



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113304721 A

(43) 申请公布日 2021.08.27

(21) 申请号 202110672945.8

(22) 申请日 2021.06.17

(71) 申请人 大连海事大学

地址 116026 辽宁省大连市高新园区凌海路1号

(72) 发明人 金美花 李沛 张怀猛

(74) 专利代理机构 大连东方专利代理有限责任公司 21212

代理人 徐华燊 李洪福

(51) Int. Cl.

B01J 20/02 (2006.01)

B01J 20/28 (2006.01)

C02F 1/28 (2006.01)

C02F 1/40 (2006.01)

B01J 20/30 (2006.01)

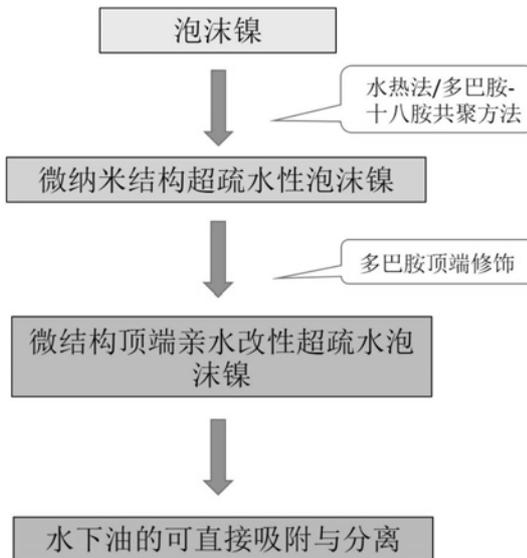
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

一种可直接吸附与分离处理水下油的材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明属于水处理领域,特别涉及一种可直接吸附与分离处理水下油的材料及其制备方法。本发明的可直接吸附水下油的材料是泡沫镍进行化学改性制得。首先通过水热法在泡沫镍上制备氧化钴微米结构,之后用多巴胺-十八胺改性得到微纳米复合结构超疏水性泡沫镍,最后将微结构顶端用多巴胺进行亲水改性处理。该超疏水性泡沫镍通过提高其微结构沟槽内空气层的水下稳定性,进而实现水下油的可直接吸附与分离。本发明与传统水处理产品相比高效率、无噪声、无复杂设备、低能耗、不会带来二次污染等优点,特别适用于水下油的可直接吸附与分离处理。



1. 一种可直接吸附与分离处理水下油的材料,其特征在于:所述材料是具有微纳米复合结构的超疏水性泡沫镍,所述超疏水性泡沫镍的微纳米复合结构顶端经过亲水改性处理。

2. 一种权利要求1所述的可直接吸附与分离处理水下油的材料的制作方法,其特征在于:在泡沫镍基底上制备微纳米复合结构,从而得到的具有微纳米复合结构的超疏水性泡沫镍,再通过所述超疏水性泡沫镍的微纳米复合结构顶端进行亲水改性处理,用以增强其水下微结构内空气层的稳定性,进而实现水下油的可直接吸附与分离处理。

3. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于:所述超疏水性泡沫镍是通过水热法和溶液法相结合在泡沫镍上制备氧化钴微米结构,再用多巴胺-十八胺化学改性得到的。

4. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于:所述水热法和溶液法相结合是指将配制液I与经清洗处理后的泡沫镍放入聚四氟乙烯为衬底的反应釜中进行水热反应,反应后的泡沫镍用去离子水清洗、干燥,得到具有氧化钴微米结构的泡沫镍,其中,配制液I为六水合硝酸钴、尿素、氟化铵混合的乙二醇/水溶液。

5. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于:所述配制液I中六水合硝酸钴浓度为12.0~25.0mM,尿素浓度为20.0~40.0mM,氟化铵浓度为71.0~105.9mM,乙二醇和水的体积比例为1:3。

6. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于:所述水热反应温度为140~180℃,水热反应时间为12~24小时。

7. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于:所述多巴胺-十八胺化学改性的方法是将具有氧化钴微米结构的泡沫镍放入配制液II中反应,反应后用去离子水冲洗、干燥处理,得到超疏水性泡沫镍,超疏水泡沫镍的水接触角为150.0°~179.0°,油接触角为0°;其中,配制液II为多巴胺、十八胺的乙醇/水溶液,用Tris-HCL调节pH至8.5。

8. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于:所述配制液II中多巴胺浓度为1.2~2.8g/L,十八胺浓度为5.0~10.0mM,乙醇和水的体积比为1:1。

9. 根据权利要求8所述的制备方法,其特征在于:对所述超疏水性泡沫镍的微纳米复合结构顶端亲水改性处理是指将上述的超疏水性泡沫镍在多巴胺缓冲溶液中浸泡处理,反应后的超疏水性泡沫镍用去离子水冲洗、干燥,所述超疏水性泡沫镍微结构顶端亲水改性处理后的水接触角为150.0°~179.0°,油接触角为0°。

10. 根据权利要求9所述的制备方法,其特征在于:所述多巴胺缓冲溶液是盐酸多巴胺与Tris缓冲溶液配制而成,其中,多巴胺的浓度为0.05~0.15mol/L,Tris缓冲溶液是三羟甲基氨基甲烷和水配制,用盐酸滴定溶液使pH值为8.5,浸泡时间为8~15分钟。

一种可直接吸附与分离处理水下油的材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于水处理领域,特别涉及一种可直接吸附与分离处理水下油的材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 随着石油化工业的发展,全球范围内的工业含油废水排放量迅速攀升,已造成严重的环境和生态问题。油类物质在废水中通常以三种状态存在:油在废水中分散的颗粒较大,粒径大于100微米,在石油污水中占总油量的60~80%;油在废水中分散的颗粒较小,呈乳化状态;油呈溶解状态,溶解度约为5~15mg/L。目前含油废水通常使用隔油池回收浮油或重油,通过如:重力法、浮选法、吸附法、膜分离等方法实现油水分离,因此普遍存在着其分离方法复杂、分离效率低、高能耗等诸多问题。

[0003] 特殊浸润性材料由于其具有高选择性、高效率等特点已成为广泛关注的热点。其中,超疏水海绵具有高孔隙率、高弹性、高选择性等优异特性,表现出极为高效、可重复使用的吸油能力,已作为理想的吸附剂材料被广泛研究与应用。但超疏水海绵吸油能力针对于水面上浮油的吸附是有效,而对于水下油的吸附是无法保障。究其原因,超疏水海绵的高选择性吸附是其超疏水性作为前提,Cassie浸润状态(超疏水表面微结构内空气层)的稳定性对水中油的吸油性起着极为重要作用,一旦空气层稳定性下降则水下吸油能力急剧下降乃至完全丧失。因此,水下微结构内空气层的稳定性是影响超疏水海绵吸油能力的极为关键参数,如何使其在水下仍保持高吸附效率是超疏水海绵水下应用的关键。

[0004] 因此,有必要研发一种新型材料,使其能具有稳定的水下微结构内空气层,且在水下可保持高吸附效率。

发明内容

[0005] 根据上述提出目前在分离水下油时,多数分离方法存在方法复杂、效率低、能耗高等问题,且特殊浸润性材料受水下微结构内空气层的稳定性影响等技术问题,而提供一种可直接吸附与分离处理水下油的材料及其制备方法。本发明主要在泡沫镍基底上制备微纳米复合结构,进而得到具有超疏水性能的表面,再通过对仿生槐叶苹的超疏水性泡沫镍微结构顶端处用亲水性物质修饰的方法增强其水下微结构内空气层的稳定性,进而实现水下油的可直接吸附与分离处理,具有低能耗、可重复性、高效率、不会带来二次污染等优点。

[0006] 本发明采用的技术手段如下:

[0007] 一种可直接吸附与分离处理水下油的材料,其特征在于:所述材料是具有微纳米复合结构的超疏水性泡沫镍,所述超疏水性泡沫镍的微纳米复合结构顶端经过亲水改性处理。

[0008] 本发明还公开了一种上述的可直接吸附与分离处理水下油的材料的制作方法,其特征在于:在泡沫镍基底上制备微纳米复合结构,从而得到的具有微纳米复合结构的超疏水性泡沫镍,再通过对所述超疏水性泡沫镍的微纳米复合结构顶端进行亲水改性处理,用

