

**ТАДЖИКСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ  
АКАДЕМИКА М.С. ОСИМИ**

*На правах рукописи*

**НАСЫМОВ ГОЛИБШО ТАГДИРОВИЧ**

**КИНЕТИКА АЗОТНОКИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ СВИНЦА  
ИЗ ГАЛЕНИТСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ  
КОНЦЕНТРАТОВ МЕСТОРОЖДЕНИЯ КОНИ МАНСУР**

**02.00.04. – физическая химия**

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание учёной степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:

кандидат химических наук, доцент

**Гайбуллаева Зумрат Хабибовна**

**Душанбе – 2019**

## ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	<b>4</b>
<b>ГЛАВА 1. СПОСОБЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СВИНЦА ИЗ ГАЛЕНИТСОДЕРЖАЩИХ КОНЦЕНТРАТОВ .....</b>	<b>9</b>
1.1. Краткое описание свинцового месторождения Кони Мансур .....	9
1.2. Краткие сведения о физико-химическом свойстве свинца .....	10
1.3. Способы извлечения свинца из галенитсодержащих концентратов .....	14
<b>ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....</b>	<b>28</b>
2.1. Методы исследования .....	28
2.1.1. Приготовление образцов.....	28
2.1.2. Химический, минералогический и микроструктурный анализы.....	29
2.1.3. Проведение экспериментов .....	29
2.2. Устройства и оборудования .....	32
2.3. Материалы.....	32
2.3.1. Характеризация галенитсодержащих концентратов.....	34
<b>ГЛАВА 3. КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КИСЛОТНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ГАЛЕНИТСОДЕРЖАЩИХ КОНЦЕНТРАТОВ .....</b>	<b>41</b>
3.1. Кинетика процессов выщелачивания свинца из галенитсодержащих концентратов.....	41
3.1.1. Воздействие температуры на кинетику выщелачивания галенитсодержащего концентрата .....	41
3.1.2. Влияние концентрации кислоты на скорость выщелачивания галенитсодержащего концентрата .....	47
3.2. Характеристика твердых остатков.....	53
3.3. Изучение кинетики процесса выщелачивания .....	64

<b>ГЛАВА 4. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СТАТИСТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА .....</b>	<b>72</b>
4.1. Результаты и обсуждения экспериментов азотнокислотного выщелачивания галенитсодержащих концентратов .....	72
4.2. Экспериментальный дизайн .....	72
4.2.1. Последовательные шаги в экспериментальном дизайне .....	73
4.2.2. Интерпретация таблицы ANOVA, проверка гипотез.....	75
4.2.3. Формирование экспериментального дизайна .....	76
4.2.4. Применение линейной регрессии над данными .....	77
4.3. Статистический анализ параметров .....	80
4.3.1. Таблица ANOVA для галенитсодержащего концентрата №1 .....	80
4.3.2. Таблица ANOVA для галенитсодержащего концентрата №2.....	83
<b>ВЫВОДЫ .....</b>	<b>87</b>
<b>ЛИТЕРАТУРА .....</b>	<b>89</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЯ.....</b>	<b>101</b>

## ВВЕДЕНИЕ

*Актуальность работы.* С приобретением независимости и развитием экономической стабильности Таджикистана, где 93% территории занимают горы, возникла необходимость развивать горнорудную промышленность и ориентироваться лишь на собственные источники сырья. На ряду с другими предприятиями горнорудной промышленности, в Таджикистане с 1967 года существует Адрасманский ГОК, предназначенный для обогащения свинцовой руды месторождения Кони Мансур. Решение проблемы использования данного месторождения возможно с помощью создания научных основ по разработке эффективных и экологически чистых технологий, предусматривающих комплексное дифференцированное извлечение составляющих металлов из состава концентрата. Мощность комбината составляет более 650 тыс. тонн руды в год. Годовой объем получаемого концентрата при переработке 150 тыс. тонн руды составляет 2 тыс. 650 тонн. Разведанные запасы месторождения составляют 15 млн. тонн руды, основными компонентами являются свинец и цинк, а попутными – серебро, кадмий, висмут, медь. Среднее геологическое содержание металлов в руде составляет свинец - 2.1%, цинк - 2.41%, серебро - 32 г/т. Производительность рудника составляет 1.75 млн. т руды в год. При нынешнем уровне мировых цен на свинец и цинк, эксплуатация данного месторождения является перспективной.

Обычно для извлечения металла из концентрата используют пирометаллургические способы. Однако, концентрат месторождения Кони Мансур сложен по своей природе и содержит много примесных элементов, которые в свою очередь предъявляют ограничения к процессу выплавки. Поэтому этот концентрат является нежелательным сырьем для пирометаллургической обработки, по причине того, что содержание примесей выходит за пределы, переносимые плавильной печью. Следовательно, для извлечения свинца из данного концентрата более приемлем гидromеталлургический метод, позволяющий экспериментально определить оптимальные условия восстановления свинца из сложных флотационных сульфидных концентратов с изменением параметров выщелачивания. Можно очертить широкую перспективу

для разработки более эффективных и экологически выгодных технологий для извлечения свинца из концентрата. Разработка более эффективных технологий извлечения свинца из концентрата на основе широкого исследования кинетики выщелачивания, позволяющая определить комплексное влияние параметров процесса на скорость извлечения свинца является актуальной темой научной работы для разработки малоэнергоёмкой и безотходной технологии переработки галенитсодержащих концентратов.

***Цель и задачи работы.*** Целью работы является исследование кинетики в широком диапазоне изменения параметров, определение механизма реакции и моделирования технологических процессов азотнокислотного выщелачивания галенитсодержащего концентрата.

Задачами исследования являются:

- анализ современного состояния отечественного и зарубежного опыта по извлечению свинца;

- исследование кинетики азотнокислотного выщелачивания галенитсодержащего концентрата в широких пределах изменения концентрации кислоты, температуры и времени;

- определение механизма и областей протекания реакции выщелачивания концентратов;

- моделирование процесса азотнокислотного выщелачивания концентрата для оптимизации промышленных параметров его гидрометаллургической переработки;

- в исследованиях использованы концентрат месторождения Кони Мансур (Республика Таджикистан), именуемый в дальнейшем концентрат №1 (основной концентрат) и концентрат месторождения Баля (Республика Турция) - концентрат №2, исследуемый для сравнения;

- Рабочими параметрами приняты температура, концентрация кислоты, размеры частиц и продолжительность процесса выщелачивания концентрата. В качестве выщелачивателя выбран раствор азотной кислоты разной концентрации;

- измерение интенсивности и степени воздействия выбранных параметров с помощью применения Полного Факториального Дизайна (Full Factorial Design) с использованием статистического программного обеспечения MINITAB 15.0;

***Научная новизна работы:***

1. Изучена кинетика процессов выщелачивания свинца из полиметаллических концентратов месторождений Кони Мансур (Республика Таджикистан) и Баля (Республика Турция) в азотной кислоте ( $HNO_3$ ) в зависимости от концентрации кислоты, температуры и продолжительности процесса.

2. Установлено, что процесс выщелачивания свинца из полиметаллических концентратов очень чувствителен к температуре, повышение которой всегда сопровождается увеличением степени выщелачивания свинца при всех концентрациях раствора азотной кислоты.

3. Установлено, что при температурах 45-65°C и концентрации кислоты 2.0-3.0 М скорость реакции выщелачивания резко повышается. Для концентрата Кони Мансур оптимальными параметрами являются; температура 55°C и концентрация кислоты 3.0 М и время выщелачивания 70 минут. Для концентрата Баля оптимальными параметрами являются; температура 45°C и концентрация кислоты 2.0 М и время выщелачивания 50 минут.

4. Установлено, что процесс извлечения свинца из концентрата протекает по механизму сокращающегося ядра с поверхностно-химическим ограничением. При температурах 45-65 °C и концентрации кислоты 0.5-3.0 М реакция извлечения свинца протекает в кинетической области с энергией активации 46.778 кДж/моль и при температурах 25-45 °C скорость процесса извлечения лимитируется внутридиффузионным торможением проникновения раствора кислоты в порах частицы концентрата с энергией активации 12.392 кДж/моль.

5. Установлено, что интенсивность и степень действия параметров на степень извлечения свинца из концентрата Кони Мансур, определенных моделированием с помощью применения полнофакториального дизайна (Full Factorial Design) с использованием статистического программного обеспечения MINITAB 15.0, составляют для: температуры—42.8%, концентрации кислоты—31.9% и времени—

15.5%. Для концентрата месторождения Баля степень воздействия температуры составила 27.8%, концентрации кислоты—39.4% и времени—25.7%.

***Практическая значимость работы:***

1. Разработана селективная технология получения свинца из галенитсодержащих полиметаллических концентратов с оптимальными параметрами режима выщелачивания азотной кислотой;

2. Разработанная технология азотнокислотного выщелачивания свинца из концентрата является, малоэнергоёмкой и легко осуществляемой в промышленности.

3. Разработан технологический регламент для проектирования производства по извлечению свинца из галенитсодержащих концентратов на основе статистического анализа параметров.

***Апробация работы.*** Результаты работы обсуждались на

1. Межвузовской научно-практической конференции «Достижения в области металлургии и машиностроения Республики Таджикистан» 14-15 Мая 2004 года, г. Душанбе, Таджикистан.

2. Республиканской конференции «Прогрессивные технологии разработки месторождений и переработка полезных ископаемых. Экологические аспекты развития горно рудной промышленности», сентябрь 2005 года, Министерство промышленности РТ, г. Душанбе, Таджикистан.

3. Республиканской научно-практической конференции «Инновация-эффективный фактор связи науки с производством», 16-17 мая 2008 года, г. Душанбе, Таджикистан.

4. VII международной конференции «Высокие технологии, фундаментальные и прикладные исследования в физиологии и медицине», 20-21 ноября 2014 года, г. Санкт-Петербург, Россия.

5. XXII международной съезд и выставка горного дела Турции, 11-13 мая 2011, г. Анкара, Турция.

**Публикации:** по теме диссертации опубликовано 17 работ, в том числе 7 статьи в журналах, рекомендованных ВАК Российской Федерации, и 10 материалов научных конференций.

**Объем и структура диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, выводов, списка литературы, включающего 122 наименований, изложена на 107 страницах текста компьютерного набора, включая 13 таблиц и 44 рисунков.

**Сфера охвата исследования.** Объем настоящей работы включает в себя следующее:

- Закупка галенитсодержащих концентратов;
  - Измельчение и просеивание образцов на различные фракции размеров частиц;
  - Химический анализ образцов с использованием рентгеновского флуоресцентного спектрометра (XRF) и энерго-дисперсионного рентгеновского спектроскопа (EDX);
  - Минералогический анализ концентратов с использованием рентгеновского диффрактометра (XRD);
  - Микроструктурный анализ концентратов с использованием растрового электронного микроскопа (SEM);
  - Гранулометрический анализ распределения размеров частиц с целью очертания последовательных шагов для определения механизма реакции и проверки других анализов;
  - Кинетические исследования по выщелачиванию свинца из концентратов при различных параметрах изменения температуры, концентрации и времени;
- Применение статистических математических методов для определения интенсивности и степени воздействия каждого параметра на процесс выщелачивания свинца;

# ГЛАВА 1. СПОСОБЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СВИНЦА ИЗ ГАЛЕНИТСОДЕРЖАЩИХ КОНЦЕНТРАТОВ

## 1.1. Краткое описание свинцового месторождения Кони Мансур (Республика Таджикистан)

Месторождение Кони Мансур расположено в Аштском районе Согдийской области республики Таджикистан на высоте 1600 м над уровнем моря. Месторождения расположены на южном склоне Западной части Кураминского хребта. Рельеф района предгорный и довольно сложный. На базе переработки свинец содержащих полиметаллических руд цветных металлов месторождения Кони Мансур создан в 1967 году Адрасманский горно-обогатительный комбинат (ГОК), который специализируется на добыче и переработке свинцовой руды с получением свинцово-серебряного концентрата с последующим получением свинца и сопутствующих ему ценных компонентов [1]. Расположение данного месторождения приведены на карте республики Таджикистан (Рисунок 1).

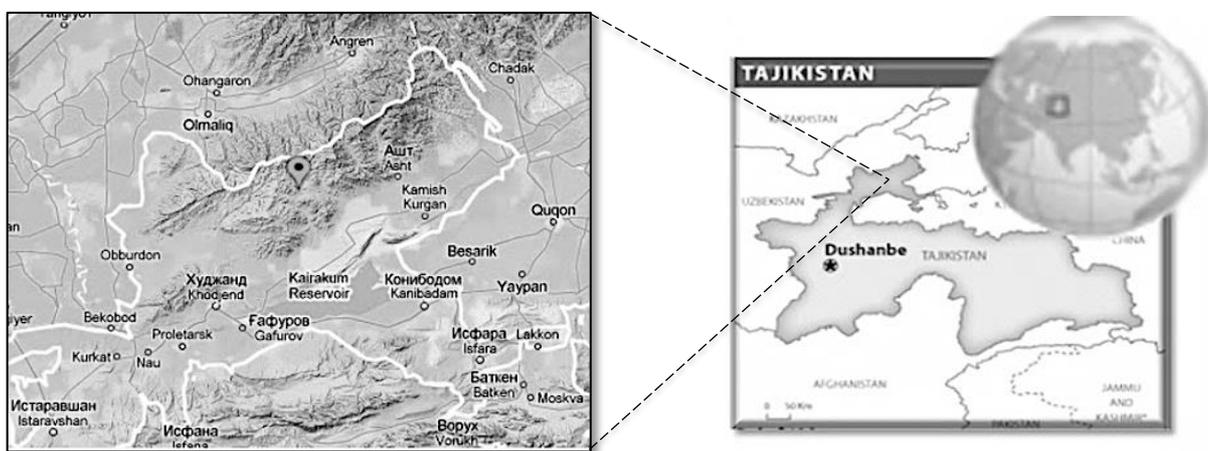


Рисунок 1. Карта расположения свинцовой руды месторождения Кони Мансур

Мощность комбината составляет более 650 тыс. тонн руды в год. Годовой объем получаемого концентрата при переработке 150 тыс. тонн руды составляет 2 тыс. 650 тонн. Разведанные запасы месторождения составляют 15 млн. тонн руды,

основными компонентами которой являются свинец и цинк, а попутными – серебро, кадмий, висмут, медь. Среднее геологическое содержание металлов в руде составляют свинец-2.1%, цинк-2.41%, серебро-32 гр/т. Производительность рудника составляет 1.75 млн. тн руды в год [2,3]. При нынешнем уровне мировых цен на свинец и цинк эксплуатация данного месторождения является перспективной.

## 1.2. Краткие сведения о физико-химическом свойстве свинца.

**Свойства и распространение свинца.** Свинец является металлическим элементом, расположенным в IV группе периодической Таблицы Менделеева. Его порядковый номер 82, молекулярная масса 207,19 г/моль, плотность 11,35 г/см<sup>3</sup>, температура плавления 327,4 °С и температура кипения 1755 °С [4,5].

Блестящая поверхность свежескошенного металла имеет голубовато-белый оттенок, но из-за быстрого окисления легко превращается в обычный тусклый серый цвет. Дальнейшему окислению препятствует образование защитного слоя основного карбоната свинца  $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ , которая является нерастворимым [6,7]. Свинец не растворяется в кислой среде из-за перенапряжения разряда водорода и образования нерастворимых солей. Взаимодействие свинца с кислотами возможна только если достигается надлежащее сочетание окислительных условий с растворимостью образующихся солей.

Основным и самым важным минералом руды является галенит ( $PbS$ ). К числу других важных свинцовых минералов можно причислить англезит ( $PbSO_4$ ), церуссит ( $PbCO_3$ ), джемсонит ( $Pb_4(Sb,Fe)_7S_{14}$ ), буланжерит ( $Pb_5Sb_4Sn_{11}$ ), пироморфит ( $Pb_5(PO_4)_3Cl$ ), ванадинит ( $Pb_5(VO_4)_3Cl$ ), вулленит ( $PbMoO_4Cl$ ) и крокоит ( $PbCrO_4$ ). Также руда галенита будучи многокомпонентной и сложной по своей природе обычно сопровождается с сульфидами и сульфосолями цинка ( $ZnS$ ), меди ( $CuFeS_4$ ), железа ( $FeS$  и  $FeSO_4$ ), висмута, серебра и золота. Эти сульфиды и сульфосоли обычно добываются для получения побочных продуктов, наиболее часто меди и цинка [8,9].

В геологическом плане месторождения свинцовых руд делятся на пять типов: стратабондные осадочные, вулканические осадочные, замещаемые, венные и контактные метаморфические месторождения. Стратабондные месторождения считаются наиболее продуктивными источниками свинцовой руды.

Некоторые из крупнейших месторождений свинцовых руд находятся в вулканических осадочных отложениях. Это те области или так называемые ремни, которые перенесли чрезмерную метаморфозу. Они содержат большие сульфидные тела, которые чередуются осадочными или вулканическими породами. Пирит, галенит, сфалерит и халькопирит обычно находятся смешанными вместе в руде. Также в руде содержатся небольшие количества карбонатов. Третьим основным видом месторождений являются замещенные месторождения. Руды свинца иногда находятся в нерегулярных гидротермальных месторождениях, а чаще всего в известковых горных породах, но и также в метаморфических породах или кварците [10-12].

Выявленные мировые ресурсы свинца составляют более 1.5 млрд тонн, но подавляющее большинство являются экономически неэффективными. Общий мировой резерв оценивается в  $170 \cdot 10^6$  тонн, из которых  $78 \cdot 10^6$  тонн рассматриваются как экономически эффективные резервы по состоянию на 2014 год (Таблица 1) [13]. Диаграмма, показывающая доли континентов в производстве свинца приведена на Рисунке 2 [14].

Таблица 1. Мировые резервы и резервные базы свинцовой руды (тысяч тонн) в 2014 г.

Страна	Резерв, тыс. тонн	Резервная база, тыс. тонн	Доля, %
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
Австралия	24000	59000	34.69
Китай	11000	36000	21.16
США	7700	19000	11.17

1	2	3	4
Казахстан	5000	7000	4.12
Польша	-	5400	3.17
Канада	400	5000	2.94
Перу	3500	4000	2.35
Мексика	1500	2000	1.18
Марокко	500	1000	0.59
Швеция	500	1000	0.59
Южная Африка	400	700	0.41
Другие страны	24000	30000	17.64
Общая мировая	78500	170100	100.00

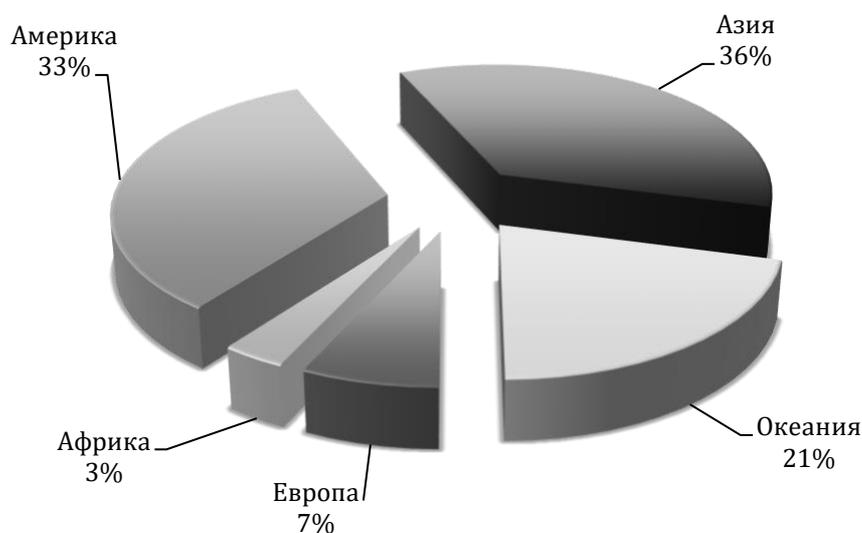


Рисунок 2. Производство свинца по континентам.

В дополнение к не добытым мировым запасам существует большой запас ранее добытого свинца используемое и поныне. Считается, что примерно  $250 \cdot 10^6$  тонн свинца были добыты за последние 200 лет, и большая часть этого количества может быть переработана для дальнейшего использования. Мировое потребление свинца значительно больше, чем его добыча из руды, так как он

также включает в себя переработанный или вторичный свинец. В течении 2010-2014 гг. общее потребление свинца возросло с 9.8 до 10.9 млн тонн (Рисунок 3) [14].

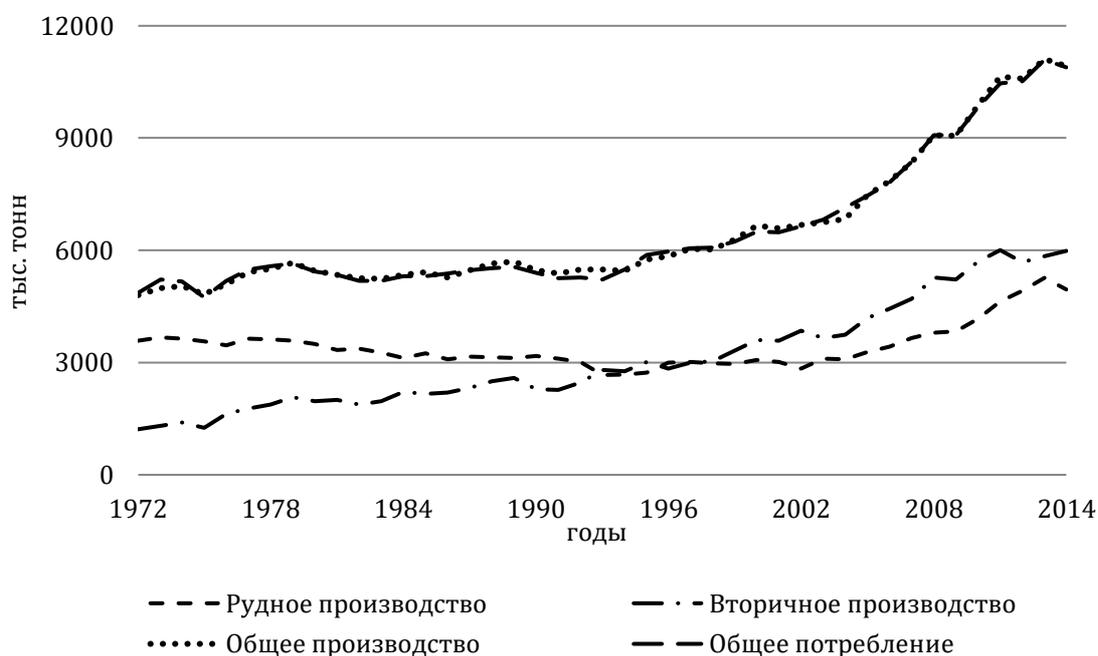


Рисунок 3. Годовое производство и потребление мирового производства свинца.

**Применение свинца и её соединений.** Отличительные свойства свинца такие как стойкость к коррозии и кислотам, мягкость, большая удельная плотность и поглощение радиационного излучения являются основными чертами в практическом применении свинца. Основные области использования металлического свинца резко изменились за последние десятилетия. Несмотря на изменения происходящие в профиле использования, в целом спрос на свинец сохраняет свой постоянный рост. Развития в потреблении свинца все больше становится связанным с автомобильной промышленностью, в частности с использованием свинцово-кислотных (СКБ) батареи. В то время как спрос на другие виды использования свинца снизились или показывают незначительный рост из-за жестких ограничений поставленных правительствами на свинцовые

добавки в продукциях для конечных пользователей (ТЭС, пигменты и др.), спрос на него в аккумуляторной промышленности неуклонно возрастает [15-18]. Состав основных направлений использования свинца в западном мире в 2014 году представлены в Таблице 2 [14].

Таблица 2. Основные отрасли-потребители свинца в 2014 г.

Область применения	Количество, тыс. тонн	Доля, %
Аккумуляторы	3632	76.43
Реагенты и пигменты	386	8.12
Прокатные/экструзионные изделия	304	6.40
Дроби/Боеприпасы	115	2.42
Сплавы	124	2.61
Оболочки кабелей	51	1.07
Добавки для бензина	16	0.34
Разное	125	2.63
Итого	4752	100.00

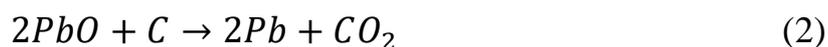
### **1.3. Способы извлечения свинца из галенитсодержащих концентратов**

#### **Пирометаллургические методы получения.**

Промышленно свинец производится пирометаллургическим способом из концентратов с высоким содержанием в процессе плавки в доменной печи. Доменная печь, которая является непрерывным противоточным реактором претерпела существенные структурные и технологические изменения за последнее столетие. В процессе выплавки металлический элемент освобождается из его соединения в виде расплавленного металла с примесями и отделяется от пустой породы части заряда, который становится расплавленным шлаком. Существуют два типа выплавки, восстановительная выплавка и выплавка штейна. В восстановительной выплавке как металлический заряд, подаваемый в

плавильную печь, так и шлак образующийся в результате процесса являются оксидами; в то время как в процессе выплавки штейна, шлак состоит из оксида а металлический заряд представляет собой смесь сульфидов металлов которые плавятся и рекомбинируются в гомогенный металлический сульфид называемый штейном.

Около 95% чернового свинца производится в традиционном тандеме плавка-восстановление "плавильная машина" и "доменная печь" [19]. Процесс проходит при температуре 1100 – 1400 °С, где первый шаг окисления осуществляется воздухом обогащенным кислородом (уравнение 1.1), с последующим восстановлением окисленного свинца с коксом (уравнение 1.2). Частично окисленный кокс  $CO$  действует также в качестве восстановителя (уравнение 1.3). Эти шаги показаны на следующих уравнениях:



Традиционная доменная печь в настоящее время конкурирует с процессами прямой выплавки. В последние десятилетия новые технологии плавильных печей уже внедряются в коммерческих масштабах.

Процесс Болидена (Boliden Process) [20] является прямоточным воздушным процессом выплавки, которая была разработана и эксплуатировалась на литейном заводе Роннскар в Швеции. Сухой концентрат галенита с высоким содержанием (65-75% Pb) вдувают в электрическую печь вместе с обогащенным кислородом воздуха. Известняковый флюс и коксовая пыль также включены в заряд подачи. Подвешенные частицы сульфида свинца подвергаются реакции с образованием монооксида свинца и металлического свинца, которые оседают в нижней части печи вместе с компонентами расплавленного шлака. Десульфуризация при этом проходит не полностью. Продуктами печи оказываются черновой свинец, содержащий 2-3% серы, шлак, содержащий 4-5% свинца и дымовую пыль. Десульфуризация чернового металла завершается в низопродуваемом преобразователе. В печи мощностью 8000 кВА используются четыре электрода

Содерберга. Образованный шлак обрабатывают в шлаке фьюминговой печи вместе со шлаком от медного производства для восстановления цинка и свинца. Несколько недостатков данного метода не позволили ей найти широкое промышленное применение: требование концентрата с высоким содержанием, большое количество выделяемой пыли и дополнительная стадия обработки для удаления остаточной серы.

Процесс КИВЦЭТ был разработан в институте ВНИИЦВЕТМЕТ Усть-Каменогорска бывшего Советского Союза [21]. Разработанный процесс плавки КИВЦЭТ является самым передовым, которая применяется в таких промышленных предприятиях как Усть-Каменогорском (Россия) свинцово-цинковом комбинате и в Самимском свинцово-цинковом металлургическом комплексе в Портовесме (Сардиния). Процесс КИВЦЭТ является автогенным процессом, основанным на принципе плавки в проточном кислороде, которая использует тепло выделяющегося при окислении серы в соответствии с уравнением  $PbS + O_2 = Pb + SO_2$ . Он состоит из одной проточной печи, которая одновременно обрабатывает обогащенный концентрат и вторичные свинцовые материалы, тем самым уменьшает затраты на обоих процессах плавки и их воздействия на окружающую среду. Тонкоизмельченный концентрат и флюс подаются в печь через кислородную горелку, где происходит взаимодействие в соответствии с общей формулой реакции. Различные удельные веса приводят к разделению смеси свинца и шлака в отстойнике. Шлак, содержащий определенное количество свинца, протекает через нижнюю часть разделительной стены и подвергается электротермическому восстановлению. В то же время цинк испаряется и конденсируется в другом реакторе.

Другие наиболее известные процессы плавки в проточном кислороде включают процесс Калдо разработанный Болиден в Швеции [22] и процесс Оутокумпу, разработанный в Финляндии [23]. Процесс Болиден Калдо использует механизм вращающегося конвертера с верхней продувкой в периодическом режиме. Цикл начинается с горения сухих компонентов заряда в кислороде и их наполнения в предварительно нагретую пустую емкость. Сжигание заряда

продолжается до тех пор, пока черновой свинец и шлак с высоким содержанием свинца накапливаются до массового или объемного предела сосуда. После завершается процесс сжигания заряда и запускается процесс восстановления шлака. Концентрат сульфида свинца используется для уменьшения значительной части монооксида свинца в шлаке, с последующим восстановлением путем впрыска коксовой пыли для изменения состава шлака. Затем шлаки и бруски содержимые в сосудах выливаются в ковши и цикл плавки повторяется. Процесс Болиден Калдо может обрабатывать различные свинец-содержащие шихтовые материалы такие, как вторичный лом и колошниковые пыли. Циклическое производство газов содержащих двуокись серы и газов от восстановления бедного концентрата представляет некоторые сложности в системе обработки газа и регенерации двуокиси серы.

