



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106007054 A

(43)申请公布日 2016.10.12

(21)申请号 201610356821.8

(22)申请日 2016.05.25

(71)申请人 广东工业大学

地址 510006 广东省广州市大学城外环西路100号

(72)发明人 林亲铁 何忠坤 王孝武

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 赵青朵

(51)Int.Cl.

C02F 9/04(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

一种二乙基次膦酸铝废水的处理方法

(57)摘要

本发明属于废水处理领域,尤其涉及一种二乙基次膦酸铝废水的处理方法。本发明提供的方法包括以下步骤:a)、二乙基次膦酸铝废水和氧化剂在活性炭负载型金属催化剂存在下加热反应,得到氧化废水;所述氧化剂包括过氧化氢和过硫酸钠;所述活性炭负载型金属催化剂的载体活性炭上负载有铁元素和铜元素;b)、所述氧化废水与除磷沉淀剂混合反应,得到处理后废水。本发明方法充分利用催化剂上负载的铁、铜价态变化,催化过氧化氢产生OH⁻、活化过硫酸钠产生SO₄²⁻•,两种自由基相互耦合氧化二乙基次膦酸铝及其降解产物,从而有效降解废水中的二乙基次膦酸铝,进而实现对二乙基次膦酸铝废水中磷的高效除去。

1. 一种二乙基次膦酸铝废水的处理方法,包括以下步骤:
 - a)、二乙基次膦酸铝废水和氧化剂在活性炭负载型金属催化剂存在下加热反应,得到氧化废水;
所述氧化剂包括过氧化氢和过硫酸钠;所述活性炭负载型金属催化剂的载体活性炭上负载有铁元素和铜元素;
 - b)、所述氧化废水与除磷沉淀剂混合反应,得到处理后废水。
2. 根据权利要求1所述的处理方法,其特征在于,步骤a)中,所述加热的方式为微波辐照。
3. 根据权利要求1所述的处理方法,其特征在于,步骤a)中,所述加热反应的温度为70~90℃;所述加热反应的时间为20~80min。
4. 根据权利要求1所述的处理方法,其特征在于,步骤a)中,所述二乙基次膦酸铝废水、过氧化氢和过硫酸钠的质量比为:100:(3~6):(1~5)。
5. 根据权利要求1所述的处理方法,其特征在于,步骤a)中,所述活性炭负载型金属催化剂的载体活性炭上负载有 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 。
6. 根据权利要求1所述的处理方法,其特征在于,所述步骤a)具体包括:
 - a1)、二乙基次膦酸铝废水和过氧化氢在活性炭负载型金属催化剂存在下加热反应,得到反应液;
 - a2)、将所述反应液与过硫酸钠加热反应,得到氧化废水。
7. 根据权利要求1所述的处理方法,其特征在于,步骤b)中,所述除磷沉淀剂为钙基化合物。
8. 根据权利要求1所述的处理方法,其特征在于,步骤b)中,所述氧化废水与除磷沉淀剂混合反应后,再与絮凝剂混合,得到处理后废水。
9. 根据权利要求1所述的处理方法,其特征在于,步骤a)中,所述活性炭负载型金属催化剂按照以下步骤进行制备:
将活性炭在铁铜混合溶液中浸渍后,进行焙烧,得到活性炭负载型金属催化剂;所述铁铜混合溶液中含有铁元素和铜元素。
10. 根据权利要求1~9任一项所述的处理方法,其特征在于,所述二乙基次膦酸铝废水中的总磷含量为400~800mg/L。

一种二乙基次膦酸铝废水的处理方法

技术领域

[0001] 本发明属于废水处理领域,尤其涉及一种二乙基次膦酸铝废水的处理方法。

背景技术

[0002] 近年来,烷基次膦酸盐阻燃剂作为绿色环保阻燃剂的研究已成为磷系阻燃剂行业发展研究的热点之一,二乙基次膦酸铝[$(C_2H_5C_2H_5P(0)O)_3Al$]具有粒径小,白度高,热稳定性好,无毒等优点,广泛应用于热塑性塑料、热固性塑料、纤维及纺织品等产品的阻燃,二乙基次膦酸铝分子结构中主要的化学键为P-C,P=O,P-O,本身具有较高的磷含量。

