽然某些无机粘接剂具有优异的耐臭氧性，但它们耐水性和可加工性等较差，因此，它们难于在本发明的粘接部分中使用。

本发明者充分考虑用作粘结剂的必要条件，并已检验固化产物的性能和特征，因此发现：硅树脂是作为本发明的粘接部分的最佳材料。

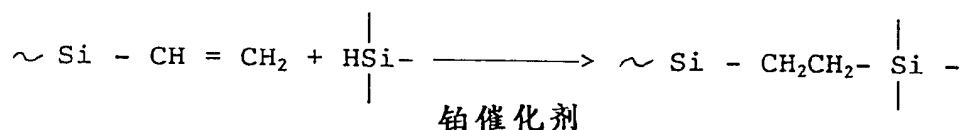
本发明中，硅树脂还包括硅橡胶。硅树脂可在低温下固化并具有优异的粘结性及耐气候性，因此，它们用作一种工业领域的粘结剂或密封剂。

本发明中，作为粘结剂，在硅树脂中，在液态硅橡胶之间使用了那些分类的硅橡胶。液态硅橡胶依其固化机理而分类为缩聚类及加聚类，本发明中，由于加聚类的固化反应速率易于控制、固化反应一致，可深度固化，可阻止产生副产物、尺寸稳定等因素，优选采用加聚类硅橡胶。在加聚类硅橡胶中，例如，固化反应速率可由固化温度、催化剂种类及用量、反应阻聚剂用量等因素自由调控。

由于加聚类在固化过程中不要求水；如：空气中潮气或类似物，而在缩聚类的固化过程需要水，因此，加聚类的固化反应可在表层及内部均相进行，而且在深度部分的固化性能优良。进一步地，加聚类不产生副产物，比如：水、乙醇、醋酸、酐、酮、胺、酰胺、羟胺等等

缩聚类固化反应产生的副产品，因此，加聚类具有良好的尺寸稳定性而且线性收缩相对较小。

加聚类硅橡胶按下述机理制得：具有乙烯基的聚硅氧烷与具有 Si-H 键的聚硅氧烷进行加聚反应生成交联的硅氧链。下述分子式 (1) 表示上述反应式的一个实例：



铂催化剂用于加聚类硅酮橡胶的固化催化剂，但是，如果有使上述催化剂脱活的某种固化阻止剂如：胺、有机磷化合物、硫化物、有机锡化合物等存在时，固化可能变得不充分，因此应避免模制时接触这些材料。

耐臭氧性根据液态硅橡胶的原料聚合物分子量而变，也随该原料聚合物含量、添加剂种类及含量等而变，因此，当选择液态硅酮橡胶时应充分考虑这些因素，此外，也应充分考虑固化前粘度、固化后机械特性等因素。关于耐臭氧性与原料聚合物分子量之间的关系，分子量越高，耐臭氧性越好，因而优先采用；但是，当分子量太高时，则固化前粘度就高，例如：当使用一种离心粘接机制备组件时，因所述粘度高而使可加工性变差。考虑到这些因素，原料聚合物的平均分子量优选为 5,000 至 300,000，更优选地为 10,000 至 100,000，最优选为 20,000 至 60,000。平均分子量采用粘度法测定。

另一方面，当液态硅橡胶具有触变性时，即使其分子量等同于上述值，离心粘接时其粘度也因而下降，因此，其可加工性得到改善，所以，当使用高分子量聚合物，优选的聚合物应具备所说的触变性。触变的性能也即所谓的触变性，指的是这样一种流变行为，即：增加剪切强度时粘度下降，而移去剪切强度时又回复起始高粘度。

当使用一种离心粘接机制备一种组件时，从可成型的角度看固化前粘度优选为 10mPa · sec 至 250Pa · sec，更优选的为 10mPa · sec 至 100Pa · sec。如果一种具有触变性的液态硅橡胶的粘度按照 JIS

高而且因臭氧作用引起的物理性能破坏较小而优选。

然而，即使使用上述的具有相对高强度的硅橡胶，工业应用所采用的大尺寸组件仍会在粘结部分导致粘结损坏而不能在有些情形下长期使用，尽管这取决于粘结部分的厚度。这通过使粘结部分厚度大到不致于引起粘结损坏而实现这种情况；然而，与通常使用的一种粘结剂相比，例如，环氧树脂、聚氨酯树脂或类似物，硅橡胶价格非常昂贵，当硅橡胶用量增加时，生产成本将显著增加，对于中空纤维膜的纵向过滤不起作用的部分数量变多，每个膜组件所得到的水量变小，运行成本将增加。因此，这种方法不能说是期望的方法。

