



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103496699 A

(43) 申请公布日 2014. 01. 08

(21) 申请号 201310493390. 6

(22) 申请日 2013. 10. 21

(71) 申请人 哈尔滨工业大学

地址 150001 黑龙江省哈尔滨市南岗区西大直街 92 号

(72) 发明人 李伟光 胡金华 公绪金 王广智

(74) 专利代理机构 哈尔滨市松花江专利商标事务所 23109

代理人 侯静

(51) Int. Cl.

C01B 31/10 (2006. 01)

B01J 20/20 (2006. 01)

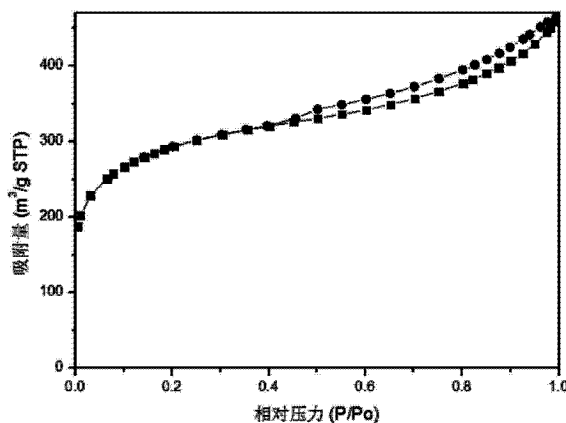
权利要求书2页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

一种改性活性炭的制备方法

(57) 摘要

一种改性活性炭的制备方法, 它涉及活性炭的制备方法。它要解决现有商品粉末活性炭对砷的吸附能力差, 负载改性活性炭存在稳定性差和吸附容量小的问题。方法: 一、长焰煤、无烟煤和焦煤经浸泡, 干燥, 粉碎后得到混合料; 二、混合料、胶黏剂、煤焦油和水, 压制成型后破碎, 炭化后得到炭化料; 三、炭化料进行活化, 得到活化后的活性炭; 四、活化后的活性炭加到铁离子溶液中, 搅拌, 曝气, 干燥, 得到活性炭; 五、活性炭深度活化, 经破碎, 筛分, 得到改性活性炭。本发明制备的活性炭提高了吸附性能, 改善现有负载材料稳定性差, 吸附容量小等方面的不足, 对水源水中较难去除的低浓度砷离子具有较好的去除效果, 便于产业化, 经济适用, 应用于水处理领域。



1. 一种改性活性炭的制备方法,其特征在于它按照以下步骤进行的:

一、将长焰煤、无烟煤和焦煤分别粉碎后过 100 ~ 300 目筛,混合后得到炭的混合物,然后投加到高锰酸钾溶液中,搅拌均匀,浸泡 2 ~ 24h,干燥,粉碎,得到混合料;其中,长焰煤、无烟煤和焦煤按照质量百分比(50% ~ 60%):(10% ~ 30%):(20% ~ 30%)进行混合,高锰酸钾溶液的浓度为 0.5 ~ 3.0mg/L,高锰酸钾溶液体积与炭的混合物按照体积质量比(0.1 ~ 0.3)L:1g 进行混合;

二、按照体积比 5:3:5:1 将混合料、黏结剂、煤焦油和水混捏搅拌均匀,在 100 ~ 300MPa 下压制成型,然后破碎至粒度为 5 ~ 20mm,再放入炭化炉中,在氮气保护下,以 5 ~ 10°C /min 的速率由室温升温至 650 ~ 700°C,保温 30 ~ 60min,出炉,得到炭化料;

三、将炭化料放入斯列普活化炉中,保持温度为 800 ~ 900°C,然后向斯列普活化炉中通入流量为 1.5 ~ 3.0mL/(h · g · char) 的 CO<sub>2</sub> 作为活化剂,活化 90 ~ 150min,得到活化后的活性炭;

四、将活化后的活性炭加入到铁离子溶液中,搅拌均匀,然后曝气 0.3 ~ 2h,在 85 ~ 120°C 下干燥,得到活性炭;其中,铁离子溶液为 FeCl<sub>2</sub> 溶液、Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液或 Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 溶液,铁离子溶液的浓度为 0.5 ~ 3.0mg/L,铁离子溶液与活化后的活性炭按照体积质量比 0.1 ~ 0.3L:1g 进行混合;

