



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114873647 A

(43) 申请公布日 2022. 08. 09

(21) 申请号 202210356722.5

C22B 30/04 (2006.01)

(22) 申请日 2022.04.06

(71) 申请人 中南大学

地址 410083 湖南省长沙市岳麓区麓山南路932号

(72) 发明人 孙伟 韩海生 田佳 彭竣 刘勇
沈吉峰 胡文吉豪 王宇峰
张茱斐

(74) 专利代理机构 长沙市融智专利事务所(普通合伙) 43114

专利代理师 张伟

(51) Int. Cl.

C01G 49/00 (2006.01)

C22B 1/02 (2006.01)

C22B 7/00 (2006.01)

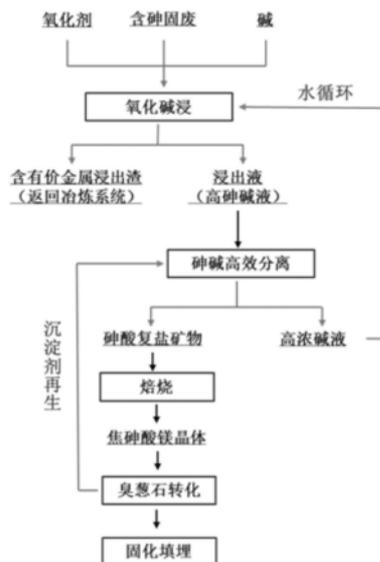
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种有色冶炼含砷固废无害化资源化处理的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种有色冶炼含砷固废无害化及资源化处理的方法,该方法是将有色冶炼含砷固废经过氧化碱浸及镁铵试剂沉淀,得到鸟粪石型磷酸复盐矿物沉淀;将鸟粪石型磷酸复盐矿物沉淀与氧化镁混合焙烧得到焦磷酸镁焙烧渣,将焦磷酸镁焙烧渣与酸性硫酸铁溶液进行搅拌反应得到臭葱石沉淀。该方法在利用鸟粪石型磷酸复盐矿化沉淀实现砷碱分离的基础上,利用鸟粪石型磷酸复盐矿物与氧化镁混合焙烧形成结晶度高的焦磷酸镁,并利用焦磷酸镁在酸性硫酸铁溶液中缓慢溶解的特点,生成颗粒大、结晶度高、溶解度低的臭葱石晶体,该方法实现了含砷固废中砷组分的安全化处置,且该方法简单快速、高效、低成本,满足工业化生产。



1. 一种有色冶炼含砷固废无害化资源化处理的方法,其特征在于:包括以下步骤:
 - 1) 将有色冶炼含砷固废进行氧化碱浸,得到有价金属富集渣和含砷碱性浸出液;
 - 2) 含砷碱性浸出液与镁铵试剂进行搅拌反应I,得到鸟粪石型磷酸复盐矿物沉淀和碱性溶液;
 - 3) 将鸟粪石型磷酸复盐矿物沉淀与氧化镁混合焙烧,得到焦磷酸镁焙烧渣;
 - 4) 将焦磷酸镁焙烧渣与酸性硫酸铁溶液进行搅拌反应II,得到臭葱石沉淀和镁盐溶液。
2. 根据权利要求1所述的一种有色冶炼含砷固废无害化资源化处理的方法,其特征在于:所述有色冶炼含砷固废包括铜烟灰和/或铅阳极泥。
3. 根据权利要求1所述的一种有色冶炼含砷固废无害化资源化处理的方法,其特征在于:所述氧化碱浸的条件为:以双氧水和/或臭氧作为氧化剂,以氢氧化钠和/或碳酸钠作为碱浸介质,浸出温度为 $50\sim 90^{\circ}\text{C}$,搅拌速度为 $200\sim 700\text{rpm}$,浸出时间为 $1\sim 3\text{h}$;有色冶炼含砷固废磨矿至粒度 $\leq 1\text{mm}$;碱浸介质的浓度为 $0\sim 4\text{mol/L}$;液固比为 $4\sim 10\text{mL/g}$ 。
4. 根据权利要求1所述的一种有色冶炼含砷固废无害化资源化处理的方法,其特征在于:所述铵镁试剂由镁化合物和铵盐按照摩尔比 $n(\text{Mg}/\text{N})=0.2\sim 1.0$ 组成。
5. 根据权利要求4所述的一种有色冶炼含砷固废无害化资源化处理的方法,其特征在于:

所述镁化合物为氧化镁、氯化镁、硫酸镁中至少一种;

所述铵盐为碳酸氢铵、氯化铵、硫酸铵中至少一种。
6. 根据权利要求4所述的一种有色冶炼含砷固废无害化资源化处理的方法,其特征在于:所述铵镁试剂在含砷碱性浸出液中的加入量以镁和砷的摩尔比 $n(\text{Mg}/\text{As})=1.2\sim 2.5$ 计量。
7. 根据权利要求1所述的一种有色冶炼含砷固废无害化资源化处理的方法,其特征在于:所述搅拌反应I的条件为:温度为 $30\sim 50^{\circ}\text{C}$,搅拌速度为 $300\sim 500\text{r}/\text{pm}$,时间为 $1\sim 3\text{h}$ 。
8. 根据权利要求1所述的一种有色冶炼含砷固废无害化资源化处理的方法,其特征在于:所述鸟粪石型磷酸复盐矿物沉淀与氧化镁的质量比为 $100:5\sim 10$ 。
9. 根据权利要求1所述的一种有色冶炼含砷固废无害化资源化处理的方法,其特征在于:所述焙烧的条件为:焙烧温度 $500\sim 600^{\circ}\text{C}$,焙烧时间 $5\sim 7\text{h}$ 。
10. 根据权利要求1所述的一种有色冶炼含砷固废无害化资源化处理的方法,其特征在于:所述搅拌反应II的条件为:搅拌速度为 $500\text{r}/\text{min}\sim 800\text{r}/\text{min}$,温度为 $90\sim 110^{\circ}\text{C}$,时间为 $2\sim 3\text{h}$;焦磷酸镁焙烧渣与酸性硫酸铁溶液的比例按照摩尔比 $n(\text{Fe}/\text{As})=1.5\sim 3.0$ 计量;酸性硫酸铁溶液的pH为 $1\sim 4$ 。

一种有色冶炼含砷固废无害化资源化处理的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种有色冶炼含砷固废综合处理的方法,具体涉及一种有色冶炼含砷固废无害化资源化处理的方法,适用于含砷固废的无害化处置及资源化利用技术领域。

背景技术

[0002] 有色冶炼含砷固废具有产量大、砷含量高、有价金属多等特点。传统酸浸处理工艺虽然能够分离有色冶炼含砷固废中的砷组分,但是酸浸过程中会同步浸出大量有价金属,不仅有价金属损失率大,而且后续砷与金属分离困难。碱浸处理工艺虽然能够选择性分离含砷固废中的砷组分,但是后续含砷碱性浸出液的处理却始终是碱法处理的瓶颈问题。针对含砷固废碱性含砷浸出液,传统工艺采用硫酸酸化后加铁盐处理,通过形成砷铁化合物沉淀实现砷组分的高效沉淀分离。但是,铁盐除砷对反应条件要求很高,制备条件对形成砷铁化合物的物相、结晶度、形貌、粒度等有显著影响,并进一步影响砷铁化合物的稳定性。为了制备稳定性较高的臭葱石晶体(结晶度较好的砷酸铁)通常采用在含砷溶液中缓慢滴加亚铁离子和双氧水,使得铁离子与砷酸根离子缓慢反应形成结晶度高、比表面积小的臭葱石。实际上,即使通过控制反应条件,利用含砷碱液制备了稳定性很好的臭葱石晶体,铁盐除砷后的溶液呈酸性,无法返回碱浸工序,只能作为含砷废水处理后排放,成本相对较高。中国专利(CN108611494A)提出了一种砷碱渣资源化高效综合利用的方法。该方法利用鸟粪石型砷酸复盐结晶沉淀解决了碱性浸出液中砷与碱的高效分离问题,实现了碱组分的资源化回收,但是产生的鸟粪石型砷酸复盐沉淀稳定性并不高,需要进一步固化处理,否则容易造成二次污染。