另一方面，本发明人已经发现，在中空纤维膜与组件壳的粘结部分的组件壳内壁上直接固定加强筋，可阻止粘结部分的粘结损坏。按照这种方法，所用的硅橡胶量可下降，此外，组件壳上的加强筋的固定可采用下列方式完成，例如：螺纹连接到组件壳的内壁上，与组件壳上配备的凹口部分结合而固定，熔融固定，焊接固定或与组件壳铸为一体。按照这样一种固定方法，加强筋易于加工并且成本适于工业应用。这里，熔融指的是使用超声波，加热或熔剂使已插入至组件壳中的加强筋与组件壳的材料熔融粘结。而焊接指的是使用焊接棒或类似物使已插入至组件壳的加强筋加热从而达到将组件壳与加强筋固定的目的。

将中空纤维膜束放入组件壳的方法包括一种方法，它包括：在组件壳上固定加强筋，然后将中空纤维膜束放入组件壳中，和另一种方法，它包括：将中空纤维膜束放在至少一个加强筋上，然后将加强筋和中空纤维膜束放于组件壳中。当使用螺纹连接或凹口结合固定加强筋时，后一种方法特别有效。而且，当中空纤维膜束进入组件壳中时，一种保护网可环绕中空纤维膜束，这种保护网由一种塑料制成，例如：ETFE、PVDF、PCTFE、PTFE、PVC或类似物，或由一种金属制成，如：不锈钢、钛或类似物。

在本发明中，加强筋优选埋置于粘结部分成为一个整体。这是因为当整个加强筋置于粘结部分中时，即使由于长期使用或类似原因使得

粘结部分的粘结强度降低，也不会出现在使用过程中粘结部分与加强筋分开的现象，除非粘结部分断裂。当采取加强筋突出于中空纤维膜的一个开口的横截面这种构造时，切刀的刀刃易被加强筋损伤，安装完组件后，粘结及固定部分被切刀切开以打开中空纤维膜的中空部分。在这种结构中，当加强筋伸入组件内部时，中空纤维膜将与加强筋或类似物的末端摩擦并断裂，这是由于操作过程中流体的流动引起中空纤维膜摇摆而致。

然而，在某些条件下，甚至加强筋突出于组件的粘结部分的组件也能使用。例如：当加强筋由树脂组成，大多数情形下切刀的刀刃不被损坏。若加强筋与组件的材质相同时，根据膜的强度则膜不因膜与加强筋之间的摩擦而受极大损坏。

用作加强筋的材料包括：不锈钢，如：SUS - 304，SUS - 304L、SUS - 316，SUS - 316L 等等；氟类树脂，例如，聚四氟乙烯（PTFE）、四氟乙烯-全氟烷基乙烯醚共聚物（PFA）、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物（FEP）、四氟乙烯-六氟丙烯-全氟烷基乙烯醚共聚物（EPE）、四氟乙烯-乙烯共聚物（ETFE）、聚氯三氟乙烯（PCTFE）、氯三氟乙烯-乙烯共聚物（ECTFE）、聚偏二氟乙烯（PVDF）等；氯类树脂，如：聚氯乙烯（PVC）、聚偏二氯乙烯（PVDC）等等。

本发明中，进一步地，安装于粘接部分的加强筋形状从中空膜的切面方向观察优选为径向形状、网络形状或径向与同轴形状的综合形状。在组件壳中安装这种形状的加强筋，并固定它而且优选将加强筋以与中空纤维膜的纤维纵向平行的平板形式放置，因为，作为一种结果，被加强筋划分的一束中空纤维膜的填充密度及被填入的膜数量变成基本上与另一束中相同，而且能够增加被填入的膜数量。另外，在上述加强筋上钻许多孔，加强筋与硅树脂的粘接及固定更强，因此更为优选。

图1、2显示一种加强筋1与一种组件壳3的内壁配备的凹口部分2的连接固定的实施例。图3至7显示了该加强筋的横截面的实施例。

本发明的中空纤维膜组件可应用于一种内压过滤系统，在此系统中，生水放入中空纤维膜的中空部分而过滤从膜的内表面侧向外表面侧进行。或应用于一种外压过滤系统，在此系统中生水从中空纤维膜的外表面输入，过滤作用从膜的外表面向内表面侧进行。在内压过滤系统中，每单元截面积上生水流过组件的流通道面积值小于外压过滤系统得到的值，所以，具有保持相同线速所需的动力较小这一优势。但是，在某些情形下，会引起中空纤维膜的开口部分的堵塞，因此当没有进行高水平预处理时，内压过滤系统局限于处理生水浊度不大于 5 NTU 的样品，最好浊度不大于 3 NTU。另一方面，外压过滤系统可应用于处理具有高浊度的生水。外压过滤系统的膜组件中，许多中空纤维膜粘接并固定于组件壳里，并且在粘接部分设置有许多开口以供给生水及/或气体。