以增强其水下微结构内空气层的稳定性,进而实现水下油的可直接吸附与分离处理。

[0009] 进一步地,所述超疏水性泡沫镍是通过水热法和溶液法相结合在泡沫镍上制备氧化钴微米结构,再用多巴胺-十八胺化学改性得到的。

[0010] 进一步地,所述水热法和溶液法相结合是指,将泡沫镍在2M盐酸溶液中超声清洗20分钟,后用去离子水反复清洗三次烘干;将配制液I与经清洗处理后的泡沫镍放入聚四氟乙烯为衬底的反应釜中进行水热反应,反应后的泡沫镍用去离子水清洗、干燥,得到具有氧化钴微米结构的泡沫镍,其中,配制液I为六水合硝酸钴、尿素、氟化铵混合的乙二醇/水溶液。

[0011] 进一步地,所述配制液I中六水合硝酸钴浓度为12.0~25.0mM,尿素浓度为20.0~40.0mM,氟化铵浓度为71.0~105.9mM,乙二醇和水的体积比例为1:3。

[0012] 进一步地,所述水热反应温度为140~180℃,水热反应时间为12~24小时。

[0013] 进一步地,所述多巴胺-十八胺化学改性的方法是将具有氧化钴微米结构的泡沫镍放入配制液II中反应24小时,反应后用去离子水冲洗、干燥处理,得到具有微纳米复合结构的超疏水性泡沫镍,超疏水泡沫镍的水接触角为150.0°~179.0°,油接触角为0°;其中,配制液II为多巴胺、十八胺的乙醇/水溶液,用Tris-HCL调节pH至8.5。

[0014] 进一步地,所述配制液II中多巴胺浓度为1.2~2.8g/L,十八胺浓度为5.0~10.0mM,乙醇和水的体积比为1:1。

[0015] 进一步地,对所述超疏水性泡沫镍的微纳米复合结构顶端亲水改性处理是指将上述的超疏水性泡沫镍在多巴胺缓冲溶液中浸泡处理,反应后的超疏水性泡沫镍用去离子水冲洗、干燥,所述超疏水性泡沫镍微结构顶端亲水改性处理后的水接触角为150.0°~179.0°,油接触角为0°

[0016] 进一步地,所述多巴胺缓冲溶液是盐酸多巴胺与Tris缓冲溶液配制而成,其中,多巴胺的浓度为0.05~0.15mol/L,Tris缓冲溶液是三羟甲基氨基甲烷和水配制,用盐酸滴定溶液使pH值为8.5,浸泡时间为8~15分钟。

[0017] 较现有技术相比,本发明具有以下优点:

[0018] 本发明的可直接吸附水下油的材料是普通泡沫镍进行化学改性制得。首先通过水热法在泡沫镍上制备氧化钴微米结构,之后用多巴胺-十八胺改性得到微纳米复合结构超疏水性泡沫镍,最后将微结构顶端用多巴胺进行亲水改性处理。该超疏水性泡沫镍通过提高其微结构沟槽内空气层的水下稳定性,进而实现水下油的可直接吸附与分离。

[0019] 采用本发明的制备方法制备的水下油分离材料,其方法简单、疏水效果好、水下稳定性强,能够高效地对水上浮油特别是水下沉油进行可直接吸附与分离处理,与传统水处理产品相比,具有高效率、无噪声、无复杂设备、低能耗、不会带来二次污染等优点,特别适用于水下油的可直接吸附与分离处理。

附图说明

[0020] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图做以简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动性的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0021] 图1为本发明提出的一种可直接吸附分离处理水下油的材料制备方法的流程示意图。

[0022] 图2为本发明实施例1中制备的超疏水性泡沫镍扫描电镜图。

[0023] 图3为本发明实施例1中制备的超疏水性泡沫镍水接触角图。

[0024] 图4为本发明实施例1中制备的超疏水性泡沫镍油接触角图。

具体实施方式

[0025] 需要说明的是,在不冲突的情况下,本发明中的实施例及实施例中的特征可以相互组合。下面将参考附图并结合实施例来详细说明本发明。

[0026] 为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。以下对至少一个示例性实施例的描述实际上仅仅是说明性的,决不作为对本发明及其应用或使用的任何限制。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0027] 需要注意的是,这里所使用的术语仅是为了描述具体实施方式,而非意图限制根据本发明的示例性实施方式。如在这里所使用的,除非上下文另外明确指出,否则单数形式也意图包括复数形式,此外,还应当理解的是,当在本说明书中使用术语“包含”和/或“包括”时,其指明存在特征、步骤、操作、器件、组件和/或它们的组合。