发明内容

[0003] 针对现有技术中镁铵试剂沉淀法实现砷碱分离后的鸟粪石型砷酸复盐难以得到资源化利用、砷组分安全处置困难等技术问题,本发明的目的是在于提供一种有色冶炼含砷固废无害化资源化处理的方法,该方法在通过鸟粪石型砷酸复盐矿物实现碱浸液中砷与碱选择性分离的基础上,将鸟粪石型砷酸复盐矿物转化成结晶度较高的焦砷酸镁,并利用焦砷酸镁结晶度高、在酸性硫酸铁溶液中溶解速度慢的特性来制备稳定性很高的臭葱石矿物,从而实现了有色冶炼含砷固废的资源化及安全化处置,整个工艺流程快速、高效、低成本,且过程简单、操作方便,满足工业化生产。

[0004] 为了实现上述技术目的,本发明提供了一种有色冶炼含砷固废无害化资源化处理的方法,该方法包括以下步骤:

[0005] 1) 将有色冶炼含砷固废进行氧化碱浸,得到有价金属富集渣和含砷碱性浸出液;

[0006] 2) 含砷碱性浸出液与镁铵试剂进行搅拌反应I,得到鸟粪石型砷酸复盐矿物沉淀和碱性溶液;

[0007] 3) 将鸟粪石型砷酸复盐矿物沉淀与氧化镁混合焙烧,得到焦砷酸镁焙烧渣;

[0008] 4) 将焦砷酸镁焙烧渣与酸性硫酸铁溶液进行搅拌反应II,得到臭葱石沉淀和镁盐

溶液。

[0009] 以往工艺,利用镁铵试剂可以将含砷碱性浸出液中的砷高选择性转化成鸟粪石型磷酸复盐矿物沉淀,从而实现砷碱分离,并有利于碱性溶液的循环利用,但是鸟粪石型磷酸复盐矿物沉淀的处理过程存在新的问题,目前还没有很好的方法实现其资源化利用,且其稳定性相对较差,容易造成二次污染,只能将其进行二次固化填埋处理。本发明技术方案的关键是在于实现鸟粪石型磷酸复盐矿物沉淀转化,利用氧化镁与鸟粪石型磷酸复盐矿物进行高温固相反应转化成结晶度较高的焦磷酸镁,而高结晶度的焦磷酸镁在酸性硫酸铁溶液中能够缓慢溶解并释放磷酸根离子,形成颗粒大、结晶度高、溶解度低的臭葱石晶体,从而实现了含砷固废中砷组分的安全化处置,同时获得可以循环使用镁盐溶液。

[0010] 本发明在实现鸟粪石型磷酸复盐矿物的转化过程中,关键是利用氧化镁作为砷稳定剂和固相反应的促进剂,鸟粪石型磷酸复盐矿物的高温固相反应过程中主要发生的反应为: $2\text{MgNH}_4\text{AsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7 + 2\text{NH}_3(\text{g}) + 13\text{H}_2\text{O}$,其中,氧化镁能够促进反应进行,对砷起到稳定作用减少焙烧过程中砷组分的损失,同时能够促进焦磷酸镁的矿化结晶,焦磷酸镁在酸性硫酸铁溶液中发生的反应主要为: $2\text{Fe}^{3+} + \text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{FeAsO}_4 + 2\text{Mg}^{2+} + 2\text{H}^+$,其中,酸性硫酸铁溶液中高度结晶的焦磷酸镁的缓慢溶解是合成大颗粒、高结晶度臭葱石的关键。

