



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114749140 B

(45) 授权公告日 2023.06.20

(21) 申请号 202210377440.3

B01J 20/28 (2006.01)

(22) 申请日 2022.04.11

B01J 20/30 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

B09C 1/08 (2006.01)

申请公布号 CN 114749140 A

C02F 1/28 (2006.01)

(43) 申请公布日 2022.07.15

C02F 101/20 (2006.01)

审查员 彭艳

(73) 专利权人 中国科学院地球化学研究所

地址 550081 贵阳市观山湖区林城
西路99号(72) 发明人 刘意章 吴珊珊 商立海 刘承帅
周旺旺 宁增平(74) 专利代理机构 北京预立生科知识产权代理
有限公司 11736

专利代理人 朱萍

(51) Int.Cl.

B01J 20/04 (2006.01)

权利要求书1页 说明书6页 附图11页

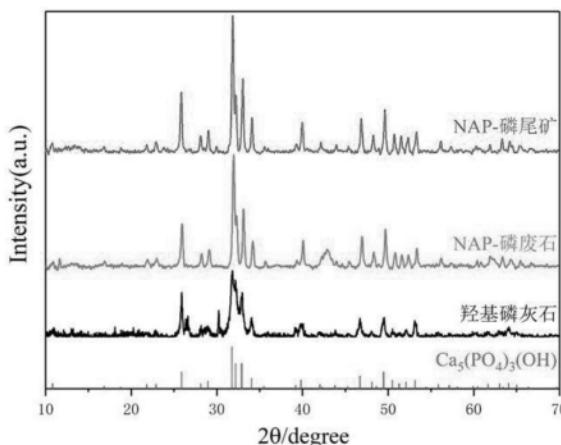
(54) 发明名称

磷矿固体废弃物制备修复重金属污染纳米
复合材料的方法与应用

(57) 摘要

本发明公开了一种磷矿固体废弃物制备修复重金属污染纳米复合材料的方法与应用，属于磷矿固体废弃物资源化利用与重金属污染修复的交叉领域。本发明的制备方法是将硝酸溶液与磷矿固体废弃物混合，过滤得酸解液；用氨水调节所述酸解液pH值至10~10.5，搅拌、静置沉淀24h，得分层反应料液；过滤分层反应料液，滤渣风干，然后800℃煅烧，得纳米复合材料。本发明的应用是将本发明制备的纳米复合材料与含有阳离子态重金属的土壤/水体按比例混合。本发明不仅可在不同的pH范围内对水体/土壤溶液中Pb、Cd、Zn等阳离子态重金属均具有较高的钝化效率，而且实现了磷矿固体废弃物的资源化综合利用，是一种高效环保的重金属污染钝化修复纳米复合材料。

CN 114749140 B



CN

1.一种磷矿固体废弃物制备修复重金属污染纳米复合材料的方法,其特征在于步骤如下:

1)按15:1的液固比将浓度为5~7%的硝酸溶液与磷矿固体废弃物混合,搅拌0.5h,过滤,得酸解液;所述磷矿固体废弃物中的氧化钙含量为21.24~32.89%,氧化镁含量为10.17~18.01%,五氧化二磷的含量为4.20~5.18%;

2)将浓度为25~28%的氨水加入所述酸解液中,调节pH值至10~10.5,搅拌0.5~1h,静置沉淀24h,得分层反应料液;

3)过滤所述分层反应料液,将滤渣在100°C环境中风干24h,得干燥滤渣;

4)将所述干燥滤渣在800°C环境中煅烧0.5~1h,得纳米复合材料;所述纳米复合材料为由磷酸钙镁包裹的纳米羟基磷灰石晶体。

2.根据权利要求1所述的方法,其特征在于:磷矿固体废弃物中的氧化钙含量为32.89%,氧化镁含量为18.01%,五氧化二磷的含量为5.18%。

3.权利要求1~2中任意一项所述方法制备的纳米复合材料在钝化固定土壤阳离子态重金属中的应用,其特征在于:将所述纳米复合材料与含有阳离子态重金属的土壤混合,纳米复合材料与土壤中阳离子态重金属的质量比为1:1~6。

4.根据权利要求3所述方法制备的纳米复合材料在钝化固定土壤阳离子态重金属中的应用,其特征在于:纳米复合材料与土壤中阳离子态重金属的质量比为1:5。

5.权利要求1~2中任意一项所述方法制备的纳米复合材料在去除水体阳离子态重金属中的应用,其特征在于:将纳米复合材料与含有阳离子态重金属的水体混合,纳米复合材料与水体中阳离子态重金属的质量比为1:1~6。

6.根据权利要求5所述方法制备的纳米复合材料在去除水体阳离子态重金属中的应用,其特征在于:纳米复合材料与水体中阳离子态重金属的质量比为1:5。

磷矿固体废弃物制备修复重金属污染纳米复合材料的方法与应用

技术领域

[0001] 本发明涉及磷矿固体废弃物资源化利用与重金属污染修复的交叉领域,具体涉及一种利用磷尾矿和废石制备纳米羟基磷灰石复合材料的方法以及该复合材料钝化阳离子态重金属的应用。

背景技术

[0002] 我国磷矿资源储量世界位居第二,磷矿产量为世界第一。在磷矿资源开采和浮选过程中,产生大量的废石(围岩等)和尾矿等固体废弃物堆存于地表,造成土地荒废、生态破坏和环境污染等问题,限制了磷矿及磷化工企业发展和区域生态文明建设。因此,开展磷矿固体废弃物的资源化综合利用技术研发迫在眉睫。

[0003] 目前,磷矿固体废弃物综合利用的途径主要包括井下回填、生产建材、生产肥料、以及作为二次资源再选等传统方式,综合利用技术相对落后。而天然磷矿石等含磷酸盐矿物材料对阳离子态重金属(Pb、Cd、Zn等)具有较好的固定效果和应用潜力。近年来,以磷尾矿等固体废弃物为原材料制备可用于钝化重金属的技术研发逐渐兴起,如CN102559198A公开了一种以中低品位磷矿粉为主要原料,通过草酸活化制备适用于原位治理土壤Cu、Cd和Pb的钝化剂及应用方法;CN111632577A公开了一种利用草酸铵改性磷尾矿并用于水体和土壤重金属污染修复的方法;CN112427450A公开了一种以磷尾矿为原始材料,通过高温煅烧后制备可用于重金属污染水体和土壤修复的新材料的技术方法。

[0004] 以往磷尾矿改性材料的制备方法,主要关注于尾矿中磷酸根离子的活化,未能解决材料比表面积小、孔隙度低、阳离子交换量低等问题,因此材料的反应活性和吸附容量仍然较低,对重金属离子的钝化效率偏低。值得关注的是,纳米羟基磷灰石(以下简称NAP)具有粒径小、比表面积大、反应活性高、对重金属离子的吸附固定作用好等优势,但目前NAP的制备主要基于化学试剂直接反应合成,成本较高、不符合绿色发展理念。事实上,尾矿等磷矿固体废弃物中含有可制备NAP的必需组分,因此,通过化学方法实现结构重组,以磷矿固体废弃物为基质材料,制备可用于阳离子态重金属高效钝化的NAP,将有效解决以往钝化材料反应活性和吸附容量低的问题,是实现磷矿固体废弃物资源化综合利用的全新领域。

发明内容

[0005] 针对现有技术存在磷矿固体废弃物资源化综合利用率低、改性材料反应活性和吸附容量低等问题,本发明旨在提供一种磷矿固体废弃物制备修复重金属污染纳米复合材料的方法;本发明的目的之二是提供所述纳米复合材料在典型阳离子态重金属钝化固定中的应用。