五、将活性炭放入斯列普活化炉中,于 900 ~ 950°C 温度下,由压力装置提供压力在 0.12 ~ 0.30MPa 的水蒸气作为活化剂,进行深度活化 30 ~ 60min,经破碎,筛分,得到改性活性炭。

2. 根据权利要求 1 所述一种改性活性炭的制备方法,其特征在于步骤一中将长焰煤、无烟煤和焦煤分别粉碎后过 200 目筛,混合后得到炭的混合物,然后投加到高锰酸钾溶液中,搅拌均匀,浸泡 12h。

3. 根据权利要求 2 所述一种改性活性炭的制备方法,其特征在于步骤一中长焰煤、无烟煤和焦煤按照质量百分比 55%:20%:25% 进行混合,高锰酸钾溶液的浓度为 2.0mg/L,高锰酸钾溶液体积与炭的混合物按照体积质量比 0.2L:1g 进行混合。

4. 根据权利要求 3 所述一种改性活性炭的制备方法,其特征在于步骤二中在 200MPa 下压制成型,然后破碎至粒度为 10mm,再放入炭化炉中,在氮气保护下,以 8°C /min 的速率由室温升温至 680°C,保温 45min。

5. 根据权利要求 4 所述一种改性活性炭的制备方法,其特征在于步骤二中炭化炉采用管式炭化炉或电阻炭化炉。

6. 根据权利要求 5 所述一种改性活性炭的制备方法,其特征在于步骤二中黏结剂为海藻酸钠。

7. 根据权利要求 6 所述一种改性活性炭的制备方法,其特征在于步骤三中将炭化料放入斯列普活化炉中,保持温度为 850°C,然后向斯列普活化炉中通入流量为 2.0mL/(h · g · char) 的 CO<sub>2</sub> 作为活化剂,活化 120min。

8. 根据权利要求 7 所述一种改性活性炭的制备方法,其特征在于步骤四中曝气 1h,在 100°C 下干燥。

9. 根据权利要求 8 所述一种改性活性炭的制备方法,其特征在于步骤四中铁离子溶液的浓度为 2.0mg/L,铁离子溶液与活化后的活性炭按照体积质量比 0.2L:1g 进行混合。

10. 根据权利要求 9 所述一种改性活性炭的制备方法,其特征在于步骤五中将活性炭放入斯列普活化炉中,于 920℃温度下,由压力装置提供压力在 0.16MPa 的水蒸气作为活化剂,进行深度活化 45min。

## 一种改性活性炭的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及活性炭的制备方法。

### 背景技术

[0002] 由于自然界与人为活动的双重作用,类金属砷广泛存在于水环境中。在天然水体中,溶解的砷常以无机砷酸盐(As(V))、亚砷酸盐(As(III))形式存在,其中As(III)毒性大于As(V),去除难度也较五价砷大。人们长期饮用含砷水易造成皮肤、膀胱、肾等多种内脏器官的癌变,且饮用水也是普通人群摄入砷的主要途径之一,为了降低砷的危害,美国环境保护署(USEPA)于2001年将饮用水中砷的下限由 $50\mu\text{g/L}$ 降为 $10\mu\text{g/L}$ 。依据2005年12月29日颁布的《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2006),我国的生活饮用水砷含量标准也改为 $0.01\text{mg/L}$ 。此新标准的提出,使现有的水处理设施在除砷方面面临着很大的挑战。

[0003] 但现有的除砷方法更多地讨论如何有效处理高含砷水(初始砷浓度通常 $>100\text{mg/L}$ ),此外,多数相关方面的研究是在单一离子存在情况下进行的,实际水体中离子组成复杂,应用时往往达不到预期效果,使得多数除砷技术的使用范围得到限制。为解决我国天然水体重金属区域特征性污染问题,保障城市饮用水供水安全,国家环境保护部2011年颁布的《重金属污染综合防治“十二五”规划》更是将重金属防治的重点放在低浓度( $<0.5\text{mg/L}$ )上,这一规划给微污染水源水低浓度砷的治理与控制提出了更加紧迫的任务。

[0004] 粉末活性炭(PAC)吸附剂因具有高比表面积、孔隙发达、设备简单、低温适应能力强等特点,在处理含砷水中有很大的优势。但重金属离子的电荷影响了PAC在水溶液中对砷的吸附速率,此外,由于PAC对水中低浓度重金属离子的选择性吸附性能差和抗干扰性较弱等问题长期未能解决,导致PAC的有效吸附容量被水中的天然有机物和微量有机污染物优先饱和,影响了PAC对低浓度重金属离子的高效吸附,致使原炭对砷吸附能力有限。