[0011] 作为一个优选的方案,所述有色冶炼含砷固废包括铜烟灰和/或铅阳极泥。这些有色冶炼含砷固废是现有技术中比较常见的含砷冶炼固废。

[0012] 作为一个优选的方案,所述氧化碱浸的条件为:以双氧水和/或臭氧作为氧化剂,以氢氧化钠和/或碳酸钠作为碱浸介质,浸出温度为 $50\sim 90^\circ\text{C}$,搅拌速度为 $200\sim 700\text{rpm}$,浸出时间为 $1\sim 3\text{h}$;有色冶炼含砷固废磨矿至粒度 $\leq 1\text{mm}$;碱浸介质的浓度为 $0\sim 4\text{mol/L}$;液固比为 $4\sim 10\text{mL/g}$ 。在优选的条件下,利用磷酸盐溶于碱液而大部分金属组分不溶于碱液的特点,从而实现砷组分与大部分金属组分的选择性分离。具体的浸出过程为:将有色冶炼含砷固废经过碎磨后,与水混合,然后加入氧化剂和碱。为了不引入杂质,氧化剂优选为双氧水或臭氧,氧化剂的使用量为将有色冶炼含砷固废中三价砷氧化为五价砷所需理论氧化剂摩尔用量的 $1.5\sim 2.0$ 倍。

[0013] 作为一个优选的方案,所述铵镁试剂有镁化合物和铵盐按照摩尔比 $n(\text{Mg}/\text{N}) = 0.2\sim 1.0$ 组成。优选的铵镁试剂能够发挥最佳的除砷效果。

[0014] 作为一个优选的方案,所述镁化合物为氧化镁、氯化镁、硫酸镁中至少一种。

[0015] 作为一个优选的方案,所述铵盐为碳酸氢铵、氯化铵、硫酸铵中至少一种。

[0016] 这些镁化合物和铵盐均为常见的镁盐及铵盐,两者可以与磷酸根转化成化学结构稳定的磷酸镁铵沉淀。

[0017] 作为一个优选的方案,所述铵镁试剂在含砷碱性浸出液中的加入量以镁和砷的摩尔比 $n(\text{Mg}/\text{As}) = 1.2\sim 2.5$ 计量。在优选的比例下不但能够实现砷的高效转化,而且可以减少镁离子在碱性溶液中的残留。

[0018] 作为一个优选的方案,所述搅拌反应I的条件为:温度为 $30\sim 50^\circ\text{C}$,搅拌速度为 $300\sim 500\text{r}/\text{pm}$,时间为 $1\sim 3\text{h}$ 。在优选的搅拌反应条件下,能够控制鸟粪石型磷酸复盐矿物沉淀的快速沉降过程。

[0019] 作为一个优选的方案,所述鸟粪石型磷酸复盐矿物沉淀与氧化镁的质量比为 $100:5\sim 10$ 。利用氧化镁与鸟粪石型磷酸复盐矿物沉淀一起进行高温固相反应,氧化镁不但具有

固砷的作用,能够减少高温焙烧过程中砷组分的挥发,而且能够促进焙烧渣中焦磷酸镁的结晶过程。当氧化镁添加量太少时,焙烧过程中部分砷组分会损失掉,同时焦磷酸镁结晶效果也会受到影响,进而影响后续臭葱石晶的合成过程,而氧化镁添加量过多则会提高成本,而且焙烧渣的品位也会较低。

[0020] 作为一个优选的方案,所述焙烧的条件为:焙烧温度 $500\sim 600^{\circ}\text{C}$,焙烧时间 $5\sim 7\text{h}$ 。当焙烧温度过高时,则最终焙烧渣的成分主要为 $\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2$,其稳定性很高,在酸性溶液中溶解速度较慢,不利于后续臭葱石的合成,而焙烧温度太低,最终焙烧渣呈无定形状态赋存,结晶效果很差,在酸性溶液中会迅速溶解,同样不利于后续臭葱石的合成。优选的焙烧条件能够获得较高的结晶度较高的焦磷酸镁晶体,而高结晶度的焦磷酸镁晶体在酸性硫酸铁溶液中能够稳定、缓慢溶解,有利于后续颗粒大、结晶度高、溶解度低的臭葱石晶体的合成。焙烧可以在常规的空气或惰性气氛下焙烧,没有特殊要求。