[0028] 下面结合附图和实施例,具体对本发明的技术方案作进一步的说明。

[0029] 本发明提出一种可直接吸附与分离处理水下油的材料及其制备方法,其制备流程如图1所示,具体步骤如下:

[0030] 实施例1:

[0031] (1) 将泡沫镍用质量分数为2mol/L的盐酸水溶液进行超声处理20分钟,后用去离子水反复超声清洗2次后烘干备用;配制18.0mM六水合硝酸钴、30.0mM尿素、90.0mM氟化铵的乙二醇/水溶液,其中乙二醇和水的体积比为1:3;将上述预处理后的泡沫镍和配制液放入四氟乙烯为内衬的反应釜中,在160℃条件下反应16小时,反应后取出;用去离子水清洗、干燥处理,即可得到水热法处理的泡沫镍。

[0032] (2) 配制2.0g/L多巴胺和5.0mM十八胺的乙醇/水溶液,其中乙醇和水的体积比为1:1;用Tris-HCL调节pH至8.5;将上述水热法处理的泡沫镍移入到配制液中反应24小时;反应后的泡沫镍用去离子水冲洗、干燥,即可得到微纳米复合结构超疏水性泡沫镍。

[0033] (3) 配制Tirs缓冲溶液,是三羟甲基氨基甲烷、去离子水和盐酸多巴胺配制,后采用盐酸滴定,使其pH值为8.5,其中多巴胺的浓度为0.1M。将步骤(2)中得到的微纳米复合结构超疏水性泡沫镍移入到该配制液中处理10分钟,之后用缓冲溶液和去离子水反复清洗3次、氮气条件下吹干即可得到微结构顶端亲水的超疏水性泡沫镍。图2为该泡沫镍的扫描电镜图,表明该泡沫镍具有微纳米复合结构;图3表明该表面水接触角达到165.2°;图4表明该表面油接触角达到0°。

[0034] 实施例2:

[0035] (1) 将泡沫镍用质量分数为2mol/L的盐酸水溶液进行超声处理20分钟,后用去离

子水反复超声清洗2次后烘干备用;配制12.0mM六水合硝酸钴、20.0mM尿素、71.0mM氟化铵的乙二醇/水溶液,其中乙二醇和水的体积比为1:3;将上述预处理后的泡沫镍和配制液放入四氟乙烯为内衬的反应釜中,在140℃条件下反应24小时,反应后取出;用去离子水清洗、干燥处理,即可得到水热法处理的泡沫镍。

[0036] (2) 配制1.2g/L多巴胺和5.0mM十八胺的乙醇/水溶液,其中乙醇和水的体积比为1:1;用Tris-HCL调节pH至8.5;将上述水热法处理的泡沫镍移入到配制液中反应24小时;反应后的泡沫镍用去离子水冲洗、干燥,即可得到微纳米复合结构超疏水性泡沫镍。

[0037] (3) 配制Tirs缓冲溶液,是三羟甲基氨基甲烷、去离子水和盐酸多巴胺配制,后采用盐酸滴定,使其pH值为8.5,其中多巴胺的浓度为0.05M。将步骤(2)中得到的微纳米复合结构超疏水性泡沫镍移入到该配制液中处理15分钟,之后用缓冲溶液和去离子水反复清洗3次、氮气条件下吹干即可得到微结构顶端亲水的超疏水性泡沫镍。图2为该泡沫镍的扫描电镜图,表明该泡沫镍具有微纳米复合结构;图3表明该表面水接触角达到151.2°;图4表明该表面油接触角达到0°。

[0038] 实施例3:

[0039] (1) 将泡沫镍用质量分数为2mol/L的盐酸水溶液进行超声处理20分钟,后用去离子水反复超声清洗2次后烘干备用;配制20.0mM六水合硝酸钴、35.0mM尿素、98.0mM氟化铵的乙二醇/水溶液,其中乙二醇和水的体积比为1:3;将上述预处理后的泡沫镍和配制液放入四氟乙烯为内衬的反应釜中,在180℃条件下反应18小时,反应后取出;用去离子水清洗、干燥处理,即可得到水热法处理的泡沫镍。