图 8 至图 13 显示了本发明的外压过滤系统的组件的实施例的截面图。

图 16 及图 17 中显示了外压过滤系统的传统组件，生水供给喷嘴 7 垂直于中空纤维膜 4 的纵向方向，生水从纤维束的外圆周部分流到中心，然后在纤维束的纵向流动。因此，在使用处理大量水的一种大口径组件的情况中，中空纤维膜束的直径变大，因此在膜束的直径方向产生压力损失，不可能达到全部纤维束对过滤起相同的作用，随着时间延长，过滤的水量下降。特别地，加入臭氧的生水被一种组件处理且过滤的水量急剧增加时，上述影响较大。而且，即使当使用一种充气清洗处理去除堆积于中空纤维膜束上的悬浮材料，传统的组件结构去除聚集在与喷嘴成 180°反向以及纤维束中心部分的悬浮物的效率仍然较低，特别地，当过滤带有臭氧的生水时，无机悬浮物大量吸附于膜上，因此有必要使组件具有这样一种结构，使充气清洗效率高。充气清洗此处指的是这样一种操作，通过充气去掉堆积于膜表面的悬浮物及/或聚集于中空纤维膜之间的悬浮物，并进一步通过清洗把堆积物及/或聚集物排出该系统，即，冲洗出组件或设备。充气和清洗可顺序或同时进行。

粘接部分的开口截面形状包括圆环形、椭圆形、扇形、三角形、四边形、六边形、长条形等。特别地，优选圆形或椭圆形截面，这是由于开口的单位截面的液体接触面积变得最小而且流体的压力损失变小。

进一步地，当粘接部分设置的开口数较多时，几乎不引起组件上悬浮物的积累，而填入组件的可填充中空纤维膜数目变小，且渗透的水量变小。开口数随组件直径及开口形状而变，例如，当组件直径为3英寸时，开口数为3至30。当组件直径为5英寸时，开口数为4至80。

粘接部分的开口面积百分比按下面的数学式(3)表达，百分比为10至40%，优选为15至35%：

$$K = \frac{S \times N}{R^2 \times \pi \times M} \times 100 \quad (3)$$

这里：K为开口面积百分数，S为一个开口的截面积，N为开口数，R为中空纤维膜的外径，M为中空纤维膜的数目。

收集过滤水的系统，可采用一种一端水收集系统或一种两端水收集系统。在一端水收集系统中如图8至13所示，中空纤维膜4的一端在中空纤维膜开口状态下粘接，而另一端用粘接剂密封。用于供给生水及/或气的开口设置于粘接部分5'上，在此处中空纤维膜用一种粘接剂密封。两端水收集系统如图14及图15所示，中空纤维膜的粘接状态为：两端都打开，组件的下端具有一个水收集室11用于过滤的水，以及一个围绕水收集室11的裙边状包层12，水收集管13用于将水收集室11中的过滤水送至上端。在下端粘接部分的开口6通过组件壳的一边上的孔与裙边状包层12及组件壳3之间的空隙相连通。

本发明的粘接部分5及5'上设置的开口6优选设置于中空纤维膜束的内壁，而生水及/或气供给组件，均匀分布于整个中空纤维膜，在中空纤维膜之间的空隙很难堆积悬浮物，而且长期可得到稳定量的过滤水。当这个开口设置于中空纤维膜的外侧时，则生水及/或气供给组件易于引起一个沟流。结果，出现问题，即：悬浮物的积累变得易于

在中空纤维膜束的内侧形成，有效膜表面积下降，渗透水量下降。

进一步地，粘接部分5及5'上的开口6优先设置，这样开口的端面与组件内侧的粘接部分的界面位于同一面。在中空纤维膜的粘接部分的界面附近悬浮物不能聚集，因此可长期得到稳定量的过滤水。当这一开口端面突出于粘接部分的界面进入组件的内部时，液流比停留于开口端面更易于停留于下部，而且难以进入气体，因此易于引起在中空纤维膜束的内部出现悬浮物的积累，结果，导致有效膜面积下降，渗透水量下降。

进一步地，若使用的中空纤维膜的有机强度较低，在某些情况下会产生这样一个问题，即：在过滤操作过程中，中空纤维膜破裂。在操作过程中，膜破裂常会在中空纤维膜两端的粘接部分的界面附近出现。本发明的组件中，在中空纤维膜的一端或两端设置了一种圆柱形调整管以便防止中空纤维膜的破裂。作为调整管材料，可优选使用不锈钢、氟类树脂或氯类树脂如组件壳的材料一样。