[0006] 为了实现上述目的,本发明制备方法所采用的技术方案如下:

[0007] 1)按15~20:1的液固比将浓度为5~7%的硝酸溶液与磷矿固体废弃物混合,搅拌0.5~1h,过滤,得酸解液;所述磷矿固体废弃物中的氧化钙含量为21.24~32.89%,氧化镁

含量为10.17~18.01%，五氧化二磷的含量为4.20~5.18%；

[0008] 2) 将浓度为25~28%的氨水加入所述酸解液中，调节pH值至10~10.5，搅拌0.5~1h，静置沉淀24h，得分层反应料液；

[0009] 3) 过滤所述分层反应料液，将滤渣在100℃环境中风干24h，得干燥滤渣；

[0010] 4) 将所述干燥滤渣在800℃环境中煅烧0.5~1h，得纳米复合材料。

[0011] 在上述技术方案中，硝酸溶液与磷矿固体废弃物的液固比优选15:1，磷矿固体废弃物中的氧化钙含量优选32.89%，氧化镁含量优选18.01%，五氧化二磷的含量优选5.18%。

[0012] 本发明方法制备的纳米复合材料在典型阳离子态重金属钝化固定中应用，其技术方案是将所述纳米复合材料与含有阳离子态重金属的土壤混合，纳米复合材料与土壤中阳离子态重金属的质量比为1:1~6，优选1:5；或者将纳米复合材料与含有阳离子态重金属的水体混合，纳米复合材料与水体中阳离子态重金属的质量比为1:1~6，优选1:5。

[0013] 与现有技术比较，本发明由于采用了上述技术方案，因此具有以下优点：

[0014] 1) 本发明以磷矿固体废弃物(废石和尾矿)为原料，通过酸化溶解-碱化沉淀-高温结构重组的方法制备纳米复合材料，实现了磷矿固体废弃物的资源化综合利用，符合绿色循环经济发展。

[0015] 2) 本发明方法制备的纳米复合材料为纳米羟基磷灰石晶体由磷酸钙镁包裹，其中，纳米复合材料中的五氧化二磷含量28~29%，钙含量37~42%，镁含量23~27%；纳米复合材料的比表面积大($\geq 27.744\text{m}^2/\text{g}$)、孔隙度和阳离子交换量高(总孔体积 $\geq 0.5067\text{cm}^3/\text{g}$ ，阳离子交换容量 $\geq 64\text{cmol/kg}$)，可高效去除或钝化水体/土壤溶液中Pb、Cd、Zn等阳离子态重金属。

[0016] 3) 本发明制备的纳米复合材料在不同的pH范围内均具有较高的钝化效率，适用范围广，是一种高效环保的重金属污染钝化修复纳米复合材料。

附图说明

[0017] 图1是羟基磷灰石与本发明方法制备的纳米复合材料的XRD图；

[0018] 图2是羟基磷灰石与本发明方法制备的纳米复合材料的红外光谱图；

[0019] 图3是本发明方法制备的纳米复合材料的扫描电子显微镜图；

[0020] 图4是本发明方法制备的纳米复合材料的透射电子显微镜图；

[0021] 图5是图4中标记①的EDS能谱图；

[0022] 图6是图4中标记②的EDS能谱图；

[0023] 图7是本发明方法制备的纳米复合材料对氮气的等温吸附-脱附曲线；

[0024] 图8是本发明方法制备的纳米复合材料对Pb(II)的等温吸附曲线；

[0025] 图9是本发明方法制备的纳米复合材料对Cd(II)的等温吸附曲线图；

[0026] 图10是本发明方法制备的纳米复合材料对Zn(II)的等温吸附曲线；

[0027] 图11是本发明方法制备的纳米复合材料对铅锌矿区污染土壤中阳离子态重金属的钝化效果图。

具体实施方式

- [0028] 下面结合附图和具体的实施例对本发明作进一步说明。
- [0029] 实施例1(以磷矿废石为基材制备纳米复合材料)
- [0030] 1) 将150mL浓度为1mol/L的HNO₃溶液加入装有10g磷矿废石的烧杯中,剧烈搅拌0.5h,用真空过滤器过滤,得酸解液;所述磷矿废石中的氧化钙含量为21.34%,氧化镁含量为10.17%,五氧化二磷的含量为4.20%;
- [0031] 2) 将浓度为25%的氨水滴加至所述酸解液中,搅拌至pH=10,再充分搅拌0.5h,静置沉淀24h,得分层反应料液,用真空过滤器过滤分层反应料液,得滤渣;
- [0032] 3) 将所述滤渣置于电热鼓风干燥机内100℃干燥24h,得到干燥滤渣;
- [0033] 4) 将所述干燥滤渣置于箱式马弗炉中800℃煅烧0.5~1h,得1.5569g纳米复合材料。
- [0034] 本实施例制备的纳米复合材料含五氧化二磷29.62%,钙36.91%,镁27.08%。
- [0035] 本实例制备的纳米复合材料XRD图谱如图1所示,“NAP-磷废石”和“羟基磷灰石”标样的特征峰与Ca₅(PO₄)₃OH (PDF#09-0432)特征峰有较好对应,说明本实施例制备的纳米复合材料为羟基磷灰石。
- [0036] 本实例制备的纳米复合材料红外光图谱如图2所示,“NAP-磷废石”和“羟基磷灰石”标样的特征峰有较好对应,出现了羟基磷灰石特征基团PO₄³⁻反对称伸缩振动峰(1034cm⁻¹、1097cm⁻¹),PO₄³⁻对称伸缩振动峰(966cm⁻¹),PO₄³⁻不对称变角振动峰(567cm⁻¹、603cm⁻¹)等特征峰。
- [0037] 实施例2(以磷尾矿为基材制备纳米复合材料)
- [0038] 1) 将1450mL浓度为1mol/L的HNO₃溶液加入装有96.66g磷尾矿的烧杯中,剧烈搅拌0.5h,用真空过滤器过滤,得酸解液;所述磷尾矿中的氧化钙含量为32.89%,氧化镁含量为18.01%,五氧化二磷的含量为5.18%;
- [0039] 2) 将浓度为25%的氨水滴加至所述酸解液中,搅拌至pH=10,再充分搅拌0.5h,静置沉淀24h,得分层反应料液,用真空过滤器过滤分层反应料液,得到滤渣;
- [0040] 3) 将所述滤渣置于电热鼓风干燥机内100℃干燥24h,得到干燥滤渣;
- [0041] 4) 将所述干燥滤渣置于箱式马弗炉中800℃煅烧0.5~1h,得17.2764g纳米复合材料。
- [0042] 本实施例制备的纳米复合材料含五氧化二磷29.36%,钙41.89%,镁23.03%。
- [0043] 本实例制备的纳米复合材料XRD图谱如图1所示,“NAP-磷尾矿”和“羟基磷灰石”标样的特征峰与Ca₅(PO₄)₃OH (PDF#09-0432)特征峰有较好对应,说明本实施例制备的纳米复合材料为羟基磷灰石。
- [0044] 本实例制备的纳米复合材料红外光图谱如图2所示,“NAP-磷尾矿”和“羟基磷灰石”标样的特征峰有较好对应,出现了羟基磷灰石特征基团PO₄³⁻反对称伸缩振动峰(1034cm⁻¹、1097cm⁻¹),PO₄³⁻对称伸缩振动峰(966cm⁻¹),PO₄³⁻不对称变角振动峰(567cm⁻¹、603cm⁻¹)等特征峰。
- [0045] 本实施例制备的纳米复合材料扫描电子显微镜图如图3所示,本实施例制备的纳米复合材料呈现椭球形颗粒多孔结构。
- [0046] 本实施例制备的纳米复合材料透射电子显微镜图如图4所示,本实施例制备的纳