Процесс Оутокумпу из Финляндии [24] является одним из первых процессов плавки с воздушной дувкой медных концентратов, и этот процесс стал стандартом во всем мире. Экспериментальные работы по плавке с воздушной продувкой свинцового концентрата в пилотных установках были проведены еще в 60-х годах прошлого века. В то время был проявлен малый коммерческий интерес к данному вопросу и опытно-промышленные испытания на нескольких типах свинцовых концентратов не были возобновлены до конца 1970-х, когда уже кислород, а не воздух использовался для плавки с продувкой. Были выполнены инженерные разработки по проектированию полномощных свинцовых литейных заводов, однако до настоящего времени промышленные предприятия так и не были построены. Свинцовый концентрат и флюс сушат в роторной сушилке, смешивают с оборотной колошниковой пылью, а затем плавят в кислородной продувке в шахте с окислительной печью плавки. Шлак и черновой свинец, собирающийся на дне печи может быть извлечен отдельно для получения прямого продукта чернового свинца. Или же, если количество производимого прямого чернового свинца недостаточно, то шлак вместе с черновым металлом сливают в отдельную электрическую печь для восстановления шлака. В электрической печи,

измельченный пылевидный уголь вводят в шлаковую ванну вместе с азотом для уменьшения количества монооксида свинца.

Другая альтернативная технология, разработанная на основе кислородно-шлаковой ванны выплавки является процесс QSL [25]. Этот процесс осуществляется в длинном горизонтальном реакторе. Реактор выстлан обожженными хромо-магнезитовыми кирпичами. Форсунки с нижней продувкой кислорода и угля используются для обеспечения интенсивного локального смешивания компонентов и поддержания отдельных зон для процессов окисления, восстановления и оттаивания. Свинцовые концентраты, флюсы и дымовые пыли смешивают и гранулируют, а затем непрерывно вводят на одном конце в расплавленную, насыщенную кислородом ванну, содержащей черновой свинец, шлак содержащий оксид свинца и штейн сульфида свинца. Кислород нагнетается в ванну в месте ввода шихты и зоны вывода чернового свинца, где она окончательно окисляет серу в сульфиде до газа диоксида серы. Шлак ловится в дальнем конце реактора после прохождения через зону, где восстановительный смесь угля и воздуха вводится через фурмы для снижения содержания оксида свинца.

### **Гидрометаллургические методы получения.**

В гидрометаллургических процессах [26-29] извлечение металлов из руд, концентратов, производственных полупродуктов и их отходов производится путем их обработки водными растворами химических реагентов с последующим выделением из раствора металла или его химического соединения. Их применение обеспечивает избирательное извлечение металлов из бедных и труднообогатимых руд с минимальными затратами реагентов в простой аппаратуре при низких температурах (извлечение золота в цианистые растворы, урана в сернокислые и содовые, меди в сернокислые растворы). Замена гидрометаллургическими более традиционных пирометаллургических процессов резко сокращает загрязнение атмосферы вредными выбросами.

Сульфиды некоторых цветных металлов сравнительно легко растворяются в разбавленных растворах соляной кислоты с образованием соответствующего хлорида и сероводорода. Это свойство сульфидов можно использовать для непосредственного выщелачивания их из руд и концентратов без предварительной подготовки последних (обжиг, сульфатизация, хлорирование и т.д.). Исследовательские работы в этом направлении проводились в Англии и США [30,31]. Изучением скорости растворения сульфида свинца и цинка в солянокислых растворах занимались Тарабаев С.И и Шуров К.А. [32], которые определили простой путь полного извлечения цинка и свинца из забайкальского галенита с содержанием 87.1% Pb и 13.15% S (0.34 % S<sub>so2</sub>). В работах [33,34] изучены процессы извлечения Pb и Zn из растворов и установлен механизм ускоряющего влияния добавок (*NaCl* и *CaCl<sub>2</sub>*) на процессы растворения и диффузию ионов. Флотационное отделение ионов свинца от ионов цинка и меди с помощью лаурата калия изучались Скрылевым Л.Д. [35]. Установлено эффективное флотационное отделение свинца от цинка и меди, имеет место при значении pH раствора, равное 4.5 и расходе собирателя, равном 20% -амонов от стехиометрически необходимого, для связывания в сублат всех металлов.

Впервые в мировой практике в научно-исследовательском горнорудном институте свинца г. Москва был разработан, проверен на опытном заводе и внедрен в дальнейшем на всех свинцовых заводах новый электротермический способ извлечения золота и серебра из полупродуктов свинцового производства. Далее в масштабе свинцово цинковой подотрасли [36] разработан процесс экстракционного получения индия и теллура. Новые технологические схемы переработки полупродуктов свинцового и цинкового производства [37] и новые энергосберегающие оборудования для осуществления гидрометаллургических процессов были разработаны и частично внедрены в производство [38], которые создают хорошую основу для технического перевооружения предприятий подотрасли в том числе слоевая система разработки, новое поколение зарядных машин типоразмерный ряд вибропитателей, гидропневмоаккумулятор сжатого воздуха эмульсий, способ переработки труднообогатимых руд и коллективных

концентратов с использованием растворимых процессов, технология производства модифицированного баритового утяжелителя, технология комплексной переработки свинцовых кеков в жидкой ванне, технология получения солей и окислов свинца, камерные пресс-фильтры, способ и установка для получения, отбеленного микробарита и другие процессы.

В работе [39] изучено выщелачивание свинца при комплексной гидрометаллургической переработке свинцово-цинковых возгонов. Результаты щелочного выщелачивания свинца из возгонов подтверждают возможность комплексной гидрометаллургической переработки возгонов важными достоинствами которого являются: исключение пирометаллургической переработки свинцовых кеков в свинцовом производстве и сопряжённым с этим значительных дополнительных затрат снижающих показатели свинцового производства, извлечение свинца по короткой схеме, благодаря высокой избирательности выбранного растворителя к окислённому свинцу (раствор и электролитический свинец не требуют сложной очистки), цикличность технологии, что обеспечивает малый расход реагентов и малый сброс в сток, улучшение условий труда благодаря переходу от пиро к гидрометаллургической технологии.

Переработка возгонов полученных на вальц – и фьюминг установках включает сернокислотное выщелачивание цинка с последующим электролизом цинкового раствора и пирометаллургическую переработку свинцового остатка (свинцовых кеков) совместно со свинцовым концентратом по схеме агломерация – шахтная плавка – вальцевание (фьюмингование) [40]. Попутная переработка свинцовых кеков снижает показатели свинцового производства. Представляет интерес комплексная гидрометаллургическая переработка возгонов с выщелачиванием цинка и свинца, которая может быть основана на избирательном щелочном выщелачивании свинца [41-43] и кислотном выщелачивании цинка [40]. Такое сочетание сводит к минимуму изменения технологии, так как извлечение цинка остается традиционным. При этом сначала выщелачивают свинец, а потом цинк или наоборот. В первом варианте свинец выщелачивают из

возгонов, а во втором – из свинцовых кеков. Из раствора свинец извлекают электролитическим путем [43]. Избирательность щелочного выщелачивания свинца из окисленных свинцово-цинковых материалов достигается согласно работам [44-47] растворами NaOH. Выбор условий щелочного выщелачивания свинца основан на результатах исследований [48,49]. Чтобы не расходовать на выщелачивание товарную щелочь, воспользовались щелочью, полученной путем каустификации соды (более доступный и дешевый реагент) с помощью извести [50].

Гидрометаллургический способ переработки свинцовых концентратов [51-55] основан на растворении в насыщенных водных растворах некоторых кислот и солей. Представляющими интерес растворителями являются водные растворы хлоридов аммония, железа, щелочных и щелочноземельных металлов. Целесообразность применения того или иного метода выщелачивания свинца определяется технико-экономическими показателями выбранной гидрометаллургической схемы переработки свинцового концентрата. Однако, из-за ряда недостатков [56,57] и малой изученности не получил широкого применения.

Сорокина В.С. [58] в своем исследовании гидрометаллургической переработки окисленного свинецсодержащего сырья изучила возможность применения растворов, содержащих ацетат натрия в качестве выщелачивающего агента для окисления свинецсодержащих материалов. Предложена технологическая схема переработки окисленных свинецсодержащих материалов, основанная на выщелачивании ацетатом натрия, извлечения свинца из ацетатного раствора электролизом или карбонизацией и регенерации растворителя. При изучении выщелачивания сульфидных концентратов с одновременным растворением выделяющейся элементарной серы [59-62] решались вопросы возможности протекания химического процесса, условия наступления равновесия, факторы определяющие скорость реакции и условия её регулирования на практике. Выводами изучения были, растворение выделяющейся элементарной серы органическими растворителями в процессе

выщелачивания сульфидных концентратов водным раствором хлорного железа оказывающего положительное влияние на извлечение ценных компонентов в раствор, однако оно различно в зависимости от состава исходного сырья. Повышение извлечения компонентов в раствор при выщелачивании в присутствии органического растворителя серы более высок при относительно низких температурах 60-30 °С . При выщелачивании с растворением серы коллективного сульфидного концентрата увеличивается извлечение в раствор свинца и цинка. Сера выделяющаяся в процессе выщелачивания растворяется пропорционально переходу в раствор металлов сульфидов и практически полностью растворяется.

Кинетика восстановления сульфида свинца изучалась рядом исследователей. В работах [63-65] экспериментально исследованы, однако кинетические характеристики его не были определены. В работе [63] применен метод непрерывного выщелачивания нагреваемого сульфида свинца, в том числе и в инертной атмосфере, обеспечивая получение экспериментальных результатов, необходимых для получения кинетических характеристик процесса восстановления. В качестве исходного вещества использовали полиметаллический концентрат сульфида свинца. Установлено, что при нагреве сульфида свинца в среде водорода наблюдается параллельно с восстановлением его испарение. Определены значения кажущейся энергии активации восстановления и испарения.

Известны способы щелочной гидрометаллургической переработки окисленных руд и концентратов [66-71], а так же свинцово цинковых промежуточных продуктов производства [72-77] в которых, щелочные растворы используют для растворения сульфидных форм цинка и свинца. Однако, избирательное выщелачивание свинца ранее не предлагала выявление такой возможности представляет большой интерес.

В то время как пирометаллургические методы являются наиболее подходящими для обработки высококонцентрированных оксидных руд, гидрометаллургические методы наиболее подходящи для низко

концентрированных оксидных руд и сульфидных концентратов. Гидрометаллургические методы переработки комплексных концентратов представляют собой экологически привлекательную альтернативу по отношению к классическим пирометаллургическим технологиям. Обнаружено много потенциальных гидрометаллургических систем, которые растворяют свинец и в принципе могут, составив основу технологии обработки свинца. Некоторые из этих технологий в настоящее время используются для обработки сульфида цинка и тугоплавких золотосодержащих концентратов, облегчения и устранения проблемы загрязнения  $SO_2$ . Были внесены ряд предложений для рекуперации свинца путем обработки водных растворов, но до сих пор ни одно из них не нашло применения в коммерческих целях. Они включают в себя выщелачивание в щелочной, кислотной, сульфатной, азотной, хлорной, кремнефтористой среде, а также биовыщелачивание. [78,79].

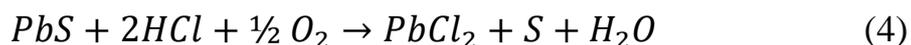
#### **Хлоридное выщелачивание.**

Растворение галенита в хлоридных системах тщательно изучена в основном из-за их низкой стоимости, доступности и умеренной растворимости хлорида свинца в концентрированных хлорных средах.

Норвежская компания Элкем (Elkem) в сотрудничестве с канадской компанией Фалконбридж (Falconbridge) [78] разработали технологическую схему непрерывного преобразования комплексных концентратов сульфида свинца. Процесс с использованием хлорида железа (III) включает выщелачивание при температуре 105-115 °С, что приводит к экстракции в раствор 99% меди, цинка, свинца и до 95% серебра. Раствор охлаждают до полного выпадения чистых кристаллов хлорида свинца (содержащего приблизительно 0,1% железа, меди и цинка), после чего хлорид свинца подвергают электролизу с образованием свободного металла. После кристаллизации хлорида свинца выполняется электрическое осаждение меди при температуре 70 °С и плотности тока 1-1,5 кА/м<sup>2</sup>. Медный порошок (125-500 мкм) выпадает в осадок на дно электролизной ванны. Следующим шагом является экстракция цинка из остаточного раствора с

использованием трибутилфосфата. В целом описанный процесс является закрытой циклической схемой и соответствует требованиям по защите окружающей среды.

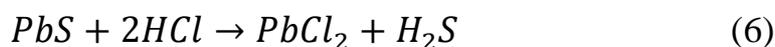
Исследование, проведенное в работе [79] связанный с окислением в водной среде сульфида свинца в соляной кислоте в интервале температур 80-140°C и концентрации кислоты между 0.5-3.0 Н показали, что следующие реакции (уравнения 4 и 5) протекают в растворе:



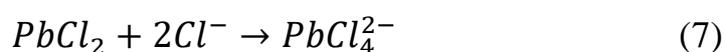
Свинец в основном преобразовывается в хлорид и предлагается извлечение его из остатка с помощью 3 Н раствора ацетата аммония при температуре 80 °С.

Галенит легко окисляется раствором хлорида железа с образованием кристаллической соли  $PbCl_2$ , а при высокой активности  $Cl^-$  в ионы  $PbCl_4^{2-}$ . Есть много исследований проведенные в этой области с ранним патентом принадлежащей Ханнай [80].

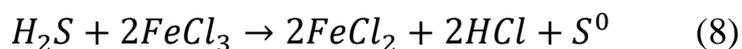
Притцкер [81] предложил модель для выщелачивания галенита хлоридом железа на основе микроструктурного анализа и результатов полученных ранее Дютрицаком и Чэном в своих работах [82-84] посвященных роли слоев образующихся в течении процесса. По данным этого исследования, реакция преобладающая в процессе выщелачивания между непрореагировавшим галенитом и слоем  $PbCl_2$  заключается в следующем:



Несмотря на то, что на поверхности галенита образуется твердый  $PbCl_2$ , оно не является совсем нерастворимым и поэтому накапливается только в виде относительно тонкого слоя. Оно растворяется в различных хлоридных комплексах свинца, которое выражается в виде:



$H_2S$  образующийся по реакции (1.6) транспортируется через слой к внешней поверхности  $PbCl_2$ , где реагирует с входящими ионами трехвалентного железа из раствора с образованием слоя элементарной серы:



Трехвалентное железо является распространенным окислителем для выщелачивания сульфидов. Как общий пример можно показать взаимодействие хлорида железа (III) с галенитом, где образуется растворимая соль хлорида свинца, которая подвергается электролизному восстановлению (уравнение 9). Эти реакции производят элементарную серу в твердом состоянии, что является большим достоинством этих процессов по сравнению с классическим пирометаллургическим способом, который образует газообразное  $SO_2$ .



### **Сульфатное выщелачивание.**

Сульфатные гидрометаллургические методы также изучались в течение 1970-х годов. Один из предлагаемых технологических схем состоит из следующих этапов: автоклавное окисление сульфида свинца до сульфата; выщелачивание сульфата свинца в растворах аминов при комнатной температуре; обработка раствора амина с  $CO$ , в результате которого образуется карбонат свинца ("белый свинец"); Раствор амина регенерируют с помощью извести, после чего основной карбонат свинца восстанавливается на угле или электрохимическим способом разделяется на инертных графитовых электродах.

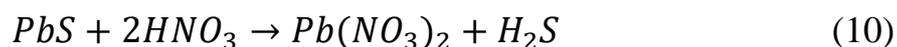
Твердые продукты процесса окисления  $PbS$  ( $PbSO_4$  и  $S$ ) образуют плотную пленку на поверхности реагирующих частиц, что приводит к уменьшению скорости реакции. Кинетические кривые имеют параболическую форму. Скорость окисления галенита зависит от начальной концентрации серной кислоты в растворе. Порядок реакции по отношению к  $H_2SO_4$  близок к единице (0,99). Кажущаяся энергия активации процесса составляет 12,8 кДж/моль. Изменение скорости перемешивания реакционной смеси не имеет почти никакого влияния на степень разложения галенита. Азотистая кислота, оказывает стимулирующее влияние на сернокислотное разложение галенита. С кислородом при атмосферном давлении присутствие даже небольших количеств  $HNO_2$  в растворе (0,01 М) при комнатной температуре увеличивает степень окисления сульфида свинца в два

раза. Процесс сернокислотного окисления галенита катализируемой с помощью азотистой кислоты происходит в интрадиффузиальном режиме и может быть удовлетворительно описано уравнением Гинстлинга-Браунштейна. Это уравнение отражает тот факт, что скорость реакции зависит от полноты реакции из-за изменения толщины слоя твердого образовавшегося продукта [83-85].

#### **Азотное выщелачивание.**

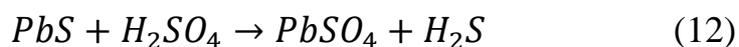
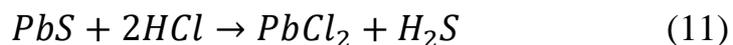
Наиболее широко исследованным кислотным процессом выщелачивания для галенита является азотная кислота, так как он является активным окислителем сульфидных минералов. В сочетании с высокой растворимостью нитрата свинца ее использование позволяет добиться хороших результатов при создании гидрометаллургических схем переработки сцинецсодержащего сырья. В качестве окислителя опробованы как непосредственно азотная кислота, так и ее соединения. Для предотвращения выделения в атмосферу нитрозных газов вскрытие проводится в атмосфере кислорода, для чего разработана конструкция специального аппарата. Показано, что содержание оксидов азота в воздухе не превышает фоновых значений. Испытаны различные способы регенерирования растворителя с выводом свинца из технологической цепи, как в виде металла, так и различных свинецсодержащих соединений (сульфата, нитрата или диоксида). При этом происходит практически полное регенерирование растворителя. Показано, что степень извлечения свинца в раствор достигает 96-99%. Определены оптимальные условия проведения операций [78].

Когда азотная кислота вступает во взаимодействие с галенитом происходит реакция двойного замещения с получением более растворимого нитрата свинца и газообразного сероводорода:



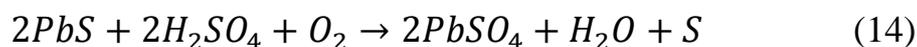
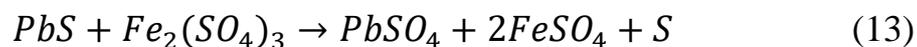
Другие кислоты, которые весьма эффективно реагируют с галенитом являются соляная и серная кислоты, которые также производят малорастворимые соли хлорида (уравнение 11) и практически нерастворимую сульфат (уравнение 12), соответственно с выделением газообразного  $H_2S$ . Протеканию данных

реакций мешают формирование солей, которые предотвращают дальнейшее окисление галенита:



### **Биовыщелачивание.**

Для повышения и улучшения производительности и эффективности процесса выщелачивания проведены много различных исследований. Некоторые из них включают в себя выбор альтернативных анионных частей, механической активации исходного сырья [86] и использование методов биовыщелачивания [87], обеспечивая непрерывную и эффективную процедуру. Следующие уравнения могут служить хорошим примером таких исследований с участием культур бактерий для восстановления окислительной среды, тем самым обеспечивая циклический и безотходный процесс (уравнения 13-16):



## ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1. Методы исследования

В данной главе описаны методы проведения исследования и основные характеристики состава и свойств галенитсодержащих концентратов. Основным концентратом Кони Мансурского месторождения (Республика Таджикистан) представлен как концентрат №1. Для сравнения также исследованы галенитсодержащий концентрат месторождения Баля (Турция), где обозначен как концентрат №2. Приведены составы концентратов и результаты анализов их структуры. Также описана лабораторная установка для проведения экспериментов.

#### 2.1.1. Приготовление образцов

При проведении экспериментов для снижения диффузионного торможения реакции выщелачивания концентрата и учитывая тот факт, что скорость реакции обратно пропорциональна размеру частиц образцов в целом, в исследованиях были использованы фракции с размером частиц менее 63 мкм.

Полученный Кони Мансурский концентрат был изначально в форме мелкоизмельченного порошка. Навеска  $100.00 \pm 0,0045$  г данного концентрата была сухо просеяна непосредственно через 250 меш сито. Полученные фракции взвешивались и был определен гранулометрический состав навески. Данные показывают, что 47,213% от суммарной массы были фракции с размером более 63 мкм и 50,918% формируют остаточную фракцию. В целом потери составили 1,869% от общей массы. Кроме того, с целью использования значения распределения по размерам для кинетических расчетов проводился детальный анализ распределение размера частиц остаточной фракции. Следуя стандартной процедуре, 5 г порошка были распределены в среде этилового спирта и анализированы с помощью анализатора размера частиц.

Необходимое количество концентрата №2, который был получен в форме больших кусков, измельчалось и перемалывалось в мельнице кольцевого типа.

Далее применялась вышеупомянутая процедура просеивания для  $100.00 \pm 0.002$  г порошка, полученного из мельницы. Масса крупной фракции, остаточной фракции и доли потери составили 62.638 %, 33.906 % и 3.4559 % от общей начальной массы, соответственно. Анализ размера частиц остаточной фракции показал, что для концентрата №2 получены более узкий диапазон распределения по размерам. Наряду с этим, анализы размеров частиц были проведены аналогично тому, как они были сделаны для предыдущего образца.

### **2.1.2. Химический, минералогический и микроструктурный анализы**

Минералогический анализ образцов концентратов №1 и концентратов №2 был проведен с использованием рентгенового диффрактометра. Рентгеновый диффрактометр Rigaku со значениями  $\text{CuK}\alpha$  (40 кВ, 30 мА) был использован в качестве источника рентгеновских лучей для исследования минералогического состава галенитных концентратов. Проводилось непрерывное сканирование в угловом диапазоне  $\text{Sin } 2\theta$ , от  $15^\circ$  до  $75^\circ$  с шаговым углом  $0.02^\circ$  и продолжительностью 2 секунд на каждом шаге.

Микроструктурный анализ образцов концентрата проводилась с целью оценки точечных и зональных исследований. Для этой цели был использован растровый электронный микроскоп Supra, оснащенный энергодисперсионным спектро스코пом (EDS) для выполнения исследований. Для улучшения проводимости образцов их поперечные сечения были покрыты тонким слоем золотой пленки с помощью устройства для нанесения покрытия распылением. Проводились анализы различных зон для оценки элементарной композиции и точечные анализы для определения фаз существующих в обоих образцах.

### **2.1.3. Проведение экспериментов**

Эксперименты по растворению флотационных концентратов были проведены в закрытой, термостатированной установке выщелачивания, которая обеспечивала адекватный контроль условий в течении экспериментальных процедур. Смесь объемом в 500 мл механически перемешивалось в стеклянном

реакторе объемом 1 л со скоростью 400 оборотов в минуту с использованием тефлоновой крыльчатки, вставленной через центральное отверстие в крышке реактора. Постоянность температуры была достигнута при помощи нагревательной плиты со встроенной контактной термопарой, обеспечивающей чувствительность измерения в пределах  $\pm 0.5$  °С. Во избежание потери растворителя за счет испарения при высоких температурах в реакторе встроены отверстия для добавления порошка галенитсодержащего концентрата и выведения образцов фильтрата, которые были прикрыты пластиковыми заглушками. Схематическое изображение установки показано на рисунке 4.

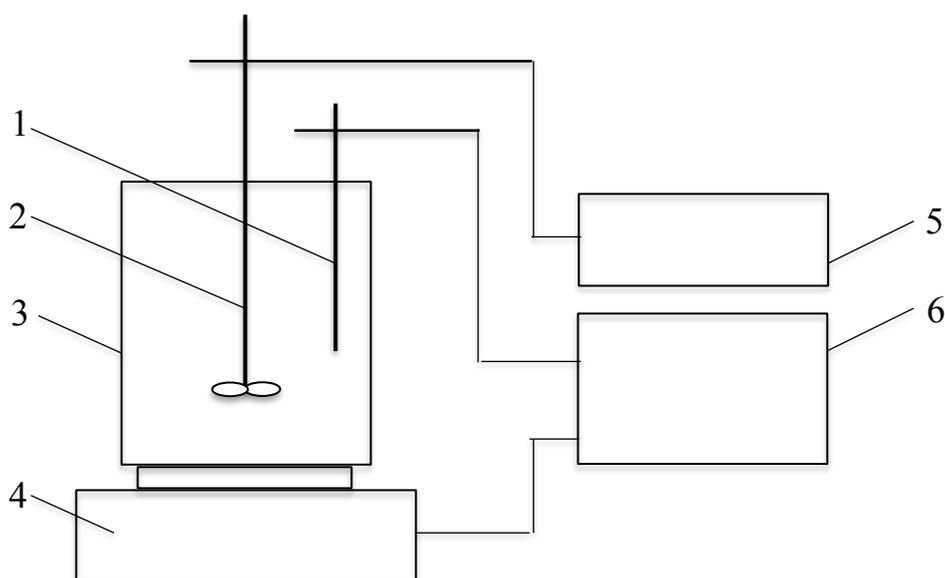


Рисунок 4. Схема установки для выщелачивания концентрата: 1-термопара; 2-механическая мешалка с тефлоновым покрытием; 3-реактор; 4-термостатный обогреватель; 5-регулятор скорости механической мешалки; 6-регулятор нагревательного элемента.

В реактор из стекла или нержавеющей стали вливается раствор кислоты или окислителя с определенной исходной концентрацией. Во избежание потери раствора при повышенных температурах реактор закрывается инертной крышкой с отверстием в центре для оси мешалки, а также дополнительными отверстиями для инертного термопара, внесения пробы порошкообразной пробы и извлечения пульпы в заданных интервалах. Скорость вращения инертной мешалки

регулируется специальным регулятором. Рабочая температура раствора в реакторе регулируется связкой терморпары и нагревательного элемента, которые объединены общим регулятором.

Так как, азотная кислота является хорошим окислителем для сульфидных минералов, она была выбрана для выщелачивания свинца. Первоначальная концентрация азотной кислоты составляла 63% ( $\rho = 1.3818$  г/мл). Путем разбавления исходного раствора концентрированной кислоты были приготовлены рабочие растворы с объемами в 500 мл для каждой заданной концентрации. Соотношения разбавления исходной концентрированной кислоты до нужных концентраций приведены в таблице 3.

Таблица 3. Данные для разбавления исходной концентрированной кислоты до заданных концентраций для 500 мл рабочего раствора.

Конечная концентрация, (C, моль/л)	Объем исходного раствора, (V, мл)	Количество кислоты, (n, моль)	Масса кислоты, (m, г)
0.5	18,16	0.25	15.75
1.0	36.23	0.50	31.50
1.5	54.35	0.75	47.25
2.0	72.46	1.00	63.00
3.0	108.69	1.50	94.50

Температура, концентрация кислоты и время были определены как переменные параметры, в то время как размер частиц и скорость перемешивания были установлены неизменными. Влияние каждого фактора было зафиксировано путем изменения данного фактора и поддержания других факторов постоянными.

Каждая экспериментальная процедура была начата с добавления 500 мл раствора азотной кислоты с предварительно определенной концентрацией (0.5, 1.0, 1.5, 2.0 и 3.0 моль/л) в реактор и нагревания содержимых реактора до нужной температуры, с последующим введением 1 г образца концентрата в раствор. В

определенные промежутки времени (5, 10, 15, 20, 30, 50, 70, 90 минут) 5 мл пробы раствора была выведена из суспензии в реакторе для определения содержания свинца с помощью пламенного атомно-адсорбционного спектрометра. После окончания процесса, суспензию отфильтровывали и нерастворимые остатки промывали, сушили и взвешивали. Каждый эксперимент проводили дважды и среднее арифметическое из полученных значений, было использовано для оценки результатов эксперимента.

## **2.2. Устройства и оборудования**

Для проведения исследования были использованы следующие устройства и оборудования: кольцевидная мельница (Unal 250 CC), набор сит, грохот (Retsch AS 200), электронные весы (Ohaus AV 264C), анализатор размеров частиц (Malvern Mastersizer 2000), вытяжной шкаф, нагреватель с магнитной мешалкой и термостатом (Daihan MSH- 20 D), механическая мешалка (Heidolph RZR 2021), диффрактометр для рентгенового флуоресцентного анализа (Rigaku-ZSX Primus), рентгеновый диффрактометр (Rigaku Rint RAD 2000), распылитель агара, растровый электронный микроскоп (SEM, ZEISS Supra 50 VP) с энергодисперсионным рентгеновским спектроскопом (EDX, LINK ISIS 300), пламенно-атомный абсорбционный спектрометр (Spectr AA), сушильный шкаф (Ecosell 325).