粘接部分的开口形成如下，首先在中空纤维膜的末端安装一种开口成型夹具，用粘接剂将夹具与中空纤维膜粘接并固定在组件壳的内部，当安装该开口成型夹具时，使夹具末端突出于粘接部分的界面而进入组件壳的内部，在切除不必要的粘接部分末端或没有切除粘接部分之后，去除保留于粘接部分的开口成型夹具。

作为开口成型夹具，可采用任何一种不与粘接剂渗透的材料，且其剥离性良好并耐粘接温度，例如，一种纸；一种树脂如聚乙烯、聚丙烯、聚酯、氟类树脂、氯类树脂、橡胶或类似物；一种金属如不锈钢、铝或类似物，在其上涂以一种剥离性优异的氟塑；以及等等。只要夹具的外形与开口的形状相同，夹具可以是中空的，也可以不是中空的，但是，优选中空的，因为在切割或去除时易于操作。

本发明的组件不仅包括一种与管道相连并使用的支架式组件，而且包括一种放入一种仿形或一种容器中并使用的筒式组件。

参照图8及图10，下述将解释本发明的组件的标准操作方法。

首先，在该过滤操作模式中，含有臭氧的待处理生水从生水供应喷

嘴7输入。该生水通过粘接部分5'上的一个开口6, 该生水的悬浮物积聚于中空纤维膜4的外表面上, 该过滤过的水通过该中空纤维膜的中空部分, 并且在位于上部的过滤水收集喷嘴8处收集。另一方面, 已被所述中空纤维膜浓缩的所述循环浓缩水从循环浓缩水排放喷嘴9或出口10排出。

下一步, 在复洗操作模式中, 所述过滤水用作一种复洗水, 而该复洗水从过滤水收集喷嘴8输入, 从所述中空纤维膜的内表面侧向外表面对侧过滤, 且复洗水从循环浓缩水排放喷嘴9或出口10得以排出, 及/或者在通过粘接部分开口6后再从生水供给喷嘴7排出。

进一步地, 在一种充气清洗模式中, 一种气体, 其量为几乎不溶于所述生水, 例如, 基于供给的生水量, 体积流速为50至200%的空气通过一种压缩机或类似机器与生水混合, 以制备一种多相气-液流, 且从粘接部分的开口6通过所述生水供给喷嘴7供应该多相气-液流, 所述清洗排水从循环浓缩水排放喷嘴9或出口10去除。

采用本发明的膜组件正确地重复上述操作模式, 所述生水变成一种平行于中空纤维膜并均匀分布于整个纤维束上的一种液流, 并且能对该外压系统交叉流动法产生更显著的效果。此外, 采用复洗或充气清洗可比较方便地把膜外表面聚集的悬浮物及膜之间空隙处的悬浮物排出组件; 随时间延长渗透水量不会下降; 可达到长时间稳定过滤而不会损坏所述粘接部分。

根据本发明的第一个实施例, 制备六束中空纤维膜, 每束都按JP-A-3-215535描述的方法制备的350 PVDF膜成束制备, 所述PVDF膜外径2mm, 内径1mm, 体积孔积率为66%; 按一种电子显微照相术计算, 外表面的平均孔径与横截面的平均孔径之比为1.75, 两个值都由外表面的平均孔径、内表面及横截面确定; 按相同方法确定的内表面的平均孔径及横截面的平均孔径之比大于0.85; 按一种空气流动法测定的平均孔径为0.25 μm ; 按一种始沸点法测定的最大孔径为0.35 μm ; 最大孔径与平均孔径之比为1.4; 水渗透率为2400升/ $\text{m}^2 \cdot \text{小时} \cdot 100\text{kPa}$ (25 $^{\circ}\text{C}$), 断裂强度为15MPa, 断裂延伸率为280%。

接着，一种内部螺纹连接方法用于外径 140mm、长度 1,100mm 由不锈钢制成的一种组件壳的一个末端部。更进一步地，一种外螺纹连接法用于如图 3 所示的由一种不锈钢制成的一种加强筋的侧面，而加强筋通过螺纹连接方式固定于上述组件壳上。

上述六根中空纤维膜束的每一根都放在由组件壳上加强筋分隔的六个空间里，粘接夹具连接于两个侧端，而且中空纤维膜与一种加聚类硅酮橡胶（TSE 322，由 Toshiba 硅酮有限公司制造）一起被粘接并固定在已固定加强筋的组件壳上，更进一步，在未安装加强筋的侧端部，19 根由长度为 55mm、外径为 10mm 的高密度聚乙烯组成的管道按一定方式排列以便均匀分布于中空纤维膜束内，然后粘接。