[0005] 虽然国内外学者在活性炭吸附除砷技术方面做了长期并大量的研究工作,但以往制备的活性炭主要是通过活性炭表面负载改性来提高除砷效果,而负载改性活性炭面临的负载离子易扩散到水溶液中,其稳定性差且吸附容量小,以及产业化困难等问题并未得到有效解决,因此,如何克服现有活性炭在除砷方面的不足,改善PAC对水中低浓度砷离子的选择吸附性能差和抗干扰性较弱等问题,制备出一种经济、操作简便的吸附剂具有较大的现实意义。

### 发明内容

[0006] 本发明是要解决现有商品粉末活性炭对砷的吸附能力差,负载改性活性炭存在稳定性差和吸附容量小的问题,而提供一种改性活性炭的制备方法。

[0007] 改性活性炭的制备方法,具体是按照以下步骤进行的:

[0008] 一、将长焰煤、无烟煤和焦煤分别粉碎后过 $100\sim 300$ 目筛,混合后得到炭的混合物,然后投加到高锰酸钾溶液中,搅拌均匀,浸泡 $2\sim 24\text{h}$ ,干燥,粉碎,得到混合料;其中,长焰煤、无烟煤和焦煤按照质量百分比( $50\%\sim 60\%$ ):( $10\%\sim 30\%$ ):( $20\%\sim 30\%$ )进行混合,

高锰酸钾溶液的浓度为 0.5 ~ 3.0mg/L, 高锰酸钾溶液体积与炭的混合物按照体积质量比 (0.1 ~ 0.3)L:1g 进行混合;

[0009] 二、按照体积比 5:3:5:1 将混合料、黏结剂、煤焦油和水混捏搅拌均匀, 在 100 ~ 300MPa 下压制成型, 然后破碎至粒度为 5 ~ 20mm, 再放入炭化炉中, 在氮气保护下, 以 5 ~ 10°C/min 的速率由室温升温至 650 ~ 700°C, 保温 30 ~ 60min, 出炉, 得到炭化料;

[0010] 三、将炭化料放入斯列普活化炉中, 保持温度为 800 ~ 900°C, 然后向斯列普活化炉中通入流量为 1.5 ~ 3.0mL/(h·g·char) 的 CO<sub>2</sub> 作为活化剂, 活化 90 ~ 150min, 得到活化后的活性炭;

[0011] 四、将活化后的活性炭加入到铁离子溶液中, 搅拌均匀, 然后曝气 0.3 ~ 2h, 在 85 ~ 120°C 下干燥, 得到活性炭; 其中, 铁离子溶液为 FeCl<sub>2</sub> 溶液、Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液或 Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 溶液, 铁离子溶液的浓度为 0.5 ~ 3.0mg/L, 铁离子溶液与活化后的活性炭按照体积质量比 0.1 ~ 0.3L:1g 进行混合;

[0012] 五、将活性炭放入斯列普活化炉中, 于 900 ~ 950°C 温度下, 由压力装置提供压力在 0.12 ~ 0.30MPa 的水蒸气作为活化剂, 进行深度活化 30 ~ 60min, 经破碎, 筛分, 得到改性活性炭。

[0013] 本发明是一种通过多种前体物配比、预氧化和铁离子浸渍改性及深度活化相结合的高效能载铁活性炭的制备方法。

[0014] 本发明制备方法采用将优选的长焰煤、无烟煤和焦煤作为活性炭生产的前体物, 分别经破碎、筛分后按照一定比例进行配比, 配比后原料经预氧化、压块、炭化和铁离子浸渍改性及深度活化等过程后, 经筛分后获得适用于吸附去除低浓度砷离子的活性炭, 并将其应用于水源水预处理中, 以提高水处理效果。

[0015] 本发明所制备的改性活性炭主要具备以下优点:

[0016] 1) 本发明通过预氧化、负载过渡金属亚铁离子、深度活化等过程增强活性炭表面官能团, 对活性炭孔隙结构进行调控, 进而提高其吸附性能, 同时改性活性炭铁溶出率小, 改善现有负载材料稳定性差, 吸附容量小等方面的不足, 拓展了活性炭吸附材料在水处理中的应用;