米复合材料由粒径小于100nm的羟基磷灰石晶体以及存在于所述羟基磷灰石晶体周围的非晶质物质构成。

[0047] 图5、6显示,纳米羟基磷灰石晶的主要元素为O、Ca、P、Mg等元素,存在于所述羟基磷灰石晶体周围的非晶质物质为磷酸钙镁。

[0048] 根据Brunauer-Emmett-Teller(BET)法测得本实施例所制备的纳米羟基磷灰石的比表面积为 $27.7\text{m}^2/\text{g}$,总孔体积为 $0.5067\text{m}^3/\text{g}$,平均孔径为303.7nm。

[0049] 实施例3(以磷矿废石为基材制备纳米复合材料)

[0050] 1)将150mL浓度为1mol/L的HNO₃溶液加入装有10g磷矿废石的烧杯中,剧烈搅拌0.5h,用真空过滤器过滤,得酸解液;所述磷矿废石中的氧化钙含量为29.6%,氧化镁含量为11.6%,五氧化二磷的含量为8.9%;

[0051] 2)将浓度为25%的氨水滴加至所述酸解液中,搅拌至pH=10,再充分搅拌0.5h,静置沉淀24h,得分层反应料液,用真空过滤器过滤分层反应料液,得滤渣;

[0052] 3)将所述滤渣置于电热鼓风干燥机内100℃干燥24h,得到干燥滤渣;

[0053] 4)将所述干燥滤渣置于箱式马弗炉中800℃煅烧0.5~1h,得纳米复合材料。

[0054] 本实施例制备的纳米复合材料含五氧化二磷29.62%,钙36.91%,镁27.08%。

[0055] 本实例制备的纳米复合材料XRD图谱如图1所示,“NAP-磷废石”和“羟基磷灰石”标样的特征峰与Ca₅(PO₄)₃OH(PDF#09-0432)特征峰有较好对应,说明本实施例制备的纳米复合材料为羟基磷灰石。

[0056] 实施例4(以磷尾矿为基材制备纳米复合材料)

[0057] 1)将150mL浓度为1mol/L的HNO₃溶液加入装有10.01g磷矿废石的烧杯中,剧烈搅拌0.5h,用真空过滤器过滤,得酸解液;所述磷矿废石中的氧化钙含量为33.6%,氧化镁含量为17.6%,五氧化二磷的含量为5.91%;

[0058] 2)将浓度为25%的氨水滴加至所述酸解液中,搅拌至pH=10,再充分搅拌0.5h,静置沉淀24h,得分层反应料液,用真空过滤器过滤分层反应料液,得滤渣;

[0059] 3)将所述滤渣置于电热鼓风干燥机内100℃干燥24h,得到干燥滤渣;

[0060] 4)将所述干燥滤渣置于箱式马弗炉中800℃煅烧0.5~1h,得纳米复合材料。

[0061] 本实施例制备的纳米复合材料含五氧化二磷29.36%,钙41.89%,镁23.03%。

[0062] 本实例制备的纳米复合材料XRD图谱如图1所示,“NAP-磷废石”和“羟基磷灰石”标样的特征峰与Ca₅(PO₄)₃OH(PDF#09-0432)特征峰有较好对应,说明本实施例制备的纳米复合材料为羟基磷灰石。

[0063] 实施例5(以磷尾矿为基材制备纳米复合材料)

[0064] 1)将200mL浓度为1mol/L的HNO₃溶液加入装有10.01g磷尾矿的烧杯中,剧烈搅拌0.5h,用真空过滤器过滤,得酸解液;所述磷尾矿中的氧化钙含量为32.89%,氧化镁含量为18.01%,五氧化二磷的含量为5.18%;

[0065] 2)将浓度为25%的氨水滴加至所述酸解液中,搅拌至pH=10,再充分搅拌0.5h,静置沉淀24h,得分层反应料液,用真空过滤器过滤分层反应料液,得到滤渣;

[0066] 3)将所述滤渣置于电热鼓风干燥机内100℃干燥24h,得到干燥滤渣;

[0067] 4)将所述干燥滤渣置于箱式马弗炉中800℃煅烧0.5~1h,得到纳米复合材料。

[0068] 本实施例制备的纳米复合材料含五氧化二磷29.36%,钙41.89%,镁23.03%。

[0069] 实施例6(用实施例2制备的纳米复合材料吸附Pb(II)实验)

[0070] 1)以硝酸铅为Pb(II)源,配制浓度分别为15、30、40、60、85、115、140、415mg/L,以硝酸钾配制0.01mol/L背景离子强度,pH=5的模拟溶液250mL;

[0071] 2)称取0.01g纳米复合材料加入100mL离心管中,加入初始浓度分别为15、30、40、60、85、115、140、415mg/L的所述模拟溶液50mL,每组处理设置3个平行;

[0072] 3)将混合后的反应液置于25℃的水平振荡仪上振荡24h;

[0073] 4)将反应后的上清液稀释适当倍数,采用原子吸收分光光度计(AAS)测定溶液中重金属Pb(II)离子的浓度,根据吸附前后溶液中Pb(II)离子浓度计算得到纳米复合材料对Pb(II)的吸附量。

[0074] 图8为实施例2制备的纳米复合材料对Pb(II)的等温吸附曲线图。从图8看出,根据Langmuir模型拟合结果中最大吸附量为449.31mg/g。可见,本发明制备的纳米复合材料对阳离子重金属Pb(II)具有较高的吸附去除效果。

[0075] 实施例7(用实施例2制备的纳米复合材料吸附Cd(II)实验)

[0076] 1)以硝酸镉为Cd(II)源,配制浓度分别为10、15、30、50、55、60、70、85mg/L,以硝酸钾配制0.01mol/L背景离子强度,pH=5的模拟溶液250mL;

[0077] 2)称取0.01g纳米复合材料加入100mL离心管中,加入初始浓度分别为10、15、30、50、55、60、70、85mg/L的Cd(II)溶液50mL,每组处理设置3个平行;

[0078] 3)将混合后的反应液置于25℃的水平振荡仪上振荡24h;

[0079] 4)将反应后的上清液稀释适当倍数,采用原子吸收分光光度计(AAS)测定溶液中重金属Cd(II)离子的浓度,根据吸附前后溶液中Cd(II)离子浓度计算得到纳米羟基磷灰石对Cd(II)的吸附量。

[0080] 图9为实施例2制备的纳米复合材料对Cd(II)的等温吸附曲线图。从图9看出,根据Langmuir模型拟合结果中最大吸附量为308.58mg/g。可见,本发明制备的纳米复合材料对阳离子重金属Cd(II)具有高效的吸附去除效果。

[0081] 实施例8(用实施例2制备的纳米复合材料吸附Zn(II)实验)

[0082] 1)以硝酸锌为Zn(II)源,配制浓度分别为13、15、28、30、45、65、85、105mg/L,以硝酸钾配制0.01mol/L背景离子强度,pH=5的模拟溶液250mL;

[0083] 2)称取0.01g实施例2中制备的纳米复合材料加入100mL离心管中,加入初始浓度分别为13、15、28、30、45、65、85、105mg/L的Zn(II)溶液50mL,每组处理设置3个平行;

[0084] 3)将混合后的反应液置于25℃的水平振荡仪上振荡24h;