当硅酮粘接部分完全固化之后，该中空纤维膜束被切割以打开已安装加强筋一侧的中空部分（过滤水收集侧）并用于从另一侧去除 19 根管道。通过去除 19 根管道，粘接部分即形成了供应生水的 19 个开口从而完成如图 8 所示的本发明的一种中空纤维膜组件的制备。在此情况中，该加强筋不突出于该粘接部分末端而是完全安装于内部。

用乙醇处理上述方法制备的中空纤维膜组件以使其具有亲水性，然后用纯水取代该膜中的乙醇。

用水取代之后的中空纤维膜组件与一种计量器连接，而且一种生水供应喷嘴及一种循环浓缩水排放喷嘴与设备的管道相连接，使之处于如下状态，即：过滤水收集喷嘴并不安装管道接头，在压力作用下完成水温为 26℃、供应压力为 500kPa 的纯水的过滤。采用一种应变仪检测粘接部分的变形状态会发现在被加强筋分隔的 6 个区域的每一个中心有一种大约 1mm 的气孔。而在安装有加强筋的部分附近未观测到气孔。

接着，管道与过滤水收集喷嘴连接，采用浊度为 3 至 12 的河水作为生水，供应压力为 300kPa，复洗压力为 450kPa，重复 30,000 次完成过滤及复洗过程。在此情况中，一种臭氧气体被加入到该生水中以使过滤水中臭氧浓度变成 0.3ppm，并且进一步在每 1000 次循环进行一次充气清洗。上述重复测试完成之后，观测该粘接部分发现未引起

粘接部分变形，也未观测到粘接部分出现裂痕。另外，通过气密测试检测粘接部分，未观测到泄漏现象发生。顺便提一下，气密测试是用这样一种方法完成，它包括将组件浸入水中，施加该膜始沸点 1/2 的气压并检测从粘接部分泄漏的气体的情况。

根据本发明的第二个实施例，制备了四束中空纤维膜，每一束都按 JP - A - 3 - 215535 揭示的方法制备的 400 束 PVDF 膜成束制备而成，所述的 PVDF 膜外径为 1.3mm，内径为 0.7mm，体积孔积率为 68%，根据电子显微照相计算的外表面、内表面及横截面的平均孔径，确定的外表面的平均孔径与横截面的平均孔径之比为 1.75，按相同方式得到内表面的平均孔径与横截面的平均孔径之比为 0.85 以上，用空气流动法测得的平均孔径为 $0.25\mu\text{m}$ ，通过始沸点法测得的最大孔径为 $0.35\mu\text{m}$ ，最大孔径与平均孔径之比为 1.4，水渗透率为 $2400\text{ 升}/\text{m}^2 \cdot \text{小时} \cdot 100\text{kPa}$ （25℃），断裂强度为 17MPa，断裂延伸率为 240%。

接着，如图 5 所示，一种 PVDF 加强筋安装于一种组件壳的一个末端，该组件壳由外径为 89mm、长度为 1,100mm 的 PVDF 组成并焊接于其上。

上述四个中空纤维膜束的每一个放入由组件壳上加强筋分隔的四个空间之一，粘接夹具连接于两侧，该中空纤维膜粘接并固定于组件壳上，加强筋与一种加聚类硅橡胶（TSE 3337，Toshiba 硅酮有限公司制造）一起固定于组件壳上。另外，当一种粘接夹具连接在未安装加强筋的末端部时，用一种铝盘的铝柱将铝盘安装于 5 处，铝柱外径为 10mm，长度为 45mm，表面涂有聚四氟乙烯。

当硅酮粘接部分完全固化之后，在安装有加强筋的一侧（过滤水收集侧），中空部分被切割以形成开口，在另一侧，去除粘接夹具，从而在粘接部分形成了 5 个开口，因此完成了图 9 所示的本发明的一种滤筒式中空纤维膜组件。在此情况中，加强筋不突出于粘接部分末端而完全埋置于其内部。

将如上制备的中空纤维膜组件放入由不锈钢组成的容器中，然后用乙醇进行处理使组件具有亲水性，然后用纯水取代膜中的乙醇。

用水取代之后，将生水供应管连接于该容器的下部，并将一种浓缩水排放管连接于该容器的上部。在没有管道连接于过滤水收集侧的情况下，则在压力下，采用水温为 25℃，供应压力为 500kPa 的纯水进行过滤。用一种应变仪检测该粘接部分的变形状态。然而，在由加强筋分隔的四个区域的每一处以及埋置加强筋的部分等任何地方都未观测到变形发生。