[0017] 2) 本发明制备的活性炭对氨氮, 铅、铜等重金属离子, 尤其对水源水中较难去除的低浓度砷离子具有较好的去除效果;

[0018] 3) 本发明的改性活性炭便于产业化, 经济适用, 可应用于水处理领域。

## 附图说明

[0019] 图 1 为试验一制备的改性活性炭的 N<sub>2</sub> 吸附脱附等温曲线图, 其中 ■ 为吸附曲线, ● 为脱附曲线;

[0020] 图 2 为试验一制备的改性活性炭对三价砷离子的吸附效能及对比, 其中 ■ 表示试验一制备的改性活性炭, ● 表示普通浸渍获得的活性炭, ▲ 表示普通商品活性炭;

[0021] 图 3 为实验一制备的改性活性炭对五价砷离子的吸附效能及对比, 其中 ■ 表示普通浸渍获得的活性炭, ● 表示试验一制备的改性活性炭。

## 具体实施方式

[0022] 本发明技术方案不局限于以下所列举的具体实施方式,还包括各具体实施方式之间的任意组合。

[0023] 具体实施方式一:本实施方式中改性活性炭的制备方法,具体是按照以下步骤进行的:

[0024] 一、将长焰煤、无烟煤和焦煤分别粉碎后过 100 ~ 300 目筛,混合后得到炭的混合物,然后投加到高锰酸钾溶液中,搅拌均匀,浸泡 2 ~ 24h,干燥,粉碎,得到混合料;其中,长焰煤、无烟煤和焦煤按照质量百分比(50% ~ 60%):(10% ~ 30%):(20% ~ 30%)进行混合,高锰酸钾溶液的浓度为 0.5 ~ 3.0mg/L,高锰酸钾溶液体积与炭的混合物按照体积质量比(0.1 ~ 0.3)L:1g 进行混合;

[0025] 二、按照体积比 5:3:5:1 将混合料、黏结剂、煤焦油和水混捏搅拌均匀,在 100 ~ 300MPa 下压制成型,然后破碎至粒度为 5 ~ 20mm,再放入炭化炉中,在氮气保护下,以 5 ~ 10°C /min 的速率由室温升温至 650 ~ 700°C,保温 30 ~ 60min,出炉,得到炭化料;

[0026] 三、将炭化料放入斯列普活化炉中,保持温度为 800 ~ 900°C,然后向斯列普活化炉中通入流量为 1.5 ~ 3.0mL/(h · g · char) 的 CO<sub>2</sub> 作为活化剂,活化 90 ~ 150min,得到活化后的活性炭;

[0027] 四、将活化后的活性炭加入到铁离子溶液中,搅拌均匀,然后曝气 0.3 ~ 2h,在 85 ~ 120°C 下干燥,得到活性炭;其中,铁离子溶液为 FeCl<sub>2</sub> 溶液、Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液或 Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 溶液,铁离子溶液的浓度为 0.5 ~ 3.0mg/L,铁离子溶液与活化后的活性炭按照体积质量比 0.1 ~ 0.3L:1g 进行混合;

[0028] 五、将活性炭放入斯列普活化炉中,于 900 ~ 950°C 温度下,由压力装置提供压力在 0.12 ~ 0.20MPa 的水蒸气作为活化剂,进行深度活化 30 ~ 60min,经破碎,筛分,得到改性活性炭。

[0029] 具体实施方式二:本实施方式与具体实施方式一不同的是,步骤一中将长焰煤、无烟煤和焦煤分别粉碎后过 200 目筛,混合后得到炭的混合物,然后投加到高锰酸钾溶液中,搅拌均匀,浸泡 12h。其它步骤及参数与具体实施方式一相同。

[0030] 具体实施方式三:本实施方式与具体实施方式一或二不同的是,步骤一中长焰煤、无烟煤和焦煤按照质量百分比 55%:20%:25% 进行混合,高锰酸钾溶液的浓度为 2.0mg/L,高锰酸钾溶液体积与炭的混合物按照体积质量比 0.2L:1g 进行混合。其它步骤及参数与具体实施方式一或二相同。

[0031] 具体实施方式四:本实施方式与具体实施方式一至三之一不同的是,步骤二中在 200MPa 下压制成型,然后破碎至粒度为 10mm,再放入炭化炉中,在氮气保护下,以 8°C /min 的速率由室温升温至 680°C,保温 45min。其它步骤及参数与具体实施方式一至三之一相同。