[0085] 4)将反应后的上清液稀释适当倍数,采用原子吸收分光光度计(AAS)测定溶液中重金属Zn(II)离子的浓度,根据吸附前后溶液中Zn(II)离子浓度计算得到纳米复合材料对Zn(II)的吸附量。

[0086] 图10为实施例2制备的纳米复合材料对Zn(II)的等温吸附曲线图。从图10看出,根据Langmuir模型拟合结果中最大吸附量为147.52mg/g。可见,本发明制备的纳米复合材料对阳离子重金属Zn(II)具有高效的吸附去除效果。

[0087] 实施例9(用实施例2制备的纳米复合材料吸附去除铅锌矿区污染土壤Pb(II)、Cd(II)、Zn(II),本实验所用土壤采自贵州省都匀市固坝镇马坡锌矿的土壤)

[0088] 1)将水与土壤按10:1的质量比混合,振荡24h,得Pb(II)、Cd(II)、Zn(II)含量分别

为38、12.3、732.6 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的悬浊液；

[0089] 2) 所述悬浊液中加入纳米复合材料,设置无纳米复合材料的对照处理;纳米复合材料与土壤质量比为1:50;

[0090] 3)将混合后的反应体系置于25℃条件下的水平振荡仪上振荡24h;

[0091] 4)用针管注射器和聚醚砜滤头提取上清液进行过滤,用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定滤液中Pb(II)、Cd(II)、Zn(II)离子浓度。

[0092] 图11为纳米复合材料吸附土壤Pb(II)、Cd(II)、Zn(II)的去除率效果图。根据纳米复合材料处理前后土壤Pb(II)、Cd(II)、Zn(II)的含量可知,经过处理的土壤,其Pb(II)、Cd(II)、Zn(II)的去除率分别为46.49%、54.4%、70.22%。可见,本发明制备的纳米复合材料能有效降低土壤中Pb(II)、Cd(II)、Zn(II)含量。

[0093] 实施例10(用实施例2制备的纳米复合材料吸附去除铅锌矿区污染土壤Pb(II)、Cd(II)、Zn(II),本实验所用土壤采自贵州省都匀市固坝镇马坡锌矿的土壤)

[0094] 1)将水与土壤按10:1的质量比混合,振荡24h,得Pb(II)、Cd(II)、Zn(II)含量分别为38、12.3、732.6 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的悬浊液;

[0095] 2)所述悬浊液中加入纳米复合材料,设置无纳米复合材料的对照处理;纳米复合材料与土壤质量比为1:20;

[0096] 3)将混合后的反应体系置于25℃条件下的水平振荡仪上振荡24h;

[0097] 4)用针管注射器和聚醚砜滤头提取上清液进行过滤,用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定滤液中Pb(II)、Cd(II)、Zn(II)离子浓度。

[0098] 图11为纳米复合材料吸附土壤Pb(II)、Cd(II)、Zn(II)的去除率效果图。根据纳米复合材料处理前后土壤Pb(II)、Cd(II)、Zn(II)的含量可知,经过处理的土壤,其Pb(II)、Cd(II)、Zn(II)的去除率分别为75.66%、79.27%、89.25%。可见,本发明制备的纳米复合材料能有效降低土壤中Pb(II)、Cd(II)、Zn(II)含量。