接着，将管道连接至过滤水收集喷嘴，且采用浊度为 3 至 12 的河水作为生水，在供应压力为 300kPa，复洗压力为 450kPa 的情况下，重复 40,000 次过滤及复洗过程。在此情况中，将一种臭氧气体加入到该生水以使过滤水中的臭氧浓度变成 0.3ppm，而且进一步每 1000 个循环进行一次充气清洗。上述重复测试完成之后，观测该粘接部分，未发现任何变化。此外，用气密试验检测粘接部分，未发现任何泄漏现象。顺便提及，气密试验用这样一种方法完成，该方法包括将组件浸入水中，施加一个该膜始沸点 1/2 的气压，并检测该粘接部分的空气泄漏的情况。

根据本发明的第三个实施例，制备七束中空纤维膜，每束采用与实施例 1 中使用的中空纤维膜相同的 300 根制成。

接着，如图 1 所示，在一种组件壳两侧的末端部的内壁设置有凹口，该组件壳由外径 140mm，长度 1,100mm 的 PVC 制成。更进一步地，在由不锈钢制成的一种加强筋的外圆周上施加一个切口工艺，其与上述组件壳的内圆周上凹口对应，图 4 为加强筋的横截面示意图。组件壳的一侧的末端装配一种加强筋，如图 4 所示；加强筋已预先切口，然后在这种情况下，上述七个膜束被放入如图 4 所示的加强筋分隔的七个空间中；该加强筋从末端部的另一侧进入组件壳，而且装配凹口从而使加强筋不会从组件壳中脱落。两侧端部用粘接夹具安装，中空纤维膜、加强筋及组件壳与一种加聚类硅橡胶（FE-61 由 Shin-Etsu 硅酮有限公司制造）粘接并固定。

当粘接部分充分固化之后，切割中空纤维膜两侧的中空部分以形成开口，而且该膜组件的两侧端部安装配罩。

用乙醇处理由上述方法制备的中空纤维膜组件，使其具有亲水性，然后，用纯水取代膜中的乙醇。

用水取代之后，中空膜组件置于一种计量器中，采用浊度为 1 至 3 的河水作为生水，在供应压力为 300kPa，复洗压力为 500kPa 的情况下，用内压系统重复过滤及复洗操作 30,000 次。在此情况中，一种臭氧被加入到生水以使过滤水中的臭氧浓度变成 0.4ppm。

完成上述重复测试之后，观测粘接部分。然而，未引起粘接部分的变形，也未发现粘接部分出现裂痕。

进一步地，上述组件采用气密试验检测并观察泄漏现象，未发现粘接部分出现泄漏。顺便提及，气密试验如下：将组件浸入水中，施加该膜的 1/2 始沸点时的气压并检测粘接部分的空气泄漏情形。

比较实施例 4 在与实施例 1 相同的条件下，只有一点除外，即：组件壳未配有加强筋，制备一种中空纤维膜组件。

用乙醇处理上述的中空纤维膜组件，使之具有亲水性，然后用纯水取代膜中的乙醇。

用水取代之后，将该中空纤维膜组件与一种计量器连接，而且将生水供应喷嘴及循环浓缩水排放喷嘴连接于设备的管道，其后，在具有 26℃ 的水温及供应压力为 500kPa 条件下完成加压下的过滤，其中过滤水收集喷嘴未配有管道接头。用应变仪检测粘接部分的变形状态发现：在中心部分有 6mm 的气孔。

接着，将一根管道与过滤水收集喷嘴连接，用浊度为 3 至 12 的河水作为生水，在供应压力为 300kPa，复洗压力为 450kPa 的情况下，重复过滤及复洗过程 30,000 次。在此情况下，将一种臭氧加入到生水以便过滤水中臭氧浓度变成 0.3ppm，进一步的每 1,000 次循环进行充气清洗。完成上述重复测试之后，观测粘接部分，发现在粘接部分的中心部分，含有中空纤维膜束的部分出现粘接破坏。此外，已确认到，在粘接部分中，从粘结破坏处开始出现三个裂痕。

比较实施例 5 在与实施例 2 相同的条件下，只有一点除外，即：组件壳没装配有一种加强筋，制备一种中空纤维膜组件。

用乙醇处理上述中空纤维膜组件，使其具有亲水性，再用纯水取代膜中的乙醇。

用水取代之后，该容器的下部装有一种生水供应管道，在该容器的侧面上部装有一种浓缩水排放管，处于如下状态，即：过滤水收集侧没安装管道，在水温为 25℃，供应压力为 500kPa 时，用纯水在加压下完成过滤操作。采用应变仪检测粘接部分的变形状态，发现在中心部分有一个 3mm 的气孔。