[0032] 具体实施方式五:本实施方式与具体实施方式一至四之一不同的是,步骤二中炭化炉采用管式炭化炉或电阻炭化炉。其它步骤及参数与具体实施方式一至四之一相同。

[0033] 具体实施方式六:本实施方式与具体实施方式一至五之一不同的是,步骤二中黏结剂为海藻酸钠。其它步骤及参数与具体实施方式一至五之一相同。

[0034] 具体实施方式七:本实施方式与具体实施方式一至六之一不同的是,步骤三中将炭化料放入斯列普活化炉中,保持温度为 850°C,然后向斯列普活化炉中通入流量为

2.0mL/(h·g·char) 的 CO<sub>2</sub> 作为活化剂,活化 120min。其它步骤及参数与具体实施方式一至六之一相同。

[0035] 具体实施方式八:本实施方式与具体实施方式一至七之一不同的是,步骤四中曝气 1h,在 100℃下干燥。其它步骤及参数与具体实施方式一至七之一相同。

[0036] 具体实施方式九:本实施方式与具体实施方式一至八之一不同的是,步骤四中铁离子溶液的浓度为 2.0mg/L,铁离子溶液与活化后的活性炭按照体积质量比 0.2L:1g 进行混合。其它步骤及参数与具体实施方式一至八之一相同。

[0037] 具体实施方式十:本实施方式与具体实施方式一至九之一不同的是,步骤五中将活性炭放入斯列普活化炉中,于 920℃温度下,由压力装置提供压力在 0.16MPa 的水蒸气作为活化剂,进行深度活化 45min。其它步骤及参数与具体实施方式一至九之一相同。

[0038] 采用以下实施例验证本发明的有益效果:

[0039] 实施例 1:

[0040] 一种改性活性炭的制备方法,具体是按照以下步骤进行的:

[0041] 一、将长焰煤、无烟煤和焦煤分别粉碎后过 150 目筛,混合后得到炭的混合物,然后投加到高锰酸钾溶液中,搅拌均匀,浸泡 2~24h,干燥,粉碎,得到混合料;其中,长焰煤、无烟煤和焦煤按照质量百分比 60%:20%:20% 进行混合,高锰酸钾溶液的浓度为 2.0mg/L,高锰酸钾溶液体积与炭的混合物按照体积质量比 0.2L:1g 进行混合;

[0042] 二、按照体积比 5:3:5:1 将混合料、海藻酸钠、煤焦油和水混捏搅拌均匀,在 300MPa 下压制成型,然后破碎至粒度为 10mm,再放入电阻炭化炉中,在氮气保护下,以 10℃/min 的速率由室温升温至 700℃,保温 50min,出炉,得到炭化料;

[0043] 三、将炭化料放入斯列普活化炉中,保持温度为 900℃,然后向斯列普活化炉中通入流量为 2.0mL/(h·g·char) 的 CO<sub>2</sub> 作为活化剂,活化 150min,得到活化后的活性炭;

[0044] 四、将活化后的活性炭加入到铁离子溶液中,搅拌均匀,然后曝气 2h,在 85℃下干燥,得到活性炭;其中,铁离子溶液为 FeCl<sub>2</sub> 溶液、Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液或 Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 溶液,铁离子溶液的浓度为 1.2mg/L,铁离子溶液与活化后的活性炭按照体积质量比 0.2L:1g 进行混合;

[0045] 五、将活性炭放入斯列普活化炉中,于 900℃温度下,由压力装置提供压力在 0.15MPa 的水蒸气作为活化剂,进行深度活化 60min,经破碎,筛分,得到改性活性炭。

[0046] (一) 炭样比表面积和孔径结构检测

[0047] 采用型号为 ASAP2020 的全自动分析仪,在液氮温度下对试验一得到的改性活性炭进行比表面积和孔径结构的检测,得到如图 1 所示的 N<sub>2</sub> 吸附脱附等温曲线图和如表 1 所示的炭样孔径结构参数及对比;其中图 1 中 × 为吸附曲线,○为脱附曲线,由图 1 可以看出 N<sub>2</sub> 吸附脱附等温线存在明显的回滞形态,表明有良好的中孔发育,有介孔存在。

