



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107930596 B

(45) 授权公告日 2020.12.15

(21) 申请号 201711223017.3

*B01J 20/30* (2006.01)

(22) 申请日 2017.11.29

*G02F 1/28* (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

*G02F 1/62* (2006.01)

申请公布号 CN 107930596 A

*G02F 101/20* (2006.01)

(43) 申请公布日 2018.04.20

(56) 对比文件

(73) 专利权人 烟台大学

CN 105540726 A, 2016.05.04

地址 264005 山东省烟台市莱山区清泉路  
30号

CN 103263895 A, 2013.08.28

CN 104258823 A, 2015.01.07

CN 103861568 A, 2014.06.18

(72) 发明人 赵晓栋 康蒙蒙 杨婕 黄文龙

审查员 郝秋凤

(74) 专利代理机构 宁波市鄞州盛飞专利代理事  
务所(特殊普通合伙) 33243

代理人 龙洋

(51) Int. Cl.

*B01J 20/24* (2006.01)

*B01J 20/28* (2006.01)

权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

一种改性磁性生物质炭吸附材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种改性磁性生物质炭材料及其制备方法,属于废弃物资源化利用及重金属污染水体的污染控制领域。该制备方法包括:a、利用原位生成法让磁性纳米颗粒在生物质炭的表面生长得到磁性生物质炭;b、将磁性生物质炭与壳聚糖-乙酸水溶液和铁溶液混合,恒温振荡后调节pH至中性,得到改性磁性生物质炭吸附材料。该改性磁性生物质炭吸附材料以生物质炭为基体,基体上附着有磁性纳米颗粒和磁铁粉,磁性纳米颗粒、磁铁粉与生物质炭的质量比为1:(3-4):(3-4),其不仅吸附能力强,而且还具有磁性分离能力,可快速有效的去除水中重金属离子。

1. 一种改性磁性生物质炭吸附材料的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括:

a、利用原位生成法让磁性纳米颗粒在生物质炭的表面生长得到磁性生物质炭,其中,所述的磁性纳米颗粒为 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒,所述的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒表面包裹2-甲基丙烯酰氧基乙基磷酸胆碱,所述的原位生成法为将表面包裹2-甲基丙烯酰氧基乙基磷酸胆碱的磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒与生物质炭均匀混合,原位生成法的温度为 $100\text{--}150^\circ\text{C}$ ,时间为 $5\text{--}8\text{h}$ ,所述的生物质炭由生物质采用程序升温碳化法制备而成,碳化过程处于缺氧状态,所述程序升温碳化法具体过程为:先在 $20\text{--}40\text{min}$ 内升温至 $280\text{--}330^\circ\text{C}$ ,恒温 $50\text{--}80\text{min}$ ,然后以 $10\text{--}20^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率升温至 $620\text{--}680^\circ\text{C}$ ,恒温 $120\text{--}180\text{min}$ ;

b、将磁性生物质炭与壳聚糖-乙酸水溶液和铁溶液混合,所述铁溶液的溶质为磁铁粉,恒温振荡后调节pH至中性,得到改性磁性生物质炭吸附材料。

2. 根据权利要求1所述的一种改性磁性生物质炭吸附材料的制备方法,其特征在于,步骤b中所述的壳聚糖-乙酸水溶液中壳聚糖的浓度为 $0.002\text{--}0.01\text{g}/\text{mL}$ 。

3. 根据权利要求1所述的一种改性磁性生物质炭吸附材料的制备方法,其特征在于,步骤b中所述的恒温振荡的温度为 $20\text{--}30^\circ\text{C}$ ,振荡速率为 $150\text{--}300\text{r}/\text{min}$ ,振荡时间为 $3\text{--}5\text{h}$ 。

4. 一种由权利要求1-3任一所述的改性磁性生物质炭吸附材料的制备方法制备而成的改性磁性生物质炭吸附材料,其特征在于,所述改性磁性生物质炭吸附材料以生物质炭为基体,基体上附着有磁性纳米颗粒和磁铁粉,所述磁性纳米颗粒、磁铁粉与生物质炭的质量比为 $1:(3\text{--}4):(3\text{--}4)$ 。