接着，将管道与过滤水收集喷嘴连接，用浊度为 3 至 12 的河水作为生水，在供应压力为 300kPa，复洗压力为 450kPa 的条件下，重复过滤及复洗操作 40,000 次。在此情况下，将一种臭氧加入到生水以便使过滤水中的臭氧浓度变成 0.3ppm，进一步每 1,000 次循环进行一次充气清洗。完成上述重复试验之后，观测粘接部分，发现粘接部分（大约总圆周一半）从组件壳脱离。

比较实施例 6 在与实施例 3 相同条件下，只除了以下一点：组件壳未安装有加强筋，制备一种中空纤维膜组件。

用乙醇处理上述中空纤维膜组件使之具有亲水性，用纯水取代膜中的乙醇。

完成水取代之后，将中空纤维膜组件置于一计量器中，用浊度为 1 至 3 的河水作为生水，在供应压力为 300kPa，复洗压力为 500kPa 条件下，采用内压系统重复过滤及复洗操作 30,000 次。在此情况下，将一种臭氧气体加入到该生水以使过滤水中的臭氧浓度成为 0.4ppm。

完成上述重复测试之后，从计量器上移去组件，观测该粘接部分，发现粘接部分的圆周部分（离组件壳的壁面大约 10mm 处）的 2/3 圆周发生了粘接破坏。

本发明的中空纤维膜组件使长期使用膜滤处理含臭氧的水，并能使用含臭氧的水重复冲洗（包括复洗）成为可能，因此，对于使用臭氧进行水处理的领域，特别是水厂领域以及类似场合，其效果非常显著。

