

На правах рукописи



КИРИЛЛОВ Евгений Владимирович

**РАЗРАБОТКА СОРБЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ РАСТВОРОВ ПОДЗЕМНОГО
ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ УРАНА**

05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2016

Работа выполнена на кафедре редких металлов и наноматериалов Физико-технологического института ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор,
Рычков Владимир Николаевич

Официальные оппоненты: **Литвинова Татьяна Евгеньевна**,
доктор технических наук, доцент,
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный университет», заместитель заведующего
кафедрой общей и физической химии;

Свиридов Алексей Владиславович,
кандидат технических наук, доцент,
ФГБОУ ВО «Уральский государственный
лесотехнический университет», доцент кафедры
химической технологии древесины,
биотехнологии и наноматериалов

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт химии твердого
тела Уральского отделения Российской
академии наук, г. Екатеринбург

Защита состоится «20» декабря 2016 года в 15:00 ч на заседании диссертационного совета Д 212.285.09 на базе ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»: <http://lib.urfu.ru/mod/data/view.php?d=51&rid=262589>

Автореферат разослан «___» ноября 2016 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Семенищев Владимир Сергеевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы

В связи с восстановлением производства редкоземельных элементов в России, большой интерес представляет поиск новых избирательных методов их извлечения из различных источников, содержащих РЗЭ.

Учитывая, что природные рудные скопления РЗЭ на данный момент и ближайшую перспективу далеки от освоения, встает задача попутного извлечения РЗЭ на действующих производствах горно-металлургического и химического комплекса, а также переработки накопленных техногенных отходов, которые отличаются приемлемым, для промышленного освоения, содержанием РЗЭ. Широкое использование таких источников позволит повысить ресурсосбережение в огромных масштабах за счет экономии эксплуатационных и капитальных затрат на разведку и добычу минерального сырья, отчасти решит экологическую проблему и позволит в короткий срок запустить добычу РЗЭ. Среди перспективных источников, богатых редкоземельными элементами, следует выделить промпродукты переработки урановых руд - возвратные растворы подземного выщелачивания (ПВ) урана.

К особенностям переработки растворов ПВ урана следует отнести, как правило, низкое содержание РЗЭ и сложный химический состав. В этой связи, многие отработанные промышленностью технологии концентрирования и извлечения РЗЭ в данном случае, оказываются непригодными и малопроизводительными.

Сорбционное извлечение РЗЭ представляются наиболее целесообразными на этапе первичного концентрирования.

Изучению сорбционных методов концентрирования РЗЭ из многокомпонентных растворов было посвящено много работ проводимых более 40 лет назад, в связи с решением проблем «ториевого цикла». Вторичный характер задач по концентрированию РЗЭ не мотивировал исследователей на полноценные, законченные исследования по этому вопросу. Поэтому, необходимо констатировать, что известные в настоящее время технологии выделения РЗЭ из высокоминерализованных растворов и пульп не отвечают совокупности требований, предъявляемых к современным ресурсосберегающим технологиям, что делает актуальным проведение исследований по поиску и синтезу сорбентов с улучшенными характеристиками для эффективного решения таких технологических задач.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России, соглашение о предоставлении субсидии от 29.09.2014 г. № 14.581.21.0002 (уникальный идентификатор соглашения RFMEFI58114X0002), в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы».

Цель работы заключается в разработке сорбционной технологии извлечения РЗЭ из растворов подземного выщелачивания урана.

В связи с поставленной целью основными **задачами** исследования являются:

- исследование различного класса ионитов для селективной сорбции РЗЭ из возвратных растворов ПВ урана;

- изучение экстракции РЗЭ фосфорсодержащими экстрагентами и импрегнатами на их основе;

- разработка сорбционной технологии извлечения редкоземельных элементов из растворов ПВ урана на основе установленных закономерностей;

- испытание разработанной технологии сорбционного извлечения РЗЭ из возвратных растворов ПВ урана в условиях действующего производства.

Научная новизна и теоретическая значимость исследования:

1. Впервые показано, что использование макропористых сульфокатионитов с повышенным содержанием дивинилбензола (ДВБ), позволяет выделить РЗЭ из сульфатных растворов с высоким содержанием железа и алюминия.