[0003] 在二乙基次膦酸铝的生产与使用过程中,会产生大量含有二乙基次膦酸铝的废水,由于废水中的磷以有机磷形式存在,难以被生物直接利用,直接通往生物反应器中会导致生物系统崩溃,所以这种废水外排前必须进行脱磷处理。

[0004] 二乙基次膦酸铝废水的脱磷处理通常包括两个步骤,首先对废水中的二乙基次膦酸铝进行降解,使二乙基次膦酸铝中的有机磷转换为无机磷;然后再向废水中投加除磷沉淀剂,使无机磷生成沉淀,从而实现磷从废水中的脱除。但由于二乙基次膦酸铝化学性质非常稳定,即使在硝酸和高氟酸煮沸的强氧化条件下,降解率也非常低。因此如何提高废水中二乙基次膦酸铝的降解率,从而有效降低二乙基次膦酸铝废水中的磷含量已成为当前废水处理领域的重要课题。

发明内容

[0005] 有鉴于此,本发明的目的在于提供一种二乙基次膦酸铝废水的处理方法,本发明提供的方法能够有效降低二乙基次膦酸铝废水中的磷含量。

[0006] 本发明提供了一种二乙基次膦酸铝废水的处理方法,包括以下步骤:

[0007] a)、二乙基次膦酸铝废水和氧化剂在活性炭负载型金属催化剂存在下加热反应,得到氧化废水;

[0008] 所述氧化剂包括过氧化氢和过硫酸钠;所述活性炭负载型金属催化剂的载体活性炭上负载有铁元素和铜元素;

[0009] b)、所述氧化废水与除磷沉淀剂混合反应,得到处理后废水。

[0010] 优选的,步骤a)中,所述加热的方式为微波辐照。

[0011] 优选的,步骤a)中,所述加热反应的温度为70~90℃;所述加热反应的时间为20~80min。

[0012] 优选的,步骤a)中,所述二乙基次膦酸铝废水、过氧化氢和过硫酸钠的质量比为:100:(3~6):(1~5)。

[0013] 优选的,步骤a)中,所述活性炭负载型金属催化剂的载体活性炭上负载有 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 。

[0014] 优选的,所述步骤a)具体包括:

[0015] a1)、二乙基次膦酸铝废水和过氧化氢在活性炭负载型金属催化剂存在下加热反

应,得到反应液;

[0016] a2)、将所述反应液与过硫酸钠加热反应,得到氧化废水。

[0017] 优选的,步骤b)中,所述除磷沉淀剂为钙基化合物。

[0018] 优选的,步骤b)中,所述氧化废水与除磷沉淀剂混合反应后,再与絮凝剂混合,得到处理后废水。

[0019] 优选的,步骤a)中,所述活性炭负载型金属催化剂按照以下步骤进行制备:

[0020] 将活性炭在铁铜混合溶液中浸渍后,进行焙烧,得到活性炭负载型金属催化剂;所述铁铜混合溶液中含有铁元素和铜元素。

[0021] 优选的,所述二乙基次膦酸铝废水中的总磷含量为400~800mg/L。

[0022] 与现有技术相比,本发明提供了一种二乙基次膦酸铝废水的处理方法。本发明提供的方法包括以下步骤:a)、二乙基次膦酸铝废水和氧化剂在活性炭负载型金属催化剂存在下加热反应,得到氧化废水;所述氧化剂包括过氧化氢和过硫酸钠;所述活性炭负载型金属催化剂的载体活性炭上负载有铁元素和铜元素;b)、所述氧化废水与除磷沉淀剂混合反应,得到处理后废水。本发明方法充分利用催化剂上负载的铁、铜价态变化,催化过氧化氢产生OH⁻、活化过硫酸钠产生SO₄²⁻,两种自由基相互耦合氧化二乙基次膦酸铝及其降解产物,从而有效降解废水中的二乙基次膦酸铝,进而实现对二乙基次膦酸铝废水中磷的高效除去。实验结果表明,采用本发明提供的方法处理二乙基次膦酸铝废水时,废水中的有机磷去除率高达80%。

具体实施方式

[0023] 下面将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。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。