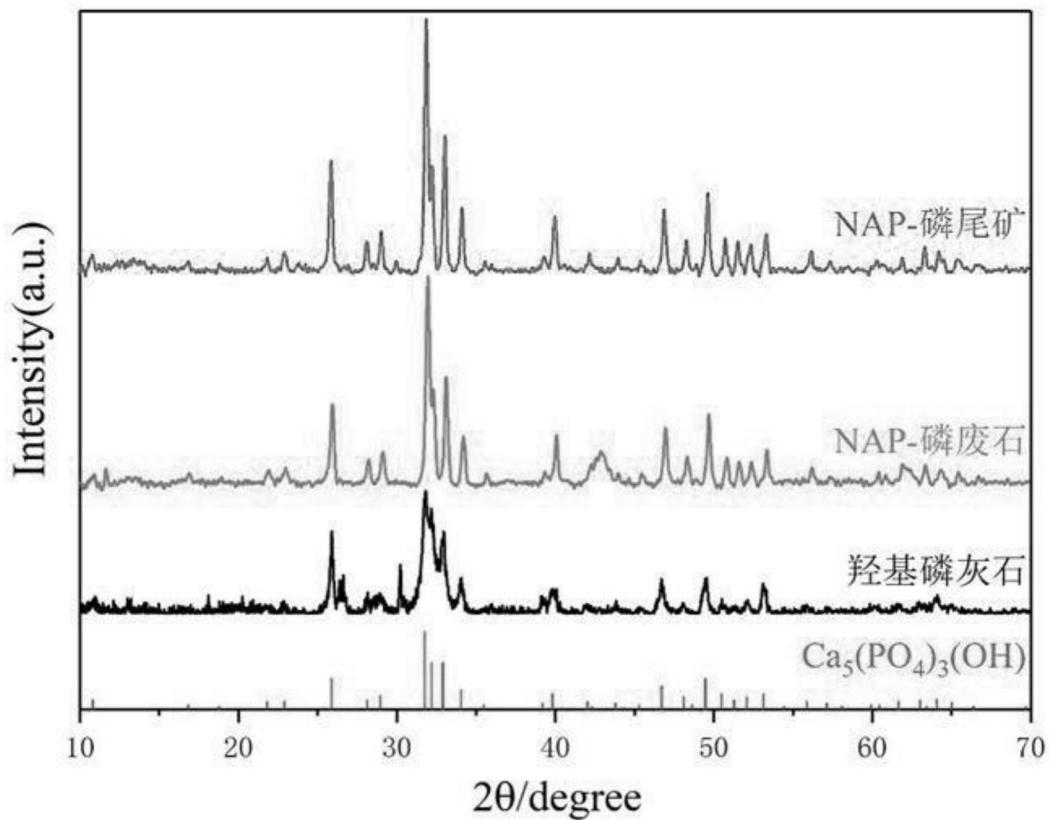


图1

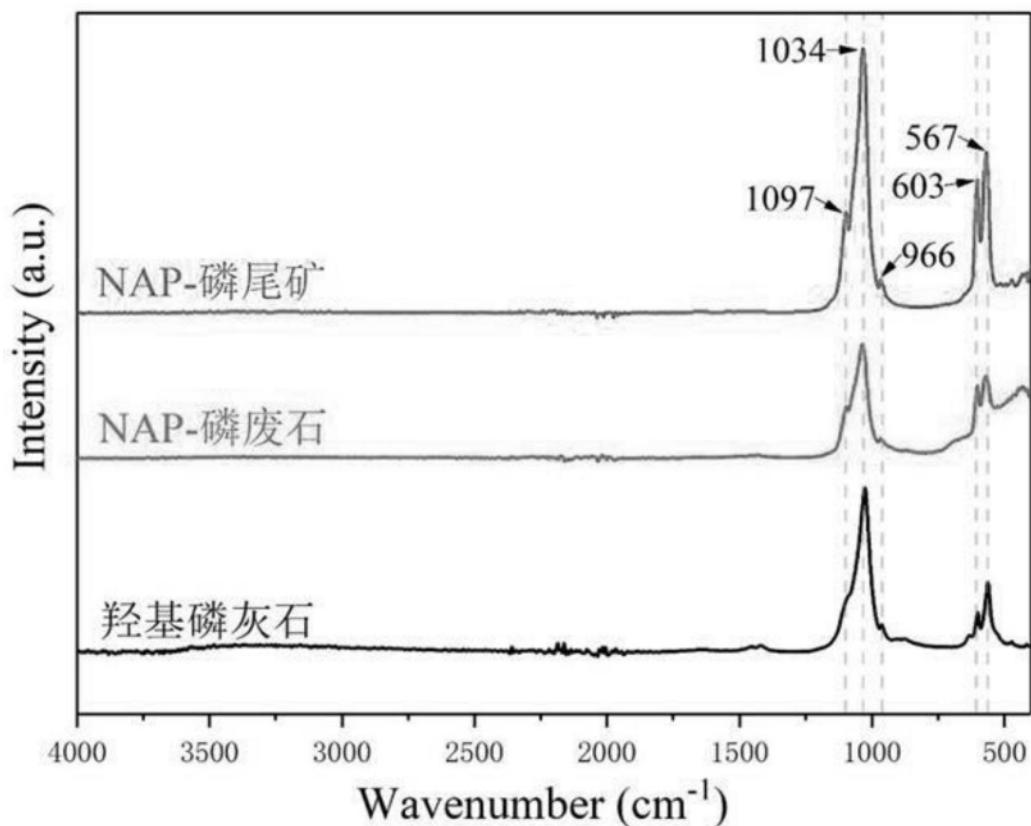


图2

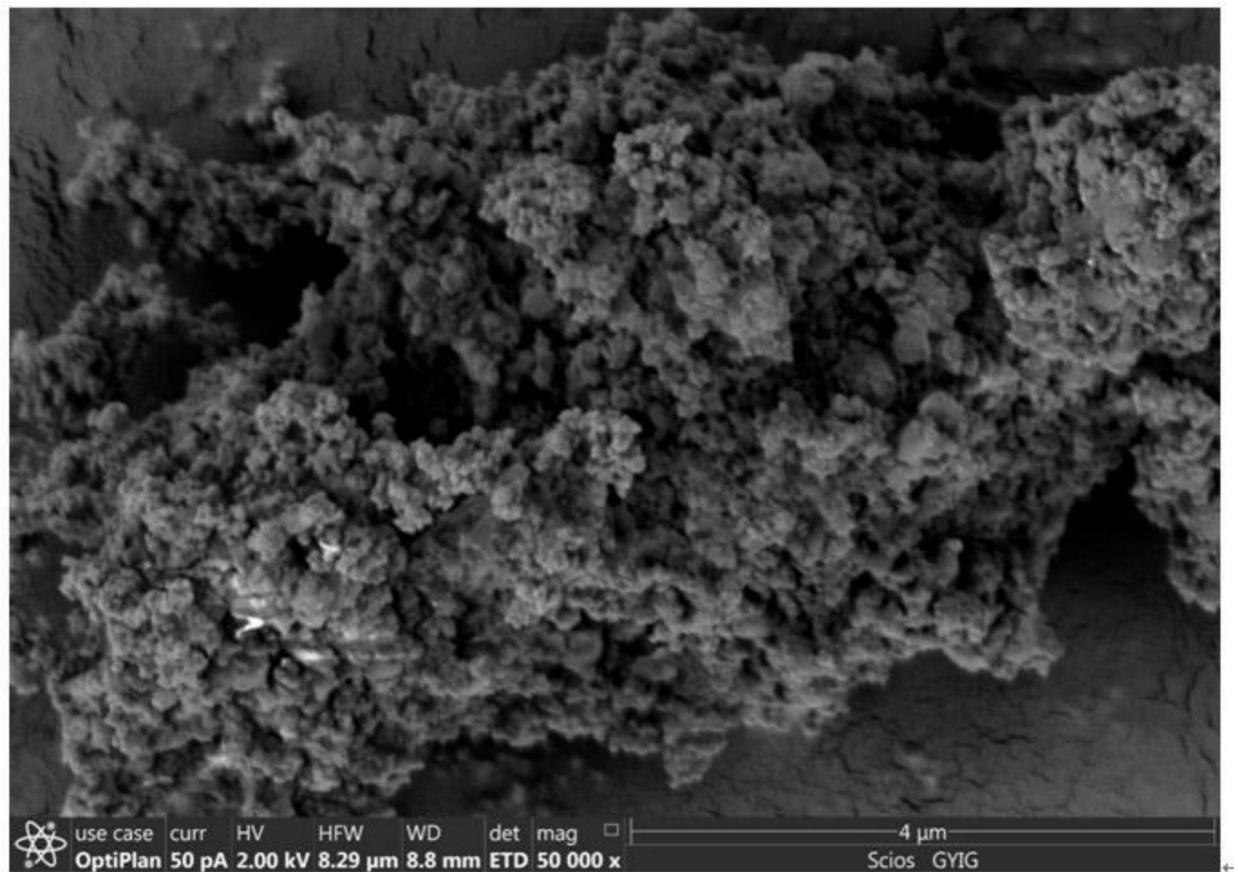