## **2.3. Материалы**

В работе исследованы флотационные комплексные концентраты из двух различных источников. Все экспериментальные процедуры проводились отдельно для каждого образца. Галенитсодержащий концентрат из месторождения Кони Мансур был любезно предоставлен правлением Адрасманского горно-обогатительного комбината. Второй концентрат из Балийского галенитного месторождения был поставлен из Баля-Балыкесир, Турция. Кони Мансурский концентрат подвергался процессу флотационного

обогащения и образцы считаются высококачественными многокомпонентными сульфидными концентратами [88,89].

Галенитный концентрат из Кони Мансурского месторождения был получен в форме измельченного, мелко просеянного порошка с характерной зеленовато-черной окраской с легким желтоватым тоном. В то время, как концентрат №2 был в виде твердых кусков с серовато-черной окраской и для дальнейшего использования в экспериментах был подвергнут процессу измельчения и просеивания. Соответствующие изображения проб концентратов №1 и концентратов №2 приведены на рисунках 5 и 6.



Рисунок 5. Фотографическое изображение пробы галенитсодержащего концентрата №1.



Рисунок 6. Фотографическое изображение пробы галенитсодержащего концентрата №2.

### 2.3.1. Характеризация галенитсодержащих концентратов

Были определены гранулометрический состав, химический состав, минералогический состав исследуемых галенитсодержащих концентратов. В таблице 4 приведены химические составы обоих концентратов.

Таблица 4. Химические составы галенитсодержащих концентратов.

Элемент	Концентрат №1, % масс.	Концентрат №2, % масс.
Pb	46,569	50,613
S	21,886	16,426
Zn	4,016	16,233
Fe	20,693	4,849
Cu	2,037	2,687
Si	3,887	8,170
Al	1,297	0,866
K	0,907	-
Ca	-	0,703

Результаты химического анализа показали, что содержание свинца в обоих концентратах близки друг к другу. В то время как, количества содержащихся кремния, железа и цинка в концентратах значительно отличаются. Это различие составляющих может быть объяснено различным фоном геологического образования и минералогического состава. Кони Мансурский концентрат обладает более проявленной крупногранулированной структурой (Рисунок 7). В отличие от него концентрат №2 обладает гранулированными структурами меньших размеров (Рисунок 8).

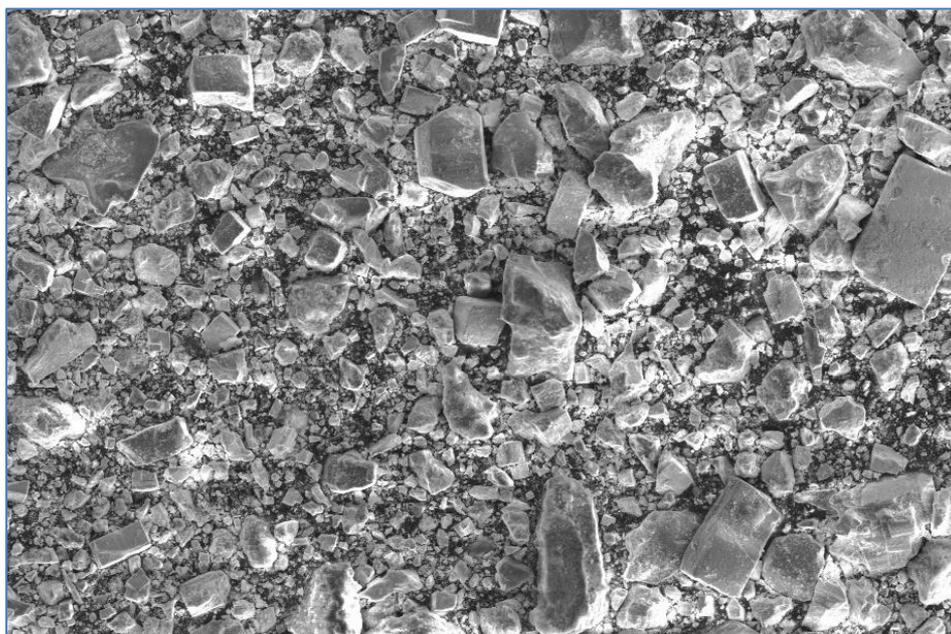


Рисунок 7. Изображение электронного микроскопа части галенитсодержащего концентрата №1.

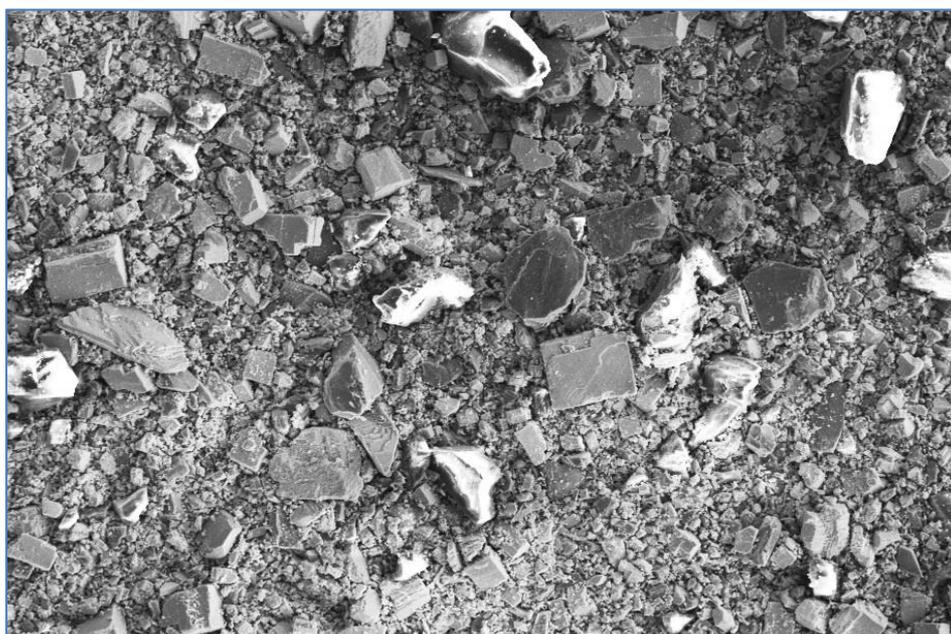


Рисунок 8. Изображение электронного микроскопа части галенитсодержащего концентрата №2.

Анализы распределения размеров частиц были проведены с целью очертания последовательных шагов для определения механизма реакции и проверки других анализов. Анализы размеров частиц концентратов отображают одномодальное распределение. Данные таблицы 5 показывают, что конечные значения размеров частиц для обоих концентратов различны и изменяются в диапазонах 0.84-148.26 мкм для концентрата №1 (Рисунок. 2.6) и 1.46-92.07 мкм для концентрата №2 (Рисунок. 2.7). Согласно анализам распределения размеров частиц значения D10, D50 и D90 для концентрата №1 составляют 5.013 мкм, 35.277 мкм и 76.319 мкм, соответственно, а для концентрата №2 те же значения составляют 2.811 мкм, 15.774 мкм и 42.034 мкм, соответственно.

Таблица 5. Распределение размеров частиц галенитсодержащих концентратов.

Средний размер частиц (μm)	Концентрат №1, % масс.	Концентрат №2, % масс.
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
0.84	0.55	-
1.11	0.83	-
1.46	1.09	0.74
1.92	1.42	3.44
2.54	1.58	4.23
3.34	1.58	4.23
4.41	1.82	5.00
5.81	2.16	5.28
7.66	2.55	5.85
10.10	2.95	6.80
13.31	3.53	8.29
17.54	4.70	10.13
23.13	7.05	11.72
30.49	10.54	12.14
40.19	14.06	10.63
52.98	15.67	7.38

1	2	3
69.84	13.91	3.61
92.07	9.30	0.16
121.38	4.10	-
148.26	0.53	-
Общее	99.92	99.63

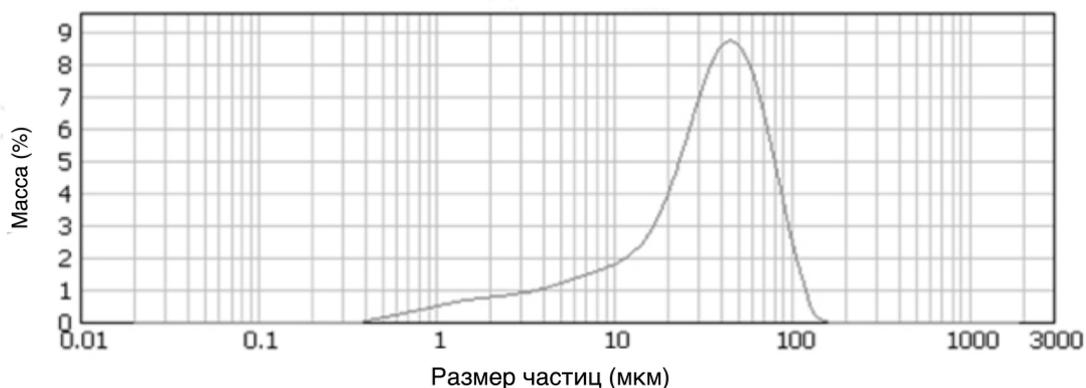


Рисунок 9. Распределение размеров частиц галенитсодержащего концентрата №1.

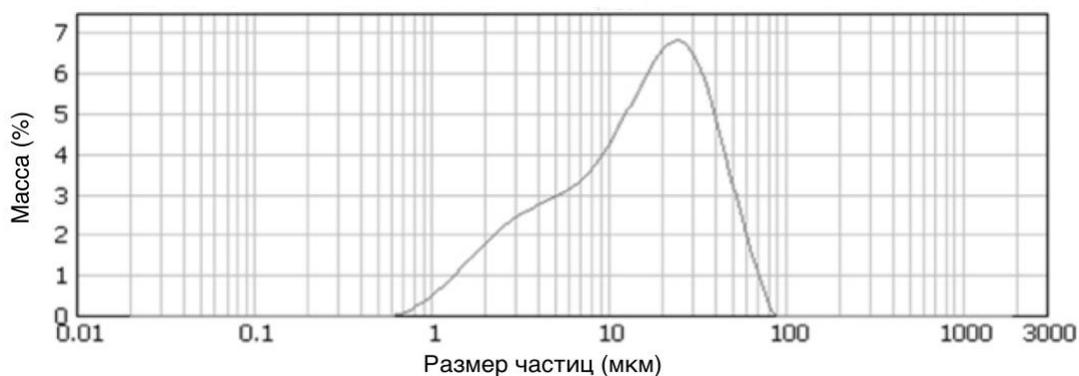


Рисунок 10. Распределение размеров частиц галенитсодержащего концентрата №2.

Рентгенофазовые анализы показывают, что минералогический состав концентратов отличаются друг от друга. Галенитсодержащий концентрат №1 состоит из галенита (*PbS*-JCPDS NO: 00-005-0592), сфалерита (*ZnS*-JCPDS NO: 00-005-0566), пирита (*FeS<sub>2</sub>*-JCPDS NO: 00-042-1340), халькопирита (*CuFeS<sub>2</sub>*-JCPDS NO: 00-037-0471), англезита (*PbSO<sub>4</sub>*-JCPDS NO: 00-036-1461) и кварца

( $SiO_2$  -JCPDS NO: 00-046-1045) в качестве основных фаз (Рисунок. 2.8). Галенисодержащий концентрат №2 состоит из галенита ( $PbS$ -JCPDS NO: 00-005-0592), сфалерита ( $ZnS$ -JCPDS NO: 00-005-0566), халькопирита ( $CuFeS_2$ -JCPDS NO: 00-037-0471) и кварца ( $SiO_2$ -JCPDS NO: 00-046-1045), как показано на Рисунок. 2.9, пирит ( $FeS_2$ ) и англезит ( $PbSO_2$ ) отсутствуют. Тем не менее, некоторые из пиков и их соответствующих соединений не могут быть точно определены из-за перекрывающихся основных пиков и сложной природы концентратов.

Таким образом, исследуемые концентраты имеют общие и различные признаки:

1. Содержание свинца примерно одинаково в составе обоих концентратов (46.569 % и 50.613 %, соответственно).

2. Содержание  $Cu$  и  $Al$  тоже примерно одинаковое в составе обоих концентратов.

3. В составе концентрата №1 имеется повышенное содержание  $Fe$  (20.693 %) и  $S$  (21.886 %) и пониженное содержание  $Zn$  и  $Si$  (4.016 % и 3.887 %, соответственно), в то же время в составе концентрата №2 содержатся повышенные количества  $Zn$  (16.233 %),  $Si$  (8.170 %) и пониженные количества  $S$  (16,426 %) и  $Fe$  (4.849 %).

4. Различные количества этих компонентов исходят из различия в минералогическом составе концентратов, что подтверждается отсутствием минералов пирит и англезит в составе концентрата №2.

5. Концентраты отличаются также по гранулометрическому составу и форме зерен.

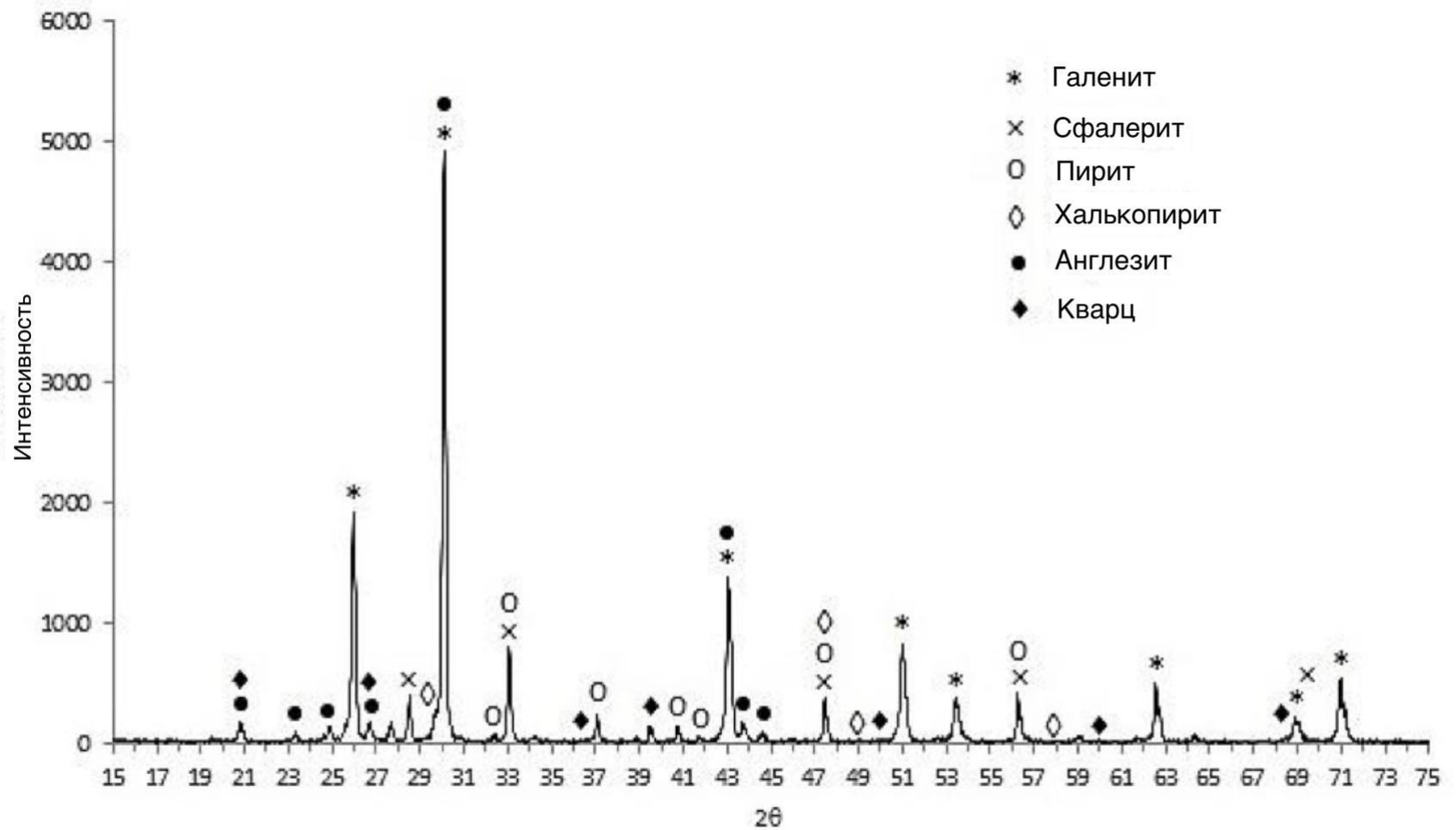


Рисунок 11. График рентгенофазового анализа галенитсодержащего концентрата №1.

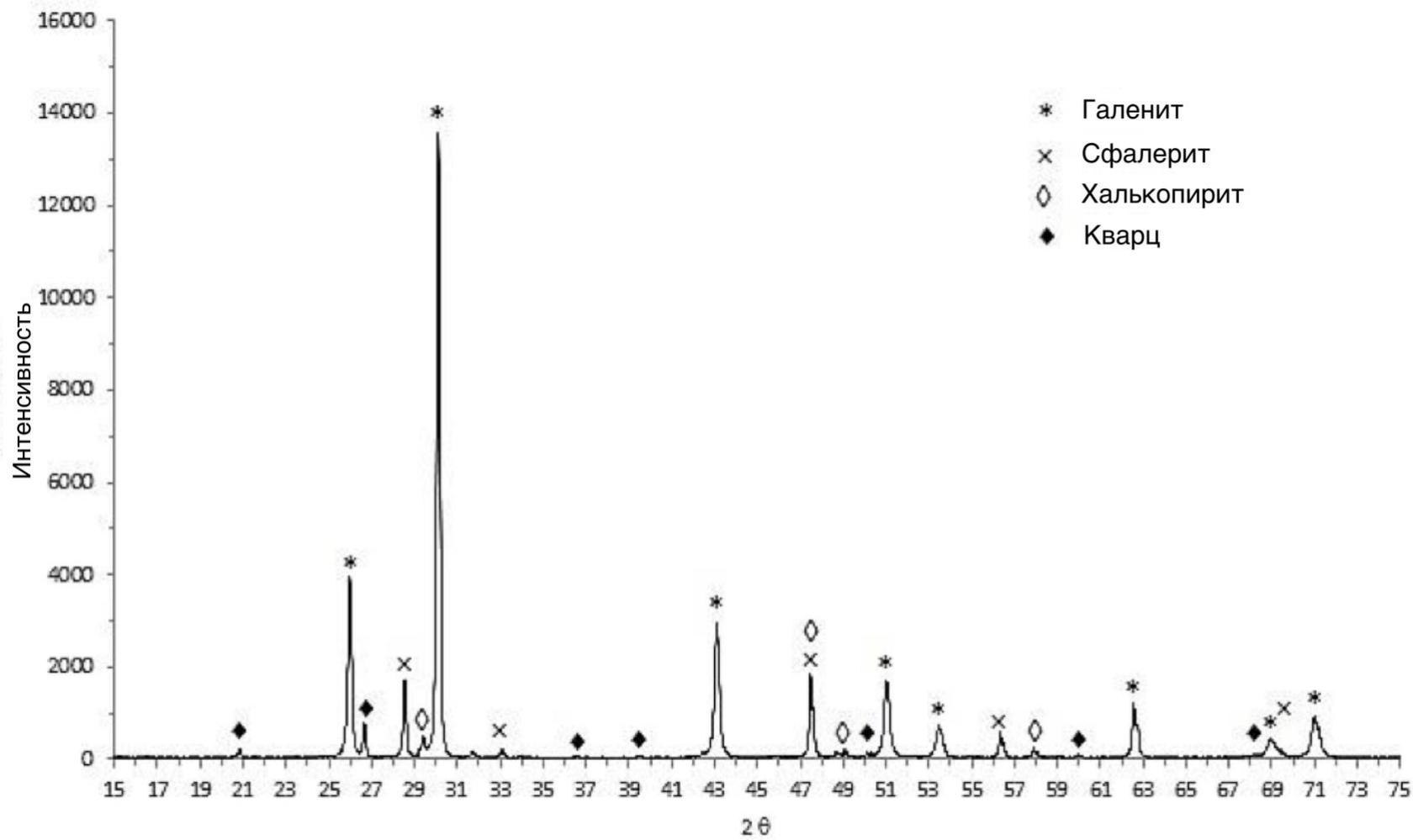


Рисунок 12. График рентгенофазового анализа галенитсодержащего концентрата №2.

## **ГЛАВА 3. КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ АЗОТНОКИСЛОТНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ГАЛЕНИТСОДЕРЖАЩИХ КОНЦЕНТРАТОВ**

### **3.1. Кинетика процессов выщелачивания свинца из галенитсодержащих концентратов**

В этой главе приведены результаты измерения скорости выщелачивания галенитовых концентратов при разных условиях, а также данные химической, минералогической и микроструктурной анализов проб после выщелачивания наряду с результатами прикладных статистических методов, а также оценка исследований кинетики процесса выщелачивания. Для подтверждения достоверности данных кинетических исследований изменения в минералогическом и структурном составе, превращения и формирования фаз показаны с помощью соответствующих методов, указанных в главе 2.

Кроме того, для изложения интенсивности и степени влияния факторов на процесс выщелачивания, статистическая оценка этих параметров проведена с помощью статистического программного обеспечения Minitab 15,0. Соответствующие диаграммы и таблицы представлены в главе 4.

Кинетические исследования [90] включают определение влияния таких факторов как, температура, концентрация и продолжительность выщелачивания на степень извлечения свинца из галенитового концентрата. На основе кинетических зависимостей предложено уравнение кинетики процесса выщелачивания свинцового концентрата и определены значения энергии активации реакции выщелачивания концентратов. Описан предполагаемый механизм реакции выщелачивания концентратов.

#### **3.1.1. Воздействие температуры на кинетику выщелачивания галенитсодержащего концентрата**

Определение влияния температуры на степень выщелачивания концентрата имеет чрезвычайно важную роль, поскольку для большинства процессов скорость реакции сильно зависит от температуры, и это один из основных параметров с существенным степенем влияния на эффективность восстановления свинца. Следовательно, были проведены последовательные измерения при нескольких

значениях концентрации кислоты в растворе (0.5 М, 1.0 М, 1.5 М, 2.0 М и 3.0 М) для каждого заданного значения температуры (25 °С, 35 °С, 45 °С, 55 °С и 65 °С) как для галенитсодержащих концентратов №1, так и для галенитсодержащих концентратов №2. Полученные результаты представлены в последующих разделах.

### **Воздействие температуры на степень выщелачивания концентрата №1 (месторождение Кони Мансур)**

Испытания по выщелачиванию галенитового концентрата №1 (месторождение Кони Мансур) проведенные в 0,5 М растворах азотной кислоты при разных температурах (рисунок 13) показывают, что с ростом температуры степень перехода свинца в раствор также увеличивается [91–93].

Особенно при температурах от 35 °С до 55 °С можно наблюдать явное ускорение скорости процесса. Кроме того, процесс не подвергается существенному влиянию при более низких температурах (25 °С) и начинает замедляться при более высокой температуре в 65 °С после достижения около 50% перехода свинца в растворимую форму. Зависимость, приведенная на рисунке 14, описывает изменение влияния температуры на степень извлечения свинца при концентрации кислоты в 1.0 М.

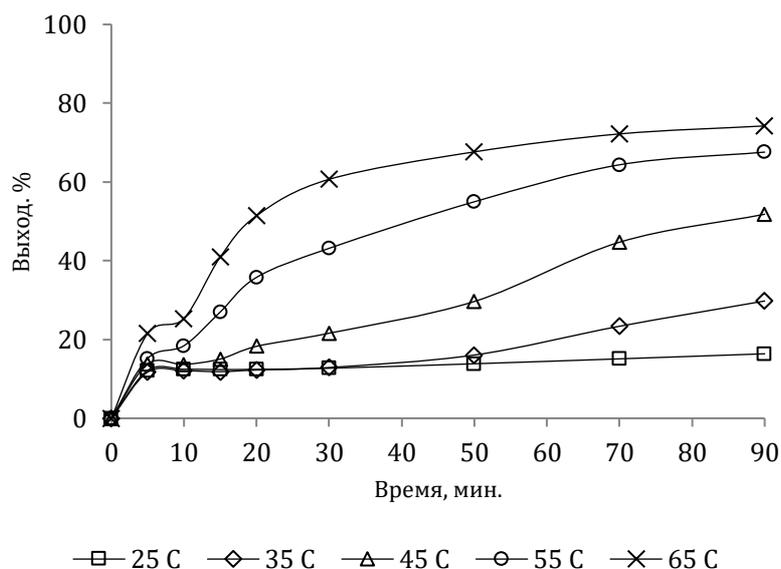


Рисунок 13. Зависимость степени извлечения свинца от температуры и времени при концентрации кислоты 0.5 М для галенитсодержащего концентрата №1.

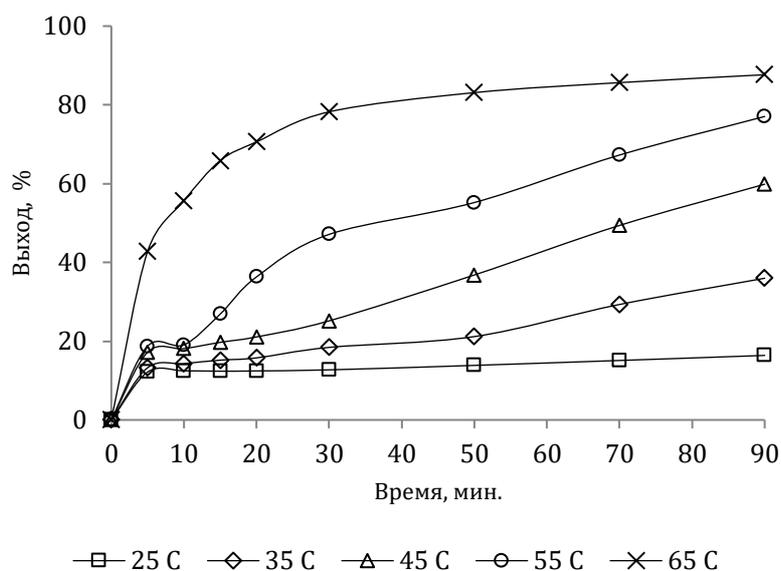


Рисунок 14. Зависимость степени извлечения свинца от температуры и времени при концентрации кислоты 1.0 М для галенитсодержащего концентрата № 1.

В этом случае наблюдается увеличение скорости растворения во всех диапазонах температуры между 25 °C - 55 °C, в то время как при 65 °C снова можно проследить ту же схему поведения, которая наблюдалось при прежнем условии. Процесс замедляется после достижения степени восстановления 80% при 65 °C. Зависимостей степени извлечения свинца при концентрации кислоты 1.5 М и 2.0 М (рисунки 15 и 16, соответственно) показывают, что скорость растворения и степени восстановления свинца более интенсивно продолжают расти в интервале температур от 25 °C до 45 °C, и при температурах 55 °C и 65 °C интенсивность процесса выщелачивания замедляется при достижения степени извлечения свинца 80-85 %. При концентрации кислоты 3.0 М определённая степень извлечения свинца достигается быстрее, чем при других концентрациях кислоты (рисунок 17).

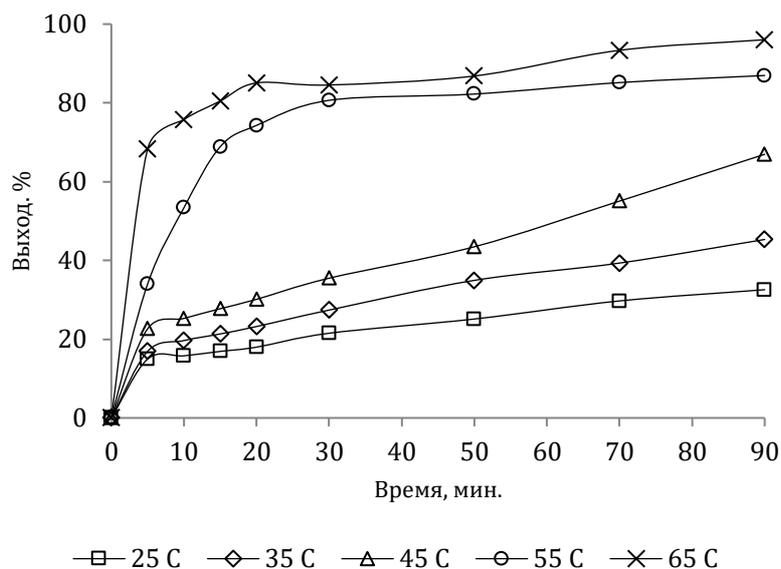


Рисунок 15. Зависимость степени извлечения свинца от температуры и времени при концентрации кислоты 1.5 М для галенитсодержащего концентрата № 1.