[0040] (2) 配制2.8g/L多巴胺和10.0mM十八胺的乙醇/水溶液,其中乙醇和水的体积比为1:1;用Tris-HCL调节pH至8.5;将上述水热法处理的泡沫镍移入到配制液中反应24小时;反应后的泡沫镍用去离子水冲洗、干燥,即可得到微纳米复合结构超疏水性泡沫镍。

[0041] (3) 配制Tirs缓冲溶液,是三羟甲基氨基甲烷、去离子水和盐酸多巴胺配制,后采用盐酸滴定,使其pH值为8.5,其中多巴胺的浓度为0.15M。将步骤(2)中得到的微纳米复合结构超疏水性泡沫镍移入到该配制液中处理8分钟,之后用缓冲溶液和去离子水反复清洗3次、氮气条件下吹干即可得到微结构顶端亲水的超疏水性泡沫镍。图2为该泡沫镍的扫描电镜图,表明该泡沫镍具有微纳米复合结构;图3表明该表面水接触角达到175.7°;图4表明该表面油接触角达到0°。

[0042] 实施例4:

[0043] (1) 将泡沫镍用质量分数为2mol/L的盐酸水溶液进行超声处理20分钟,后用去离子水反复超声清洗2次后烘干备用;配制25.0mM六水合硝酸钴、40.0mM尿素、105.9mM氟化铵的乙二醇/水溶液,其中乙二醇和水的体积比为1:3;将上述预处理后的泡沫镍和配制液放入四氟乙烯为内衬的反应釜中,在170℃条件下反应17小时,反应后取出;用去离子水清洗、干燥处理,即可得到水热法处理的泡沫镍。

[0044] (2) 配制2.2g/L多巴胺和8.0mM十八胺的乙醇/水溶液,其中乙醇和水的体积比为1:1;用Tris-HCL调节pH至8.5;将上述水热法处理的泡沫镍移入到配制液中反应24小时;反应后的泡沫镍用去离子水冲洗、干燥,即可得到微纳米复合结构超疏水性泡沫镍。

[0045] (3) 配制Tirs缓冲溶液,是三羟甲基氨基甲烷、去离子水和盐酸多巴胺配制,后采用盐酸滴定,使其pH值为8.5,其中多巴胺的浓度为0.12M。将步骤(2)中得到的微纳米复合

结构超疏水性泡沫镍移入到该配制液中处理10分钟,之后用缓冲溶液和去离子水反复清洗3次、氮气条件下吹干即可得到微结构顶端亲水的超疏水性泡沫镍。图2为该泡沫镍的扫描电镜图,表明该泡沫镍具有微纳米复合结构;图3表明该表面水接触角达到 168.2° ;图4表明该表面油接触角达到 0° 。

[0046] 实施例5:

[0047] (1) 将泡沫镍用质量分数为2mol/L的盐酸水溶液进行超声处理20分钟,后用去离子水反复超声清洗2次后烘干备用;配制15.0mM六水合硝酸钴、28.0mM尿素、85.0mM氟化铵的乙二醇/水溶液,其中乙二醇和水的体积比为1:3;将上述预处理后的泡沫镍和配制液放入四氟乙烯为内衬的反应釜中,在 158°C 条件下反应20小时,反应后取出;用去离子水清洗、干燥处理,即可得到水热法处理的泡沫镍。

[0048] (2) 配制1.8g/L多巴胺和7.8mM十八胺的乙醇/水溶液,其中乙醇和水的体积比为1:1;用Tris-HCL调节pH至8.5;将上述水热法处理的泡沫镍移入到配制液中反应24小时;反应后的泡沫镍用去离子水冲洗、干燥,即可得到微纳米复合结构超疏水性泡沫镍。

[0049] (3) 配制Tirs缓冲溶液,是三羟甲基氨基甲烷、去离子水和盐酸多巴胺配制,后采用盐酸滴定,使其pH值为8.5,其中多巴胺的浓度为0.08M。将步骤(2)中得到的微纳米复合结构超疏水性泡沫镍移入到该配制液中处理12分钟,之后用缓冲溶液和去离子水反复清洗3次、氮气条件下吹干即可得到微结构顶端亲水的超疏水性泡沫镍。图2为该泡沫镍的扫描电镜图,表明该泡沫镍具有微纳米复合结构;图3表明该表面水接触角达到 161.6° ;图4表明该表面油接触角达到 0° 。