[0024] 本发明提供了一种二乙基次膦酸铝废水的处理方法,包括以下步骤:

[0025] a)、二乙基次膦酸铝废水和氧化剂在活性炭负载型金属催化剂存在下加热反应,得到氧化废水;

[0026] 所述氧化剂包括过氧化氢和过硫酸钠;所述活性炭负载型金属催化剂的载体活性炭上负载有铁元素和铜元素;

[0027] b)、所述氧化废水与除磷沉淀剂混合反应,得到处理后废水。

[0028] 在本发明提供的方法中,首先将二乙基次膦酸铝废水和氧化剂在活性炭负载型金属催化剂存在下加热反应。其中,所述二乙基次膦酸铝废水是指二乙基次膦酸铝的生产与使用过程中产生含有二乙基次膦酸铝的废水。在本发明提供的一个实施例中,所述二乙基次膦酸铝废水的COD为4000~5000mg/L;在本发明提供的另一个实施例中,所述二乙基次膦酸铝废水的COD为4229~4872mg/L。在本发明提供的一个实施例中,所述二乙基次膦酸铝废水的TOC为1000~1500mg/L;在本发明提供的另一个实施例中,所述二乙基次膦酸铝废水的TOC为1013~1315mg/L。在本发明提供的一个实施例中,所述二乙基次膦酸铝废水的有机磷含量为400~800mg/L;在本发明提供的另一个实施例中,所述二乙基次膦酸铝废水的有机磷为500~750mg/L;在本发明提供的其他实施例中,所述二乙基次膦酸铝废水的有机磷为

562.5mg/L、632.42mg/L或720.83mg/L。在本发明提供的一个实施例中，所述二乙基次膦酸铝废水中的有机磷全部来自于二乙基次膦酸铝，也就是说，所述二乙基次膦酸铝废水中的有机磷类污染物全部为二乙基次膦酸铝。

[0029] 在本发明中，所述氧化剂包括过氧化氢和过硫酸钠。在本发明中，所述二乙基次膦酸铝废水、过氧化氢和过硫酸钠的质量比优选为：100:(3~6):(1~5)，更优选为100:(3.6~5.4):(2~4)。在本发明提供的一个实施例中，在二乙基次膦酸铝废水和氧化剂加热反应的过程中，氧化剂中的过氧化氢以双氧水的形式加入反应体系，以浓度30wt%的双氧水为例，二乙基次膦酸铝废水与双氧水的体积比优选为100:(10~20)，更优选为100:(12~16)。

[0030] 在本发明中，所述活性炭负载型金属催化剂的载体活性炭上负载有铁元素和铜元素，优选负载有 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 。在本发明中，所述二乙基次膦酸铝废水和活性炭负载型金属催化剂的质量比优选为100mL:(1~5)g，更优选为100mL:(2~4)g。本发明对所述活性炭负载型金属催化剂的来源没有特别限定，可以采用市售商品，也可以按照本领域技术人员熟知的工艺制备得到，还可以按照以下方法进行制备：

[0031] 将活性炭在铁铜混合溶液中浸渍后，进行焙烧，得到活性炭负载型金属催化剂；所述铁铜混合溶液中含有铁元素和铜元素。

[0032] 在本发明提供的上述活性炭负载型金属催化剂的制备方法中，首先将活性炭浸渍在铁铜混合溶液中。其中，所述活性炭的目数优选为20~50目。所述铁铜混合溶液中含有铁元素和铜元素，优选含有 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 。在本发明提供的一个实施例中，所述铁铜混合溶液中的含量 Fe^{2+} 优选为2~4wt%，更优选为2.46~3.68wt%。最优选为2.46wt%、3.07wt%或3.68wt%。在本发明提供的一个实施例中，所述铁铜混合溶液中的含量 Fe^{3+} 优选为1~4wt%，更优选为1.73~3.46wt%，最优选为1.73wt%、2.3wt%或3.46wt%。在本发明提供的一个实施例中，所述铁铜混合溶液中的含量 Cu^{2+} 优选为0.5~1.5wt%，更优选为0.67~1.33wt%，最优选为0.67wt%、0.8wt%、1.07wt%或1.33wt%。在本发明中，所述活性炭和铁铜混合溶液的用量比优选为1g:(15~20)mL。在本发明中，所述活性炭在铁铜混合溶液中浸渍的时间优选为4~8h；所述浸渍的温度优选为80~100℃。在本发明中，活性炭优选在进行浸渍之前先进行清洗；所述清洗的方式优选为所述活性炭依次经过酸洗和水洗；所述酸洗采用的酸洗液优选为硝酸；所述硝酸的浓度优选为0.1~0.5mol/L；所述酸洗的时间优选为24~48h。在本发明中，浸渍结束后，取出浸渍后的活性炭进行焙烧。在本发明中，所述焙烧优选在保护气体存在下进行，所述保护气体优选为氮气或稀有稀土。在本发明中，多数焙烧的温度优选为250~400℃；所述焙烧的时间优选为2~4h。焙烧结束后，得到活性炭负载型金属催化剂。