## 一种改性磁性生物质炭吸附材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种吸附材料,尤其涉及一种用于重金属离子吸附的改性磁性生物质炭材料及其制备方法,属于废弃物资源化利用及重金属污染水体的污染控制领域。

### 背景技术

[0002] 工业生产排放大量的含镉、铜等废水,使得水中重金属含量大量增加,而且,重金属不易被降解,但却能够不断的聚集,进入到人身体中,给人类健康带来危害,严重威胁人类的生存。所以水污染防治中对于重金属的去除成为研究的热点之一。

[0003] 生物质炭吸附法是一种成本较低的水污染处理方式。生物质含有特殊的结构孔隙,表面附着着大量羧基与羟基等有机官能团,炭化后,保留了原来生物质良好的结构孔隙,具有较大的比表面积、孔隙度和极强的吸附力,但是对于重金属离子等,去除效果较差,吸附容量较低。如中国发明专利(公开号:CN104801280A)公开的负载壳聚糖磁性纳米颗粒生物质炭吸附剂,中国发明专利(公开号:CN104258823A)公开的改性磁性生物炭吸附材料以及中国发明专利(公开号:CN106362690A)公开磁性生物炭吸附材料。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的是针对现有技术中存在的上述问题,提出了一种不仅吸附能力强,而且还具有磁性分离能力,可快速有效的去除水中重金属离子的改性磁性生物质炭吸附材料的制备方法。

[0005] 本发明的目的可通过下列技术方案来实现:一种改性磁性生物质炭吸附材料的制备方法,所述制备方法包括:

[0006] a、利用原位生成法让磁性纳米颗粒在生物质炭的表面生长得到磁性生物质炭;

[0007] b、将磁性生物质炭与壳聚糖-乙酸水溶液和铁溶液混合,恒温振荡后调节pH至中性,得到改性磁性生物质炭吸附材料。

[0008] 本发明利用原位生成法让磁性纳米颗粒在生物质炭表面生长,得到磁性生物质炭,再将生物质炭赋磁后,不仅具有生物质炭较强的吸附性能,还有磁性纳米颗粒的磁性分离能力。另外,壳聚糖是一种适用的功能性材料,它的一个显著特性是吸附能力,不仅可以吸附镁、钾,而且可以吸附锌、钙、汞和铀。壳聚糖的吸附活性可以有选择地发挥作用。将壳聚糖与赋磁后的磁性生物质炭进行反应,以壳聚糖为载体,先与铁溶液反应生成壳聚糖铁配合物,再与磁性生物炭反应,可以制得一种具有强吸附效果的改性磁性生物质炭吸附材料。

[0009] 在上述的一种改性磁性生物质炭吸附材料的制备方法中,步骤a中所述的磁性纳米颗粒为 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 本身具有磁性且磁性较强,故又被称为磁性氧化铁,是一种常用的磁性材料;其次, $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性纳米颗粒稳定,具有很高的比表面积,且存在永久性的团聚作用,易生产。

[0010] 在上述的一种改性磁性生物质炭吸附材料的制备方法中,所述的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒表

面包裹有聚合物,所述聚合物为2-甲基丙烯酰氧基乙基磷酰胆碱。2-甲基丙烯酰氧基乙基磷酰胆碱(MPC)修饰的表面含有较多的自由水,在纳米颗粒表面形成结合紧密的水合层,表现出良好的生物相容性和表面润湿性,与生物质炭均匀混合可以充分改性生物质炭的表面,改善其生物相容性,提高材料的亲水性及透氧性。其中,聚合物与磁性纳米颗粒的体积比为1:(8-10)。

[0011] 在上述的一种改性磁性生物质炭吸附材料的制备方法中,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>纳米颗粒表面包裹聚合物前先进行活化。活化的具体过程为:将磁性Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>纳米颗粒于1g/L NaOH溶液中静置30min,取出,用蒸馏水清洗至中性,再浸没在1%的稀H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中30min,取出,用蒸馏水清洗干净,于烘箱中120℃烘干。