[0050] 实施例6:

[0051] (1) 将泡沫镍用质量分数为2mol/L的盐酸水溶液进行超声处理20分钟,后用去离子水反复超声清洗2次后烘干备用;配制22.0mM六水合硝酸钴、38.0mM尿素、102.0mM氟化铵的乙二醇/水溶液,其中乙二醇和水的体积比为1:3;将上述预处理后的泡沫镍和配制液放入四氟乙烯为内衬的反应釜中,在 150°C 条件下反应16小时,反应后取出;用去离子水清洗、干燥处理,即可得到水热法处理的泡沫镍。

[0052] (2) 配制1.5g/L多巴胺和6.5mM十八胺的乙醇/水溶液,其中乙醇和水的体积比为1:1;用Tris-HCL调节pH至8.5;将上述水热法处理的泡沫镍移入到配制液中反应24小时;反应后的泡沫镍用去离子水冲洗、干燥,即可得到微纳米复合结构超疏水性泡沫镍。

[0053] (3) 配制Tirs缓冲溶液,是三羟甲基氨基甲烷、去离子水和盐酸多巴胺配制,后采用盐酸滴定,使其pH值为8.5,其中多巴胺的浓度为0.06M。将步骤(2)中得到的微纳米复合结构超疏水性泡沫镍移入到该配制液中处理14分钟,之后用缓冲溶液和去离子水反复清洗3次、氮气条件下吹干即可得到微结构顶端亲水的超疏水性泡沫镍。图2为该泡沫镍的扫描电镜图,表明该泡沫镍具有微纳米复合结构;图3表明该表面水接触角达到 160.2° ;图4表明该表面油接触角达到 0° 。

[0054] 实施例7:

[0055] (1) 将泡沫镍用质量分数为2mol/L的盐酸水溶液进行超声处理20分钟,后用去离子水反复超声清洗2次后烘干备用;配制18.8mM六水合硝酸钴、30.6mM尿素、93.2mM氟化铵的乙二醇/水溶液,其中乙二醇和水的体积比为1:3;将上述预处理后的泡沫镍和配制液放入四氟乙烯为内衬的反应釜中,在 158°C 条件下反应24小时,反应后取出;用去离子水清洗、

干燥处理,即可得到水热法处理的泡沫镍。

[0056] (2) 配制2.4g/L多巴胺和9.6mM十八胺的乙醇/水溶液,其中乙醇和水的体积比为1:1;用Tris-HCL调节pH至8.5;将上述水热法处理的泡沫镍移入到配制液中反应24小时;反应后的泡沫镍用去离子水冲洗、干燥,即可得到微纳米复合结构超疏水性泡沫镍。

[0057] (3) 配制Tirs缓冲溶液,是三羟甲基氨基甲烷、去离子水和盐酸多巴胺配制,后采用盐酸滴定,使其pH值为8.5,其中多巴胺的浓度为0.13M。将步骤(2)中得到的微纳米复合结构超疏水性泡沫镍移入到该配制液中处理9分钟,之后用缓冲溶液和去离子水反复清洗3次、氮气条件下吹干即可得到微结构顶端亲水的超疏水性泡沫镍。图2为该泡沫镍的扫描电镜图,表明该泡沫镍具有微纳米复合结构;图3表明该表面水接触角达到 155.5° ;图4表明该表面油接触角达到 0° 。

[0058] 最后应说明的是:以上各实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述各实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的范围。