[0048] 由表 1 看出,改性后活性炭的比表面积会有所降低,由试验一得到的改性活性炭微孔面积明显高于普通浸渍活性炭,即试验一所得的改性炭对炭体微孔的损耗率相对较低,在增加活性炭含氧官能团的前提下,尽可能的保证了较大的微孔面积,从而保证对砷离子较大的吸附容量。

[0049] 表 1 炭样孔径结构参数及对比

[0050]

炭型	炭号	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2/\text{g})$	$S_{\text{Micro}} (\text{m}^2/\text{g})$	$S_{\text{Ext}} (\text{m}^2/\text{g})$	Average Pore Size (Å)
煤质炭	实例一获得的改性炭	1022.3744	444.0033	578.3711	26.91
煤质炭	普通浸渍改性的活性炭	1041.2622	261.684	722.5782	32.00
煤质炭	普通商品活性炭	1316.4076	638.4193	677.9883	34.93

[0051] (二) 炭样元素分析及对比

[0052] 本实施例一中制备所得改性活性炭与普通浸渍改性活性炭进行元素对比分析, 结果如表 2 所示, 本实施例中制备所得改性活性炭 O 元素与铁元素含量远高于普通浸渍改性的活性炭, 可见通过本发明方法改性, 增加了活性炭的含氧官能团, 同时提高了铁的浸渍效率, 此外, 本实施例中 Si 元素的含量也远高于普通浸渍改性的活性炭, 而 Si 元素通常认为在活性炭吸附去除砷时发挥着重要作用, 以此保证本实施例一中制备所得改性活性炭对砷离子有较好的吸附效果。

[0053] 表 2 炭样元素分析及对比

[0054]

样品	C	H	O	Si	K	Na	Fe
普通浸渍改性活性炭	93	0.60	3.40	0.10	1.43	0.10	180 ppm
实施例1获得的改性活性炭	83	0.55	15.20	0.56	580ppm	<50 ppm	750 ppm

[0055] (三) 吸附性能测试

[0056] 实验 1: 用亚砷酸钠(分析纯) 配制  $\text{As}^{3+}$  含量在 0.5mg/L 左右的水样, 模拟砷污染的水源水, 同时用 0.1mol/L 的 NaOH 及 HCl 溶液调 PH 至 3 ~ 10, 将 0.05g 采用实施例 1 改性的活性炭、普通浸渍改性的活性炭、普通商品活性炭分别投加到装有 50mL 水样的锥形瓶中, 在 25°C、160rpm 下震荡 24h, 与未改性的活性炭炭样做对比吸附试验, 并设未投炭样空白样, 测定砷的自损失, 反应前后水样中砷的含量由型号为 Agilent 7700x 的电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS) 测定, 实验结果如图 2 所示;

[0057] 由实验结果可以看出, 由实施例一获得的改性活性炭在最佳 PH 范围(6 ~ 8) 内对三价砷离子有较高的去除率, 相比较而言, 未改性的活性炭及普通浸渍获得的改性炭对 PH 的依赖程度较大, 且对低浓度三价砷离子的去除率偏低。

[0058] 实验 2: 用砷酸钠(分析纯) 配制  $\text{As}^{5+}$  含量在 0.5mg/L 左右的水样, 模拟砷污染的水源水, 将 0.05g 采用实施例 1 改性的活性炭炭样投加到一系列装有 50mL 水样的锥形瓶中, 在 25°C、160rpm 的条件下, 分别于 10min, 20min, 30min, 60min, 90min, 120min, 240min, 480min 取样, 并设未投炭样空白样, 测定砷的自损失, 反应前后水样中五价砷的含量由型号为 Agilent 7700x 的电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS) 测定, 实验结果如图 3 所示;

[0059] 由实验结果可以看出, 两种浸渍活性炭的活性炭对五价砷离子的去除均有较好的吸附效果, 其中, 由实施例一获得的改性活性炭对五价砷离子的吸附, 与普通浸渍获得的改性炭相比, 达到吸附平衡所需时间更短。