[0012] 在上述的一种改性磁性生物质炭吸附材料的制备方法中,步骤a中所述的生物质炭由生物质采用程序升温碳化法制备而成,碳化过程处于缺氧状态。

[0013] 本发明的生物质以海南常见的椰壳、农业废弃物等为原料,农业废弃物主要包括植物纤维性废弃物和畜禽粪便两类,是农业生产和再生产链环中资源投入与产出物质和能量的差额,是资源利用中产出的物质能量流失份额。农业秸秆可制取沼气和成为农用有机肥料,也是饲养牲畜的粗饲料和栏圈铺垫料。椰壳来自海南省,较为常见且成本低廉,材料丰富。

[0014] 在上述的一种改性磁性生物质炭吸附材料的制备方法中,所述程序升温碳化法具体过程为:先在20-40min内升温至280-330℃,恒温50-80min,然后以10-20℃/min速率升温至620-680℃,恒温120-180min。本发明的程序升温碳化可以使生物质先在中间温度时进行有效的碳化,并恒温一定时间,再按一定速率升温至所设定温度并恒温,达到充分焙烧,有效地对生物炭进行碳化,使其碳化完全。

[0015] 在上述的一种改性磁性生物质炭吸附材料的制备方法中,所述制得的生物质炭过100目筛。

[0016] 在上述的一种改性磁性生物质炭吸附材料的制备方法中,步骤a中所述的原位生成法的温度为100-150℃,时间为5-8h。本发明通过控制原位生成法的反应在100-150℃下进行,可以得到颗粒细小、热力学性能稳定、界面结合强度较高的材料。

[0017] 在上述的一种改性磁性生物质炭吸附材料的制备方法中,步骤b中所述的壳聚糖-乙酸水溶液中壳聚糖的浓度为0.002-0.01g/mL。壳聚糖浓度越高,其吸附效果越好,但不是越高越好,本发明壳聚糖的最佳浓度范围为0.002-0.01g/mL。

[0018] 在上述的一种改性磁性生物质炭吸附材料的制备方法中,所述壳聚糖-乙酸水溶液的配制过程为:将壳聚糖溶于水中,加入乙醇和乙酸酐得到沉淀物,用乙酸对沉淀物进行酸洗后溶于乙酸中,得壳聚糖-乙酸水溶液。

[0019] 在上述的一种改性磁性生物质炭吸附材料的制备方法中,所述铁溶液为按质量比为1:(4-6)将磁铁粉溶于水后制得,所述磁铁粉过80目筛。

[0020] 在上述的一种改性磁性生物质炭吸附材料的制备方法中,所述磁铁粉经过去油污和去表面氧化物处理。

[0021] 在上述的一种改性磁性生物质炭吸附材料的制备方法中,步骤b中所述的恒温振荡的温度为20-30℃,振荡速率为150-300r/min,振荡时间为3-5h。通过控制恒温振荡条件,可以将磁性生物质炭与壳聚糖-乙酸水溶液、铁溶液充分、均匀混合。

[0022] 在上述的一种改性磁性生物质炭吸附材料的制备方法中,步骤b中所述调节pH的溶液为NaOH溶液,所述NaOH溶液浓度为1-5%。本发明通过NaOH溶液调节pH,若NaOH浓度过高,会使溶液pH偏碱性;若NaOH浓度过低,则需多次滴加NaOH溶液,使溶液pH呈中性。

[0023] 本发明的另一个目的在于提供上述改性磁性生物质炭吸附材料的制备方法制备而成的改性磁性生物质炭吸附材料,所述改性磁性生物质炭吸附材料以生物质炭为基体,基体上附着有磁性纳米颗粒和磁铁粉,所述磁性纳米颗粒、磁铁粉与生物质炭的质量比为1:(3-4):(3-4)。

[0024] 与现有技术相比,本发明具有以下几个优点:

[0025] 1. 本发明不但Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>纳米颗粒具有磁性,而且铁溶液溶质为磁铁粉,其溶液也具有磁性,这样在对生物质炭进行赋磁时,达到双倍效果,因此,对水中的重金属离子有较强的去除效果,吸附性及稳定性强,而且还有磁性纳米颗粒的磁性分离能力,便于回收与重复利用,具有良好的经济效益。