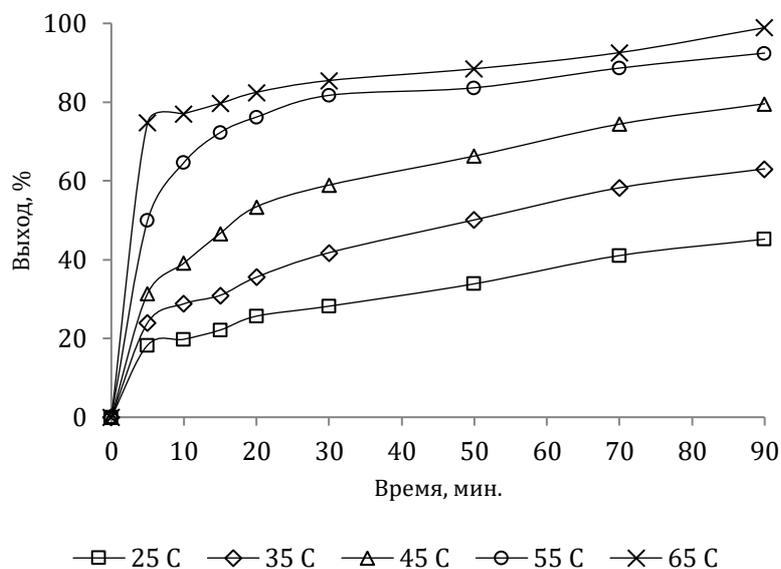


Рисунок 16. Зависимость степени извлечения свинца от температуры и времени при концентрации кислоты 2.0 М для галенитсодержащего концентрата №1.

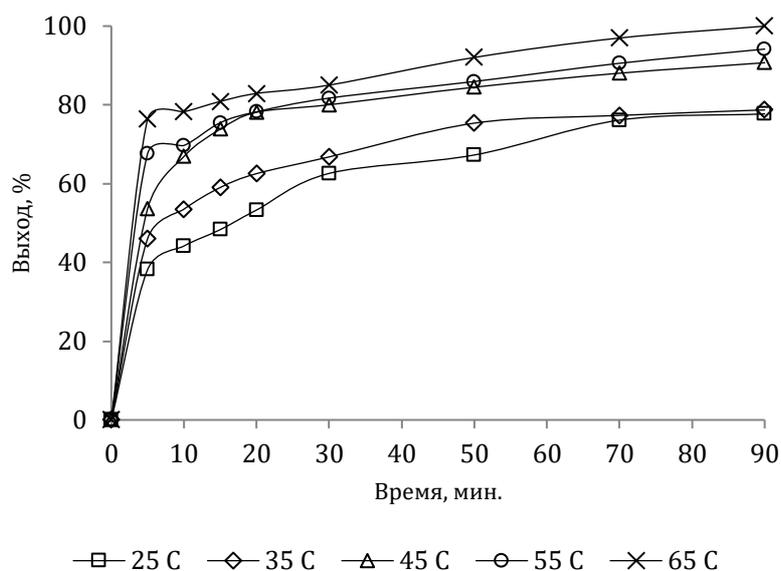


Рисунок 17. Зависимость степени извлечения свинца от температуры и времени при концентрации кислоты 3.0 М для галенитсодержащего концентрата №1.

Обобщённые результаты степени извлечения свинца при продолжительности процесса выщелачивания 90 минут для разных концентраций кислоты показаны на зависимостях, приведённых на рисунке 18 для Кони Мансурского концентрата. Из этих зависимостей видно, что процесс очень чувствителен к температуре и повышение температуры всегда сопровождается увеличением степени восстановления свинца для всех концентраций раствора кислоты. Реакция приближается к полному прохождению при 45 °С для 3.0 М и при 55 °С для 2.0 М концентрации кислоты, которые могут быть расценены как оптимальные условия для процесса выщелачивания свинца из Кони Мансурского концентрата. При 65 °С повышение концентрации кислоты выше 1.5 М не приводит к ощутимым результатам. В среднем, чтобы получить более высокие показатели выхода свинца из концентрата Кони Мансур, надо выдерживать режим процесса выщелачивания со следующими параметрами:

- Концентрация кислоты 1.5 - 3.0 М
- Температура процесса 55 - 65 °С
- Время обработки концентрата кислотой 70 - 90 минут.

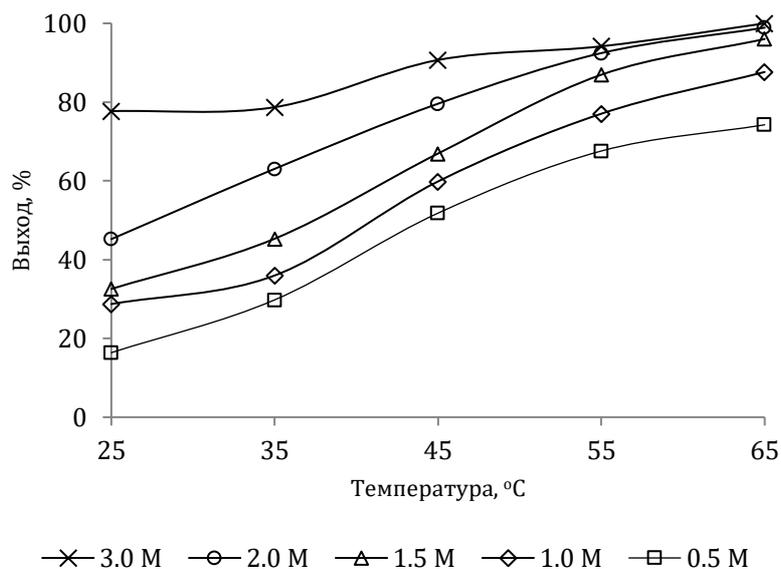


Рисунок 18. Влияние температуры на выход свинца при разных концентрациях кислоты для галенитсодержащего концентрата №1.

### **Воздействие температуры на выщелачивание галенитсодержащего концентрата №2 (месторождение Баля).**

Исследования влияния температуры на растворение свинца из Балийского концентрата проводились также, как и для Кони Мансурского концентрата. Характер получения зависимостей степени извлечения свинца из концентрата при изменении температуры и использования кислоты разной концентрации такой же, что и для Кони Мансурского концентрата. Имеются некоторые количественные различия.

Обобщенный график, изображающий влияние температуры на извлечение свинца из Балийского концентрата при различных концентрациях кислоты представлен на рисунке 19. Оптимальной продолжительностью процесса выбран 90 минут и получены соответствующие зависимости параметров. На основе этих зависимостей можно сделать вывод, что температура оказывает существенное влияние на эффективность процесса выщелачивания и для каждой концентрации кислоты положительное увеличение извлечения свинца наблюдается при каждом последовательном повышении температуры на 10 °C. Процесс выщелачивания

легко достигает полноты при 35 °С для концентрации кислоты 3.0 М и при 45 °С для 2.0 М. Эти точки можно рассматривать как оптимальные условия для выщелачивания свинца из галенитсодержащего концентрата №2.

Сравнение зависимостей 18 и 19 показывают, что галенитсодержащий концентрат №2 при постоянных параметрах процесса выщелачивания (температура, концентрация кислоты и время) имеет сравнительно высокую степень извлечения свинца, особенно при концентрациях кислоты 1.5 - 3.0 М.

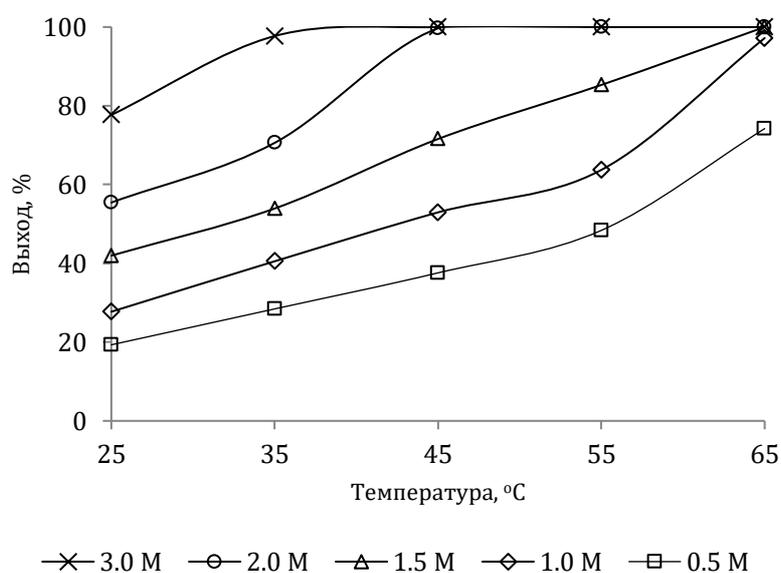


Рисунок 19. Влияние температуры на выход свинца при разных концентрациях кислоты для галенитсодержащего концентрата №2.

### 3.1.2. Воздействие концентрации кислоты на скорость выщелачивания галенитсодержащих концентратов

Результаты, полученные из различных экспериментов, показывают значительное влияние концентрации раствора кислоты на степень выхода свинца. Ниже приведены экспериментальные зависимости выхода свинца от времени при постоянных значениях температуры 25 °С, 35 °С, 45 °С, 55 °С и 65 °С и разных концентрациях кислоты.

## Влияние концентрации кислоты на скорость выщелачивания концентрата №1 (месторождение Кони Мансур)

Диаграмма процесса выщелачивания, осуществленного при температуре 25 °С и при различных концентрациях раствора кислоты приведена на рисунке 20.

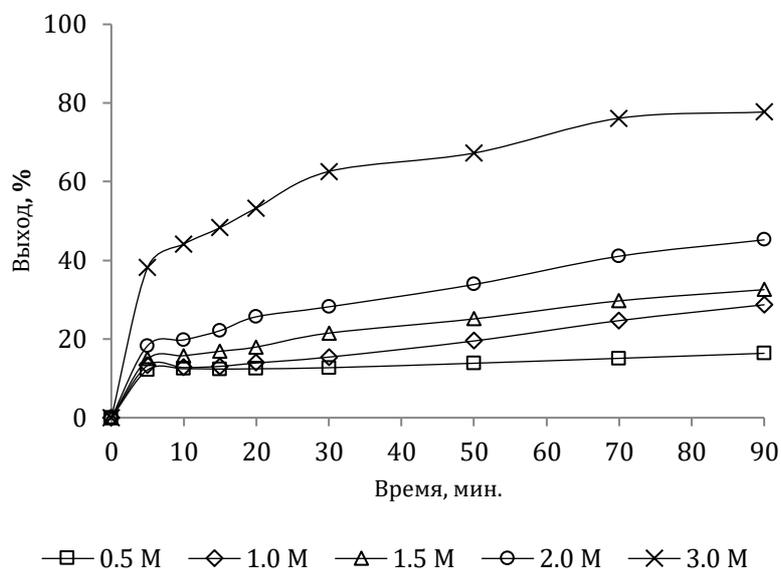


Рисунок 20. Зависимость степени извлечения свинца от концентрации кислоты и времени для концентрата №1 при 25 °С.

Как видно, увеличение концентрации кислоты вызывает относительно плавное и незначительное увеличение степени извлечения свинца во времени между концентрациями 0.5 М и 2.0 М. Но уже при концентрации кислоты 3.0 М наблюдается резкое ускорение скорости процесса выщелачивания свинцового концентрата. Зависимости на рисунках 21 и 22, представляющие процессы выщелачивания при 35 °С и 45 °С соответственно, показывают что динамика эксперимента проведенного при концентрации 2.0 М больше похожа на динамику реакции, протекающей при концентрации кислоты 3.0 М с более резким увеличением скорости.

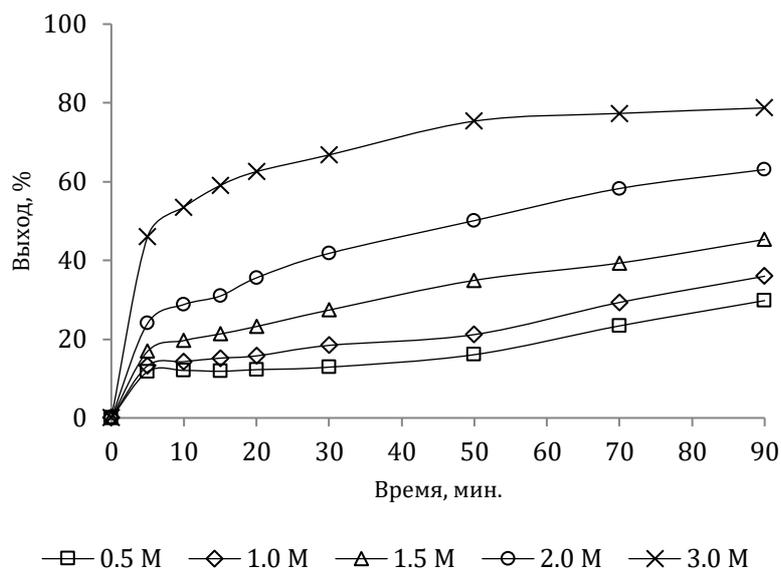


Рисунок 21. Зависимость степени извлечения свинца от концентрации кислоты и времени для концентрата №1 при 35 °С.

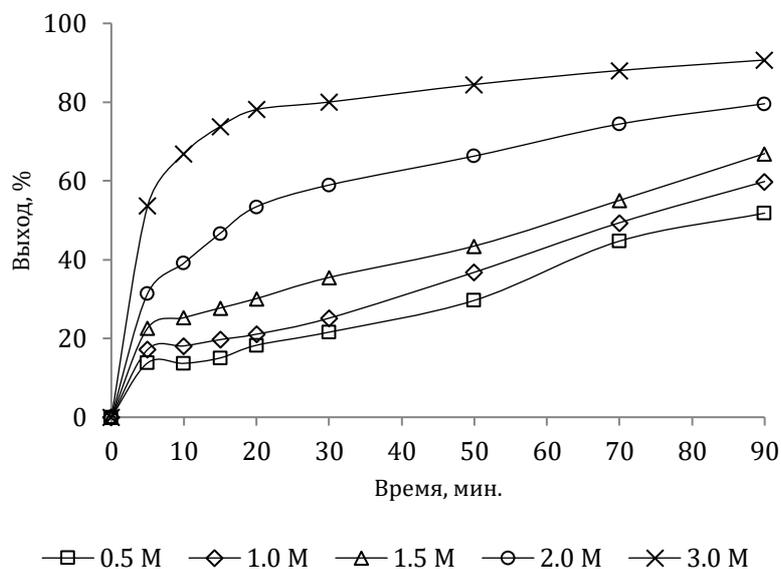


Рисунок 22. Зависимость степени извлечения свинца от концентрации кислоты и времени для концентрата №1 при 45 °С.

Эта тенденция становится все более отличительной в эксперименте, проведенной при 45 °С, что указывает на более сильное взаимодействие между

параметрами в этих условиях. Наряду с этим, эффективность извлечения свинца при более низких концентрациях показывает на аналогичную тенденцию, как это происходит в ранее указанных условиях. Несмотря на это, происходит значительное увеличение скорости выщелачивания концентрата при более низких концентрациях при 45 °С. Зависимость, приведенная на рисунке 23, показывает влияние концентрации кислоты на выщелачивание концентрата при 55 °С.

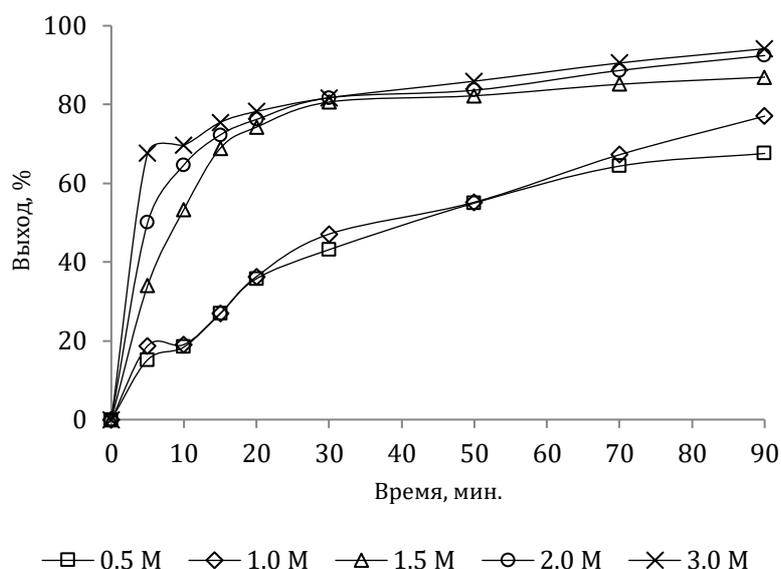


Рисунок 23. Зависимость степени извлечения свинца от концентрации кислоты и времени для концентрата №1 при 55 °С.

В этом случае наблюдается общее увеличение степени эффективности. Кроме того, динамика реакции при концентрации 1.5 М аналогична зависимостям с более высокими концентрациями (2.0 М и 3.0 М), которые могут быть описаны как резкое ускорение на начальных интервалах времени и последовательное замедление после достижения около 75 - 80 % степени выхода свинца. Испытания при низких концентрациях кислоты (0.5 М и 1.0 М) демонстрируют плавное постоянное ускорение, которое достигает значительной степени экстракции в конце эксперимента. Зависимость процесса выщелачивания концентрата при 65 °С, приведенная на рисунке 24, показывает, что динамика выщелачивания при высоких концентрациях сохраняет такую же структуру, как в предыдущем случае

с небольшим увеличением степени извлечения свинца. Динамика процессов при более низких концентрациях (0.5 М и 1.0 М) тоже следуют структуре поведения процессов при высоких концентрациях, несмотря на незначительные степени извлечения.

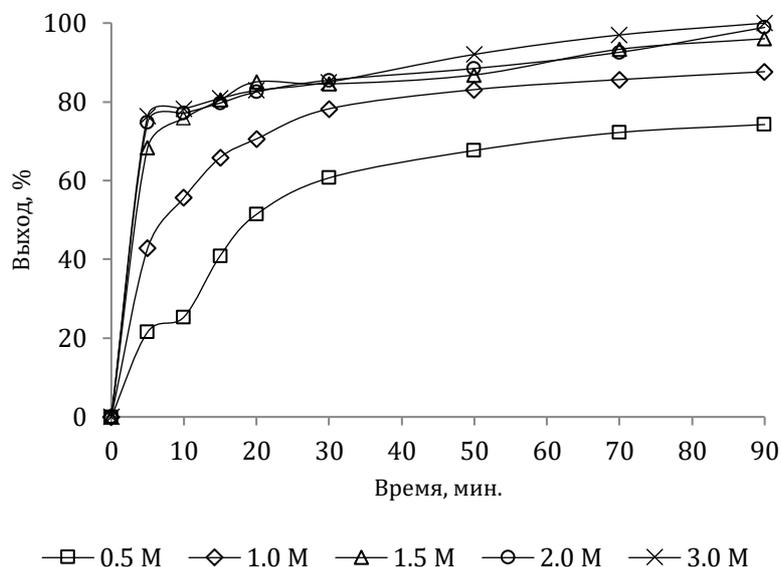


Рисунок 24. Зависимость степени извлечения свинца от концентрации кислоты и времени для концентрата №1 при 65 °С.

### **Влияние концентрации кислоты на выщелачивание галенитсодержащего концентрата №2 (месторождение Баля)**

На рисунке 25 для сравнения приведена зависимость степени извлечения свинца из данного концентрата при температуре 65 °С и разных концентрациях кислоты. Характер протекания реакции при данных условиях для галенитсодержащих концентратов №2 аналогичен с таковыми для Кони Мансурского концентрата, указывая на то, что увеличение концентрации кислоты приводит к относительно плавному ускорению скорости извлечения свинца при концентрациях от 0.5 М до 2.0 М. Однако, для концентрации кислоты 3.0 М процесс ускоряется в первые 30 минут, после которого наблюдается более ограниченное изменение степени извлечения свинца. При температуре 35 °С, наблюдается постепенное увеличение степени извлечения свинца для всех концентраций и при концентрации 3.0 М она стремится к завершению к концу

времени выщелачивания. Эксперименты, проведенные при 45 °С, показывают на резкое увеличение степени извлечения свинца при концентрации кислоты 3.0 М начиная уже с 20 минут от начала реакции. При концентрации кислоты 1.5 М и 2.0 М также повышается степень извлечения свинца. При температуре 55 °С для концентраций 2.0 М и 3.0 М высокие степени извлечения свинца достигаются уже в течении 20 - 30 минут процесса выщелачивания концентрата. При температуре 65 °С (рисунок 25) динамика изменения степени извлечения свинца во времени для всех концентраций аналогичны. Все процессы имеют резкий рост в степени извлечения в первые 20 минут с начала реакции с последующим замедлением. При этой температуре в процессах происходящих от 1.0 М до 3.0 М, достигается полное извлечение свинца из концентрата, в то время как для 0.5 М этот показатель остается на уровне 74 %.

Таким образом, можно считать, что для данного концентрата полное извлечение свинца возможно при температуре процесса 65 °С и концентрации кислоты от 1.5 до 3.0 М в течении 60 минут.

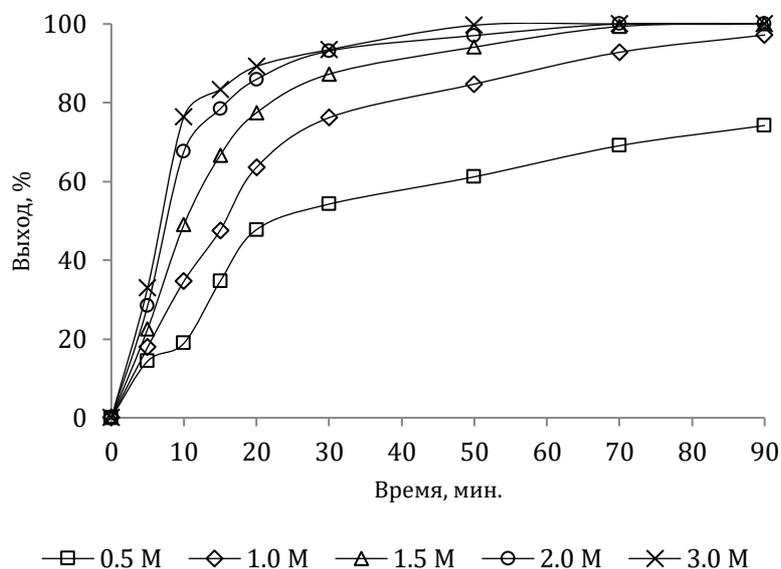


Рисунок 25. Зависимость степени извлечения свинца от концентрации кислоты и времени для концентрации №2 при 65 °С.

### 3.2. Характеристика твердых остатков

Результаты анализов размеров частиц твердого остатка после выщелачивания для галенитсодержащих концентратов приведены в таблице 6, распределение гранулометрического состава частиц по размерам показано на рисунках 26 и 27, соответственно.

Таблица 6. Распределение размеров частиц твердого остатка галенитсодержащих концентратов после выщелачивания.

Средний размер частиц ( $\mu\text{m}$ )	Концентрат №1, % масс.	Концентрат №2, % масс.
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
0.84	0.38	-
1.11	0.56	0.5
1.46	0.72	0.78
1.92	0.89	1.62
2.54	0.93	2.12
3.34	0.93	2.12
4.41	0.99	2.63
5.81	1.06	3.27
7.66	1.19	4.34
10.10	1.54	6.26
13.31	2.53	9.13
17.54	4.73	12.46
23.13	8.40	14.9
30.49	12.96	15.06
40.19	16.72	12.44
52.98	17.60	8.00

<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
69.84	14.65	3.62
92.07	9.11	0.72
121.38	3.65	-
148.26	0.36	-
Итого	99.9	99.97

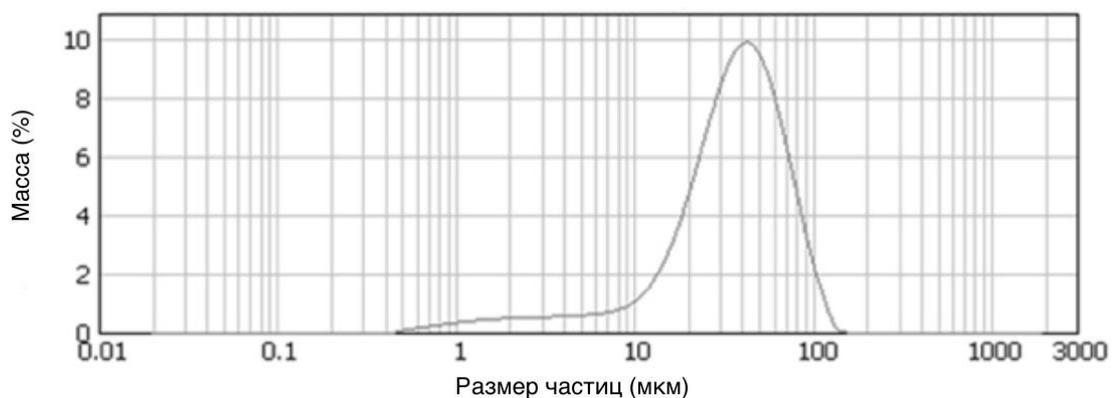


Рисунок 26. График распределения размеров частиц твердого остатка галенитсодержащего концентрата №1 после выщелачивания при 3.0 М и 65 °С.

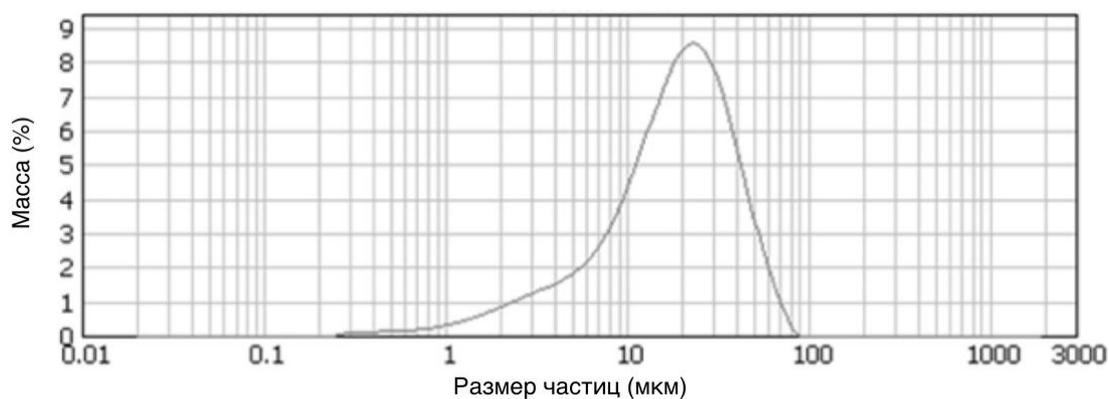


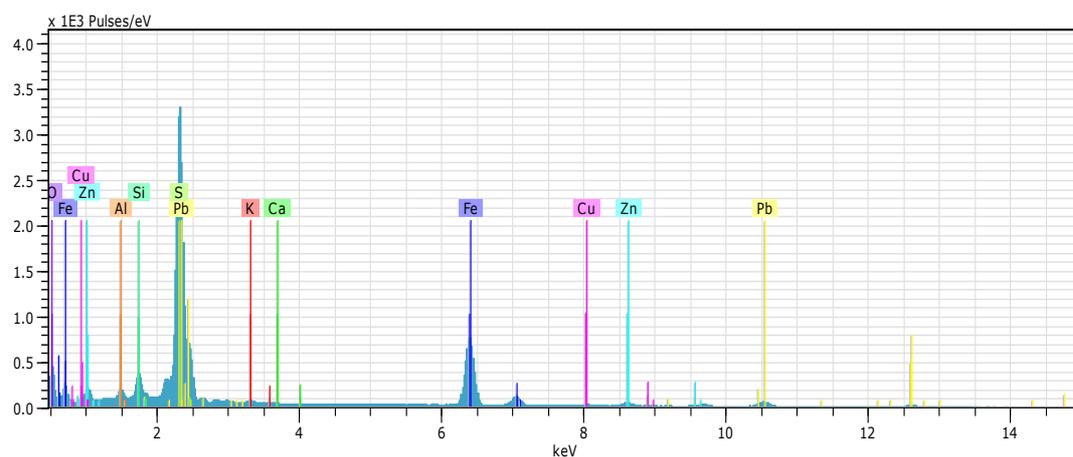
Рисунок 27. График распределения размеров частиц твердого остатка галенитсодержащего концентрата №2 после выщелачивания при 3.0 М и 55 °С.

После процесса выщелачивания, как и ожидалось, произошло сокращение размеров частиц концентратов. Тем не менее, общая картина распределения гранулометрического состава частиц существенно не изменилось по сравнению с изначальным состоянием, и существующие изменения оказались относительно незначительными и практически не заметными в некоторых диапазонах (13.31-92.07 мкм) для галенитсодержащего концентрата №1 и (7.66-69.84 мкм) для галенитсодержащего концентрата №2. Это позволяет сделать вывод, что реакция следует механизму сокращающегося ядра с неизменным размером частиц.