图3

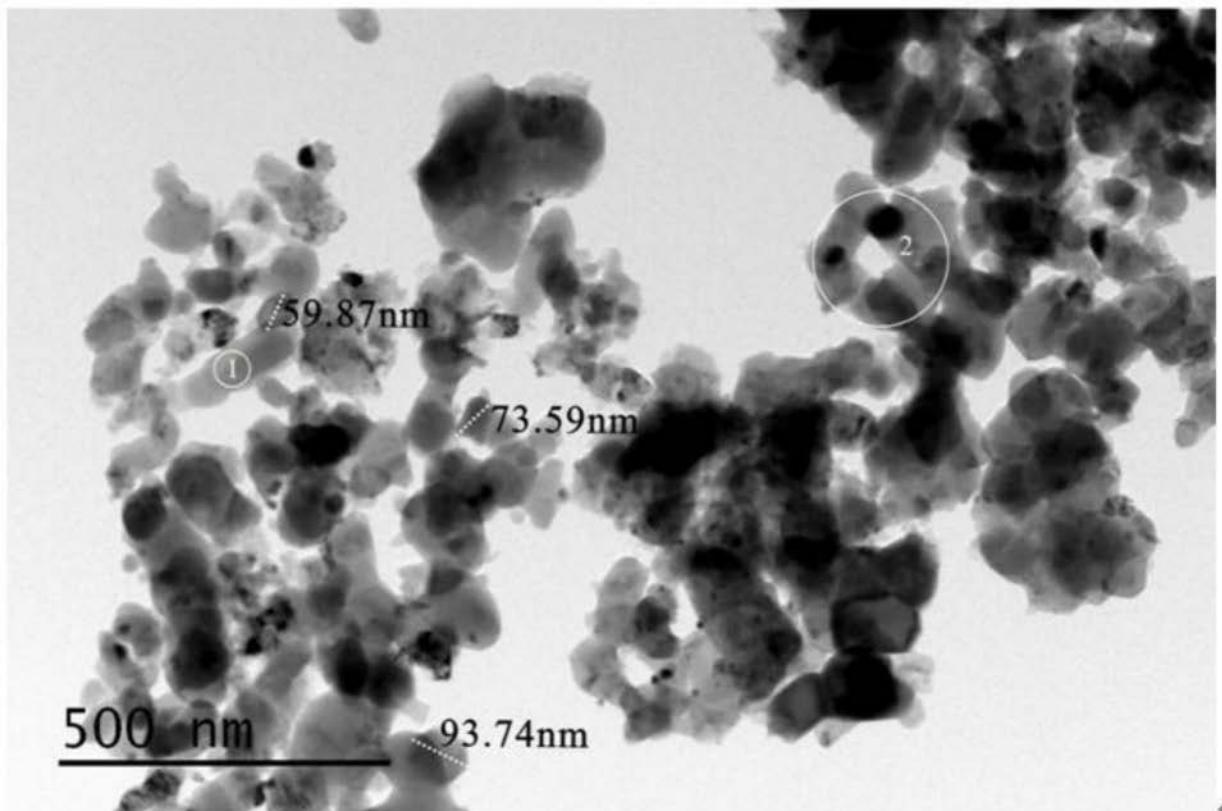


图4

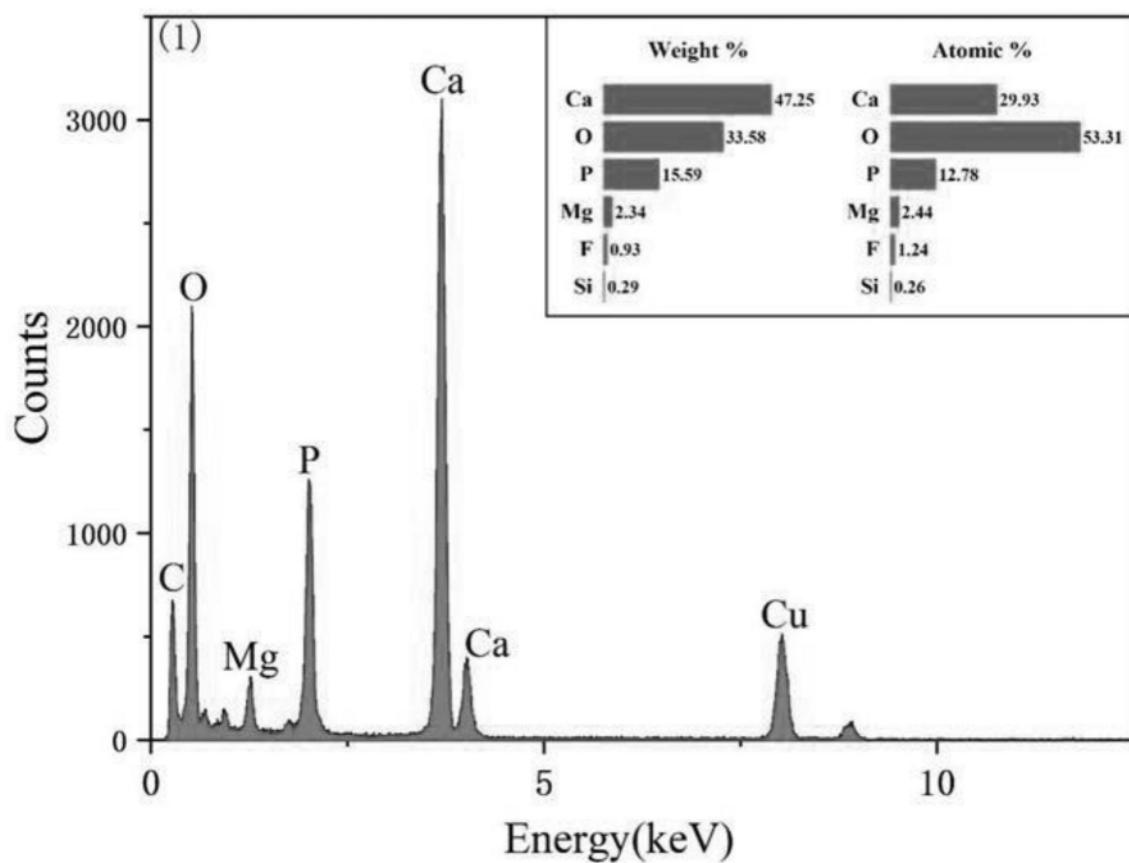


图5

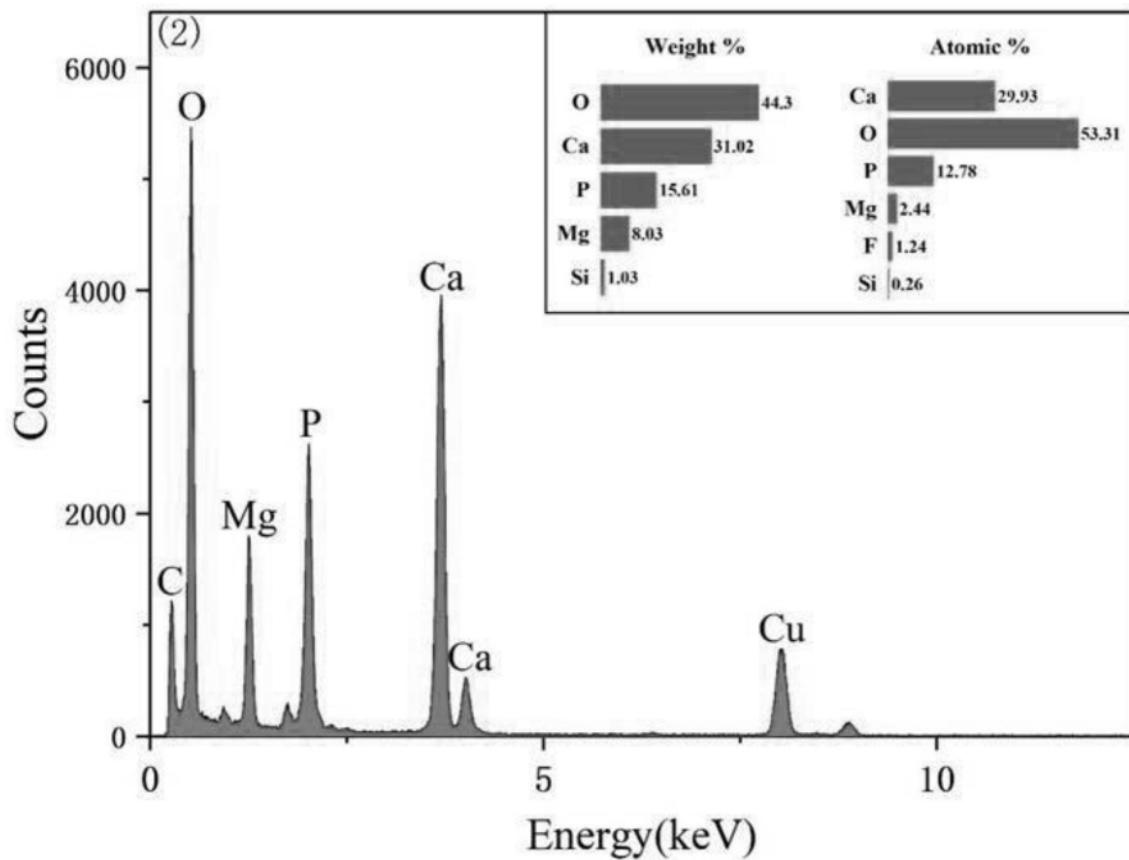