[0026] 2. 本发明所使用的生物质是以海南常见的椰壳、农业废弃物等为原料的,原材料来源广泛,成本低廉,实现了资源化利用。

[0027] 3. 本发明的制备工艺简单易操作,反应条件温和,环境友好,实际应用价值高。

[0028] 4. 本发明制备得到的改性磁性生物质炭吸附材料,不仅具有良好的结构孔隙、较大的比表面积、孔隙度和极强的吸附力,还有极强的磁性,大大提高了对水中重金属离子的吸附效果,以增强磁性生物质炭对水中典型重金属污染物的吸附能力,对自然资源进行高效的开发与利用。

### 具体实施方式

[0029] 以下是本发明的具体实施例,对本发明的技术方案作进一步的描述,但本发明并不限于这些实施例。

[0030] 实施例1:

[0031] 以海南常见的椰壳为原料,将其破碎干燥后置于100mL坩埚内,用锡箔纸包裹好置于马弗炉中,采用程序升温碳化法制备,先30分钟升温至300℃,恒温60分钟,接着以10℃/min的升温速率加热至650℃,恒温150分钟,冷却至室温后取出,研磨混匀,再用标准检验筛过100目筛,贮存于干燥广口瓶中,待用。

[0032] 以Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>纳米颗粒为磁性纳米颗粒,对其先进行活化,将磁性Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>纳米颗粒于1g/L NaOH溶液中静置30min,取出,用蒸馏水清洗至中性,再浸没在1%的稀H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中30min,取出,用蒸馏水清洗干净,于烘箱中120℃烘干备用。

[0033] 按体积比为1:8将2-甲基丙烯酰氧基乙基磷酸胆碱包裹于磁性Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>纳米颗粒表面,并与制得的生物质炭均匀混合,于烘箱中120℃烘干,时间6h,使磁性Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>纳米颗粒在生物质炭表面生长,得到磁性生物质炭。

[0034] 将100g 80目的磁铁粉于5g/L NaOH溶液中静置1h,以去除铁表面的油污,取出,用蒸馏水清洗至中性,再浸没在5%的稀H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中15min,使铁表面的氧化物基本溶解,取出,用蒸馏水清洗干净,溶于500mL蒸馏水中,搅拌至溶解完全,得到铁溶液。

[0035] 将5g壳聚糖溶于300mL水(含有1%乙酸)中,均匀搅拌,加入100mL乙醇,搅拌至溶液澄清,再加入10g乙酸酐,搅拌,静置2h,倒去上清液,用乙酸对沉淀进行酸洗,于120℃烘

干,后溶于乙酸中,得壳聚糖浓度为0.01%的壳聚糖-乙酸水溶液。

[0036] 最后,在配好的壳聚糖-乙酸水溶液中加入磁性生物质炭,再加入铁溶液,于25℃振荡培养箱中恒温振荡,其中,振荡速率为200r/min,振荡时间为4h;取出后,加入2%NaOH溶液,调节pH至中性,洗涤、抽滤、干燥后得到改性磁性生物质炭吸附材料。该改性磁性生物质炭吸附材料以生物质炭为基底,基底上附着有磁性纳米颗粒和壳聚糖铁配合物,其中,磁性纳米颗粒、磁铁粉与生物质炭的质量比为1:4:4,改性磁性生物质炭吸附材料的比表面积为 $42.37\text{m}^2/\text{g}$ ,孔隙度为 $3.648 \times 10^{-2}\text{cm}^3/\text{g}$ 。

[0037] 实施例2:

[0038] 以农业废弃物秸秆为原料,将其破碎干燥后置于100mL坩埚内,用锡箔纸包裹好置于马弗炉中,采用程序升温碳化法制备,先30分钟升温至300℃,恒温60分钟,接着以10℃/min的升温速率加热至650℃,恒温150分钟,冷却至室温后取出,研磨混匀,再用标准检验筛过100目筛,贮存于干燥广口瓶中,待用。

[0039] 以 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒为磁性纳米颗粒,对其先进行活化,将磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒于1g/L NaOH溶液中静置30min,取出,用蒸馏水清洗至中性,再浸没在1%的稀 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中30min,取出,用蒸馏水清洗干净,于烘箱中120℃烘干备用。