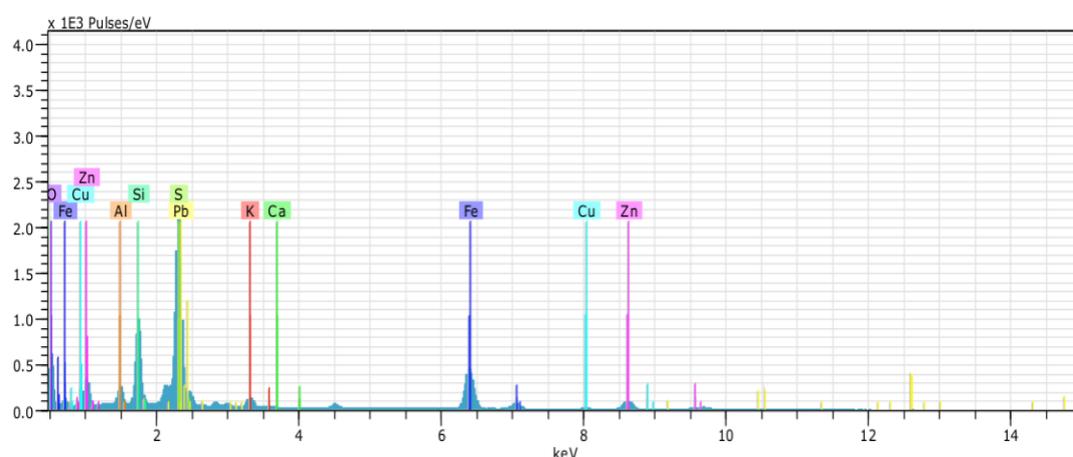
Наряду с этим, в некоторых малых диапазонах структуры распределения размеров частиц наблюдается существенное сокращение, что предположительно связано с существованием фаз окисленных сульфидов в комплексном концентрате, таких как англезит и церуссит.

### **Характеристика состава твердого остатка галенитсодержащего концентрата №1**

После каждой процедуры кислотного выщелачивания концентратов выполнялась фильтрация раствора и твердые остатки Кони Мансурского концентрата анализировались с помощью энергодисперсионного рентгеновского спектрометра ЭРС (EDX), растрового электронного микроскопа РЭМ (SEM) и рентгеновского диффрактометра РД (XRD). Согласно результатам анализов энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии ЭРС (EDX) твердых остатков было установлено, что параметры выщелачивания (температура и концентрация) имели значительное влияние на химический состав концентрата. При низкой температуре и концентрации, свинец был обнаружен в твердом остатке, в то время как при высокой температуре и больших концентрациях кислоты не было найдено никаких следов свинца. Результаты ЭРС (EDX), представляющие эти условия, приведены на рисунке 28.



(а)



(б)

Рисунок 28. Рентгенограммы твердого остатка галенитсодержащего концентрата №1 после выщелачивания при а) 0.5 М и 25 °С, б) 3.0 М и 65 °С.

Как видно из результатов анализа микроструктуры, выполненных для всех твердых остатков после выщелачивания, морфология частиц существенно не меняется. В качестве примера изображение РЭМ (SEM) для образца твердого остатка процесса выщелачивания, проведенного при 3.0 М и 65 °С, показан на рисунке 29.

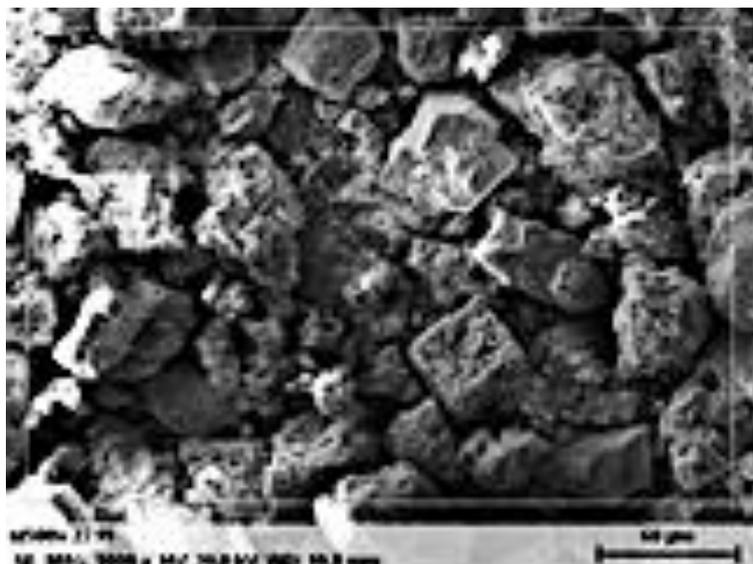
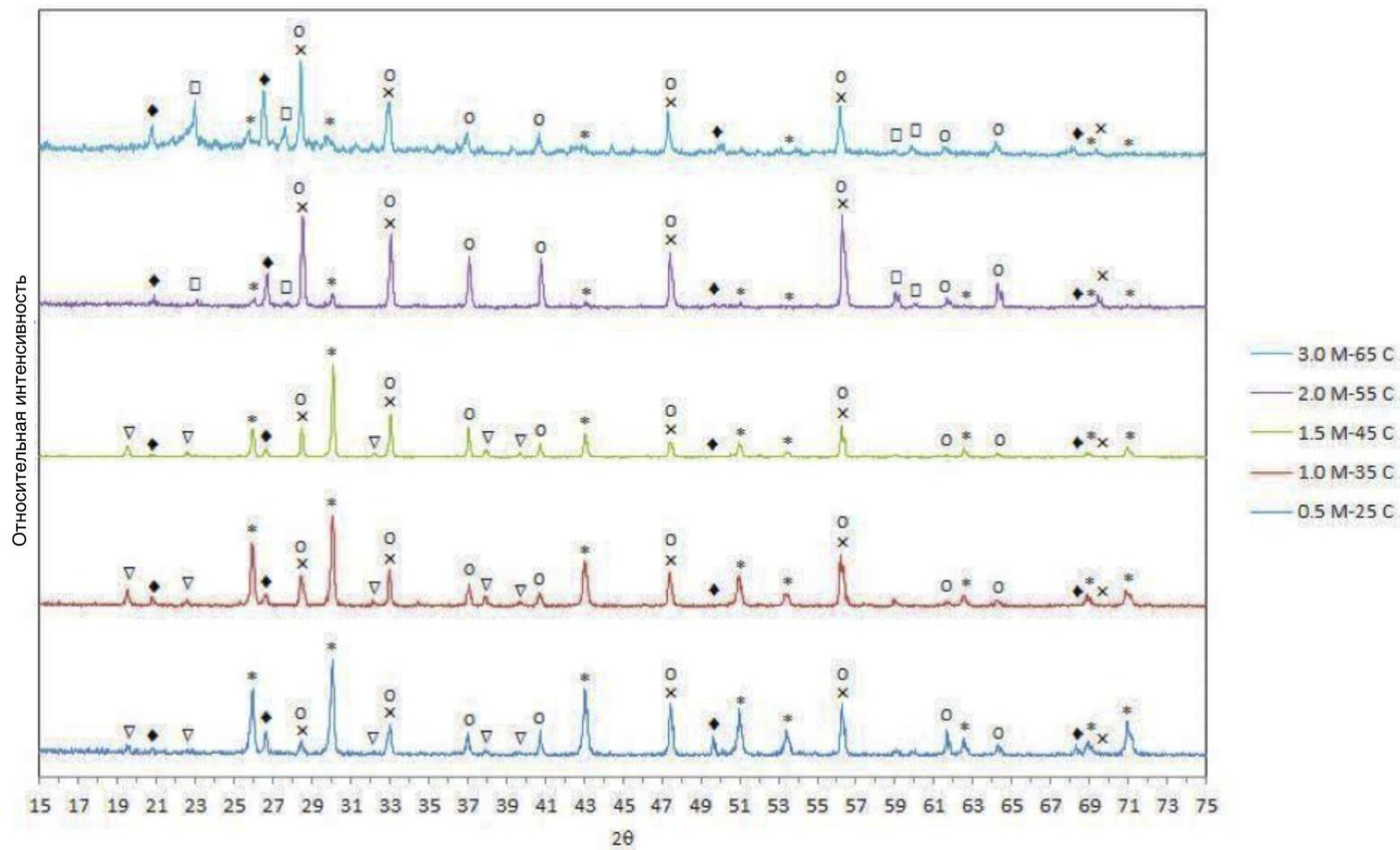


Рисунок 29. Изображение РЭМ (SEM) галенитсодержащего концентрата №1 после выщелачивания при 3.0 М и 65 °С.

Результаты минералогического анализа твердых остатков подтверждают результаты, полученные с помощью анализа ЭРС (EDX). Полученные графики РД (XRD) показывают, что с ростом концентрации и температуры минералогические фазы претерпевают превращения (рисунки 30 и 31). Видно, что при концентрации кислоты 2.0 М и температуре 55 °С и соответственно при концентрации кислоты 3.0 М и температуре 65 °С сульфид свинца был исчерпан полностью, а элементарная сера формируется и накапливается на твердом остатке. Также на твердых остатках обнаружен нитрат свинца, который образуется в результате нитратного выщелачивания. Тем не менее, при более высоких температурах он полностью переходит в раствор из-за хорошей растворимости [94].



\* - Галенит X- Сфалерит O- Пирит ◆ - Кварц ▽- Нитрат Свинца □- Сера

Рисунок 30. Графики РД (XRD) галенитсодержащего концентрата №1 при разных условиях процесса выщелачивания.

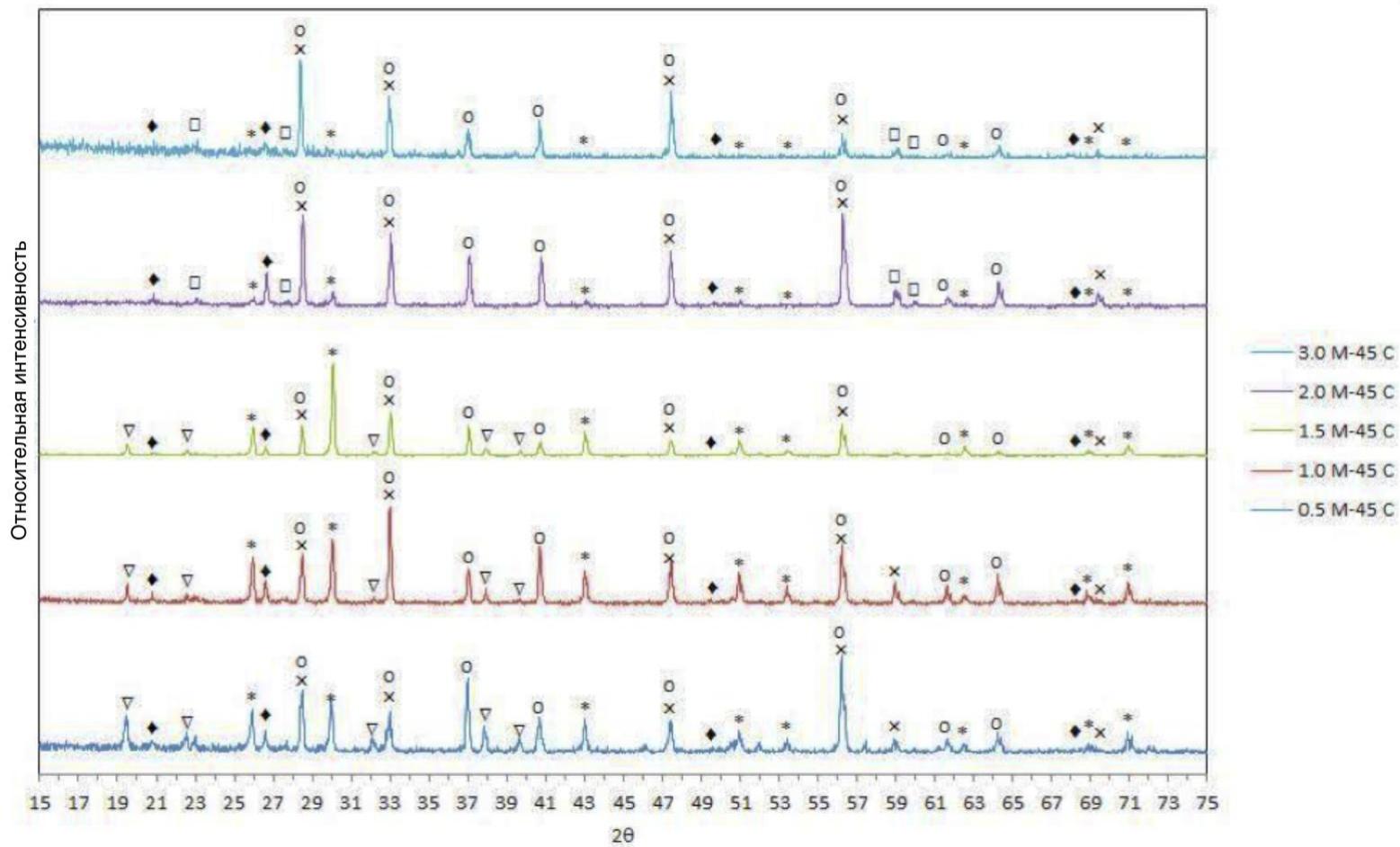
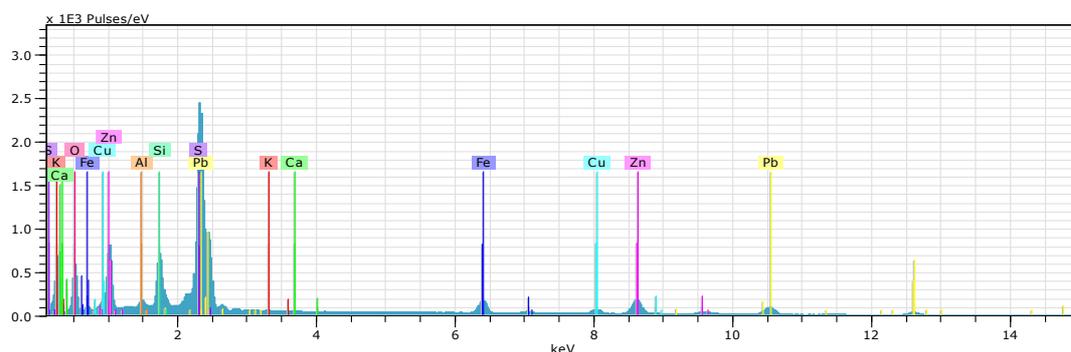


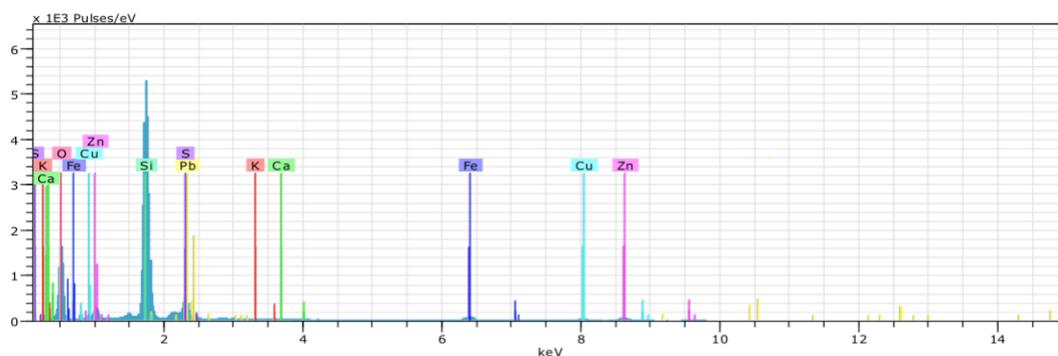
Рисунок 31. Графики РД (XRD) галенитсодержащего концентрата №1 при различных концентрациях кислоты и 45 °С.

## Характеристика твердого остатка галенитсодержащего концентрата №2

Также как при анализе твердых остатков Кони Мансурского концентрата, после процедур по выщелачиванию, проводились также фильтрация и разделение твердых остатков галенитсодержащего концентрата №2, которые анализировались с помощью энергодисперсионного рентгеновского спектрометра ЭРС (EDX), растрового электронного микроскопа РЭМ (SEM) и рентгеновского диффрактометра РД (XRD). Как и ожидалось, результаты анализов твердых остатков подтвердили, что параметры выщелачивания (температура и концентрация) имеют аналогичное влияние на химический состав концентрата как в предыдущем случае. Остатки свинца были обнаружены в тех случаях, когда выщелачивание проводилось при низкой температуре и концентрации, в то время как при высокой температуре и концентрации не было найдено никаких следов свинца. Результаты ЭРС (EDX), представляющие эти условия, приведены на рисунке 32.



(a)



(б)

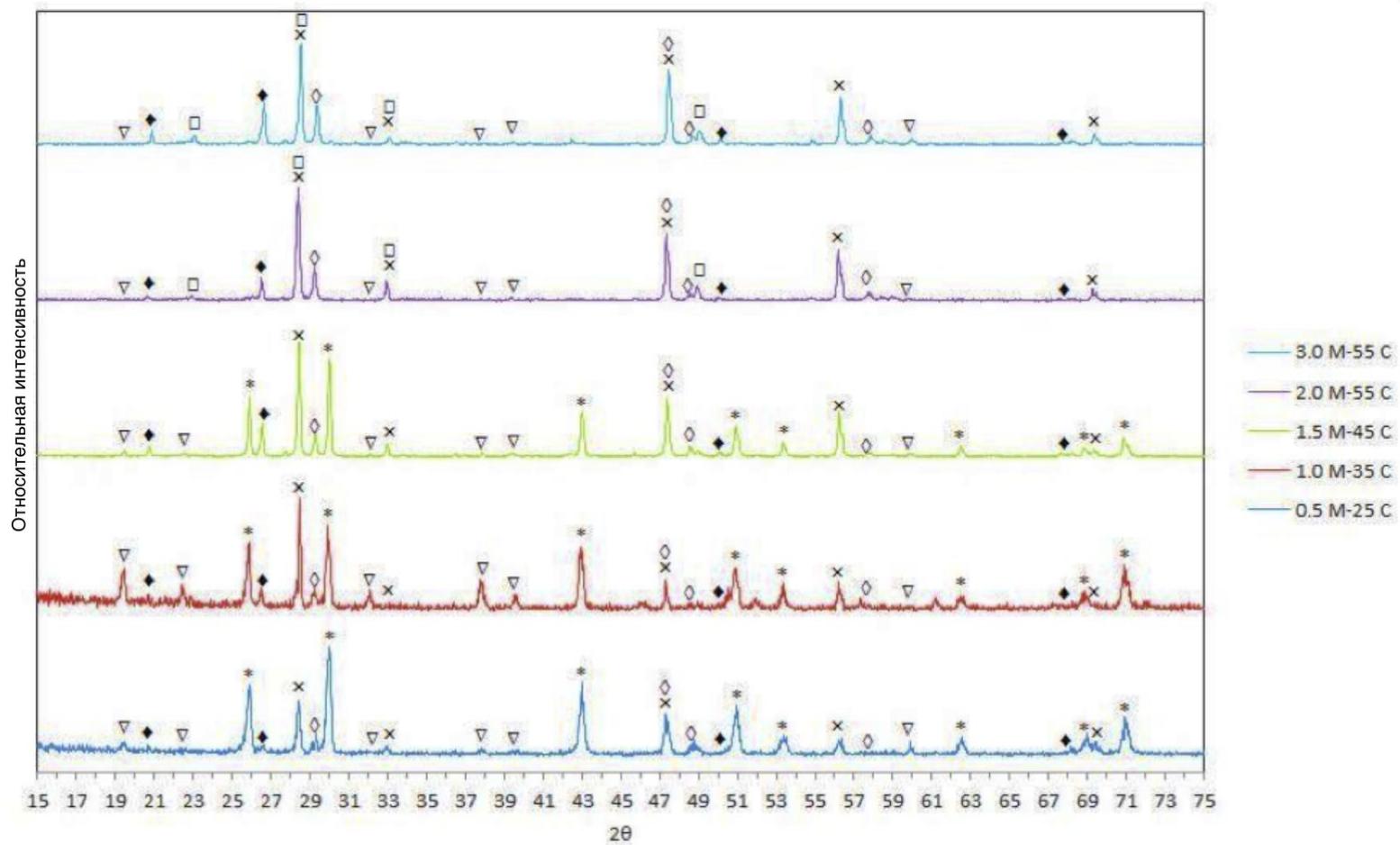
Рисунок 32. Рентгенограмма твердого остатка галенитсодержащего концентрата №2 после выщелачивания при а) 0.5 М и 25 °С, б) 3.0 М и 55 °С.

Как видно из результатов анализа микроструктуры, выполненных для всех твердых остатков после выщелачивания, морфология частиц существенно не меняется. В качестве примера изображение РЭМ (SEM) для образца твердого остатка выщелачивания концентрата при 3.0 М и 65 °С приведено на рисунке 33.



Рисунок 33. Изображение РЭМ (SEM) галенитсодержащего концентрата №2 после выщелачивания при 3.0 М и 55 °С.

Результаты минералогического анализа твердых остатков подтверждают результаты, полученные с помощью анализа ЭРС (EDX). Полученные графики РД (XRD) показывают, что с ростом концентрации и температуры минералогические фазы претерпевают превращения (рисунки 34 и 35). Видно, что при концентрации кислоты 2.0 М и температуры 55 °С и соответственно при концентрации кислоты 3.0 М и температуры 65 °С сульфид свинца был исчерпан полностью, а элементарная сера формируется и накапливается на твердом остатке. Также на твердых остатках обнаружен нитрат свинца, который образуется в результате нитратного выщелачивания. Тем не менее, при более высоких температурах он полностью переходит в раствор из-за хорошей растворимости.



\* - Галенит x- Сфалерит ◇- Халькопирит ◆ - Кварц ▽-Нитрат Свинца □-Сера

Рисунок 34. Графики РД (XRD) галенитсодержащего концентрата №2 при разных условиях процесса выщелачивания.

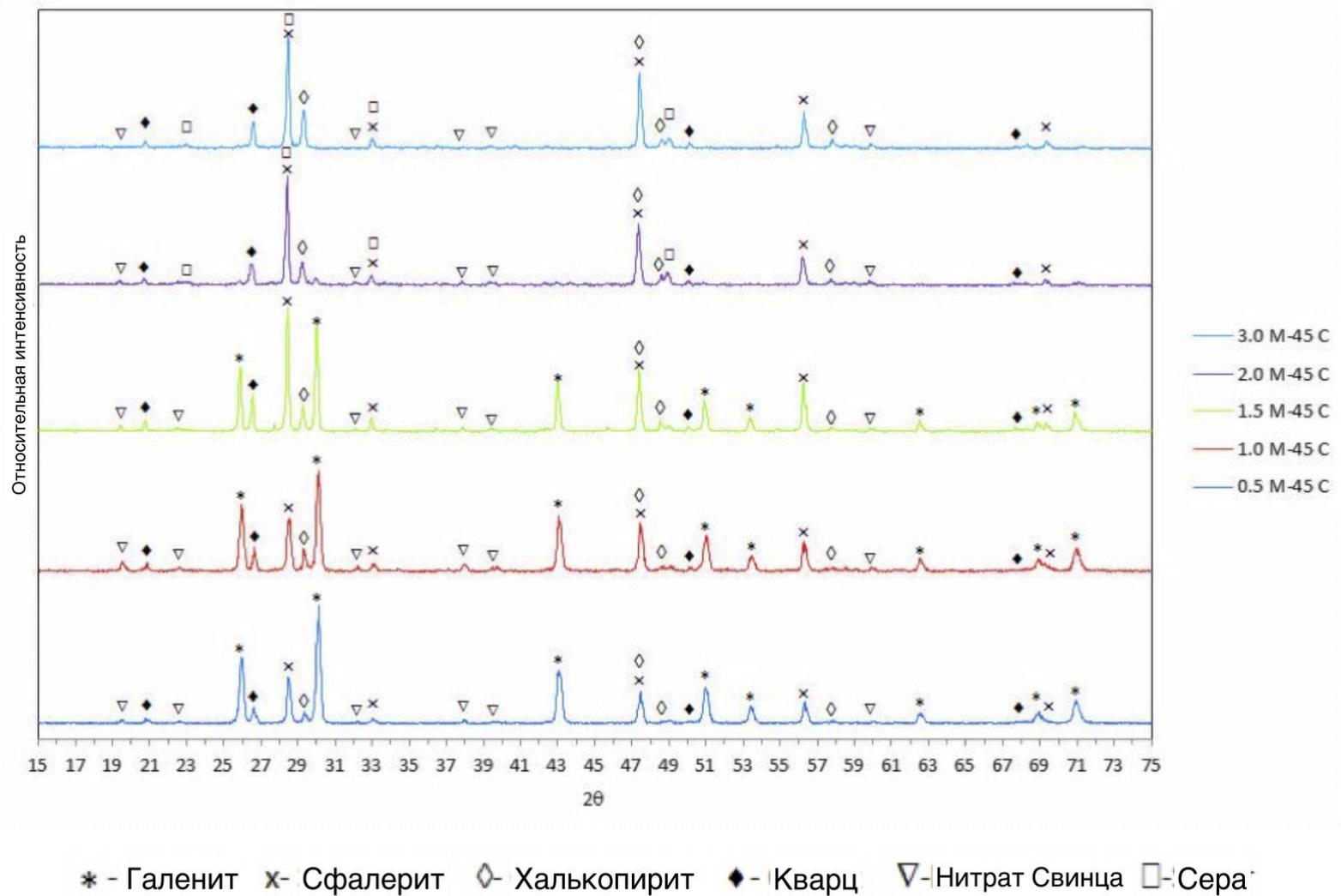
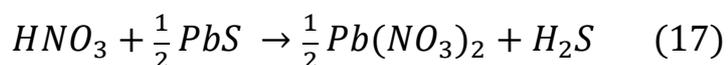


Рисунок 35. Графики РД (XRD) галенитсодержащего концентрата №2 при различных концентрациях кислоты и 45 °С.

### 3.3. Механизм реакции и уравнение кинетики азотнокислотного выщелачивания галенитсодержащего концентрата

Для выяснения механизма реакции, протекающей в экспериментах по выщелачиванию концентратов, были выполнены исследования по определению кинетики растворения галенитных концентратов в азотной кислоте. Анализы распределения размеров частиц, приведенные в таблице 6 были получены с помощью Лазерно-диффракционного анализатора размеров частиц. Превращение галенита в нитрат свинца после процессов выщелачивания было доказано результатами рентгенофазового анализа. Галенитсодержащие концентраты, используемые в данном исследовании, состоят из частиц с различными формами и размерами. Их форму можно считать сферической формы, поскольку как видно из Таблицы 6, более 75% этих частиц имеют размер меньше 53 мкм [96-105]. Каждая частица имеет собственное число преобразования  $X_B$  ( $R_i$ ). Хотя это значение не может быть вычислено по отдельности для каждой частицы, можно измерить среднее значение превращения твердых тел  $X_B$  [96]. Значения превращений, которые являются средними арифметическими двух параллельных измерений при различных концентрациях и температурах кислоты, приведены в таблицах 7 и 8, соответственно. Эти данные показывают, что скорость реакции сильно чувствительна к температуре [99].

Поэтому, для описания механизма реакции выщелачивания целесообразно проверить модель сокращающегося ядра для сферических частиц с неизменным размером. Этот вывод подтверждается также изображениями на рисунках 29 и 33 галенитсодержащего концентрата №1 и галенитсодержащего концентрата №2, соответственно, где после выщелачивания морфология частиц не меняется. Также на это указывает то, что распределение размеров частиц галенитных концентратов до и после выщелачивания остаются неизменным на 75%. Реакцию между сульфидом свинца и азотной кислотой можно показать следующим образом:



Выражение скорости растворения свинца в кислоте основана, на модели сокращающегося ядра для сферических частиц с неизменным размером задается следующим образом:

$$-r_B'' = -\frac{1}{S} \frac{dN}{dt} = bk_S C_A^n \quad (18)$$

где,  $r_B$  - скорость реакции;  $S$  - площадь поверхности частиц,  $m^2$ ;  $N$  - количество реагента в твердой фазе, моль;  $t$  - время превращения, с;  $b$  - стехиометрический коэффициент реагента;  $k_S$  - константа скорости реакции;  $C_A$  - концентрация реагента, мол/л;  $n$  - порядок реакции.