[0021] 作为一个优选的方案,所述搅拌反应II的条件为:搅拌速度为 $500\text{r}/\text{min}\sim 800\text{r}/\text{min}$,温度为 $90\sim 110^{\circ}\text{C}$,时间为 $2\sim 3\text{h}$;焦磷酸镁焙烧渣与酸性硫酸铁溶液的比例按照摩尔比 $n(\text{Fe}/\text{As})=1.5\sim 3.0$ 计量,所述酸性硫酸铁的pH为 $1\sim 4$,优选为pH为 $2\sim 3$,如果pH过低,则会加快焦磷酸镁焙烧渣的溶解速率,影响高度结晶、大颗粒的臭葱石晶体的生成,如果pH过低,则反应速率过慢,影响反应效率。在优选的条件下能够合成稳定性较高、砷浸出毒性很低的臭葱石晶体。

[0022] 本发明得到的镁盐溶液返回作为铵镁试剂成分返回使用。

[0023] 相对现有技术,本发明技术方案带来的有益技术效果:

[0024] 现有技术直接采用铁盐去除碱性浸出液中砷组分存在一些明显的弊端,如合成的砷铁化合物稳定性较差,且形成稳定性强的臭葱石晶体的效率低、成本高,而除砷后的溶液无法循环利用等。而本发明提供的方法,一方面,基于鸟粪石型磷酸复盐矿物选择性沉淀的特性,解决了碱性浸出液中砷组分与碱组分选择性分离难题,另外一方面,基于鸟粪石型磷酸复盐矿物与氧化镁通过高温固相反应可以得到高度结晶的焦磷酸镁焙烧渣,而高度结晶的焦磷酸镁在酸性硫酸铁溶液中能够缓慢溶解释放磷酸根离子的特点,实现了高结晶度、大颗粒臭葱石晶体的高效、低成本的合成,整个工艺方案快速、高效、低成本,且过程简单、操作方便,满足工业化生产。

附图说明

[0025] 图1有色冶炼含砷固废综合处理工艺流程图。

[0026] 图2实施例1中制备的磷酸复盐矿物沉淀、焦磷酸镁焙烧渣及臭葱石产物的XRD结果。

[0027] 图3为对比实施例1制备的砷铁化合物的XRD结果。

[0028] 图4为实施例2中臭葱石产物粒径分布曲线。

具体实施方式

[0029] 以下实施例旨在进一步说明本发明内容,而不限制本发明权利要求的保护范围。

[0030] 以下实施例中如果没有特殊说明,采用的化学试剂都是商品试剂。

[0031] 实施例1

[0032] 取5kg铅阳极泥(具体成分为Pb:12.88%,As:27.53%,Sb:24.92%,Ag:5.08%,其中,砷主要以单质和氧化态形式存在,磨矿粒度 $\leq 1\text{mm}$)进行氧化碱浸,浸出过程中加入双氧水作为氧化剂(理论量的1.6倍),控制液固比为10:1,碳酸钠和氢氧化钠的用量均为 1mol/L ,温度为 60°C ,浸出时间为2h,搅拌速度为 500rpm ,浸出反应完成后,固液分离,得到碱性含砷浸出液,其中砷浸出率为90.47%,有价金属浸出率低于5%。

[0033] 将氯化镁和氯化铵按照摩尔比 $n(\text{Mg}/\text{N}) = 0.4$ 混合,配置镁铵试剂。按照 $n(\text{Mg}/\text{As}) = 1.5$ 在碱性浸出液中加入镁铵试剂,并在 50°C 下以 $500\text{r}/\text{pm}$ 的速度充分搅拌时间为3h,反应完成后过滤,得到鸟粪石型磷酸复盐矿物沉淀,其中碱浸液中砷组分的去除率达到92.55%。

[0034] 将鸟粪石型磷酸复盐矿物中混入其质量10%的氧化镁,并在 550°C 的高温下焙烧5h,得到主要成分为焦磷酸镁的焙烧渣。将焙烧渣加入酸性硫酸铁溶液($\text{pH}=2$,浓度为 1mol/L)中,加入量按照 $n(\text{Fe}/\text{As}) = 1.5$,搅拌速度为 $500\text{r}/\text{min}$,反应温度为 100°C ,反应时间为2.5h,得到稳定的臭葱石晶体,根据粒度分析结果,其晶体尺度达到 $23\mu\text{m}$,砷浸出浓度低至 0.08mg/L (按照TCLP固体废物毒性浸出实验测得),适于稳定化处理砷并长期安全储存。整个工艺形成的磷酸复盐矿物沉淀、焦磷酸镁焙烧渣、臭葱石的XRD结果如图2所示。