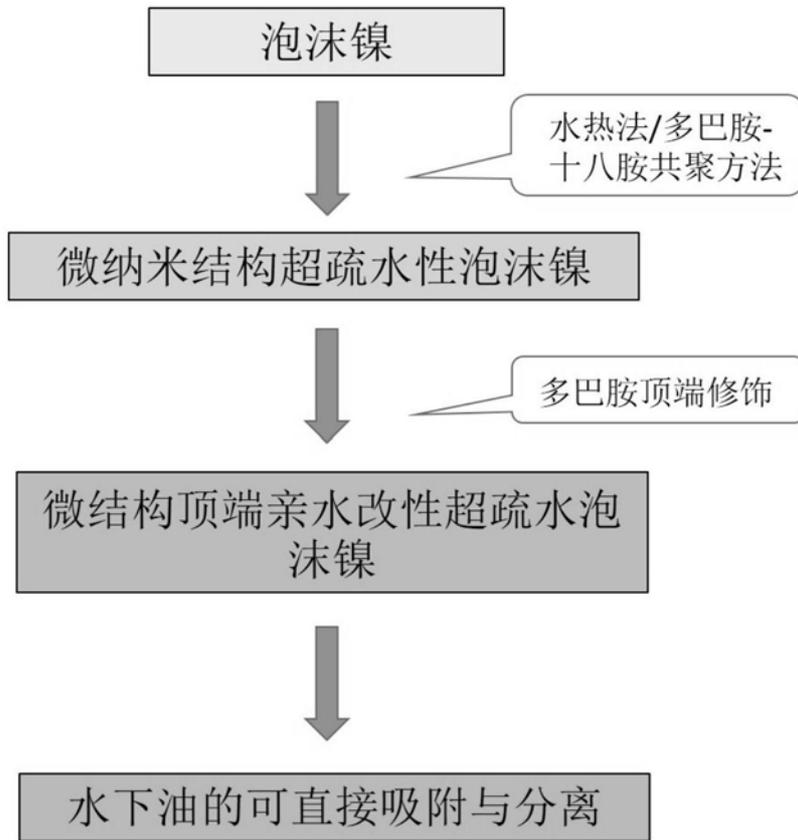


图1

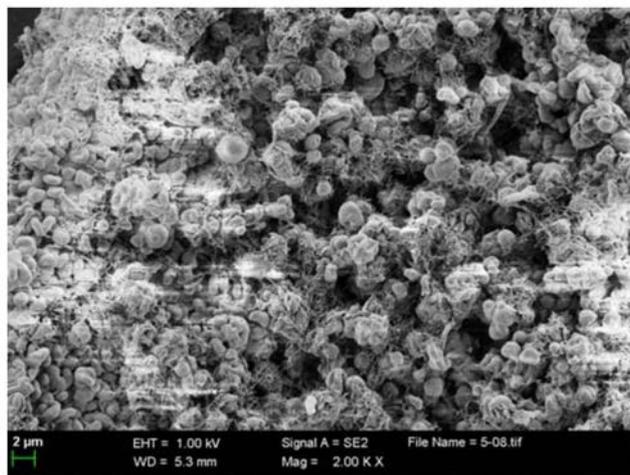


图2

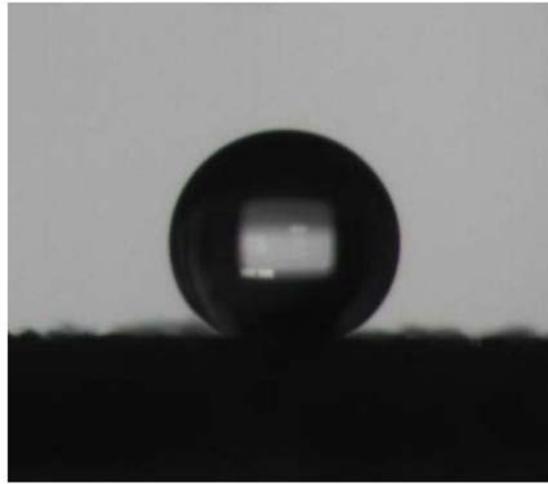


图3

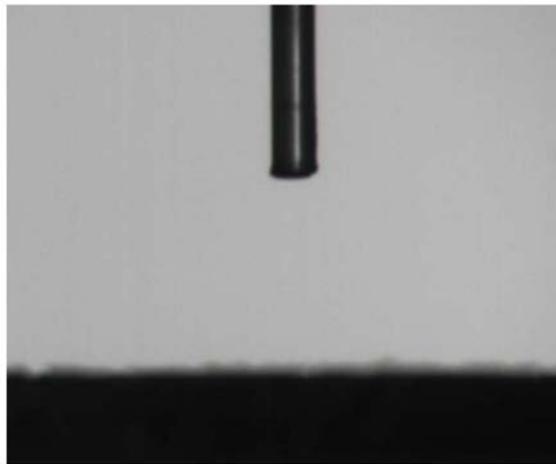


图4