Согласно этой модели, время для полного превращения частицы  $\tau$  прямо пропорциональна размеру частицы  $R$  [101,102]. Пусть  $\tau_0$  это время необходимое для полного превращения частицы размером  $R_0$  мкм, который имеет самый высокий процент в образце. Тогда время для полного превращения частицы размером  $R_i$  будет следующим:

$$\tau(R_i) = \frac{R_i}{R_0} \tau(R_0) \quad (19)$$

где  $R_i$  и  $R_0$  в мкм. Зависимость преобразования частицы размером  $R_i$  и времени дается следующим образом:

$$1 - x_B(R_i) = \left[1 - \frac{t}{\tau(R_i)}\right]^3 \quad (20)$$

Подставляем уравнение (19) в уравнение (20) и получаем

$$1 - x_B(R_i) = \left[1 - \frac{R_0 t}{R_i \tau(R_0)}\right]^3 \quad (21)$$

Превращение для отдельной частицы может быть преобразовано в среднее превращение по уравнению:

$$1 - \bar{x}_B = \sum_{R(t=\tau)}^{R_m} [1 - x_B(R_i)] w(R_i) \quad (22)$$

где,  $R(t = \tau)$  – радиус наибольшей частицы, полностью превращающейся в реакторе;  $w(R_i)$  – массовая доля частиц размером  $R_i$  [99]. Среднее значения  $\tau$ , в условиях реакции вычисляется с помощью уравнения:

$$\tau_{ave} = \frac{\sum t_i \tau_i}{\sum t_i} \quad (23)$$

где,  $\tau_{ave}$  – среднее время полного превращения частиц размером  $R_0$  мкм. Кроме того, время  $\tau$  для полного преобразования для тестируемой модели определяется уравнением:

$$\tau = \frac{\rho_B R_0}{b k_s C_A^n} \quad (24)$$

Определено, что скорость растворения галенита не зависит от скорости перемешивания, что указывает на то, что реакция окисления не контролируется посредством внешней диффузии в растворной фазе. Установлено, что существует обратная линейная зависимость между константой скорости и размером частиц, что подтверждает, что кинетика растворения следует модели сокращающегося ядра с поверхностной химической реакцией, как лимитирующая стадия, контролирующая скорость процесса выщелачивания в целом.

Данное утверждение поддерживается другими исследованиями [106-114]. В частности, в работе [101] по выщелачиванию галенита в растворе азотной кислоты в присутствии перекиси водорода указывается, что увеличение концентрации перекиси водорода увеличивает растворение галенита, а также увеличение концентрации азотной кислоты до 0.75 М для данного исследования ускоряет растворение галенита. Эмпирические порядки реакции растворения галенита по отношению к перекиси водорода и концентрации азотной кислоты составляют 0.61 и 0.92, соответственно. Энергия активации составляет 42.26 кДж/моль в интервале температур 23-60 °С, что также свидетельствует о поверхностно контролируемой химической реакцией растворении галенита.

### **Кинетика выщелачивания свинца из концентрата №1**

Фракция частиц с наибольшим процентом в образце галенитсодержащего концентрата №1 имеет размер 53 мкм. Таким образом, подставляя это значение ( $R_0 = 53$ ) в уравнение 19 и вставляя полученное выражение в уравнение 20 преобразуем уравнение 21 для концентрата №1 следующим образом:

$$1 - x_B(R_i) = \left[ 1 - \frac{53t}{R_i \tau(53)} \right]^3 \quad (25)$$

Комбинацией уравнений 25 и 22 со значениями размеров частиц концентрата №1, приведенных в таблице 3.1, получаем следующее уравнение:

$$1 - \bar{x}_B = \left( 1 - \frac{53t}{0.84\tau} \right)^3 0.0055 + \left( 1 - \frac{53t}{1.11\tau} \right)^3 0.0083 + \dots \quad (26)$$

Теперь, принимая молярную плотность Кони Мансурского концентрата  $\rho$  равной 14786.6 моль  $PbS/m^3$ ,  $R_o = 53 \times 10^{-6}m$  и  $b = 1/2$  из уравнения 17, затем уравнение 24 может быть изменено следующим образом:

$$\ln \tau = \ln(1.567/k_s) - nC_A \quad (27)$$

где  $C_A$  в моль/ $m^3$  и  $\tau$  в с. Вычисленные значения времени реакции приведены в таблице 7.

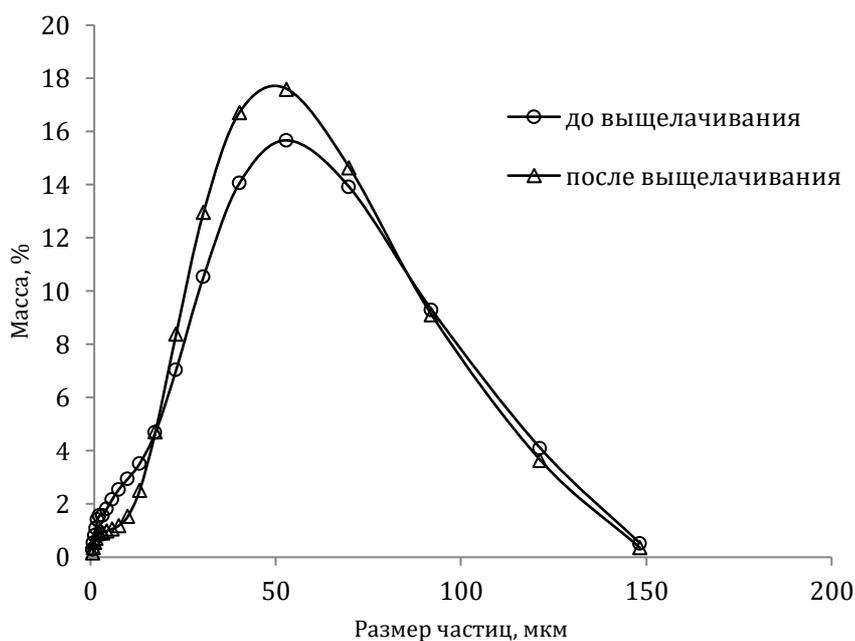


Рисунок 36. Распределение размеров частиц галенитсодержащего концентрата №1 до и после выщелачивания.

Таблица 7. Среднее превращение *PbS* при разных температурах и концентрациях кислоты для галенитсодержащего концентрата №1.

Темп.	Конц.		Время, мин.							
			5	10	15	20	30	50	70	90
298 К	0.5 М	ХВ	0.1217	0.1246	0.1238	0.1244	0.1272	0.1385	0.1510	0.1638
	1.0 М		0.1329	0.1276	0.1307	0.1392	0.1542	0.1952	0.2468	0.2872
	1.5 М		0.1495	0.1577	0.1690	0.1797	0.2151	0.2512	0.2971	0.3256
	2.0 М		0.1830	0.1980	0.2214	0.2566	0.2819	0.3387	0.4105	0.4521
	3.0 М		0.3819	0.4416	0.4832	0.5330	0.6260	0.6728	0.7612	0.7771
308 К	0.5 М		0.1174	0.1206	0.1185	0.1226	0.1290	0.1606	0.2337	0.2979
	1.0 М		0.1326	0.1430	0.1518	0.1576	0.1842	0.2117	0.2932	0.3598
	1.5 М		0.1692	0.1965	0.2133	0.2321	0.2738	0.3493	0.3932	0.4531
	2.0 М		0.2402	0.2880	0.3094	0.3557	0.4178	0.5010	0.5825	0.6306
	3.0 М		0.4605	0.5352	0.5901	0.6253	0.6678	0.7536	0.7732	0.7871
318 К	0.5 М		0.1379	0.1367	0.1505	0.1828	0.2161	0.2966	0.4471	0.5181
	1.0 М		0.1719	0.1811	0.1970	0.2109	0.2516	0.3681	0.4938	0.5985
	1.5 М		0.2263	0.2527	0.2773	0.3012	0.3549	0.4346	0.5506	0.6694
	2.0 М		0.3143	0.3913	0.4669	0.5345	0.5896	0.6630	0.7442	0.7960
	3.0 М		0.5364	0.6688	0.7381	0.7811	0.8003	0.8448	0.8803	0.9070
328 К	0.5 М		0.1519	0.1843	0.2699	0.3578	0.4316	0.5498	0.6437	0.6759
	1.0 М		0.1874	0.1906	0.2688	0.3632	0.4712	0.5520	0.6726	0.7706
	1.5 М		0.3402	0.5336	0.6886	0.7428	0.8065	0.8224	0.8515	0.8695
	2.0 М		0.5002	0.6467	0.7227	0.7621	0.8173	0.8365	0.8865	0.9245
	3.0 М		0.6764	0.6969	0.7546	0.7824	0.8172	0.8593	0.9055	0.9417
338 К	0.5 М	0.2154	0.2535	0.4092	0.5143	0.6069	0.6765	0.7221	0.7423	
	1.0 М	0.4280	0.5563	0.6584	0.7059	0.7823	0.8310	0.8564	0.8765	
	1.5 М	0.6833	0.7576	0.8046	0.8507	0.8454	0.8682	0.9334	0.9603	
	2.0 М	0.7482	0.7709	0.7969	0.8249	0.8550	0.8847	0.9258	0.9891	
	3.0 М	0.7639	0.7824	0.8086	0.8290	0.8502	0.9203	0.9698	0.9999	

Таблица 8. Вычисленная  $\tau_{ave}$  в различных условиях реакции для галенитсодержащего концентрата №1.

Т (К)	С (моль/м <sup>3</sup> )	$\tau_{ave} \cdot 10^{-4}$
1	2	3
298 К	500	13.37
	1000	7.71
	1500	5.87
	2000	3.60
	3000	0.99
308 К	500	9.46
	1000	6.55
	1500	3.75
	2000	1.92
	3000	0.82
318 К	500	4.61
	1000	3.43
	1500	2.26
	2000	1.05
	3000	0.53
328 К	500	2.07
	1000	1.85
	1500	0.64
	2000	0.52
	3000	0.47
338 К	500	1.29
	1000	0.62
	1500	0.41
	2000	0.40
	3000	0.34

На рисунке 37 дана зависимость  $\ln C_A$  от  $\ln \tau$ , а на рисунке 38 построена зависимость константы скорости реакции от обратной температуры по уравнению Аррениуса. Из данной зависимости определены значения энергии активации реакции.

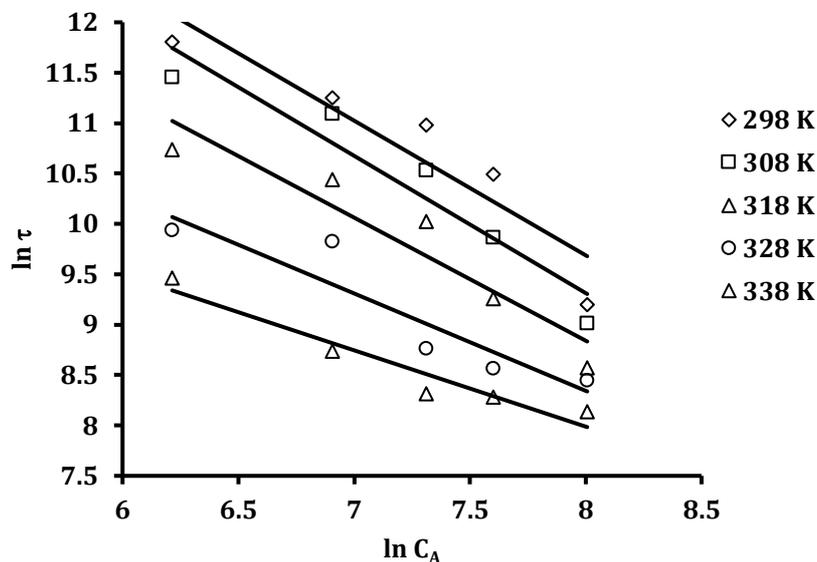


Рисунок 37. Зависимость  $\ln C_A$  от  $\ln \tau$  при 298, 308, 318, 328 и 338 К для галенитсодержащего концентрата №1.

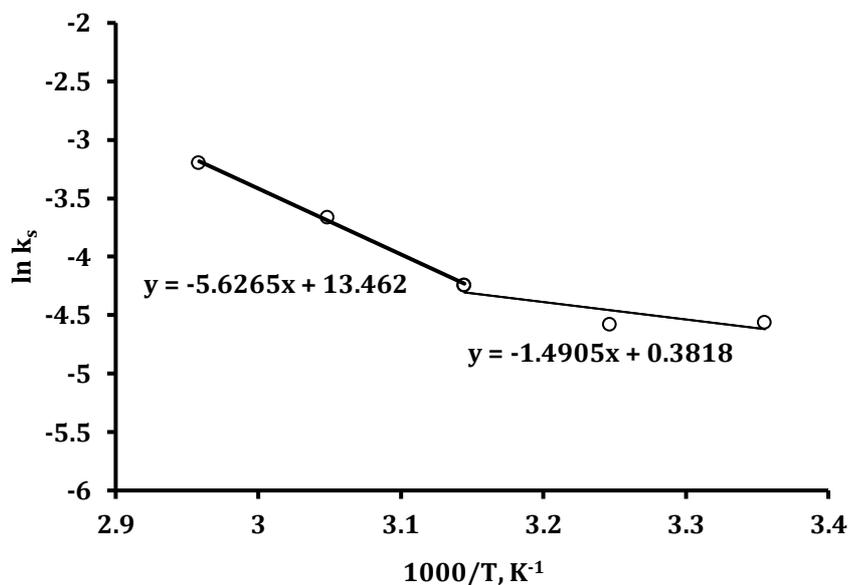


Рисунок 38. Зависимость константы скорости реакции от температуры для галенитсодержащего концентрата №1.

Согласно графику рисунка 38 при температурах 45-65°C значение энергии активации реакции  $E=46.778$  кДж/моль, а при температурах от 25 до 45 °C значение энергии активации реакции всего  $E=12.392$  кДж/моль. При температуре 45°C характер протекания реакции изменяется. Это изменение, а также численные значения энергии активации указывают на то, что при данной температуре область протекания реакции переходит от внутридиффузионной к кинетической. Следовательно, при температурах  $T=318-338$  К реакция выщелачивания лимитируется химическим актом взаимодействия кислоты с частицами концентрата, а при температурах  $T=298-318$  К процесс лимитируется диффузией в порах частиц концентрата. Из этого следует, что выбранная модель для описания кинетики реакции верна: процесс протекает по механизму сокращающегося ядра с лимитированием химической реакцией при температурах 318-338 К, а при снижении температуры механизм сокращающегося ядра сохраняется, но диффузионное торможение в порах частиц концентрата будет преобладать над химической реакцией [95].

## **ГЛАВА 4. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СТАТИСТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА**

### **4.1. Результаты и обсуждение экспериментов азотнокислотного выщелачивания галенитсодержащих концентратов**

Этот раздел включает в себя полученные результаты влияния основных факторов, таких как температура, концентрация и время на эффективность выхода *Pb* на основе данных, полученных в ходе испытаний. Приведены графические представления изменений влияния параметров в интервалах времени и описаны комментарии к ним. Как уже упоминалось, экспериментальный дизайн, примененный в данных испытаниях состоит из двух переменных с пятью уровнями и одной переменной с восьмью уровнями. Общее количество экспериментов составило 200 испытаний с двумя повторами для каждого образца галенита. Эксперименты проводились в соответствии с общей  $5^2 8^1$  полнофакториальным дизайном и соответствующих кодов с соответствующими значениями отклика, т. е., процентные результаты выхода свинца приведены в приложении №1.

### **4.2. Экспериментальный дизайн**

Целью экспериментального дизайна является определение того, как один или несколько выходов подвергаются воздействию от изменений, происходящих в одном или нескольких факторах в процессе. Экспериментальный дизайн является эффективным методом для планирования экспериментов и данные, полученные с помощью этого метода, могут обеспечить получение правильных и объективных результатов. Прежде всего, экспериментальный дизайн начинается с определения цели эксперимента и влияния факторов на процесс. Более обобщенно экспериментальный дизайн представляет собой набор экспериментального рабочего плана, который показывает, как должны быть изменены независимые переменные. Детально сформированный экспериментальный дизайн обеспечивает

уменьшение числа проводимых опытов, сокращение ошибок в статистическом расчете и простоту в интерпретации результатов и оценок [115,116].

#### **4.2.1. Последующие шаги в экспериментальном дизайне**

**1. Определение проблемы;** Четко поставленная задача может способствовать понятию темы и итоговых решений этих исследований.

**2. Определение факторов, уровней и интервалов;** Принимая во внимание факторы, которые могут влиять так или иначе на процесс или на производительность системы, экспериментатор может принять эти факторы в качестве потенциальных факторов эксперимента или наоборот, как мешающих факторов в исследовании. Те факторы, которые могут быть изменены и контролируются экспериментатором классифицируются в качестве потенциальных факторов эксперимента. Некоторыми из этих классификаций являются: конструктивные факторы, постоянные факторы и изменяемые факторы. Постоянными факторами являются те, которые имеют незначительное влияние или не имеют влияние на результаты вообще, следовательно эти факторы не берутся во внимание в ходе исследований и их значения находятся в пределах определенного интервала. Мешающие факторы, имеют неизмеримую уровень влияния на процесс.

**3. Выбор переменной отклика (выхода);** Для выбора переменного отклика, экспериментатор должен убедиться, что данная переменная будет действительно предоставлять необходимую информацию о процессе в ходе исследования. В общем, измеряемое усредненное значение или стандартное отклонение характеристики (или обе из них) будут переменной отклика.

**4. Выбор экспериментального дизайна;** Если предварительное экспериментальное планирование выполняется правильно, то этот шаг будет относительно легче завершен. Выбор дизайна включает в себя такие ограничения, как размер частиц, число повторений, определение строгой последовательности экспериментов или то, что эксперимент будет проводиться в случайной последовательности.

**5. Проведение экспериментов;** При проведении экспериментов каждый аспект процесса должен быть тщательно контролирован для того, чтобы все работало так, как было запланировано. Любые ошибки, сделанные на этом этапе, могут привести к повреждению действительности эксперимента. Предварительное планирование имеет важное значение для успешного завершения работы.

**6. Статистический анализ данных;** Статистические методы применяются для анализа результатов и интерпретации приведенных данных в объективной форме. И если эксперимент сформулирован правильно и проводится в соответствии с формулировкой, то не возникнет необходимость в тщательном проведении статистических методов расчета. Есть программные пакеты, которые выполняют анализ имеющихся данных. Эти простые и несложные графические методы играют важную роль в анализе и интерпретации данных. Поскольку большинство требований экспериментаторов такие как, критерии проверки гипотезы и процедура оценки интервала надежности определяются анализами данных, полученных от экспериментального дизайна. Кроме того, они дают возможность показать соотношение между откликом и некоторыми важными факторами дизайна таких, как уравнения, полученные из данных. Это уравнение, которое позволяет выразить много экспериментальных результатов является экспериментальной моделью сама по себе. (Регрессионный анализ) [116,117].

Большинство экспериментов состоят из исследования воздействия двух или более факторов. Обычно факториальный дизайн является наиболее подходящим способом для этого типа экспериментов. При помощи факториального дизайна все испытания эксперимента или все комбинации факторов проверяются для каждой репликации эксперимента. Например предположим, что фактор А имеет число уровня равное а и фактор В имеет число уровня равное b, то для каждого повтора есть  $axb$  возможные комбинации. Факторы, установленные факториальным дизайном называются крестообразными. Изменения, полученные в отклике из-за изменений в уровне фактора называются, как влияние фактора. Кроме того, оно называется как основной эффект [117]. Процедура испытания

приведена в таблице ANOVA. Таблица ANOVA для эксперимента двухфакторного эксперимента показана в таблице 9.

Таблица 9. Таблица ANOVA для двухфакторного эксперимента.

Факторы (Источник переменных)	Степень Свободности (DF)	Сумма квадратов ошибок (Seq SS)	Среднее значение квадратов ошибок (MS)	Значения $F_0$ , F
A	a-1	$SS_A$	$MS_A=SS_A/(a-1)$	$F_0=MS_A/MS_E$
B	b-1	$SS_B$	$MS_B=SS_B/(b-1)$	$F_0=MS_B/MS_E$
Эффект	(a-1)(b-1)	$SS_{AB}$	$MS_{AB}=SS_{AB}/[(a-1)(b-1)]$	$F_0=MS_{AB}/MS_E$
Ошибка	ab(n-1)	$SS_E$	$MS_E=SS_E/[ab(n-1)]$	
Итог	abn-1	$SS_T$		

n: Число повтора; a: Уровень фактора A; b: Уровень фактора B.

#### 4.2.2. Интерпретация Таблицы ANOVA, проверка гипотез

Принятие решений для всего набора основанной на знаниях полученных из одного образца называется "статистическим решением". На этапе принятия решений целесообразно предложить гипотезу (или оценку) по отношению к изучаемому набору. Таким образом, гипотезы, которые могут быть не верными называют как "статистические гипотезы". Для определения эффективных параметров на данной модели, гипотеза строится на основе данных о степени превращения [118,122]. Первый из этих гипотез называется ( $H_0$ ). И гипотеза, построенная против нулевой гипотезы называется «альтернативной гипотезой» ( $H_1$ ).  $H_0$  гипотеза может быть использован по-разному, как в данном исследовании было построено следующим образом: для каждого фактора (температура,

концентрация раствора кислоты, продолжительность выщелачивания) средние значения выходов (D90) будут равны  $H_0$  и для  $H_1$  для каждого фактора (температура, концентрация раствора кислоты, продолжительность выщелачивания) средние значения выходов (D90) не будут равны (уравнения 28 и 29).

$$H_0 : \mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_a \quad (28)$$

$$H_1 : \mu_1 \neq \mu_2 \neq \dots \neq \mu_a \quad (29)$$

Точность гипотез исследования для определенных значений интервала надежности определяется с помощью  $F$ -теста и  $p$ -теста. Значение  $F$  в интервале надежности ( $\alpha$ ), для каждого фактора определяется в зависимости от степени свободы фактора и экспериментальной степени свободы ошибок доступной из таблиц, и сравнивается со значением  $F_0$  в таблице ANOVA. Если  $F_0 > F$ , то гипотеза  $H_0$  отвергается. И для  $p$ -теста, значение  $p$  из таблицы ANOVA сравнивается с определенным значением интервала надежности. Если значение  $p$  меньше, чем интервал надежности ( $\alpha$ ) т.е. ( $p < \alpha$ ), то гипотеза  $H_0$  отвергается. Это означает, что данный фактор влияет на выход. И наоборот, если гипотеза  $p > \alpha$  то  $H_0$  принимается, и это выражает то, что данный фактор не имеет никакого влияния на выход [116-122].

#### 4.2.3. Формирование экспериментального дизайна

Регрессионный и корреляционный анализ может быть исследован в двух направлениях.

- Простой регрессионный и корреляционный анализ;
- Множественный регрессионный и корреляционный анализ;

На простом корреляционном анализе измеряются величина и направление связи между двумя различными переменными. На простом корреляционном анализе определяются состояния, отношения (направление и величина или ее наклон). В то время, как на модели множественной регрессии исследуются соотношение между одной зависимой величиной и двух или более зависимых переменных.

Уравнение для нескольких линейных регрессий для основной массы данных вычисляются по уравнению 30:

$$y_j = b_0 + b_1x_{1j} + b_2x_{2j} + \dots + b_{pj} + x_{pj} + e_j \quad (30)$$

где,  $b$  -приблизительный коэффициент частичной регрессии,  $x_{ij}$  -независимый переменный,  $y$ -зависимый переменный,  $e_j$ -значение ошибки для  $j$  единицы. Хотя, регрессионная модель может быть решена несколькими методами, наиболее часто используемым способом является метод наименьших квадратов [118].

#### 4.2.4. Применение линейной регрессии над данными

Реальная состоятельность на моделях регрессионного анализа определяется соответствующим изучением раздела коэффициентов регрессии. В таблице ANOVA приводятся определения состоятельности каждого из переменных. Регрессионный анализ является сложным методом с множественными переменными, который требует частого пересмотра модели.

Когда результаты регрессии получены сразу рассматривается  $F$  тест или  $p$  тест в таблице ANOVA и проверяются состоятельность результатов. Тем не менее, очень важно рассматривать результаты регрессии по этапам соответствия модели. Иными словами, до проведения оценки результатов регрессии, необходимо проверить независимость техники прикладного наименьшего квадрата, нормальность и постоянную дисперсию. Соответствие модели может быть проверена путем графического анализа ошибок. В целом ошибки не должны проявлять систематическую структуру.

Первым условием для достаточности тестов является "подход по нормальности". График нормальной вероятности ошибок проверяется, и ожидается, что она отображает нормальное распределение. Если она не показывает нормальное распределение, либо нормализуют переменные методом преобразования, либо используют нелинейные методы оценки. Вторым условием является контроль постоянной дисперсии. Можно поверхностно решить, поддерживается ли гипотеза или нет путем проверки оценочных значений ошибок

или диаграмм распределения между ошибками и независимыми переменными. Если ошибки на диаграмме распределения не показывают систематическое отклонение вверх или вниз и, как правило, показывают случайное распределение, то можно утверждать, что она обеспечивает гипотезу постоянной дисперсии. И в случае, если постоянная дисперсия не подтверждает гипотезу, то переменные заменяются в статическое состояние с помощью соответствующего преобразования или в качестве альтернативного метода можно использовать технику номинальной регрессии. Третьим условием является обеспечение контроля независимости ошибок. Наконец рассматривается диаграмма распределения между ошибками и переменной времени. Ошибки должны показать случайное распределение на каждом из шагов. Если распределение случайное, то можно утверждать, что ошибки не зависят друг от друга [117,118].

После того, как модель утверждается на соответствие для каждого фактора в таблице ANOVA выполняются  $F$  и  $p$  тесты и оценивается взаимодействие между основными эффектами и факторами при их графической проверке. После проведения анализа удаляются неэффективные факторы из таблицы ANOVA и она подготавливается для регрессионной модели. Данные из конечной таблицы ANOVA используются для проведения регрессионного анализа и с помощью программного обеспечения рассчитываются и интерпретируют коэффициент корреляции ( $R_2$ ) и коэффициент корреляции откорректирует его степень свободы ( $R_{2adj}$ ) [117].

Для исследования основных факторов и их взаимодействия для галенитсодержащих концентратов, поставляемых из месторождения Кони Мансур (Республика Таджикистан) использовался полнофакториальный дизайн общего порядка  $5^2 8^1$ . В данном экспериментальном дизайне участвуют две переменные с пятью уровнями и одна переменная с восьмью уровнями. Таким образом, общее число экспериментов составляет 200 испытаний с двумя повторами для каждого образца галенитсодержащего концентрата. Основные параметры и комбинации взаимодействий между факторами представлены в таблице 10. Также их уровни и

соответствующие коды приведены в таблице 11. Анализ параметров и взаимодействий проводился с помощью ANOVA для всех значений [119].

Таблица 10. Основные факторы и их взаимодействия.

Основные факторы	Двухфакторные взаимодействия	Трехфакторные взаимодействия
Температура	Температура x Концентрация	Температура x Концентрация x Время
Концентрация	Температура x Время	
Время	Концентрация x Время	

Таблица 11. Факторы и их уровни с соответствующими кодами.

Факторы	Коды	Уровни							
		1	2	3	4	5	6	7	8
Температура, °С	x <sub>1</sub>	5	35	45	55	65	-	-	-
Концентрация, М	x <sub>2</sub>	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0	-	-	-
Время, мин.	x <sub>3</sub>	5	10	15	20	30	50	70	90

Таблица ANOVA используется для проверки равенства нескольких средних значений. Источник вариаций обозначает факторы и их взаимодействия. Где:  $DF$  определяет степень свободы,  $Seq SS$  означает сумму квадратов и  $MS$  означает среднее квадратов ( $Adj SS$  и  $Adj MS$  обозначают откорректированные значения  $SS$  и  $MS$ , соответственно). Распределение  $F$  используется для вывода заключения о различиях между дисперсиями факторов. Таким образом, эффективность или неэффективность фактора может быть определена с помощью значений  $F$  в

таблице ANOVA. Значение  $p$  представляет собой вероятность значений, которая представляет тестовую статистику и является очень полезной для принятия решений. Ошибка включает в себя неэффективные параметры и их взаимодействия [116].

### **4.3. Статистический анализ параметров**

#### **4.3.1. Таблица ANOVA для галенитсодержащего концентрата №1**

Таблица ANOVA охватывающая значимые эффективные основные факторы и их взаимодействия для выхода  $Pb$  из галенитсодержащего концентрата №1 приведена в таблице 12. Результаты полученные в этой таблице показывают, что в дополнение к основным факторам их взаимодействия (температура  $\times$  концентрация, температура  $\times$  время, концентрация  $\times$  время и температура  $\times$  концентрация  $\times$  время) тоже были эффективны в пределе 95% интервала уверенности. Тем не менее, эффективность взаимодействия факторов на процесс, остаются в ограниченном диапазоне и не являются большими по величине, как эффективность основных факторов. Это наглядно показано на диаграмме, изображающей эффективность основных факторов и взаимодействий между ними на рисунке 39. Как видно из круговой диаграммы, самыми эффективными факторами влияющими на значение выхода  $Pb$  являются три фактора, такие как температура, концентрация и время в порядке убывания (42.8%, 31.9% и 15.5% соответственно) [120].

Значение ошибки составляет 0.5%, что подтверждает правильность анализа. На основе этих данных был проведен регрессионный анализ, который дает уравнение регрессии представляющий собой процесс на 90.4% в пределе 95% интервала уверенности. Полученное уравнение выглядит следующим образом (уравнение 31):

$$\begin{aligned} \text{Выход } Pb = & - 33,9 + 0,877 x_1 + 12,5 x_2 - 0,378x_3 + 0,146x_1 \cdot x_2 + 0,0177x_1 \cdot \\ & x_3 + 0,359 x_2 \cdot x_3 - 0,00873x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \end{aligned} \quad (31)$$

где  $x_1, x_2$  и  $x_3$  являются температурой ( $^{\circ}\text{C}$ ), концентрацией кислоты (М) и временем (мин.) соответственно.