[0040] 按体积比为1:8将2-甲基丙烯酰氧基乙基磷酸胆碱包裹于磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒表面,并与制得的生物质炭均匀混合,于烘箱中120℃烘干,时间6h,使磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒在生物质炭表面生长,得到磁性生物质炭。

[0041] 将100g 80目的磁铁粉于5g/L NaOH溶液中静置1h,以去除铁表面的油污,取出,用蒸馏水清洗至中性,再浸没在5%的稀 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中15min,使铁表面的氧化物基本溶解,取出,用蒸馏水清洗干净,溶于500mL蒸馏水中,搅拌至溶解完全,得到铁溶液。

[0042] 将5g壳聚糖溶于300mL水(含有1%乙酸)中,均匀搅拌,加入100mL乙醇,搅拌至溶液澄清,再加入10g乙酸酐,搅拌,静置2h,倒去上清液,用乙酸对沉淀进行酸洗,于120℃烘干,后溶于乙酸中,得壳聚糖浓度为0.01%的壳聚糖-乙酸水溶液。

[0043] 最后,在配好的壳聚糖-乙酸水溶液中加入磁性生物质炭,再加入铁溶液,于25℃振荡培养箱中恒温振荡,其中,振荡速率为200r/min,振荡时间为4h;取出后,加入2%NaOH溶液,调节pH至中性,洗涤、抽滤、干燥后得到改性磁性生物质炭吸附材料。该改性磁性生物质炭吸附材料以生物质炭为基底,基底上附着有磁性纳米颗粒和壳聚糖铁配合物,其中,磁性纳米颗粒、磁铁粉与生物质炭的质量比为1:4:4,改性磁性生物质炭吸附材料的比表面积为 $35.12\text{m}^2/\text{g}$ ,孔隙度为 $2.582 \times 10^{-2}\text{cm}^3/\text{g}$ 。

[0044] 将实施例1和实施例2应用于重金属污染水体进行吸附性能测试,测试结果如表1所示。

[0045] 表1

		实施例 1	实施例 2
[0046] Cr(VI)	饱和吸附容量(mg/g)	25.34	20.63
	去除率(%)	99.54	95.31

[0047]	Pb(II)	饱和吸附容量(mg/g)	23.75	18.68
		去除率(%)	98.62	97.92

[0048] 从表1可知,本发明改性磁性生物质炭吸附材料对Cr(VI)、Pb(II)等重金属离子具有很好吸附效果,去除率较高。

[0049] 对比例1:

[0050] 对比例1与实施例1的区别仅在于,对比例1的生物质炭表面没有进行原位生长磁性纳米颗粒。

[0051] 对比例2:

[0052] 对比例2与实施例1的区别仅在于,对比例2中磁性纳米颗粒与生物质炭的质量比为1:2。

[0053] 对比例3:

[0054] 对比例3与实施例1的区别仅在于,对比例3中磁性纳米颗粒与生物质炭的质量比为1:5。

[0055] 对比例4:

[0056] 对比例4与实施例1的区别仅在于,对比例4的磁性纳米颗粒表面没有包裹聚合物2-甲基丙烯酰氧基乙基磷酸胆碱。

[0057] 对比例5:

[0058] 对比例5与实施例1的区别仅在于,对比例5中生物质炭采用普通碳化法制成,置于马弗炉中在700℃无氧条件下焙烧6h。

[0059] 对比例6:

[0060] 对比例6与实施例1的区别仅在于,对比例6中原位生成法的温度为180℃,时间为4h。

[0061] 对比例7:

[0062] 对比例7与实施例1的区别仅在于,对比例7中的壳聚糖-乙酸水溶液中壳聚糖的浓度为0.1g/mL。

[0063] 对比例8:

[0064] 对比例8与实施例1的区别仅在于,对比例8中恒温振荡的温度为30℃,振荡速率为300r/min,振荡时间为2h。

[0065] 对比例9:

[0066] 对比例9与实施例1的区别仅在于,对比例9中调节pH至5。

[0067] 将对比例1-9应用于重金属污染水体进行吸附性能测试,测试结果如表2所示。

[0068] 表2

	Cr(VI)		Pb(II)	
	饱和吸附容量(mg/g)	去除率(%)	饱和吸附容量(mg/g)	去除率(%)
对比例 1	13.35	84.65	11.32	82.43
对比例 2	17.23	91.54	16.81	91.24
对比例 3	18.68	93.28	17.79	93.94
对比例 4	15.75	93.32	13.05	91.38
对比例 5	15.16	92.94	16.74	91.21
对比例 6	19.58	91.16	18.07	93.35
对比例 7	19.09	93.36	17.49	93.74
对比例 8	20.16	92.04	17.84	93.34
对比例 9	17.07	91.95	16.85	91.75

[0069] 在上述的实施例及其替换方案中,改性磁性生物质炭吸附材料的磁性纳米颗粒、磁铁粉与生物质炭的质量比还可以为1:3:3、1:3:4、1:4:3、1:3.5:3、1:3:3.5、1:3.5:4、1:4:3.5。

[0071] 在上述的实施例及其替换方案中,聚合物与磁性纳米颗粒的体积比还可以为1:8.5、1:9、1:9.5、1:10。

[0072] 在上述的实施例及其替换方案中,壳聚糖-乙酸水溶液中壳聚糖的浓度还可以为0.002g/mL、0.003g/mL、0.004g/mL、0.005g/mL、0.006g/mL、0.007g/mL、0.008g/mL、0.009g/mL。

[0073] 在上述的实施例及其替换方案中,程序升温碳化法具体过程中,升温至第一恒温温度的时间还可以为20min、22min、25min、26min、28min、31min、33min、35min、36min、38min、39min、40min,第一恒温温度还可以为280℃、285℃、290℃、295℃、305℃、310℃、315℃、320℃、325℃、330℃,恒温时间还可以为50min、55min、65min、70min、75min、80min,升温速率还可以为11℃/min、12℃/min、13℃/min、14℃/min、15℃/min、16℃/min、17℃/min、18℃/min、19℃/min、20℃/min,第二恒温温度还可以为620℃、625℃、630℃、635℃、640℃、645℃、655℃、660℃、665℃、670℃、675℃、680℃,恒温时间还可以为120min、125min、130min、135min、140min、145min、155min、160min、165min、170min、175min、180min。

[0074] 在上述的实施例及其替换方案中,原位生成法的温度还可以为100℃、105℃、110℃、115℃、125℃、130℃、135℃、140℃、145℃、150℃,时间还可以为5h、5.5h、6.5h、7h、7.5h、8h。

[0075] 在上述的实施例及其替换方案中,恒温振荡的温度还可以为20℃、21℃、22℃、23℃、24℃、26℃、27℃、28℃、29℃、30℃,振荡速率还可以为150r/min、160r/min、170r/min、180r/min、190r/min、210r/min、220r/min、230r/min、240r/min、250r/min、260r/min、270r/min、280r/min、290r/min、300r/min,振荡时间还可以为3h、3.5h、4.5h、5h。

[0076] 在上述的实施例及其替换方案中,铁溶液中磁铁粉与水的质量比还可以为1:4、1:4.1、1:4.2、1:4.3、1:4.4、1:4.5、1:4.6、1:4.7、1:4.8、1:4.9、1:5.1、1:5.2、1:5.3、1:5.4、1:5.5、1:5.6、1:5.7、1:5.8、1:5.9、1:6。

[0077] 在上述的实施例及其替换方案中,调节pH用的NaOH溶液的浓度还可以为1%、



1.5%、2.5%、3%、3.5%、4%、4.5%、5%

[0078] 鉴于本发明方案实施例众多,各实施例实验数据庞大众多,不适合于此处逐一列举说明,但是各实施例所需要验证的内容和得到的最终结论均接近。故而此处不对各个实施例的验证内容进行逐一说明,仅以实施例1-2作为代表说明本发明申请优异之处。

[0079] 本发明方案所公开的技术手段不仅限于上述技术手段所公开的技术手段,还包括由以上技术特征任意组合所组成的技术方案。以上所述是本发明的具体实施方式,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,这些改进和润饰也视为本发明的保护范围。