图 1

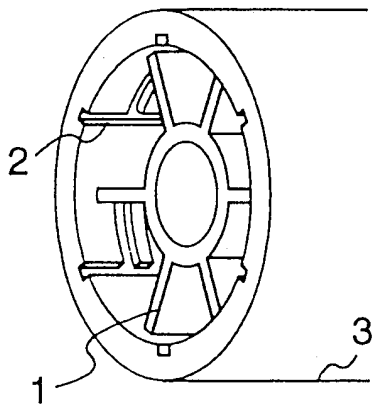


图 2

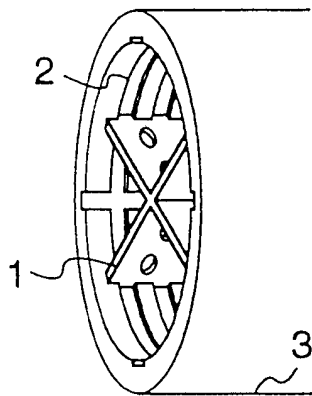


图 3

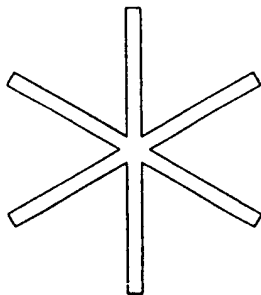


图 4

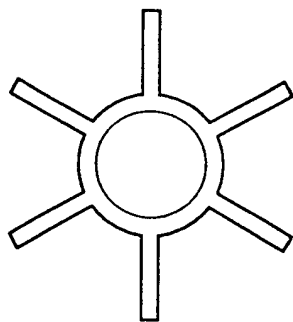


图 5

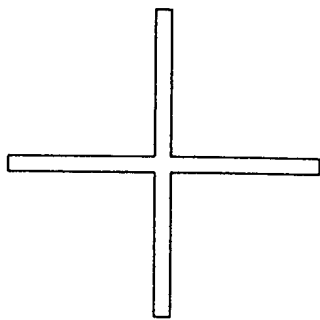


图 6

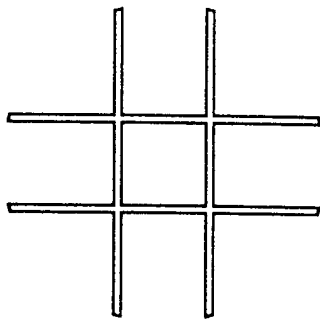


图 7

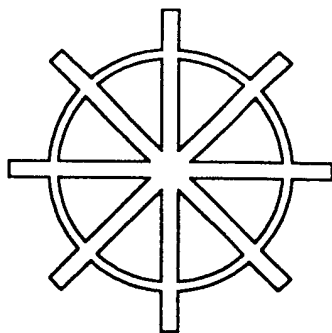


图 8

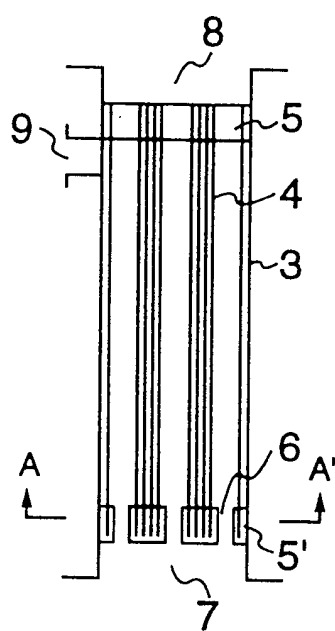


图 10

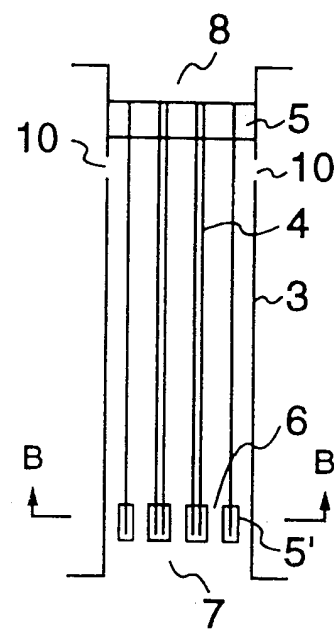


图 9

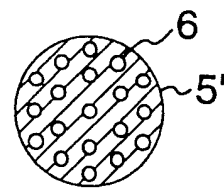


图 11

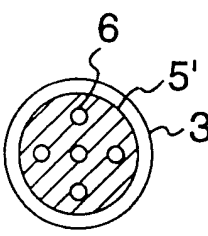


图 12

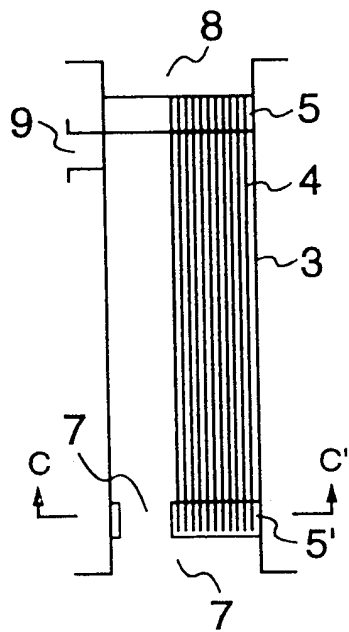


图 14

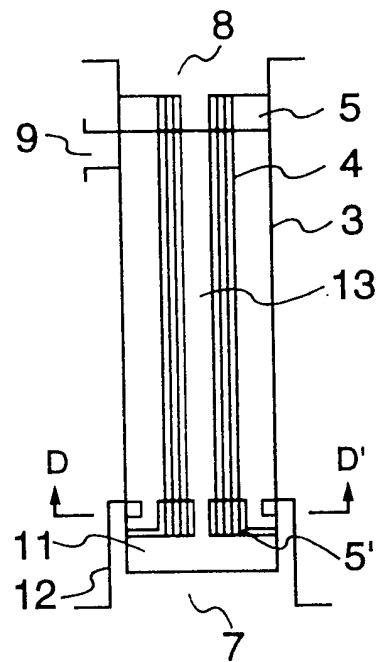


图 13

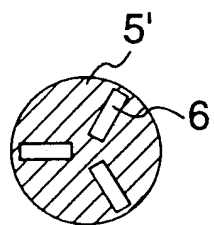


图 15

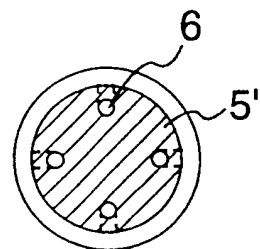


图 16

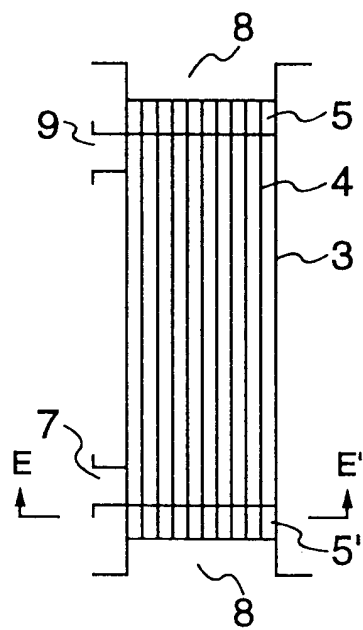


图 17