Таблица 12. Таблица ANOVA значений выхода  $Pb$  для эффективных факторов галенитсодержащего концентрата №1

Источник	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
1	2	3	4	5	6	7
Темп.	4	127429,5	127429,5	31857,4	4563,27	0,000
Конц.	4	95075,4	95075,4	23768,9	3404,66	0,000
Время	7	46301,3	46301,3	6614,5	947,46	0,000
Темп.х Конц.	16	12933,8	12933,8	808,4	115,79	0,000
Темп.х Время	28	4144,3	4144,3	148,0	21,20	0,000
Конц.х Время	28	617,3	617,3	22,0	3,16	0,000
Темп.хКонц.х Время	112	10022,8	10022,8	89,5	12,82	0,000
Ошибка	200	1396,3	1396,3	7,0		
Общее	399	297920,6				

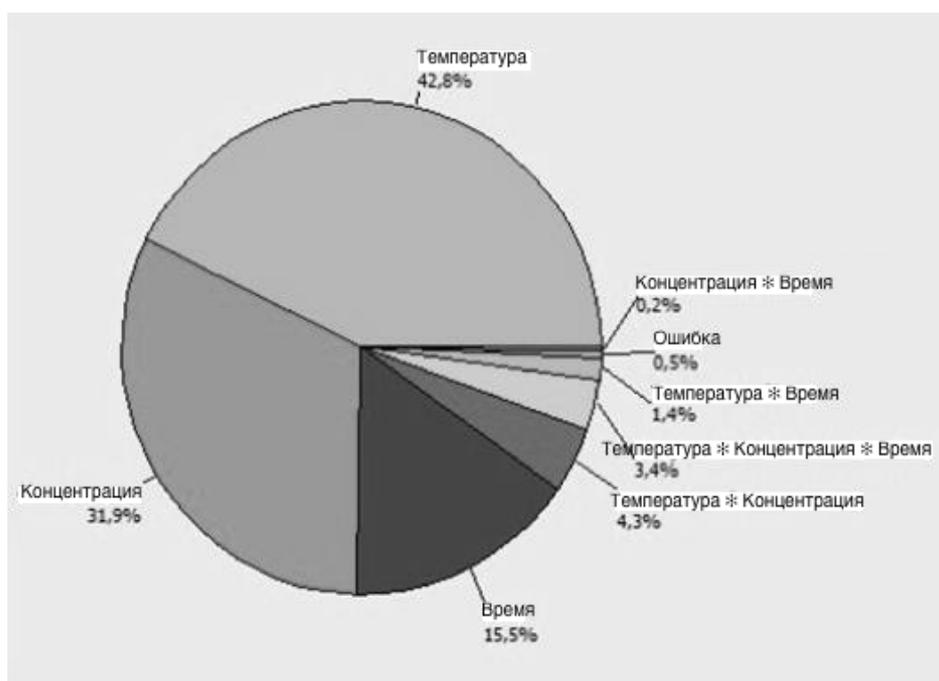


Рисунок 39. Диаграмма значений выхода  $Pb$  из галенитсодержащего концентрата №1.

На рисунке 40 приведены графики основных факторов, которые показывают эффективность каждого фактора. Взаимные взаимодействия между факторами приведены на рисунке 41, показывающие зависимость каждого фактора по отношению к другим факторам [121,122].

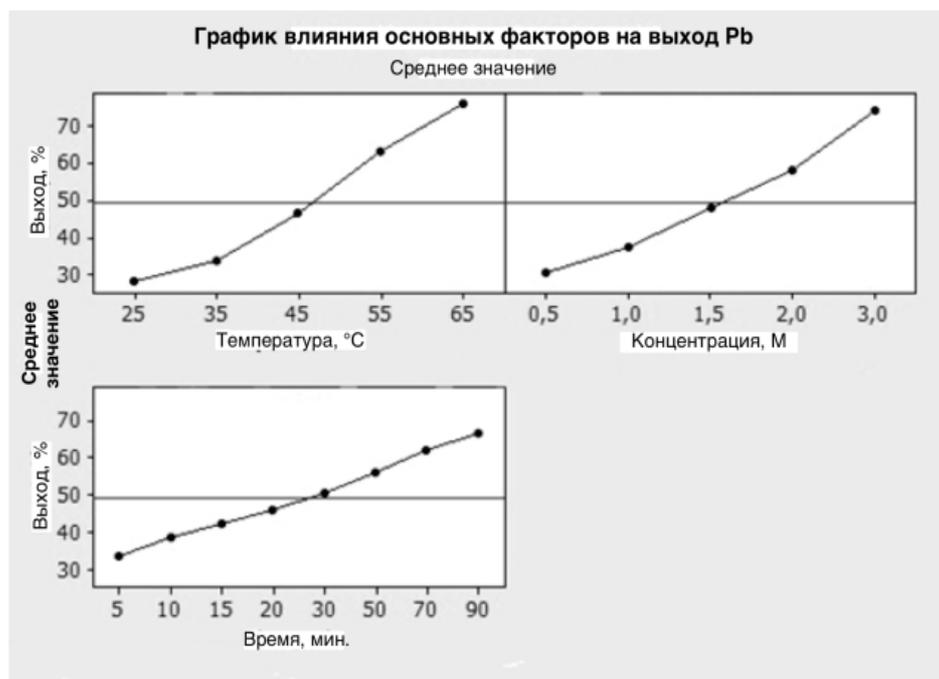


Рисунок 40. Влияние основных факторов на выход Рb для галенитсодержащего концентрата №1.

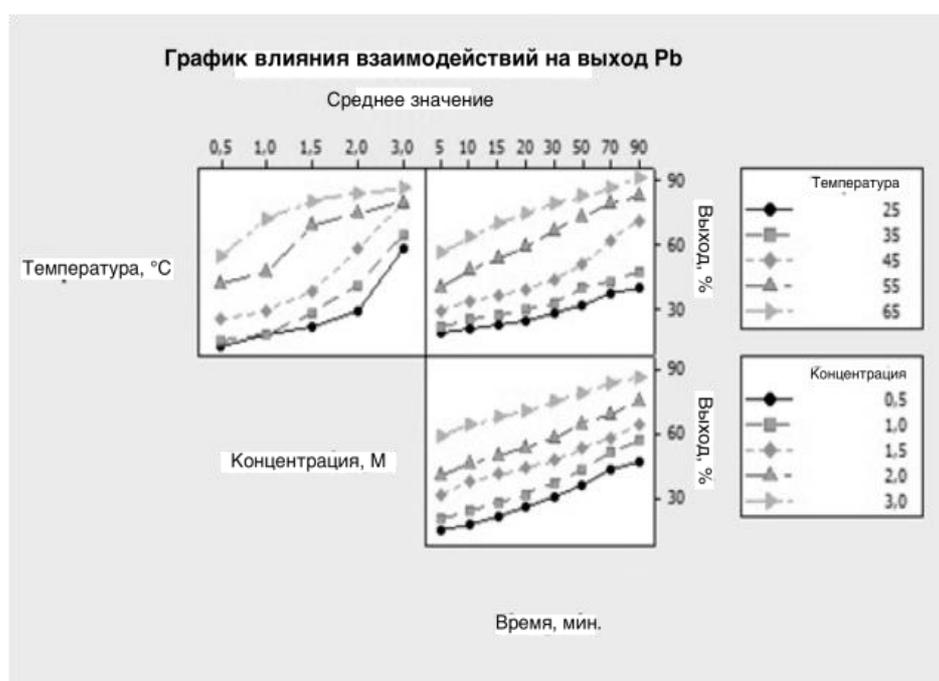


Рисунок 41. Влияние взаимодействий факторов на выход Рb для галенитсодержащего концентрата №1.

Все факторы имеют почти линейный эффект на процесс выщелачивания с относительно близкими интенсивностями. Но, могут наблюдаться некоторые незначительные отклонения, которые определяют оптимальную точку эффективности данного фактора в конкретном интервале. Аналогичным образом, вышеупомянутый статистический анализ был применен к значениям галенитсодержащих концентратов №2.

#### 4.3.2. Таблица ANOVA для галенитсодержащего концентрата №2

Таблица ANOVA для анализа галенитсодержащего концентрата №2 приведена в таблице 13. Полученные данные и модели показали не очень большую разницу по отношению к эффективности параметров и их взаимодействий. Как видно из диаграммы на рисунке 42 эффективными факторами являются основные факторы; концентрация-39.4%, температура-27.9% и время-25.7%.

Таблица 13. Таблица ANOVA значений выхода *Pb* для эффективных факторов галенитсодержащего концентрата №2.

Источник	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Темп.	4	92985,2	92985,2	23246,3	5992,15	0,000
Конц.	4	131075,1	131075,1	32768,8	8446,4	0,000
Время	7	85618,9	85618,9	12231,3	3152,83	0,000
Темп.х Конц.	16	8454,1	8454,1	528,4	136,20	0,000
Темп.х Время	28	5263,9	5263,9	188,0	48,46	0,000
Конц.х Время	28	3061,4	3061,4	109,3	28,18	0,000
Темп.хКонц.х Время	112	5780,0	5780,0	51,6	13,30	0,000
Ошибка	200	775,9	775,9	3,9		
Общее	399	333014,5				

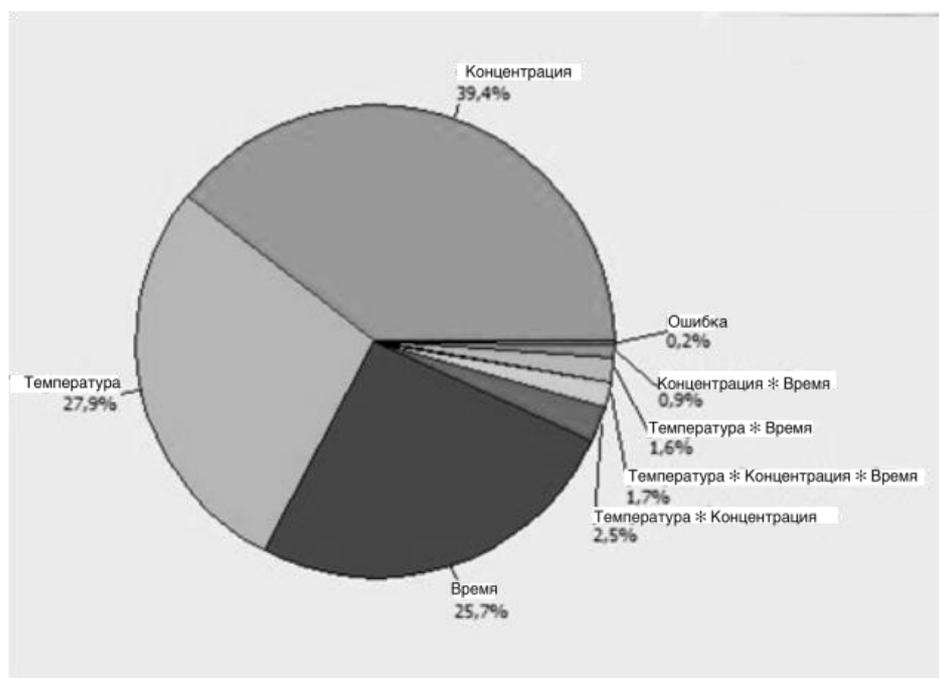


Рисунок 42. Диаграмма значений выхода Pb из галенитсодержащего концентрата №2.

Однако, такие взаимодействия как температура x концентрация и температура x концентрация x время имели меньшее влияние а основной фактор время имеет большее влияние на процесс выщелачивания концентрата №2. Кроме того, в отличие от галенитсодержащего концентрата №1 наиболее эффективным фактором для концентрата №2 является концентрация кислоты, что связано с пассивацией его поверхности вызванной различием в его минералогическом составе.

Вышеизложенные утверждения поддерживаются графиком влияния основных факторов указанной на рисунке 43 и графиком взаимодействия факторов приведенный на рисунке 44. Эффективности и интенсивности основных факторов и их взаимодействий показывают некоторые различия в малых интервалах, которые обусловлены различиями в химическом составе концентратов. Но в целом следует отметить, что все основные факторы имеют интенсивные и линейные эффекты на процесс выщелачивания обоих концентратов. В итоге был проведен регрессионный анализ, основанный на

данных Таблицы ANOVA для значений выхода  $Pb$  для галенитсодержащего концентрата №2.

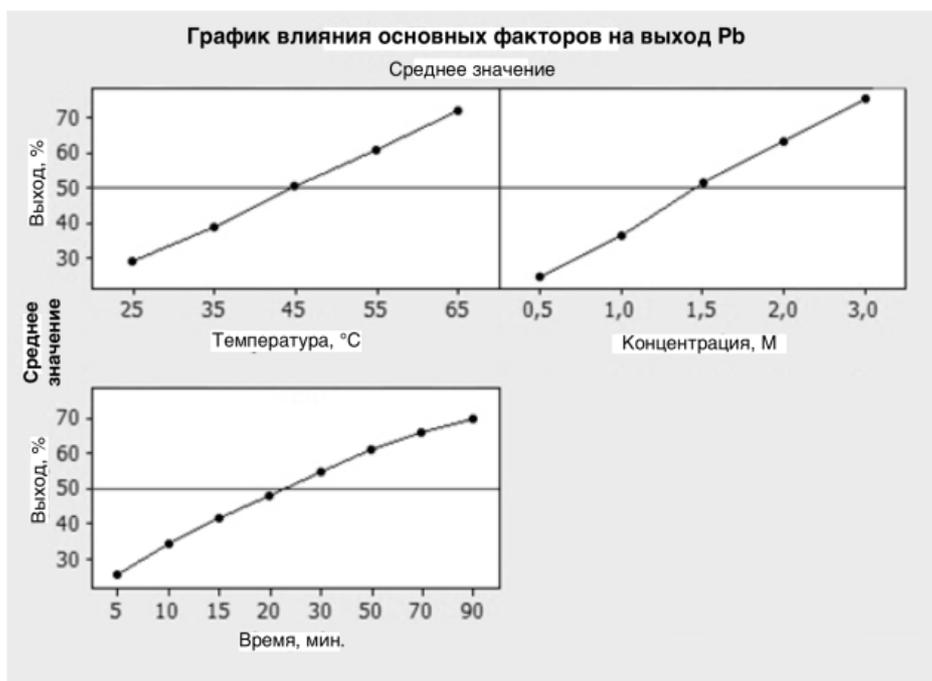


Рисунок 43. Влияния основных факторов на выход  $Pb$  для галенитсодержащего концентрата №2.

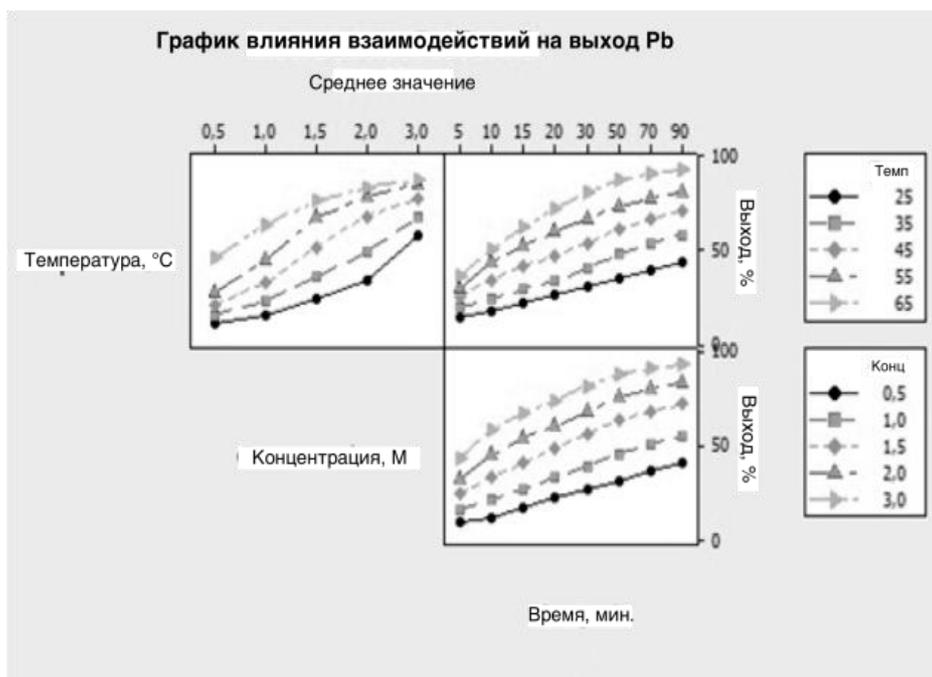


Рисунок 44. Влияния взаимодействий факторов на выход  $Pb$  для галенитсодержащего концентрата №2.

Уравнение регрессии, представляющая процесс на 89.2% в пределе 95% интервала уверенности приведен ниже (уравнение 32):

$$\text{Выход } Pb = -20,7 + 0,528x_1 + 9,03x_2 - 0,384x_3 + 0,217x_1 \cdot x_2 + 0,0171x_1 \cdot x_3 + 0,375 x_2 \cdot x_3 - 0,00717x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \quad (32)$$

где  $x_1, x_2$  и  $x_3$ , являются температурой ( $^{\circ}\text{C}$ ), концентрацией кислоты (М) и временем (мин.) соответственно.

## ВЫВОДЫ

1. На основании существующего полиметаллического концентрата месторождения Кони Мансур (Республика Таджикистан) экспериментально определены оптимальные условия восстановления свинца из сложных флотационных сульфидных концентратов путем изменения параметров выщелачивания.

2. Изучены кинетические характеристики процессов выщелачивания свинца из галенитсодержащих концентратов месторождений Кони Мансур (Республика Таджикистан) в азотной кислоте ( $HNO_3$ ) в зависимости от концентрации раствора, температуры и продолжительности процесса. Установлено, что энергия активации реакции извлечения свинца из концентрата месторождения Кони Мансур составляет 46,77 кДж/моль и 36,23 кДж/моль для концентрата из Баля. При концентрации кислоты 2,0-3,0 М и температурах 45-65 °С процесс выщелачивания свинца протекает в кинетической области по механизму сокращающегося ядра.

3. Раскрыт механизм процессов, происходящих при выщелачивании полиметаллических концентратов с целью получения свинца. Определено, что процесс выщелачивания свинца из полиметаллических концентратов очень чувствителен к температуре и повышение температуры всегда сопровождается увеличением степени выщелачивания свинца для всех концентраций раствора азотной кислоты. Реакция приближается к полному прохождению для концентрата месторождения Кони Мансур при температуре 55 °С и концентрации кислоты 3,0 М; для концентрата месторождения Баля при температуре 45 °С и концентрации кислоты 2,0 М, оптимальная продолжительность процесса выщелачивания составляет 50 минут.

4. Установлено, что интенсивность и степень действия выбранных параметров определенных с помощью применения полного факториального дизайна (Full Factorial Design) с использованием статистического программного обеспечения MINITAB 15.0 составляют для концентрата месторождения Кони Мансур:

температура- 42.8 %, концентрация- 31.9 % и время- 15.5 %, а для концентрата месторождения Баля: температура- 27.9 %, концентрация- 39.4 % и время- 25.7%.

5. На основании изучения фазовых превращений материалов в процессе выщелачивания концентратов в окислительной и восстановительной атмосферах показано, что в распределения размеров частиц менее 20 мкм наблюдается существенное сокращение, что связано с существованием фаз окисленных сульфидов, как англезит и церуссит.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Саидов, З.Ш. Состояние и перспектива развития горной и металлургической промышленности республики Таджикистан / Саидов З.Ш // Горный Журнал. – 2003. - ISSN 0017-2278. - С.13-16.
2. Нурматов, С.К. Адрасманский горно–обогатительный комбинат: ориентир на выпуск конечного продукта / С.К. Нурматов, М. Пулатов // Цветные металлы. – 2003. – ISSN 0372-2929. – С.44-47.
3. ТЭО параметров временных кондиций для пересчета запасов полиметаллических свинцово-цинковых месторождений Большой Кони Мансур – Отчет управления геологии Тадж.ССР, 1987. – 350 с.
4. Casas, J. S. Lead: chemistry, analytical aspects, environmental impact and health effects / J. S. Casas and J. Sordo (editors) – 1<sup>st</sup> edition. – Amsterdam: Elsevier, 2006. – 354 p.
5. Greenwood, N.N. Chemistry of the elements / N.N. Greenwood and A. Earnshaw – Second Edition – Oxford: Butterworth and Heinemann, 1998. – 1341 p.
6. Habashi, F. Handbook of extractive metallurgy / F. Habashi. – Volume II – Weinheim: Wiley VCH, 1997. – 692 p.
7. Daintith, J. The facts on file dictionary of inorganic chemistry / J. Daintith (edit.). – New York: Market House Books Ltd., 2004. – 248 p.
8. Thompson, M. Base metals handbook / M. Thompson (edit.). – Sawston: Woodhead Publishing. Ltd., 2006. – 466 p.
9. Karlin, K.D. Progress in inorganic chemistry / K.D. Karlin. – New Jersey: J. Wiley & Sons, Inc., 2002. – 648 p.
10. Chiranjib, K.G. Chemical metallurgy. Principles and practice / K.G. Chiranjib. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. – 811 p.
11. Brannvall, M.L. The medieval metal industry was the cradle of modern large-scale atmospheric lead pollution in northern Europe / M.L Brannvall, R. Bindler and I. Renberg // Environ. Sci. Technol. – 1999.– № 33. – P. 4391-4395.

12. Habashi, F. The discovery and industrialization of the rare earths/ F. Habashi // Bull. Can. Inst. Min. Metall. – 1993.– 87 (977). – P.71-76.
13. Сводка минеральных товаров USGS [Электронный ресурс]. – 2009. –Режим доступа: [www.usgs.gov/](http://www.usgs.gov/).
14. Статистика свинца и цинка ILZSG. Ежемесячный бюллетень международной группы исследования свинца и цинка. [Электронный ресурс]. – Февраль 2006. - Режим доступа: <http://www.ilzsg.org/>
15. Thornton, I. Lead: the facts / I. Thornton, R. Rautiu, S. Brush. – Surrey: Ian Allan Printing Ltd, 2001. – 184 p.
16. Lansdown, R. The Lead debate: the environment, toxicology and child health / R. Lansdown, W. Yule. – Taylor & Francis, 1986. – 286 p.
17. Chatterjee, K.K. Uses of metals and metallic minerals / K. K. Chatterjee. – New Delhi: New Age International. Ltd., 2009. – 332 p.
18. Newton, D.E. Chemical elements / D.E. Newton, K.E. Edgar (edit.). – Second Edition – Farmington Hills: Gale Cengage Learning, 2010. – 796 p.
19. Pedley, S.J. Lead: Report of the seventh annual commodity meeting / S.J. Pedley, R. Widmark, A. O. Adami, H. Maczek, G. Althabegoity, J.D. Bendit, S.A. Hiscock // Trans. Inst. Min. Met. –1983.–A 92. – P.135-150.
20. Habashi, F. Extractive metallurgy today: progress and problems / F. Habashi – Quebec: Métallurgie Extractive Québec, 2000. – 312 p.
21. Perillo, A. The Kivcet lead smelter at Portovesme, commissioning and operating results / A. Perillo, A. Carminati, G. Carlini // AIME Annual Meeting –Phoenix, 1988. – № A88-2.
22. Petersson, S. Autogenous smelting of lead concentrate in TBRC / S. Petersson // 106th AIME Annual Meeting, TMS-AIME – Atlanta, 1977 – № A77-11.
23. Nennes, E.O. Flash smelting of lead concentrates / E.O Nennes, T.T. Talonen // Metall. 36 – Berlin, 1982. – № 9. – P.1007-1009.
24. Gonzalez-Dominguez, J.A. The Refining of lead by the Betts process / J.A. Gonzalez-Dominguez, E. Peters, D.B. Dreisinger // Journal of Applied Electrochemistry – 1991. – №21. – P.189-202.

25. Moriya, K. Lead Smelting and refining – its current status and future / K. Moriya, T.S. Mackey, R.D. Prengaman, eds. // Lead-Zinc'90, AIME – Warrendale, PA, 1990. – P.23-38.
26. Гольдман, Г. М. Теория гидрометаллургических процессов / Г. М. Гольдман, А.Н. Зеликман. – М.: Metallurgia, 1993. – 400 с.
27. Кононов, О. В. Селективная флотация кальцийсодержащих минералов / О. В. Кононов, Л.А. Барский. – М.: Недра, 1979. – 231 с.
28. Лаптев, Ю. В. Сера и сульфидообразование в гидрометаллургических процессах / Ю. В. Лаптев, А. Л. Сиркис, Г.Р. Колонин. – Новосибирск: Наука, 1987. – 153 с.
29. Челишев, Н.Ф. Ионнообменные свойства минералов / Н.Ф. Челишев – М.: Наука, 1973. – 203 с.
30. Peters, E. Direct leaching of sulfide: chemistry and application / E. Peters // Metall. Trans. B. – 1976. – vol.7B. – P.512–516.
31. Liddel, D.C. Handbook of non-ferrous metallurgy / D.C. Liddel. – Vol. 2 – New York: McGraw-Hill Book Company, Inc, 1945. – 1440 p.
32. Тарабаев, С.И. Труды института металлургии и обогащения АН Казахской ССР/ С.И. Тарабаев, К.А. Щуров, Б.Е. Медведков. – Том 3. – 1960.
33. Тарабаев, С.И. Непосредственное выщелачивание свинца из сульфидных полиметаллических концентратов / С.И. Тарабаев, Н.А. Милатаев, К.Т. Матвеева, В.Д. Будон // Известия АН Каз.ССР, серия горное дело, металлургия и обогащение – 1987. – вып. 4/13.
34. Тарабаев, С.И. Равновесие в сульфидно-хлоридных системах / С.И. Тарабаев, Р.С. Денченко, К.А. Щуров // Известия АН Каз.ССР, серия горное дело, металлургия, обогащение – 1986. – вып. 2.
35. Скрылев, Л.Д. Флотационное отделение ионов свинца от ионов свинца и меди/ Л.Д. Скрылев // Прикладная химия. – 1986. – том LIV, №10.
36. Ильина, Е. И. Современное состояние и перспектива развития рынка свинца. / Е. И. Ильина. // БИКИ. –1989. – Т.VIII.

37. Сычев, С.А. Вклад ВНИИцветмета в развитие свинцово-цинковой промышленности / С.А.Сычев // Журнал Цветной металлургии. – 1990. – №12. – С. 29.
38. Маргулис, Е.В. Гидрометаллургическое извлечение свинца из свинцовых кеков и пылей / Е.В. Маргулис, Н.В. Ходов // Цветные металлы. - 1990. - №6. – С.29-32.
39. Зайцев, В.Я. Металлургия свинца и цинка / В.Я. Зайцев, Е.В. Маргулис - М: Металлургия, 1985. - 262 с.
40. А. с. 1118702 СССР. Способ переработки свинцово-цинковых пылей и возгонов/ Е.В. Маргулис, Н.В. Ходов, П.Е. Маргулис, Э.А. Арчинова // Открытия. Изобретения —1984. – №38. – С.77.
41. Казанбаев, Л.А. Пути создания безотходной схемы производства на ЧЭЦЗ / Л.А. Казанбаев // Цветная металлургия – 1985. – №10. – С.35-38.
42. Маргулис, П.Е. Переработка свинцовых пылей щелочным выщелачиванием свинца и его электролитическим восстановлением / П.Е. Маргулис, Э.А. Арчинова, Е.В. Маргулис // Комплексное использование минерального сырья. – 1987. – №5(107). – С.42-45.
43. Пономарев, В.Д. Щелочной способ переработки пылей свинцовых заводов / В.Д. Пономарев, Е.И. Столярова, Ю.А. Козьмин // Изв. АН КазССР. серия горное дело, металлургия, строительства и стройматериалов – 1957. – №4. – С.3-17.
44. Польшиванный, И.Р. Переработка пылей свинцового производства / И.Р. Польшиванный // Физико-химия и технология свинца. – Алма-Ата, 1984. – Т.1. – С.202-205.
45. Патент 118726, СРР, МКИ С22В 31/00. Способ гидрометаллургической переработки пылей содержащих цинк и свинец, 1987.
46. А. с. 582312 СССР. Способ извлечения свинца из медно-свинцового материала / С.В. Беляев. В.Г. Шкодин, В.П. Малышев, //Открытия. Изобретения - 1977. – №44. – С.97.