[0035] 对比例1

[0036] 取5kg铅阳极泥(参见实施例1),按照实例1中的碱浸参数进行碱性浸出,得到的碱浸液调节 pH 至2.0后按照 $n(\text{Fe}/\text{As}) = 1.5$ 加入硫酸铁,控制反应温度 100°C ,搅拌2h,得到的铁砷化合物砷浸出毒性为 56.8mg/L (按照TCLP固体废物毒性浸出实验测得),XRD结果如图3所示。显然,该砷铁化合物结晶状态不好,因此稳定性不强。

[0037] 对比例2

[0038] 取5kg铅阳极泥(参照实施例),按照实例1中反应参数制备高砷碱性浸出液和鸟粪石型磷酸复盐矿物。磷酸复盐矿物焙烧时不加入氧化镁,其他焙烧条件与实例1相同。按照实例1中的反应条件合成的臭葱石晶体,根据粒度分析,其晶体尺寸为 $15\mu\text{m}$,砷浸出浓度为 1.48mg/L (按照TCLP固体废物毒性浸出实验测得)。说明氧化镁能够促进焦磷酸镁结晶过程,而高度结晶的焦磷酸镁才有利于获得大粒径、结晶度高的臭葱石。

[0039] 对比例3

[0040] 取5kg铅阳极泥(参照实施例),按照实例1中反应参数依次制备高砷碱性浸出液、鸟粪石型磷酸复盐矿物和焙烧渣。臭葱石合成过程中酸性硫酸铁溶液($\text{pH}=2$,浓度为 1mol/L)中焙烧渣的加入量按照 $n(\text{Fe}/\text{As}) = 1.0$,搅拌速度为 $500\text{r}/\text{min}$,反应温度为 100°C ,反应时间为2.5h。最终合成的臭葱石晶体,根据粒度分析,其晶体尺寸为 $18\mu\text{m}$,砷浸出浓度为 19.33mg/L (按照TCLP固体废物毒性浸出实验测得)。

[0041] 实施例2

[0042] 取5kg铜烟灰(具体成分为Pb:24.95%,Cu:14.21,As:5.78%,Zn:2.34%,Fe:1.44%,磨矿粒度 $\leq 1\text{mm}$)进行氧化碱浸,浸出过程中加入双氧水作为氧化剂(理论量的1.8倍),控制液固比为5:1,碳酸钠和氢氧化钠的用量均为 1mol/L ,温度为 50°C ,浸出时间为2h,搅拌速度为 500rpm ,浸出反应完成后,固液分离,得到碱性含砷浸出液,其中砷浸出率为85.22%,有价金属浸出率低于10%。

[0043] 将硫酸镁和碳酸氢铵按照摩尔比 $n(\text{Mg}/\text{N}) = 0.25$ 混合,配置镁铵试剂。按照 $n(\text{Mg}/$

As) = 1.8在碱性浸出液中加入镁铵试剂,并在30℃下以500r/pm的速度充分搅拌时间为2h,反应完成后过滤,得到鸟粪石型磷酸复盐矿物沉淀,其中碱浸液中砷组分的去除率达到98.27%。

[0044] 将鸟粪石型磷酸复盐矿物中混入其质量8%的氧化镁,并在500℃的高温下焙烧7h,得到主要成分为焦磷酸镁的焙烧渣。将焙烧渣加入酸性硫酸铁溶液(pH=3,浓度为0.8mol/L)中,加入量按照 $n(\text{Fe}/\text{As}) = 1.5$,搅拌速度为500r/min,反应温度为90℃,反应时间为2h,得到稳定的臭葱石晶体,根据粒度分析,其晶体尺度达到20.5 μm ,砷浸出浓度低至0.15mg/L(按照TCLP固体废物毒性浸出实验测得),适于稳定化处理砷并长期安全储存。