图6

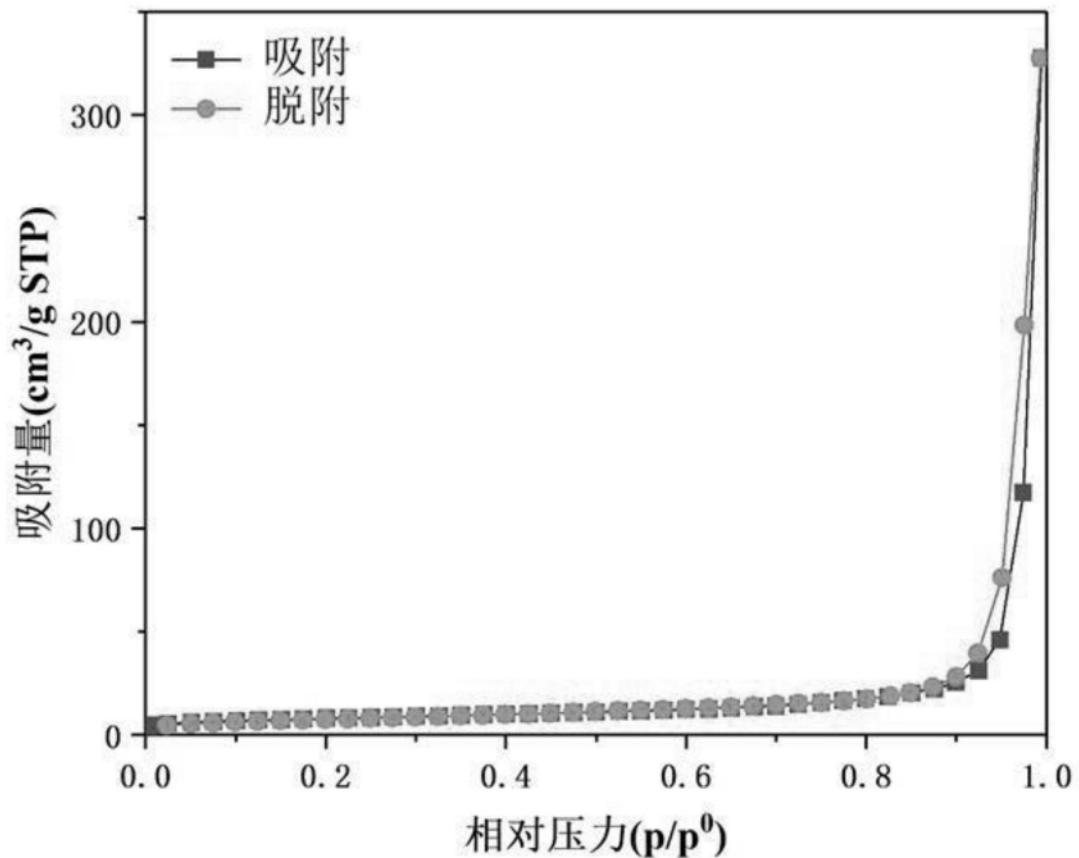


图7

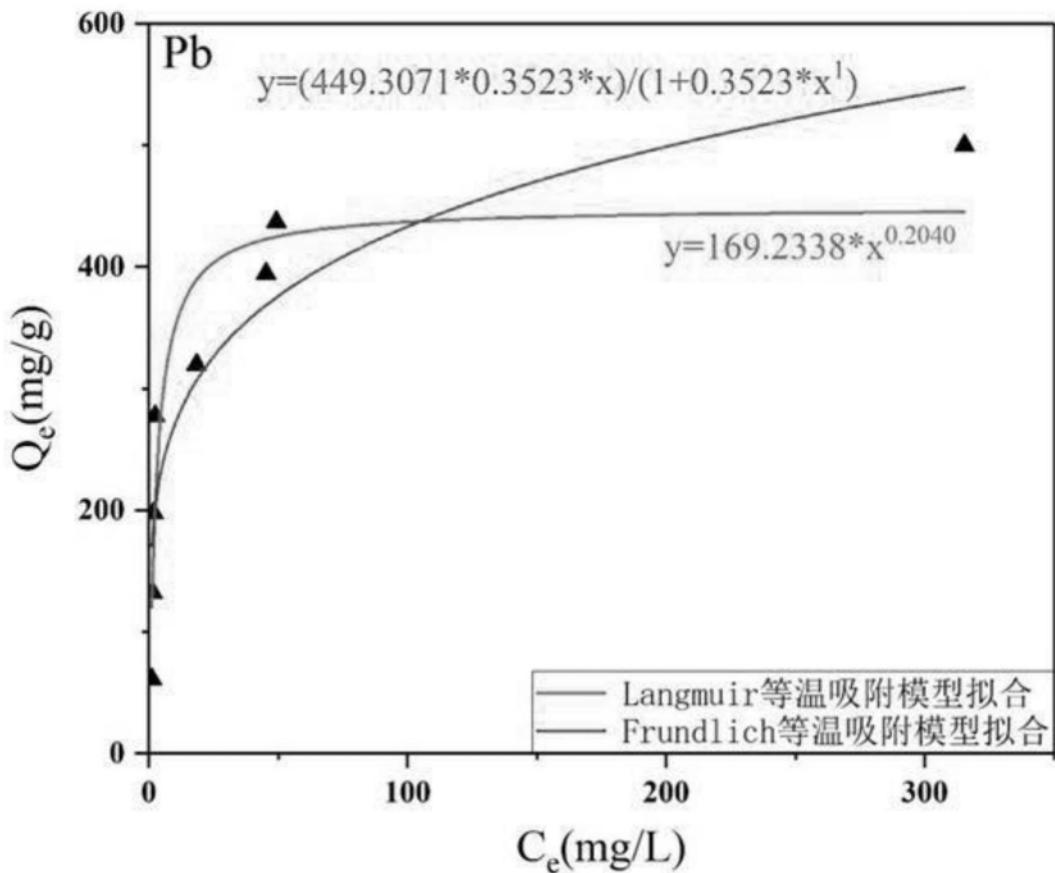


图8