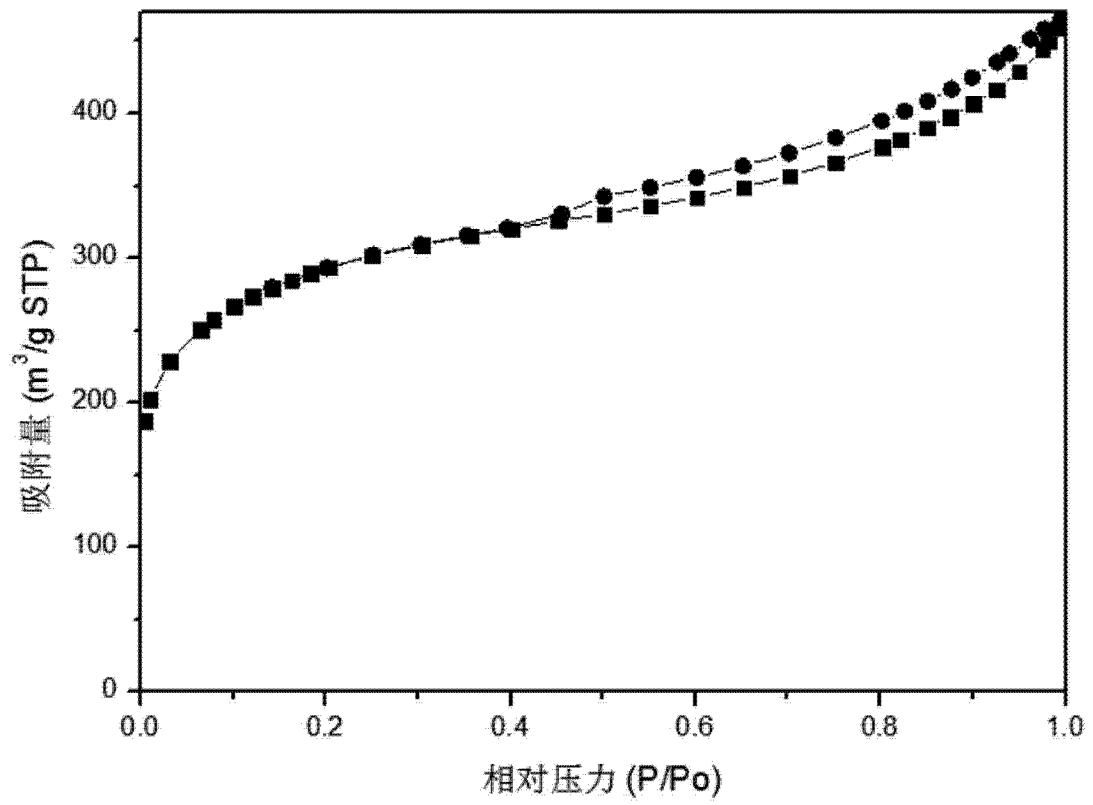


图 1

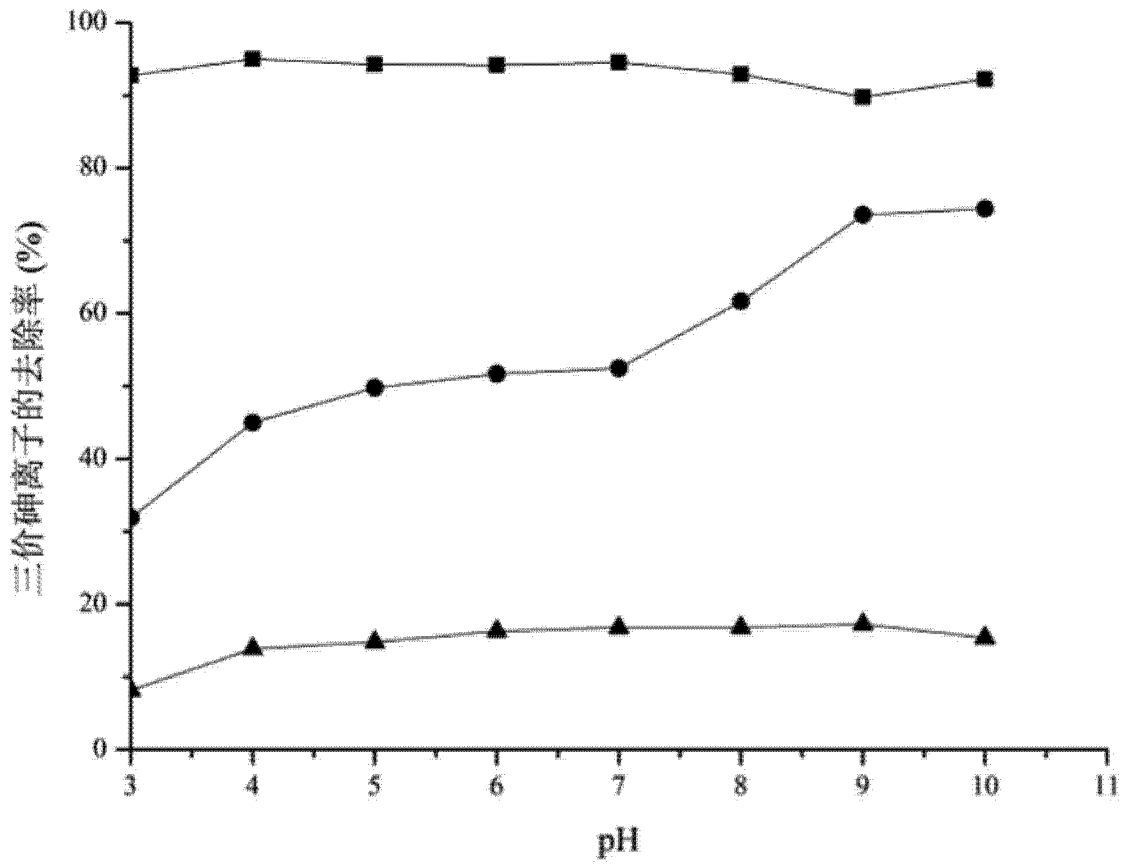