47. Карелов, С.В. Комплексная переработка цинка и свинецсодержащих материалов предприятий цветной металлургии / С.В. Карелов, С.В. Мамяченков, С.С. Набойченко. – М.: ЦЕСИИЦМЭИ, 1996.
48. Глазков, Е.Н. Гидрометаллургическая переработка свинцовых продуктов методом аминного выщелачивания / Е.Н. Глазков, А.С. Антонов // Цветные металлы – 1963. – №2. – С.28-32.
49. Зеликин, М.Б. Производство каустической соды химическими способами / М.Б. Зеликин. – М: Госхимиздат, 1964. – 98 с.
50. А. с. 1325098 СССР. Способ отмывки свинцово-цинковых окисленных материалов от сульфат-, хлорид- и фторид- ионов. / Е.В. Маргулис, Н.В. Ходов, П.Е. Маргулис, Э.А. Арчинова, В.И. Тарарина, О.К. Кузнецов, Д.Т. Каргинов Открытия. Изобретения - 1987. - №27. – С.104.
51. Зеленова, Э.И. Производство свинца и цинка в капиталистических и развивающихся странах / Э.И. Зеленова, В.И. Милантьева. Ч.3. Металлургическая переработка основных концентратов - М.: Цветметинформация, 1974.
52. Лоскутов, Ф.М. Металлургия свинца и цинка / Ф.М. Лоскутов - М.: Металлургиздат, 1976.
53. Лоскутов, Ф.М. Металлургия свинца / Ф.М. Лоскутов - М.: Металлургия. 1966.
54. Грейдер, Н.С. Основы металлургии. Т.2. Тяжелые металлы / Под редакцией Н.С. Грейдера, Д.Н. Каушина, Н.А. Стригина, А.В. Троицкого - М.: Металлургиздат, 1982.
55. Пяскулов, И.Н. Металлургия свинца и цинка. Ч 1. Металлургия свинца / И.Н.Пяскулов – Л.: изд. ЛГИ, 1988.
56. Чижиков, Д.М. Металлургия тяжелых цветных металлов / Д.М. Чижиков -М: Изд. АН России, 1998. – 94 с.
57. Зеликман, А.Н. Теория гидрометаллургических процессов. / А.Н. Зеликман, Г.М. Вольдман, Л.В. Белявская / М.: Металлургия. 1975. – 504 с.

58. Сорокина, В.С. Гидрометаллургический способ переработки свинцового сырья ацетатными растворами / В.С. Сорокина, М.П. Смирнов // Цветные металлы – 1990. – №6. – С.28–29.
59. Макарова, С.Н. Последние достижения в производстве свинца. Экспресс информация. Серия III. Производство тяжелых цветных металлов / С.Н. Макарова – М.: ЦНИИЭИЦМ, 1982.
60. Ермилов, В.Е. Труды института металлургии и обогащения / В.Е. Ермилов. // АН Казахской ССР. – 1960. – том III. – С.169.
61. Лефт, А.Л. Изучение кинетики растворимости галенита и сфалерита / А.Л. Лефт, Д.Я. Ливинский, Р.М. Выгода // Вестник АН КазССР. – 1959. - №2.
62. Ермилов, В.В. Выщелачивание коллективного полиметаллического сульфидного концентрата раствором сульфата цинка / В.В. Ермилов, А.Л. Цафт // Известия АН КазССР. – 1959. - вып. 3.
63. Авиададзе, Г.Н. Кинетика восстановления сульфида свинца / Г.Н. Авиададзе, И.С. Тургенев, И.У. Кабисов, О.Ю. Васильева // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. – 1986. - №3.– С.60-63.
64. Герасимов, Я.И. Восстановление сернистого свинца водородом / Я.И. Герасимов, Б.И. Беринг // Сб. работ Гинцветмета ОПТИ. – 1954. - вып. 1.
65. Беринг, Б.И. Восстановление сернистого свинца окисью углерода / Б.И. Беринг, Я.И. Герасимов, В.А. Лебедев // Сб. работ Гвинцветмета ОПТИ – 1954. – вып. 1.
66. Чижиков, Д.М. О кинетике взаимодействия сульфидов железа, меди, свинца и цинка с газами восстановителями / Д.М. Чижиков, Ю.В. Румянцев, Т.Б. Гольдштейн // ДАН СССР – 1974. - Т.275 - №2. - С.406.
67. Николаев, Л.А. Физическая химия / Л.А. Николаев, В.А. Тулупов. - М.: Высшая школа, 1967. – 382 с.
68. U.S. Patent №2351795. Method of treating complex leadzinc ores / C.D. Wood – issued June 20, 1944.
69. Leclerc, N. Hydrometallurgical recovery of zinc and lead from electric arc furnace dust using mononitritotriacetate anion and hexahydrated ferric chloride / N.

- Leclerc, E. Meux, J.M. Lecuire // *Journal of Hazardous Materials* – 2002. – 91(1-3). – P.257-270.
70. Andrews, D. Environmentally sound technologies for recycling secondary lead / D. Andrews, A. Raychaudhuri, C. Frias // *Journal of Power Sources* – 2000. – 88(1). – P.124-129.
71. Rashchi, F. Anglesite flotation: a study for lead recovery from zinc leach residue / F. Rashchi, A. Dashti, M. Arabpour-Yazdi, H. Abdizadeh // *Minerals Engineering* – 2005. – 18(2). – P.205-212.
72. Киселева, С.Н. Научные труды института Собцветметниипроект / С.Н. Киселева // Красноярск, 1968 – 2. – С.182-190.
73. Паномарева, Е.И. Исследования по щелочной гидрометаллургии тяжелых цветных и редких металлов: дис. ... докт. техн. наук / Е.И. Паномарева. – Алма-Ата, 1971 – 500 с.
74. А. с. СССР № 1151595 С25С 1/18. Способ отделения свинцовой губки от катода. / Е.В. Маргулис // *Открытия. Изобретения* – 1978. – №15. – С.78.
75. Пономарева, Е.Н. Исследования по щелочной гидрометаллургии тяжелых, цветных и редких металлов. Автореферат дисс. докт. техн. наук, Алма-Ата, 1971. – 500 с.
76. Nabashi, F. New frontiers in extractive metallurgy / F. Nabashi // *Acta Metallurgica Slovaca* – 2007. – 13(3). – P.420–433.
77. Flett, D.S. Hydrometallurgy of lead / D.S. Flett // *Trans. Inst. Min. Metall.* – 1985. – 94. – P.232-243.
78. Струнников, С.Г. Гидрометаллургические схемы переработки свинцовых концентратов / С.Г.Струнников, Ю.А. Козьмин // *Химия в интересах устойчивого развития* – 2005. – 13. – P.483-490,
79. Naito, K. Aqueous oxidation of lead sulfide concentrate in hydrochloric acid / Naito K., Nabashi F. // *Trans. Instn., Min. Metall.* – 1984.– 93. – P.69-73.
80. US Patent №486806. Process for the extraction of lead from sulphide ores / W.H. Hannay – 1923.

81. Pritzker, M. Model for the ferric chloride leaching of galena / M. Pritzker // Metall. and Mat. Trans. B – 1998. – 29(5). – P.953–960.
82. Dutrizac, J.E. The effect of the elemental sulfur reaction product on the leaching of galena in ferric chloride media / J.E. Dutrizac, T.T. Chen // Metallurgical transactions B – 1990. – 21(6). – P.935–943.
83. Markovich, T.I. Specifics of the sulfuric-acid processing of galena concentrates in the presence of nitrous acid / T.I. Markovich, A.B. Ptitsyn // Journal of Mining Science – 1998. – 34(4). – P.325–332.
84. Пашков, Г.Л. Влияние потенциала и ионов железа (III) на растворимость сульфида свинца в азотной кислоте / Г.Л. Пашков и др. // Гидрометаллургия –2002.– 63. – С.171–179.
85. Godocikova, E. Structural and temperature sensitivity of the chloride leaching of copper, lead and zinc from a mechanically activated complex sulphide / E. Godocikova et al. // Hydrometallurgy – 2002. – 65. – P.83–93.
86. Balaz, P. Mechanical activation in hydrometallurgy / P. Balaz // Int. J. Miner. Process. –2003. – 72. – P.341–354.
87. Pacholewska, M. Bioleaching of galena flotation concentrate / M. Pacholewska // Physicochemical Problems of Mineral Processing – 2004. – 38. – P.281–290.
88. Гайбуллаева, З.Х. Изучение физико-химических свойств галенитсодержащих концентратов месторождения Кони Мансур Таджикистана / З.Х. Гайбуллаева, Г.Т. Насымов, А. Рафиев, С.М. Махмадуллоева // Вестник Таджикского Национального Университета, серия естественных наук – 2017. – №1/1. – С.165-170.
89. Гайбуллаева, З.Х. Гидрометаллургическая переработка свинецсодержащих концентратов / З.Х. Гайбуллаева, Г.Т. Насымов // Материалы республиканской научно-теоретической конференции молодых ученых ТГУ «Миролюбивая школа Лидера нации – Путеводитель молодежи для процветающего настоящего и будущего» посвященной 20-летию Национального согласия и Года молодежи – Душанбе, 18-19 мая 2017. – С.89–92.

90. Гайбуллаева, З.Х. Изучение кинетики выщелачивания свинца из концентратов месторождения Кони Мансур / З.Х. Гайбуллаева, Г.Т. Насымов // Вестник Таджикского Технического Университета им. академика М.С. Осими – 2015. – №2(30). – С.47–53.
91. Гайбуллаева, З.Х. Воздействие температуры на кинетику выщелачивания полиметаллических сульфидных концентратов месторождения Кони Мансур / З.Х. Гайбуллаева, Г.Т. Насымов // Вестник Таджикского Технического Университета, Серия:Инженерные исследования – 2016. – №2(34). – С.50–57.
92. Гайбуллаева, З.Х. Кинетические исследования кислотного разложения галенитсодержащих концентратов месторождения Кони Мансур Таджикистана / З.Х. Гайбуллаева, Г.Т. Насымов // Вестник Таджикского Национального Университета, Серия естественных наук – 2017. – №1/1. – С.195-199.
93. Гайбуллаева, З.Х. Извлечение ценных компонентов из отходов производства, Физиология и медицина. Исследования, образование, высокие технологии / З.Х. Гайбуллаева, Г.Т. Насымов // Сборник статей VII международной научно-практической конференции – Санкт-Петербург, 20-21 ноября 2014. – С.127-134.
94. Гайбуллаева, З.Х. Извлечение свинца из концентратов месторождения Кони Мансур малоэнергоемким способом / З.Х. Гайбуллаева, Г.Т. Насымов // Материалы научно-практического семинара посвященной 100-летию НИТУ «МИСиС», «Наука-Производству» –Турсунзаде, 26-27 декабря 2017. – С.25-28.
95. Nasymov, G. Chemical, morphological, and kinetic study of lead extraction from the Koni Mansur polymetallic deposit / G. Nasymov, Z. Gaibullaeva, N. Ay, A. Smirnova // Hydrometallurgy – 2019. – 183. – P.159-165.
96. Altiokka, M.R. Investigation of the dissolution kinetics of kaolin in HCl solution / M.R. Altiokka, H.L. Hosgun // Hydrometallurgy – 2003. – 68. – P.77–81.

97. Altiokka, M.R. Investigation of the dissolution kinetics of meta-kaolin in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution / M.R. Altiokka, H. Akalin, N. Melek, S. Akyalcin, // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2010. – 49. – P.12379–12382,
98. Halikia, I. Lead sulphide leaching kinetics in nitric acid solutions / I. Halikia, L. Zoumpoulakis, E. Christodoulou // *Erzmetall* – 2002. – 55(3). – P.166–175.
99. Levenspiel, O. Chemical reaction engineering / O. Levenspiel – 3<sup>rd</sup> edition – New York: John Wiley & Sons, Inc., 1999. – 668 p.
100. Habashi, F. Hydrometallurgy of lead / F. Habashi // *Metallurgia* – 2005. – 59(3). – P.114–118.
101. Aydoğān, S. Kinetics of galena dissolution in nitric acid solutions with hydrogen peroxide / S. Aydoğān, M. Erdemođlu, G. Uçar and A. Aras // *Hydrometallurgy* – 2007. – 88. – P.52–57.
102. Aydogan, S. Dissolution kinetics of galena in acetic acid solutions with hydrogen peroxide / S. Aydogan, A. Aras, G. Ucar, M. Erdemoglu // *Hydrometallurgy* – 2007. – 89. – P.189–195.
103. Холмогоров, А.Г. Активация PbS гидрометаллургической обработкой в растворе азотной кислоты / А.Г. Холмогоров, Г.Л. Пашков, Е.В. Михлина, Л.В. Шашина, А.М. Жижаев // *Химия для устойчивого развития* – 2003. – 11. – С.879-881.
104. Baba, A.A. A study of dissolution kinetics of a Nigerian galena ore in hydrochloric acid / A.A. Baba, F.A. Adekola// *Journal of Saudi Chemical Society* – 2012. – 16(4). – P.377–386.
105. Nu-Nez, C. Kinetics of galena dissolution in hydrochloric acid–chloride solutions / C. Nu-Nez, F. Espiell, J. Garcia-zayas // *Metall. Trans. B* – 1990. – 21(1). – P.11–17.
106. Feurstenau, M.C. The kinetics of leaching galena with ferric nitrate / M.C. Feurstenau, C.O. Nebo, B.V. Elango, K.H. Han // *Metall. Trans. B* – 1987. –18B. – P.25–30.

107. Sinadinovic, D. Leaching kinetics of lead from lead (II) sulphate in aqueous calcium chloride and magnesium chloride solutions / D. Sinadinovic, Z. Kamberovic, A. Sutic // *Hydrometallurgy* – 47 – 1997.– P.137–147.
108. Olanipekun, E.O. Quantitative leaching of galena / E.O. Olanipekun // *Bull. Chem. Soc. Ethiopia* – 2000. – 14(1). – P.25–32.
109. Warren, G.W. The effect of chloride ion on the ferric chloride leaching of galena concentrate / G.W. Warren, S. Kim, H. Henein // *Metall. Trans. B* – 1987. – 15B. – P.59–69.
110. Dutrizac, J.E. The leaching of galena in ferric sulphate media/ J.E. Dutrizac, T.T. Chen // *Met. and Mat. Trans. B* – 2004. – 26B(4). – P.61–69.
111. Khalique, A. Effect of sodium chloride on dissolution of galena in aqueous acid solution / A. Khalique, A. Akram, A.S. Ahmed, N. Hamid // *Pak. J. Sci. Ind. Res.* – 2005. – 48(4) – P.236–239.
112. Canadian Patent No: CA 238665. Production of lead solutions from lead ore / G.E. Kingsley – 1924.
113. Wang, S. Electronegative leaching of galena with ferric chloride / S. Wang, Z. Fang, Y. Wang, Y. Chen // *Miner. Eng.* – 2003. – 16 – P.869–872.
114. Habashi, F. Textbook of hydrometallurgy / F. Habashi – 2<sup>nd</sup> edition– Québec: Métallurgie Extractive Québec, 1999. – 739 p.
115. Михлин, Ю. Электрохимическое поведение галенита (PbS) в водных растворах азотной и хлорной кислот / Ю. Михлин, А. Куклинский, Е. Михлина, В. Каргин и И. Асанов // *Журнал прикладной электрохимии* – 2004. – 34 – С.37-46.
116. Montgomery, D.C. Design and analysis of experiments / D.C. Montgomery – 8<sup>th</sup> edition – New York: John Wiley & Sons, Inc., 2012. – 752 p.
117. Albayrak, A.S. Uygulamalı çok değişkenli istatistik teknikleri / A.S. Albayrak – 1. Baskı – Ankara: Asil Yayınevi, 2006. – 500 s.
118. Spiegel, M.R. Schaum's outline of statistics / M.R. Spiegel and L.J Stephens – 4<sup>th</sup> edition – New York: McGraw Hill, 2008.

119. Гайбуллаева З.Х. Применение линейной регрессии над данными технологического процесса / З.Х. Гайбуллаева, Г.Т. Насымов // Материалы VIII международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования», Часть 2 – Душанбе, 3-4 ноября 2016.
120. Ay, N. Investigation of lead extraction process from galena concentrates by full factorial design / N. Ay, G. Nasymov // 22nd International Mining Congress and Exhibition of Turkey (IMCET 2011) – Ankara, 11–13 May 2011. – P.217–219.
121. Гайбуллаева, З.Х. Гидрометаллургический способ переработки свинцовых полиметаллических концентратов / З.Х. Гайбуллаева, Г.Т. Насымов, С.М. Махмадуллоева // Материалы республиканской научно-практической конференции посвященной Посланию Основателя национального согласия и единства-Лидера нации, Президента Республики Таджикистан, уважаемого Эмомали Рахмона к Маджлиси Оли «Послание – Программа стабильного экономического и социального развития страны» – Душанбе, 7 февраля 2017. – С.144–147.
122. Eren, E. Factorial design to obtain white colour porcelain / E. Eren, N. Erginel, N. Ay // Ceramika – 2006. – 97 – P.85–94.

# ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

## РЕСПУБЛИКА ТАДЖИКИСТАН ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

### УДОСТОВЕРЕНИЕ

Гражданин **Насымов Г.Т.**

Является автором изобретения **Способ извлечения свинца из полиметаллических сульфидных концентратов**

На изобретение выдан малый патент №ТJ **863**

Патентообладатель **Гайбуллоева З.Х., Насымов Г.Т.**

Страна **Республика Таджикистан**

Соавторы **Гайбуллоева З.Х.**

Приоритет изобретения **19.01.2017**

Дата подачи заявки **19.01.2017**

Заявка № **1701091**

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Республики Таджикистан **5 декабря 2017**

Малый действителен с **19 января 2017** г. по **19 января 2027** г.  
Патент

Настоящее удостоверение предъявляется при реализации прав и льгот, установленных действующим законодательством



Утверждаю  
 Генеральный директор  
 ОАО «ГОК Адрасмон»  
 Б.К.Каримов  
 07.12 2016 г.

**АКТ**  
**об использовании результатов кандидатской**  
**диссертационной работы Насымова Голибшо Тагдировича**

**Комиссия в составе:**

Мамаджанов С.К. – тех. директор ОАО «ГОК Адрасмон» - председатель

**Члены комиссии:**

Мурзалиев М.Х. – начальник ПТО ОАО «ГОК Адрасмон»

Халилов С. – заместитель ген.директора ОАО «ГОК Адрасмон»

составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы на тему «Кинетика азотнокислотного разложения галенитовых полиметаллических концентратов месторождения Конимансур Республики Таджикистан», предоставленной на соискание ученой степени кандидата технических наук, приняты к использованию при разработке проекта производства для получения свинца путем разложения галенитового концентрата.

Для использования в проекте производства получения свинца, приняты следующие положения диссертации:

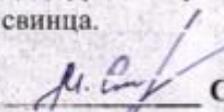
1. Результаты кинетических исследований процесса азотнокислотного разложения галенитовых концентратов при концентрации раствора кислоты  $\text{HNO}_3$  - 0,5-3,0 моль/л при температурах 25-65° С и продолжительности обработки 5-90 минут.

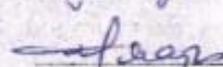
2. Оптимальные режимы проведения процесса: концентрации раствора кислоты  $\text{HNO}_3$  - 3,0 моль/л, температуры 55°С и продолжительности обработки 70 минут.

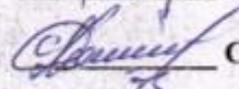
3. Математическая модель процесса разложения галенитового концентрата, позволяющая определить влияние параметров на степень извлечения свинца из концентрата:

- температура – 42,8%;
- концентрация кислоты – 31,9%;
- время обработки – 15,5%.

Использование указанных результатов позволяет разработать малоэнергетическую гидрометаллургическую технологию переработки концентратов для получения свинца.

Председатель комиссии:  С.К.Мамаджанов

Члены комиссии  М.Х.Мурзалиев

 С.Халилов

Значения выхода свинца полученные для галенитсодержащих концентратов с двумя повторами

Испытание	Код	Концентрат №1		Концентрат №2	
		Выход Pb, %			
		а	б	а	б
1	111	12.43	11.90	4.75	4.11
2	112	12.60	12.32	6.82	4.46
3	113	11.90	12.85	9.38	8.32
4	114	12.70	12.18	11.50	11.09
5	115	13.02	12.42	12.25	12.30
6	116	13.68	14.02	12.87	16.38
7	117	15.58	14.62	15.10	19.33
8	118	16.23	16.53	18.36	20.28
9	121	12.63	13.95	6.99	6.21
10	122	12.97	12.55	8.40	8.11
11	123	13.12	13.01	10.73	11.09
12	124	13.70	14.13	12.67	12.59
13	125	14.28	16.56	16.64	14.35
14	126	16.66	22.37	20.42	18.52
15	127	17.52	31.85	24.39	22.71
16	128	22.20	35.24	28.35	27.07
17	131	14.59	15.30	10.88	12.99
18	132	15.09	16.46	15.52	14.10
19	133	15.76	18.03	17.60	15.91
20	134	17.29	18.66	21.05	18.97
21	135	21.62	21.40	21.52	28.14
22	136	23.82	26.42	26.99	32.92
23	137	29.33	30.09	38.56	36.49
24	138	32.37	32.75	43.14	40.79
25	141	19.09	17.52	17.50	14.93
26	142	19.49	20.10	22.42	20.94
27	143	21.64	22.63	26.25	24.90
28	144	24.94	26.39	30.38	29.31
29	145	28.08	28.31	37.63	34.35
30	146	32.11	35.63	43.99	44.42
31	147	39.58	42.51	47.44	48.34
32	148	43.48	46.94	52.74	58.13
33	151	36.43	39.94	18.63	19.65
34	152	43.30	45.01	40.31	42.18
35	153	49.06	47.57	47.42	51.50
36	154	54.07	52.53	54.33	58.91

37	155	63.90	61.30	65.25	66.18
38	156	63.98	70.57	69.65	69.84
39	157	75.10	77.14	73.67	71.17
40	158	80.62	74.80	79.54	75.81
41	211	12.21	11.27	5.88	7.84
42	212	12.15	11.98	7.84	7.84
43	213	11.52	12.18	9.80	9.80
44	214	12.19	12.33	13.73	11.76
45	215	12.86	12.94	15.69	17.65
46	216	16.83	15.30	20.92	21.57
47	217	23.70	23.04	24.84	23.53
48	218	28.73	30.85	29.41	27.45
49	221	13.07	13.45	7.84	9.80
50	222	14.33	14.26	11.76	15.69
51	223	15.24	15.12	15.69	17.65
52	224	15.52	15.99	17.65	19.61
53	225	19.09	17.75	20.92	23.53
54	226	21.13	21.21	27.45	29.41
55	227	27.86	30.77	35.29	35.95
56	228	34.80	37.15	39.87	41.18
57	231	16.84	17.00	12.42	13.73
58	232	20.23	19.06	21.57	21.57
59	233	22.08	20.57	27.45	27.45
60	234	24.91	21.52	35.29	31.37
61	235	27.96	26.81	41.18	39.22
62	236	36.08	33.78	47.06	42.48
63	237	40.84	37.81	50.33	49.02
64	238	44.95	45.67	54.90	52.94
65	241	26.20	21.84	19.61	17.65
66	242	29.91	27.69	30.72	29.41
67	243	31.15	30.73	39.22	41.83
68	244	34.99	36.15	42.48	45.10
69	245	42.61	40.95	50.98	54.25
70	246	51.90	48.29	56.86	60.78
71	247	58.98	57.52	64.71	68.63
72	248	64.43	61.69	68.63	72.55
73	251	46.79	45.31	23.53	25.49
74	252	52.99	54.05	41.18	43.14
75	253	59.39	58.64	51.63	54.25
76	254	63.74	61.33	62.75	58.82
77	255	66.72	66.84	76.47	68.63
78	256	76.84	73.88	88.24	82.35
79	257	77.09	77.55	94.12	92.16

80	258	77.87	79.56	98.04	97.39
81	311	14.42	13.16	7.84	9.80
82	312	14.21	13.14	11.76	13.73
83	313	14.79	15.30	14.38	15.69
84	314	18.02	18.53	17.65	19.61
85	315	22.50	20.71	21.57	23.53
86	316	30.82	28.50	23.53	27.45
87	317	43.83	45.60	27.45	33.33
88	318	53.11	50.51	35.95	39.22
89	321	17.07	17.32	13.73	11.76
90	322	17.72	18.50	19.61	21.57
91	323	18.66	20.74	23.53	23.53
92	324	20.13	22.04	27.45	25.49
93	325	26.69	23.62	35.29	31.37
94	326	37.82	35.79	41.83	39.22
95	327	48.05	50.72	49.02	47.06
96	328	59.88	59.83	52.94	52.94
97	331	21.57	23.70	17.65	17.65
98	332	24.58	25.96	33.33	35.29
99	333	27.97	27.49	43.14	45.10
100	334	30.37	29.86	47.06	49.02
101	335	36.30	34.67	55.56	56.86
102	336	45.57	41.35	64.71	67.97
103	337	52.42	57.70	68.63	70.59
104	338	70.78	63.10	70.59	72.55
105	341	31.15	31.71	21.57	23.53
106	342	39.78	38.47	45.10	45.10
107	343	43.91	49.47	57.52	55.56
108	344	50.38	56.52	68.63	62.75
109	345	58.37	59.54	74.51	71.24
110	346	67.56	65.05	86.27	83.01
111	347	74.07	74.78	93.46	92.16
112	348	80.75	78.44	99.35	100.00
113	351	50.79	56.49	28.10	25.49
114	352	63.38	70.38	58.82	60.78
115	353	73.62	74.00	70.59	71.90
116	354	80.33	75.89	78.43	76.47
117	355	82.68	77.37	88.24	82.35
118	356	85.35	83.62	94.12	86.27
119	357	87.23	88.84	98.69	94.12
120	358	89.61	91.79	100.00	100.00
121	411	15.55	14.84	9.80	11.76
122	412	16.56	20.30	13.73	13.73

123	413	24.16	29.82	19.61	17.65
124	414	33.28	38.29	23.53	21.57
125	415	41.98	44.35	29.41	27.45
126	416	53.09	56.86	37.25	31.37
127	417	63.03	65.70	43.14	39.22
128	418	65.21	69.96	49.02	47.71
129	421	19.91	17.57	13.73	14.38
130	422	19.60	18.51	27.45	29.41
131	423	27.26	26.51	35.29	37.25
132	424	39.32	33.31	43.14	45.10
133	425	48.00	46.23	49.02	50.98
134	426	56.59	53.82	54.25	60.78
135	427	69.58	64.94	58.82	62.75
136	428	76.24	77.87	62.75	64.71
137	431	35.89	32.16	19.61	21.57
138	432	52.14	54.59	41.18	38.56
139	433	68.24	69.48	52.94	50.98
140	434	73.35	75.20	64.71	66.67
141	435	81.22	80.07	70.59	72.55
142	436	82.62	81.85	74.51	76.47
143	437	86.55	83.75	79.08	80.39
144	438	83.74	90.17	84.31	86.27
145	441	51.52	48.52	23.53	27.45
146	442	64.67	64.67	58.82	60.78
147	443	70.44	74.11	72.55	71.90
148	444	73.27	79.15	78.43	80.39
149	445	80.99	82.46	88.24	87.58
150	446	82.77	84.52	94.12	93.46
151	447	87.49	89.81	98.69	99.35
152	448	92.67	92.23	100.00	100.00
153	451	65.15	70.14	31.37	33.33
154	452	67.19	72.19	73.86	75.82
155	453	75.91	75.01	84.31	82.35
156	454	77.72	78.76	90.20	86.27
157	455	81.47	81.96	94.12	94.12
158	456	83.05	88.82	98.69	98.04
159	457	89.44	91.66	100.00	100.00
160	458	92.87	95.46	100.00	100.00
161	511	23.02	20.05	13.73	15.03
162	512	26.51	24.20	19.61	18.25
163	513	44.44	37.40	35.29	34.02
164	514	56.48	46.39	49.02	46.53
165	515	66.05	55.33	56.86	51.67

166	516	72.34	62.97	62.75	59.65
167	517	74.14	70.28	70.59	67.59
168	518	76.54	71.93	74.51	73.92
169	521	43.38	42.23	17.65	18.18
170	522	54.68	56.57	33.33	36.00
171	523	62.90	68.77	47.06	48.16
172	524	67.35	73.82	64.05	63.17
173	525	75.82	80.65	76.47	75.96
174	526	83.52	82.69	86.27	83.18
175	527	86.28	85.01	94.12	91.50
176	528	88.98	86.32	100.00	94.41
177	531	66.34	70.31	23.53	21.57
178	532	73.55	77.97	50.98	47.06
179	533	79.02	81.90	68.63	64.71
180	534	83.60	86.53	78.43	76.47
181	535	84.02	85.06	86.27	88.24
182	536	87.99	85.65	92.16	96.08
183	537	93.81	92.87	98.69	100.00
184	538	95.38	96.68	100.00	100.00
185	541	74.20	75.43	27.45	29.41
186	542	76.50	77.68	68.63	66.67
187	543	78.65	80.73	80.39	76.47
188	544	82.16	82.83	88.24	83.66
189	545	85.54	85.46	92.16	94.12
190	546	89.34	87.60	96.73	97.39
191	547	93.99	91.16	100.00	100.00
192	548	98.97	98.85	100.00	100.00
193	551	76.27	76.51	33.33	32.68
194	552	77.68	78.79	76.47	76.47
195	553	81.09	80.64	84.31	82.35
196	554	82.44	83.36	90.20	88.24
197	555	84.29	85.75	92.81	94.12
198	556	90.63	93.44	99.35	100.00
199	557	95.46	98.49	100.00	100.00
200	558	100.00	99.98	100.00	100.00