2. Впервые синтезированы амиды 2-фосфорил-феноксиуксусных кислот. Установлено, что эффективность экстракции РЗЭ амидами 2-фосфорил-феноксиуксусных кислот резко увеличивается в присутствии ионной жидкости бис[(трифторметил)сульфонил]имида 1-бутил-3-метилимидазолия.

3. Впервые синтезирован ряд импрегнатов на основе полимерного носителя и октилового эфира пентилфосфоновой кислоты, смеси пара-, мета- и орто-изомеров ди(толил)фосфиновых кислот и диалкилфосфата тетраалкиламмония для эффективного группового выделения РЗЭ из сульфатных растворов.

Практическая значимость работы:

1. Исследовано поведение РЗЭ при экстракции амидами 2-фосфорил-феноксиуксусных кислот, 2-фосфорилфенолами, амилфосфоновой кислотой и фосфорилподандами кислотного типа для концентрирования и разделения РЗЭ из сульфатных растворов. Показано, что по экстракционным и селективным свойствам по отношению РЗЭ, исследованные материалы не уступают, а целом ряде случаев превосходят Д2ЭГФК – хорошо известный эффективный экстрагент (ТВЭКС) для РЗЭ.

2. Показана возможность отделения РЗЭ от породобразующих и радиоактивных элементов с использованием синтезированных импрегнатов и ТВЭКСов. Полученные закономерности использованы для дезактивации получаемого концентрата РЗЭ.

3. На основе полученных экспериментальных данных разработана и испытана в производственных условиях технология извлечения РЗЭ из возвратных растворов ПВ урана с получением не менее чем 50 % коллективного концентрата.

Методология и методы исследования

При выполнении диссертационной работы использовались классические методы синтеза, выделения и очистки органических веществ, современные инструментальные методы исследования с соответствующим программным обеспечением для характеристики полученных соединений и подтверждения их строения.

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты изучения сорбции ионов РЗЭ макропористым сульфокатионитом;

- результаты исследования экстракционных систем на основе 2-фосфорилфеноксиуксусных кислот и их синергетических смесей с ионными жидкостями, производных 2-фосфорилфенолов, диарилфосфиновых кислот, амилфосфоновой кислоты, фосфорилподандов кислотного типа для концентрирования РЗЭ из сульфатных растворов;

- результаты исследования по очистке РЗЭ от примесей с использованием импрегнатов на основе октилового эфира пентилфосфоновой кислоты, смеси пара-, мета- и орто-изомеров ди (толил)фосфиновых кислот и диалкилфосфата тетраалкиламмония для сорбционного концентрирования и отделения РЗЭ от примесей;

- технология извлечения РЗЭ из возвратных растворов ПВ урана.

Степень достоверности полученных результатов определяется сходимостью теоретических и экспериментальных данных, подтверждённых опытно-промышленными испытаниями, в непрерывном циклическом режиме.

Личный вклад автора

Личный вклад автора заключался в непосредственном участии на всех этапах работы: литературном поиске, планировании и проведении экспериментальных исследований, анализе и обсуждении результатов, подготовке, в соавторстве, научных публикаций, написании диссертации.

Апробация работы:

1-я Всероссийская научно-практическая конференция «Перспективы добычи, производства и применения РЗМ» (Москва, 2010); Международная конференция «Редкоземельные элементы: геология, химия, производство и применение» (Москва, 2012); Всероссийская конференция по редкоземельным материалам «Актуальные вопросы добычи, производства и применения редкоземельных элементов в России» (Томск, 2013); 2-я Российская конференция с международным участием «Новые подходы в химической технологии минерального сырья. Применение сорбции и экстракции»; Международная научно-практическая конференция «Актуальные вопросы получения и применения РЗМ (Москва, 2014); Международная научно-практическая конференция «Актуальные вопросы получения и применения РЗМ (Москва, 2015).

Публикации

Основное содержание работы представлено в 8 статьях, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК, 5 патентах на изобретение, 17 тезисах докладов на всероссийских и международных конференциях.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, шести глав экспериментальной части, выводов, списка литературы из 223 наименований. Работа изложена на 188 страницах, содержит 102 рисунка и 42 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** диссертационной работы обоснованы актуальность темы и цель диссертации, представлены основные положения, выносимые на защиту, сформулированы научная новизна, научное и практическое значение работы.