图 2

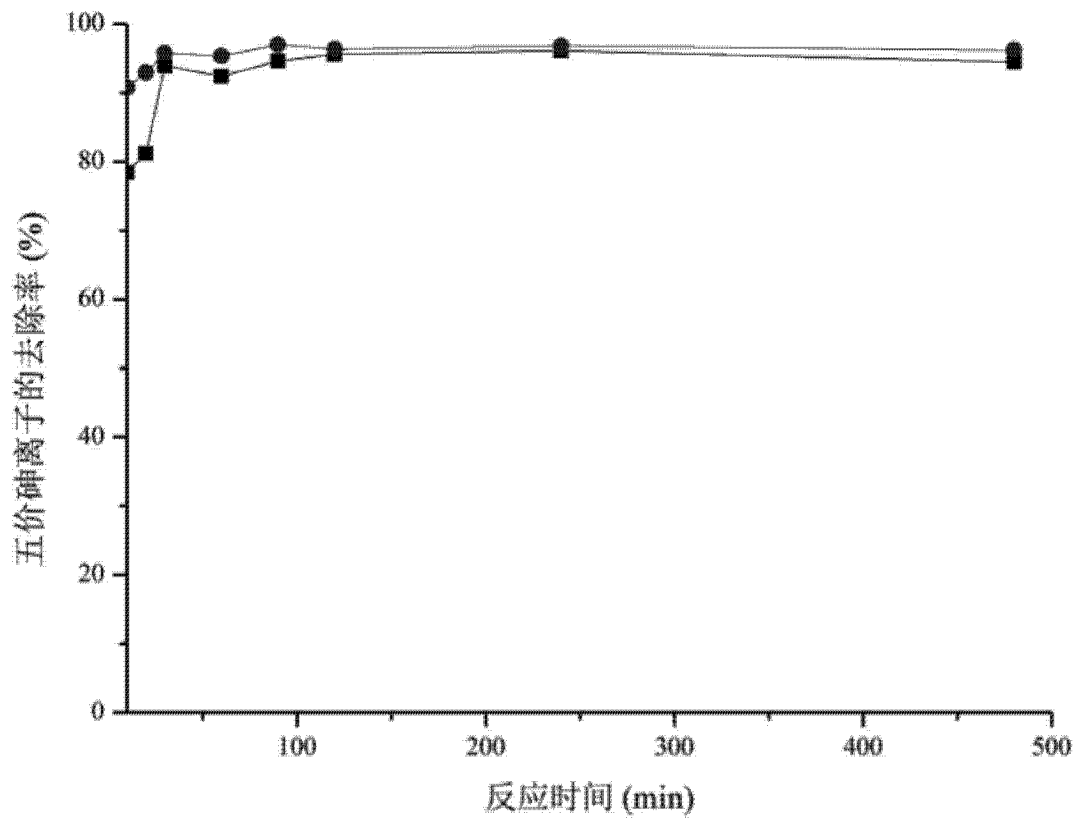


图 3