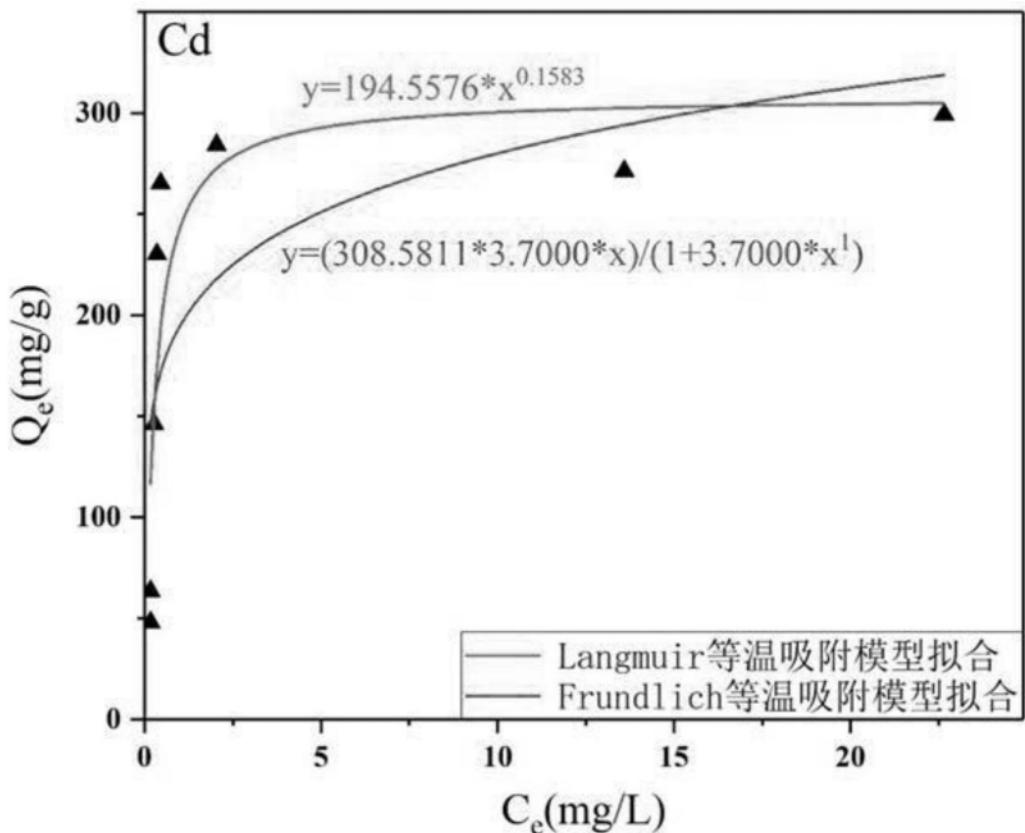


图9

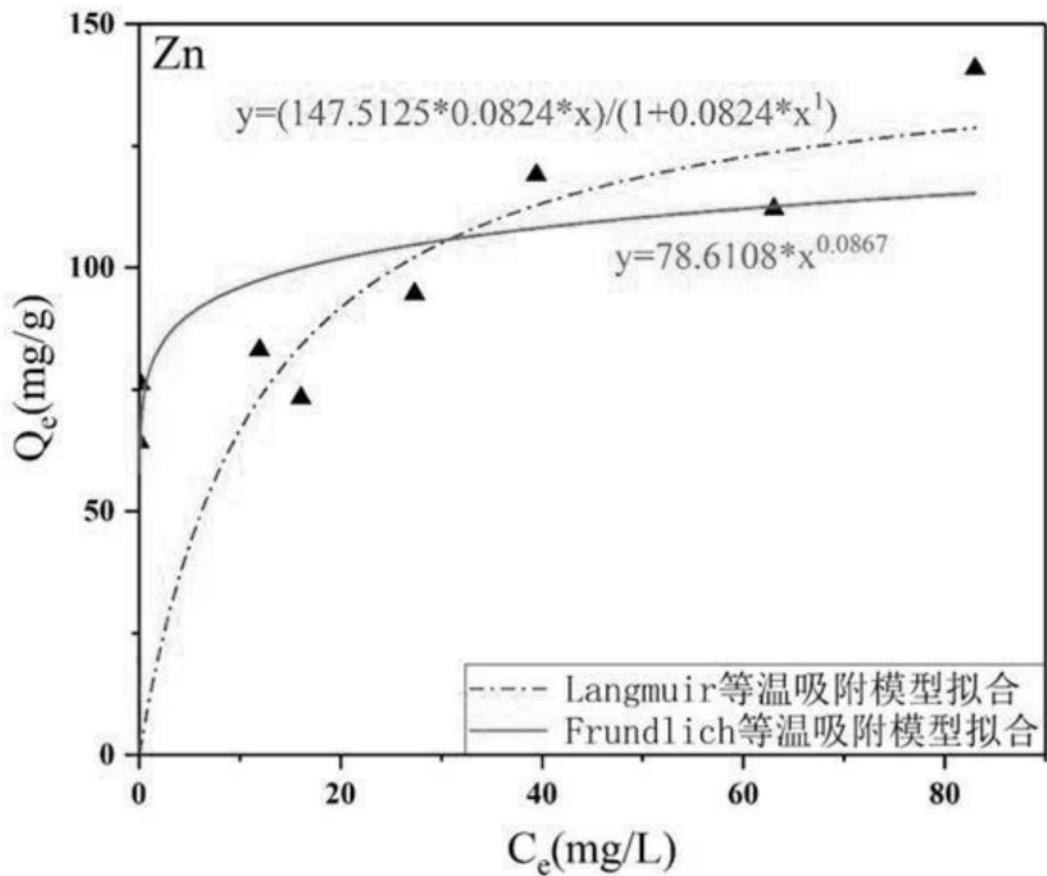


图10

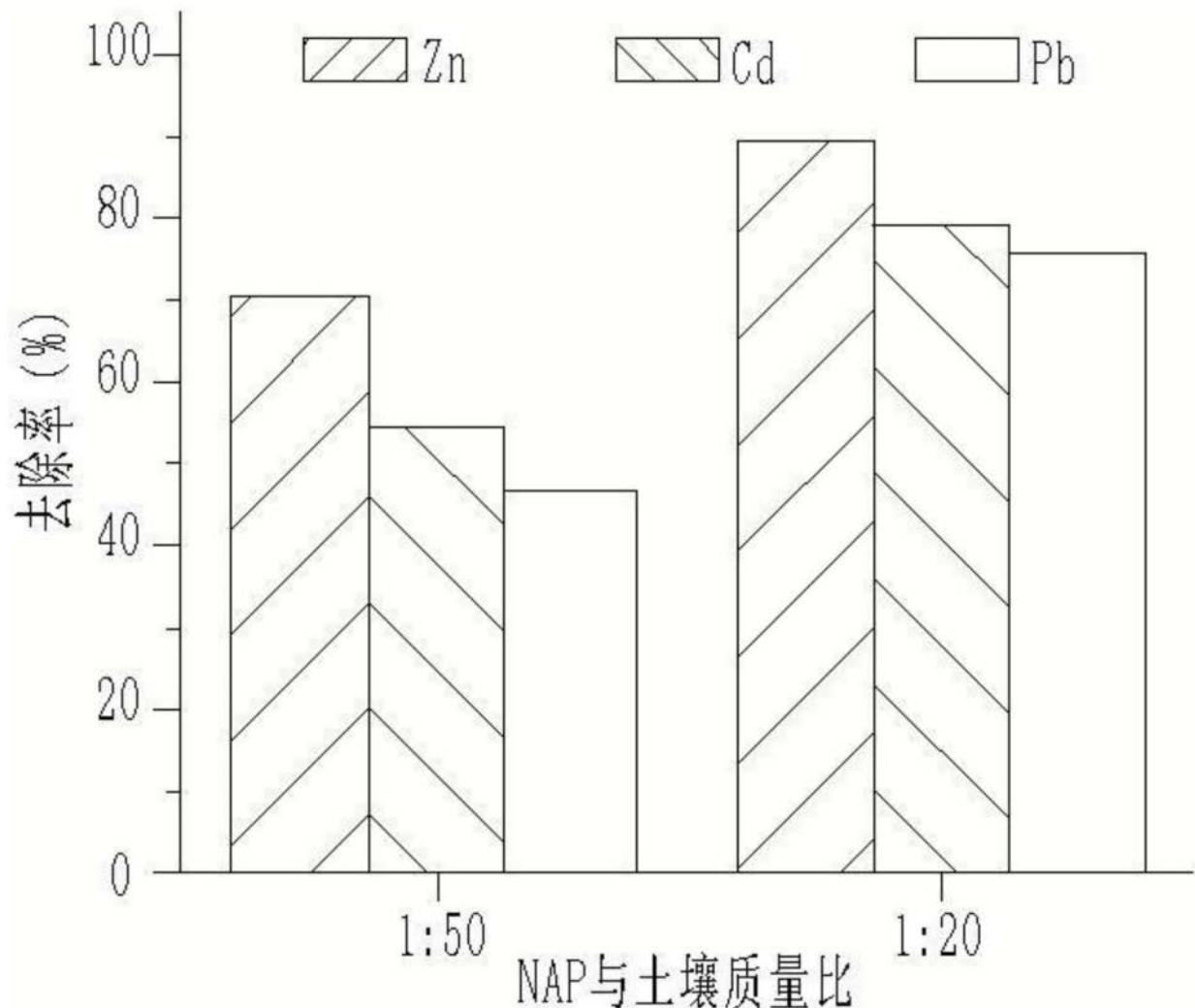


图11