В **первой главе** выполнен анализ литературных данных о состоянии и перспективе производства РЗЭ. Рассмотрены основные сорбционные и экстракционные материалы, способы их синтеза, технологии извлечения РЗЭ из производственных растворов и пульп. Сформулированы цели и задачи исследования.

Во **второй главе** дана характеристика объектам исследования, приведен

химический состав использовавшихся в экспериментах растворов ПВ урана. Описаны методы исследования сорбционных процессов и методика постановки экспериментов, а также задействованные методы анализа. Описаны структуры сорбентов, экстрагентов, носителей и ТВЭКСов, использованных в работе, и их свойства.

В **третьей** главе приведены основные свойства неорганических сульфатных и соединений РЗЭ, макрокомпонентов их поведение в водных растворах, устойчивость комплексных соединений, результаты расчетов ионных состояний в растворах серной и соляной кислот. Математическая обработка литературных данных проводилась с использованием программы ChemSheet, применительно к растворам ПВ урана, содержание сульфатов в которых находится на уровне $15 \div 20$ г/дм³ pH = $1,5 \div 1,7$.

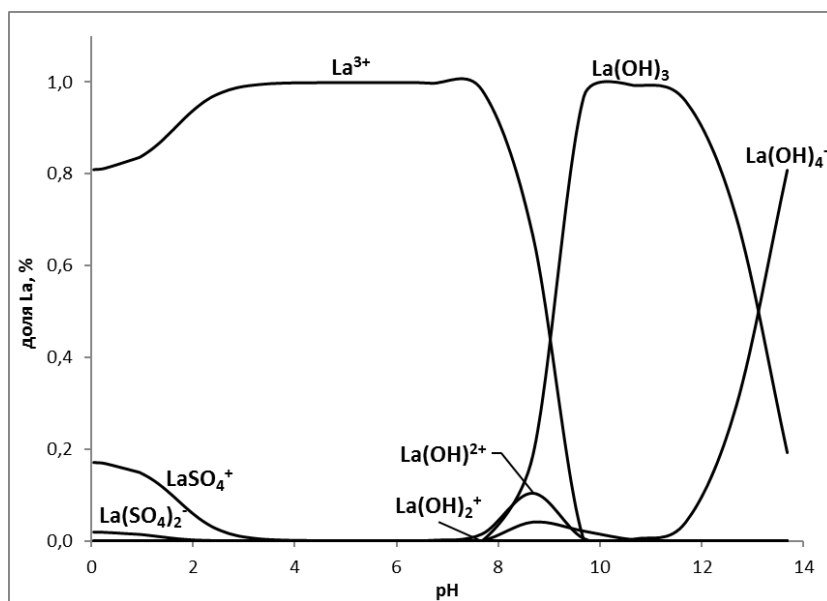


Рисунок 1 – Диаграмма распределения ионов в системе $\text{La}^{3+} - \text{SO}_4^{2-}$

Анализ зависимостей, представленных на рисунке 1, свидетельствует, что практически во всём диапазоне pH РЗЭ находятся в виде положительно заряженных комплексов, которые очевидно будут играть главенствующую роль в процессах сорбции. В сильноокислых растворах устойчивость отрицательно заряженных комплексов РЗЭ увеличивается, рисунок 1.

Изучение попутного извлечения РЗЭ из руды Далматовского месторождения в инфильтрационном режиме показало, что степень выщелачивания РЗЭ не превышает 20-25% при существующем режиме отработки скважин, рисунок 2. Установлено, что в процессе выщелачивания происходит изменение соотношений РЗЭ по сравнению с соотношениями в исходной руде в сторону увеличения доли наиболее ценных элементов иттриевой группы, рисунок 2. Повышенное содержание тяжёлых РЗЭ и иттрия в растворах выщелачивания урановых руд Далматовского месторождения может свидетельствовать о некоторой связи тяжёлых РЗЭ с урановым оруднением. Тем не менее, редкоземельные элементы в основной массе своей находятся в рудах Далматовского месторождения в рассеянном состоянии, закономерно обогащая тонкозернистые классы рудовмещающих пород, представленных глинистыми минералами.