[0033] 在本发明中，所述二乙基次膦酸铝废水和氧化剂在活性炭负载型金属催化剂存在下加热反应的温度优选为70~90℃；所述加热反应的时间优选为20~80min。在本发明中，所述加热的方式优选为微波辐照。加热反应结束后，得到氧化废水。在本发明中，所述氧化废水中的磷多以无机磷形式存在。

[0034] 在本发明提供的一个实施例中，所述二乙基次膦酸铝废水和氧化剂加热反应得到氧化废水的具体过程包括：

[0035] a1)、二乙基次膦酸铝废水和过氧化氢在活性炭负载型金属催化剂存在下加热反应，得到反应液；

[0036] a2)、将所述反应液与过硫酸钠加热反应,得到氧化废水。

[0037] 在本发明提供的上述获得氧化废水的实施例中,首先将二乙基次膦酸铝废水和过氧化氢在活性炭负载型金属催化剂存在下加热反应。其中,所述过氧化氢优选以双氧水的形式加入反应体系;所述加热反应的温度优选为70~90℃;所述加热反应的时间优选为20~40min;所述加热的方式优选为微波辐照。加热反应结束后,得到反应液。然后将所述反应液与过硫酸钠加热反应。其中,所述加热反应的温度优选为70~90℃;所述加热反应的时间优选为10~30min;所述加热的方式优选为微波辐照。反应结束后,得到氧化废水。

[0038] 在本发明中,得到氧化废水后,所述氧化废水与除磷沉淀剂混合反应。其中,所述除磷沉淀剂优选为钙基化合物,更优选为CaO、CaCl₂和Ca(OH)₂中的一种或多种。所述除磷沉淀剂与制备氧化废水的原料,即二乙基次膦酸铝废水的用量比优选为(0.4~1):100。所述混合反应的温度优选为室温;所述混合反应的时间优选为15~20min。在本发明中,所述混合反应优选在搅拌条件下进行,所述搅拌的速率优选为300~400rpm,更优选为320~350rpm。混合反应过程中除磷沉淀剂与氧化废水中的无机磷生成沉淀,混合反应结束后,滤除沉淀,得到处理后废水。在本发明中,为便于沉淀的滤除,所述氧化废水与除磷沉淀剂混合反应后优选再与絮凝剂混合。其中,所述絮凝剂优选为聚丙烯酰胺和/或聚合氯化铝;与絮凝剂混合的时间优选为5~15min。在本发明中,与絮凝剂混合优选在搅拌条件下进行,所述搅拌的速率优选为150~650rpm,更优选为200~640rpm。在本发明提供的一个实施例中,在与絮凝剂混合的过程中,先以610~640rpm的速率搅拌2~5min,再以200~240rpm的速率搅拌5~10min。与絮凝剂混合过程中,得到沉淀的絮凝物,滤除絮凝物,得到处理后废水。

[0039] 本发明方法充分利用催化剂上负载的铁、铜价态变化,催化过氧化氢产生OH⁻、活化过硫酸钠产生SO₄²⁻,两种自由基相互耦合氧化二乙基次膦酸铝及其降解产物,从而有效降解废水中的二乙基次膦酸铝,进而实现对二乙基次膦酸铝废水中磷的高效除去。