[0045] 对比例4

[0046] 取5kg铜烟灰(参照实施例2),按照实例2中反应参数依次制备高砷碱性浸出液、鸟粪石型磷酸复盐矿物和焙烧渣。臭葱石合成过程中酸性硫酸铁溶液(pH=3,浓度为0.8mol/L)中焙烧渣的加入量按照 $n(\text{Fe}/\text{As}) = 1.5$,搅拌速度为500r/min,反应温度为120℃,反应时间为1h。最终合成的臭葱石晶体,根据粒度分析,其晶体尺寸为18 μm ,砷浸出浓度为1.78mg/L(按照TCLP固体废物毒性浸出实验测得)。

[0047] 对比例5

[0048] 取5kg铜烟灰(参照实施例2),按照实例2中碱浸反应参数依次制备高砷碱性浸出液。镁铵试剂合成过程中 $n(\text{Mg}/\text{N}) = 1.0$,其他砷碱工序参数与实例2相同,最终磷酸复盐矿物除砷效率为60.15%。利用该磷酸复盐矿物沉淀,按照实例2中反应条件合成臭葱石,最终臭葱石晶体,根据粒度分析,其晶体尺寸为10 μm ,砷浸出浓度为18.38mg/L(按照TCLP固体废物毒性浸出实验测得)。