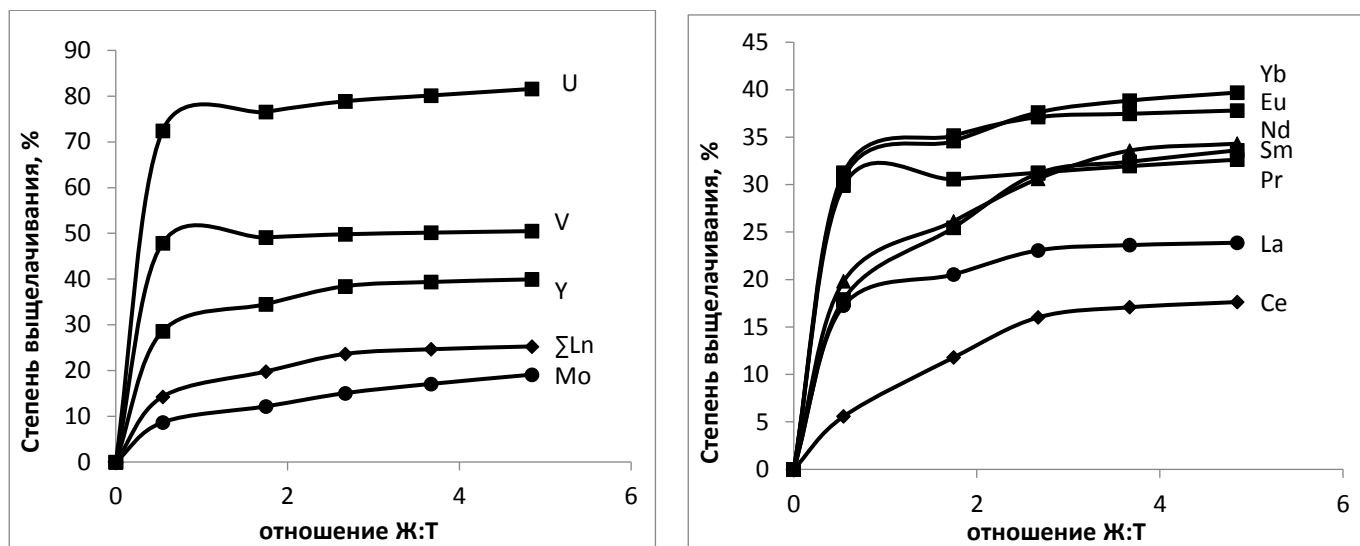


Рисунок 2 – Зависимость степени выщелачивания U, Y, Mo, V, Σ Ln от соотношения Т:Ж, концентрация H_2SO_4 10 г/дм³

Добавка в раствор выщелачивания окислителей, традиционно применяющихся в технологии ПВ, не приводит к существенному увеличению степени выщелачивания РЗЭ. Добавка азотной кислоты приводит к общему увеличению кислотности раствора и соответственно к увеличению степени выщелачивания РЗЭ, таблица 1.

Таблица 1 – Зависимость степени выщелачивания РЗЭ от концентрации добавок в раствор выщелачивания (H_2SO_4 – 10 г/дм³, Т:Ж = 1:5)

Окислитель	Концентрация реагентов, г/дм ³						
	0	0,1	0,5	1	2	5	10
	степень выщелачивания РЗЭ, %						
NaNO ₂	21	20	21	22	27	25	24
HNO ₃	20	25	27	33	32	40	55
H ₂ O ₂	24	23	20	23	25	26	28

В четвёртой главе были изучены условия сорбции РЗЭ на различных типах ионитов. Полученные зависимости сорбции из сульфатных растворов хорошо согласуются с литературными данными. Видно, что карбоксильные и фосфорнокислые катиониты обладают малой ёмкостью в области рН=1÷2 при сорбции из возвратных растворов подземного выщелачивания урана. Сорбция на карбоксильном катионите начинается при рН = 3÷3,5 с началом диссоциации карбоксильных групп. Сорбция фосфорнокислым катионитом КФ-11 проявляется уже при рН=1,5, что является следствием комплексообразования ионов лантана с фосфорильным кислородом фосфорнокислой группы катионита, рисунок 3.