[0040] 在本发明提供的优选实现方式中,以微波辐照的方式对反应进行加热,微波辐照能够使活性炭表面点位很快达到高温,提高催化剂的催化活性,从而进一步提高有机物降解效率,进而提高后续工艺对废水中磷的除去效率。

[0041] 在本发明提供的优选实现方式中,先在废水中加入过氧化氢,之后再加入过硫酸钠;过氧化氢可协同微波和金属离子对过硫酸钠发挥作用,促进过硫酸钠活化,从而提高过硫酸自由基(SO₄²⁻)的产生量,进而提升了氧化剂的利用效率。采用这种氧化剂的投加方式,可以进一步提高氧化剂对二乙基次膦酸铝及其降解产物的氧化,提高后续工艺对废水中磷的除去效率。

[0042] 实验结果表明,采用本发明提供的方法处理二乙基次膦酸铝废水时,废水中的有机磷去除率高达80%。

[0043] 为更清楚起见,下面通过以下实施例进行详细说明。

[0044] 下述实施例中,二乙基次膦酸铝废水中的有机磷全部来自于二乙基次膦酸铝。

[0045] 实施例1

[0046] (1)将40目的活性炭放入0.3M硝酸溶液中浸泡24h,再用蒸馏水反复冲洗至中性,烘干备用;

[0047] (2)将20wt%硫酸亚铁水溶液、15wt%三氯化铁水溶液和5wt%硫酸铜水溶液按质量比为1:1:1混合均匀,得到铁铜混合溶液(根据原料投加量换算,所述铁铜混合溶液中Fe²⁺

含量2.46wt%、 Fe^{3+} 含量1.73wt%和 Cu^{2+} 含量0.67wt%)，将步骤(1)处理后的活性炭与铁铜混合溶液按用量比1g:16mL进行混合后在开水浴中放置4h，冷却过滤后在氮气保护下置于300℃焙烧2h，得到活性炭负载型金属催化剂；

[0048] (3)取100mL二乙基次膦酸铝废水(COD:4229mg/L,TOC:1013mg/L,有机磷:562.5mg/L)，加入步骤(2)制得的活性炭负载型金属催化剂3g，放入带有循环微波反应管的变频式微波反应器，加入30wt%双氧水(密度1.11g/mL)16mL，设定微波加热温度为80℃，加热32分钟；

[0049] (4)向步骤(3)处理后的废水中加入过硫酸钠2g，设定微波加热温度90℃，加热10分钟；

[0050] (5)向步骤(4)处理后的废水中加0.5g氧化钙固体，350rpm速率下搅拌20分钟，之后加1.5mL 1wt%的聚丙烯酰胺水溶液，620rpm速率下搅拌2分钟，230rpm速率下搅拌10分钟；

[0051] (6)取步骤(5)处理后废水的上清液，测水中有机磷浓度，有机磷浓度由562.5mg/L降到108.33mg/L，有机磷去除率为80.74%。

[0052] 实施例2

[0053] (1)将30目的活性炭放入0.5M硝酸溶液中浸泡24h，再用蒸馏水反复冲洗至中性，烘干备用；

[0054] (2)将25wt%硫酸亚铁水溶液、30wt%三氯化铁水溶液和10wt%硫酸铜水溶液按质量比为1:1:1混合均匀，得到铁铜混合溶液(根据原料投加量换算，所述铁铜混合溶液中 Fe^{2+} 含量3.07wt%、 Fe^{3+} 含量3.46wt%和 Cu^{2+} 含量1.33wt%)，将步骤(1)处理后的活性炭与铁铜混合溶液按用量比1g:20mL进行混合后在开水浴中放置4h，冷却过滤后在氮气保护下置于250℃焙烧4h，得到活性炭负载金属催化剂；

[0055] (3)取100mL二乙基次膦酸铝废水(COD:4436mg/L,TOC:1153mg/L,有机磷:632.42mg/L)，加入步骤(2)制得的活性炭负载型金属催化剂2g，放入带有循环微波反应管的变频式微波反应器，加入30wt%双氧水(密度1.11g/mL)14mL，设定微波加热温度为70℃，加热40分钟；