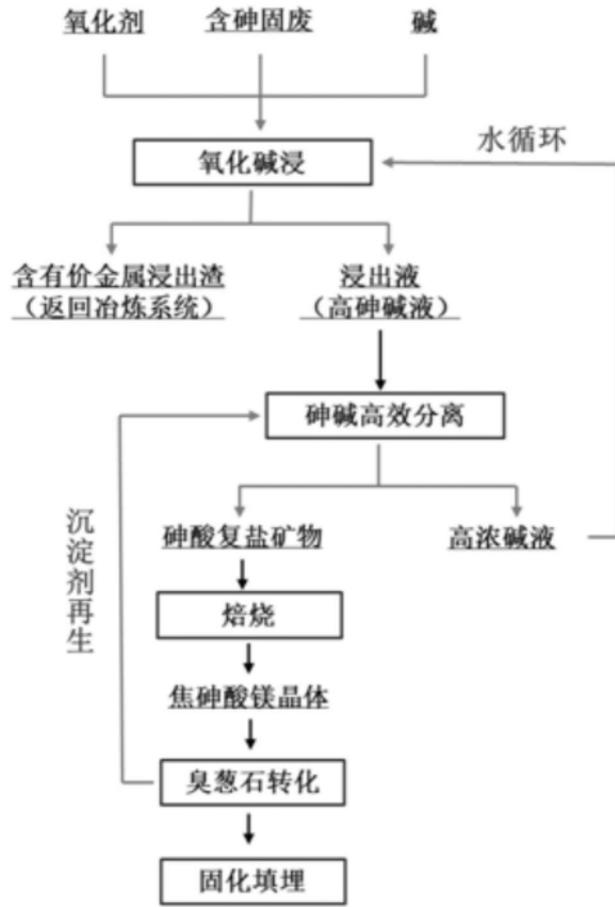


图1

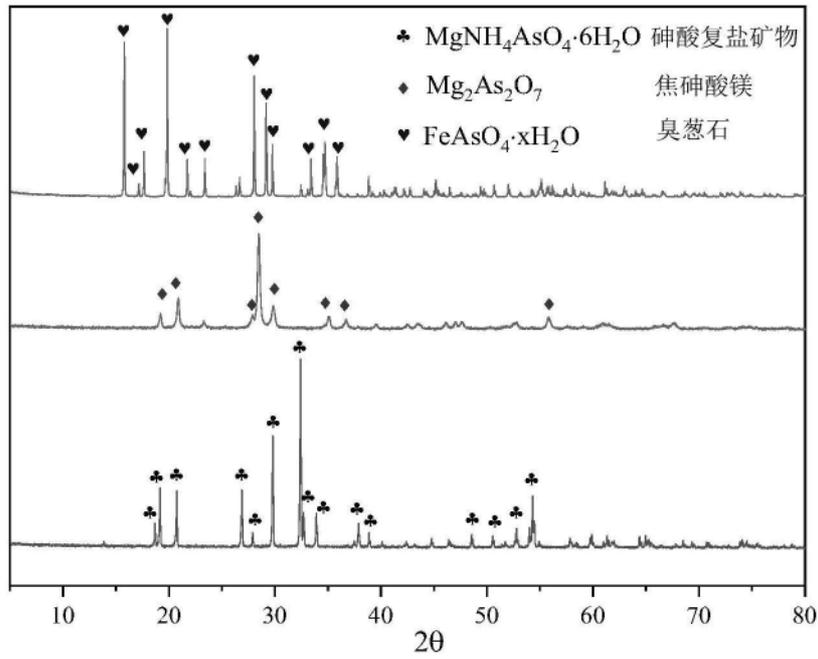


图2

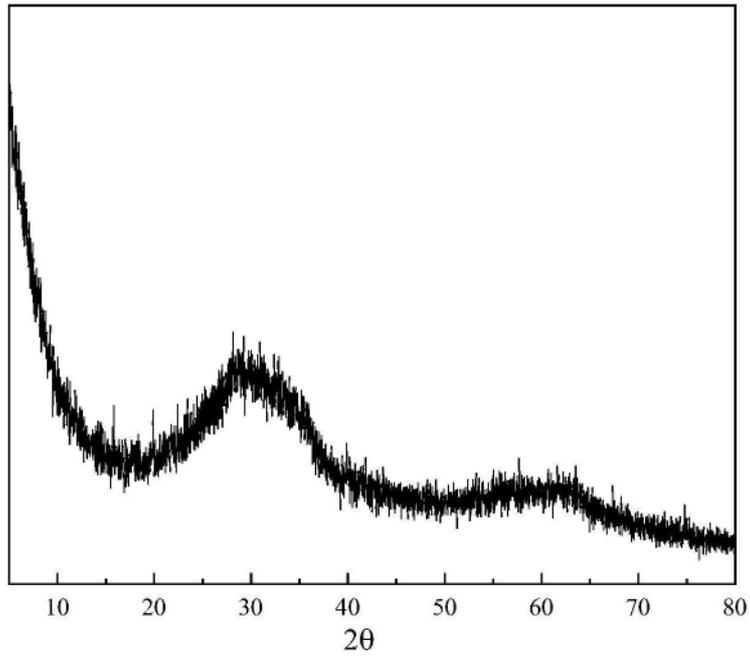


图3

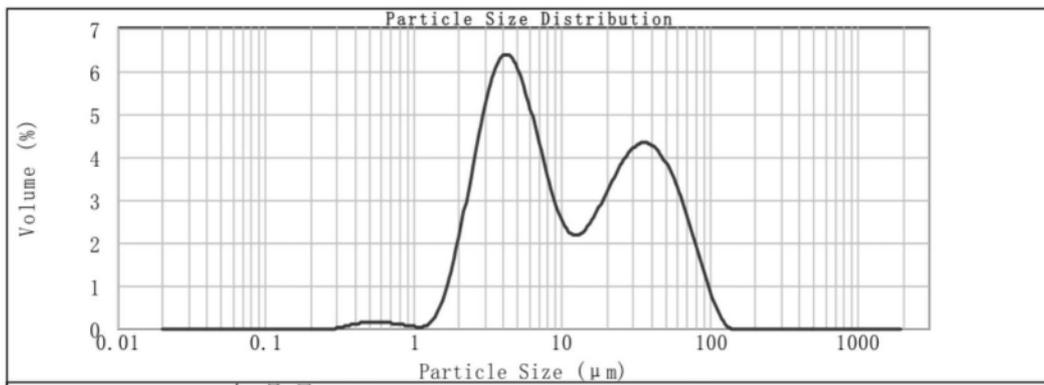


图4