Из рисунка 3 видно, что наибольшей ёмкостью по РЗЭ обладают сульфокатиониты. Несмотря на то, что применяемые в технологии РЗЭ в настоящее время промышленно выпускаемые сульфокатиониты не селективны на этапе первичного концентрирования, использование данного класса сорбентов, на данный момент, безальтернативно. Это

обусловлено большим средством сульфогрупп к ионам РЗЭ и относительной дешевизной и распространённостью сульфокатионитов.

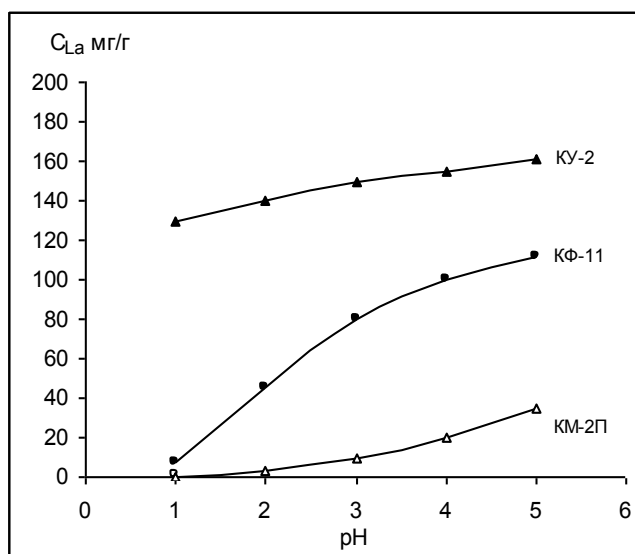


Рисунок 3 – Влияние pH сульфатного раствора на сорбцию ионов лантана

В этой связи для повышения эффективности этапа первичного концентрирования необходимо проводить изучение структуры сульфокатионитов с целью увеличения их селективности к РЗЭ.

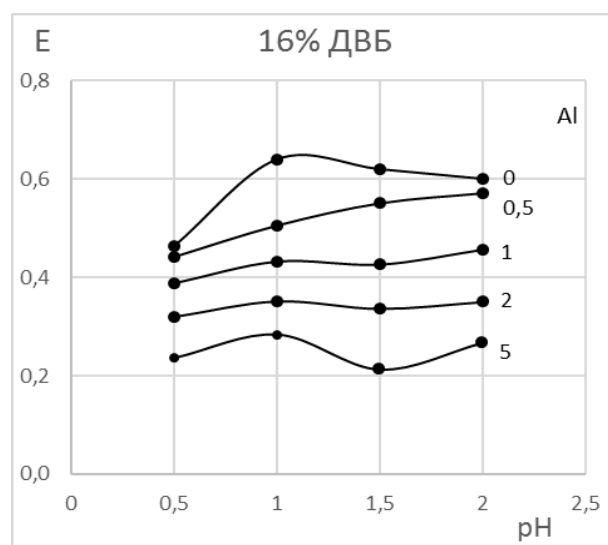
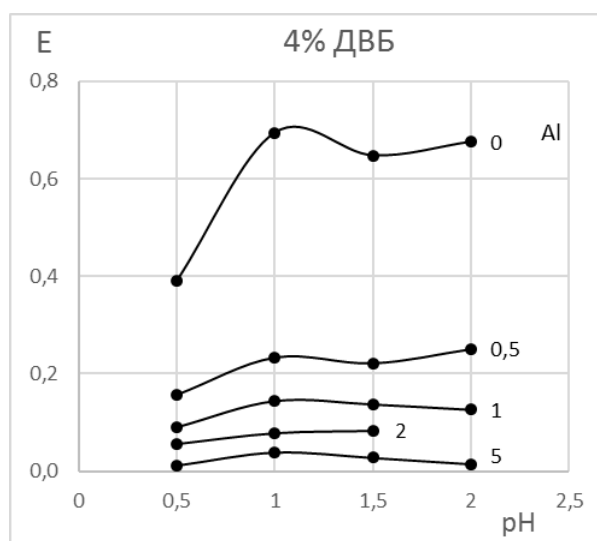


Рисунок 4 – Зависимость степени извлечения La от соотношения Al:La на гелевом сульфокатионите Purolite C-100 с разным содержанием ДВБ в зависимости от pH

Было установлено, что увеличение содержания ДВБ в сульфокатионите будет оказывать значительное влияние на селективность сорбции РЗЭ из растворов ПВ урана, рисунок 4. Из рисунка 4 видно, что в присутствии пятикратного избытка алюминия в растворе степень извлечения лантана повышается в 20-30 раз при повышении ДВБ в сульфокатионите с 4 до 16 %. В присутствии избытка ионов железа в тех же условиях степень извлечения лантана повышается в 2 раза.