[0056] (4)向步骤(3)处理后的废水中加入过硫酸钠4g，设定微波加热温度85℃，加热20分钟；

[0057] (5)向步骤(4)处理后的废水中加0.8g氧化钙固体，320rpm速率下搅拌15分钟，之后加3mL 1wt%的聚丙烯酰胺水溶液，610rpm速率下搅拌5分钟，200rpm速率下搅拌5分钟；

[0058] 6.取步骤(5)处理后废水的上清液，测水中有机磷浓度，有机磷浓度由632.42mg/L降到119.08mg/L，有机磷去除率为81.17%。

[0059] 实施例3

[0060] (1)将50目的活性炭放入0.1M硝酸溶液中浸泡48h，再用蒸馏水反复冲洗至中性，烘干备用；

[0061] (2)将30wt%硫酸亚铁水溶液、20wt%三氯化铁水溶液和6wt%硫酸铜水溶液按质量比为1:1:1混合均匀，得到铁铜混合溶液(根据原料投加量换算，所述铁铜混合溶液中 Fe^{2+} 含量3.68wt%、 Fe^{3+} 含量2.3wt%和 Cu^{2+} 含量0.8wt%)，将步骤(1)处理后的活性炭与铁铜混合溶液按用量比1g:18mL进行混合后在开水浴中放置6h，冷却过滤后在氮气保护下置于400

℃焙烧2h,得到活性炭负载金属催化剂;

[0062] (3)取100mL二乙基次膦酸铝废水(COD:4436mg/L,TOC:1153mg/L,有机磷:632.42mg/L),加入步骤(2)制得的活性炭负载型金属催化剂4g,放入带有循环微波反应管的变频式微波反应器,加入30wt%双氧水(密度1.11g/mL)12mL,设定微波加热温度为90℃,加热20分钟;

[0063] (4)向步骤(3)处理后的废水中加入过硫酸钠2g,设定微波加热温度75℃,加热30分钟;

[0064] (5)向步骤(4)处理后的废水中加0.6g氧化钙固体,340rpm速率下搅拌20分钟,之后加1mL 1wt%的聚丙烯酰胺水溶液,640rpm速率下搅拌2分钟,240rpm速率下搅拌5分钟;

[0065] (6)取步骤(5)处理后废水的上清液,测水中有机磷浓度,有机磷浓度由632.42mg/L降到122.50mg/L,有机磷去除率为80.63%。

[0066] 实施例4

[0067] (1)将20目的活性炭放入0.5M硝酸溶液中浸泡36h,再用蒸馏水反复冲洗至中性,烘干备用;

[0068] (2)将30wt%硫酸亚铁水溶液、20wt%三氯化铁水溶液和8wt%硫酸铜水溶液按质量比为1:1:1混合均匀,得到铁铜混合溶液(根据原料投加量换算,所述铁铜混合溶液中 Fe^{2+} 含量3.68wt%、 Fe^{3+} 含量2.3wt%和 Cu^{2+} 含量1.07wt%),将步骤(1)处理后的活性炭与铁铜混合溶液按用量比1g:15mL进行混合后在开水浴中放置8h,冷却过滤后在氮气保护下置于350℃焙烧2h,得到活性炭负载金属催化剂;

[0069] (3)取100mL二乙基次膦酸铝废水(COD:4872mg/L,TOC:1315mg/L,有机磷:720.83mg/L),加入步骤(2)制得的活性炭负载型金属催化剂4g,放入带有循环微波反应管的变频式微波反应器,加入30wt%双氧水(密度1.11g/mL)16mL,设定微波加热温度为85℃,加热30分钟;

[0070] (4)向步骤(3)处理后的废水中加入过硫酸钠3g,设定微波加热温度80℃,加热30分钟;

[0071] (5)向步骤(4)处理后的废水中加1g氧化钙固体,330rpm速率下搅拌15分钟,之后加2mL 1wt%的聚丙烯酰胺水溶液,630rpm速率下搅拌5分钟,220rpm速率下搅拌10分钟;

[0072] (6)取步骤(5)处理后废水的上清液,测水中有机磷浓度,有机磷浓度由720.83mg/L降到91.67mg/L,有机磷去除率为87.28%。

[0073] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。