Отмечено, что при сорбции ионов железа (III) и алюминия на сульфокатионитах вблизи рН их начала осаждения дальнейшая десорбция нейтральными солями щелочных металлов проходит сложнее, чем при сорбции слабогидролизированных их состояний. Более высокий заряд гидролизированных ионов способствует образованию более прочных связей с функциональной группой сульфокатионита. Этот факт также будет вносить трудности в дальнейшее отделение железа(III) и Al от РЗЭ на стадии десорбции.

Интересно было выяснить, меняется ли сила связи железа(III), сорбированного при различном рН, и сульфокатионита в зависимости от содержания ДВБ. На рисунке 5 показаны ИК-спектры сульфокатионита С-100 в зависимости от ионной формы, рН и содержания ДВБ. К колебаниям сульфогруппы относятся следующие полосы поглощения: 1230-1170 cm^{-1} антисимметричные валентные колебания связи S–O; 1040-1030 cm^{-1} симметричные валентные колебания. Из представленных данных видно, что с увеличением рН сорбции железа частота антисимметричных валентных колебаний связи S–O понижается. Это связано с искажением симметрии сульфогруппы.

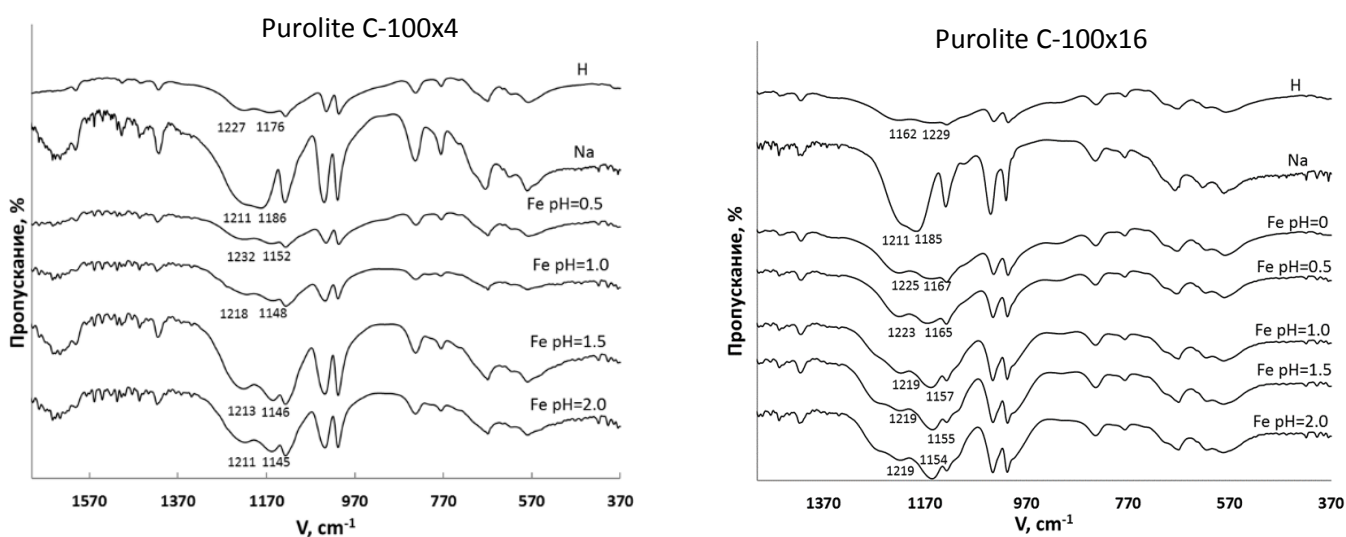


Рисунок 5 – ИК спектры сульфокатионита Purolite C-100x4 и Purolite C-100x16 насыщенного ионами железа(III) при различных рН

Искажение тетраэдрической сульфогруппы увеличивается с ростом валентности сорбируемого металла. При взаимодействии сульфогруппы с одновалентным металлом, последний связывается с одним ионом кислорода и оказывает незначительное влияние на две оставшиеся связи S–O. Поливалентный катион влияет уже и на две другие группы связи S–O, потому, что он начинает взаимодействовать с не поделённой парой электронов атомов кислорода этих связей и ещё сильнее искажает тетраэдрическую сульфогруппу. Анализ ИК-спектров сульфокатионита показывает, что варьирование числа поперечных связей в сульфокатионите т.е. содержание ДВБ не влияет на электронное состояние функциональной группировки и соответственно не оказывает влияние на характер связи гидролизированных ионов железа(III) и сульфокатионита.

Из практики известно, что увеличение содержания ДВБ до 20% в гелевых сульфокатионитах, приводит к резкому уменьшению кинетики процесса, поэтому иониты с

такими параметрами не нашли широкого промышленного применения, а используются небольшими партиями в тонких аналитических методиках.

Очевидно, что повысить кинетику с сохранением параметров избирательности можно, используя сульфокатиониты макропористой структуры.

Отмеченное проявилось при сравнении сульфокатионитов с различным содержанием ДВБ и различной структурой матрицы. Сорбции ионов La ($0,05 \text{ г/дм}^3$) была исследована в статическом режиме из сульфатного раствора в присутствии ионов железа(III) (1 г/дм^3) и алюминия (2 г/дм^3) при pH -1,6÷1,7, таблица 2.

Таблица 2 – Эксплуатационные характеристики сульфокатионитов

Параметр	Сульфокатиониты								
	гелевые					макропористые			
	Содержание ДВБ, %								MN-502
	4	8	10	16	17,5	8	12	16	
Соотношение $\frac{\sum \text{La}}{\sum (\text{Fe} + \text{Al})}$ в катионите, %	3,23	4,90	6,08	6,69	6,09	6,48	7,31	7,56	10,30
Емкость, мг/см ³	0,90	1,67	1,94	2,2	1,71	2,12	2,45	2,63	1,1

В целом, при увеличении содержания ДВБ для всех типов сульфокатионитов, при сорбции РЗЭ из растворов, содержащих в значительных количествах ионы железа(III) и алюминия растёт емкость по РЗЭ и падает емкость по железу(III) и алюминию.

Макропористые сульфокатиониты с аналогичным содержанием ДВБ обладают большей ёмкостью и избирательностью по РЗЭ в условиях проведения эксперимента.

Сульфокатионит на основе сверхсшитого полистирола (MN-502) отличается большей избирательностью к РЗЭ, при этом емкость данного сульфокатионита меньше, что может быть связано с микропористой структурой его матрицы. Микропористая структура за счёт стерических затруднений может оказывать влияние на эффективность сульфирования.

Дальнейшие исследования по сорбции, отмывке от примесей и десорбции проводили на макропористом сульфокатионите с содержанием ДВБ 16%.

Как уже было сказано ранее, функциональные группы сильнокислотных катионитов прочно удерживают ионы РЗЭ в широком интервале концентраций серной кислоты. В связи с этим, появляется возможность разделения сорбированных компонентов серной кислотой в зависимости от их коэффициентов распределения. Для подтверждения этого были проведены опыты по отмывке макропористого сульфокатионита 16% ДВБ насыщенного из раствора ПВ урана, серной кислотой различных концентраций. Соотношение раствор отмывки:ионит составляло 5, время отмывки 1 час, таблица 3.

Таблица 3 – Отмывка сульфокатионита от примесей

Элементы	Концентрация H ₂ SO ₄ , г/дм ³							
	10	25	50	75	100	125	150	200
	отмывка, %							
Al	9,02	24,40	42,99	56,18	60,37	73,93	77,40	91,20
Ca	11,85	20,28	27,28	34,95	44,85	53,92	56,17	68,31
Fe	13,24	17,55	51,07	70,55	74,36	76,06	81,75	85,48
Y	2,19	4,20	10,39	17,31	17,84	27,64	30,22	48,76
La	1,82	1,81	4,52	8,16	7,65	12,87	14,16	27,45
Nd	1,53	2,05	5,32	9,52	8,84	14,68	15,76	29,56
Th	7,09	3,95	9,42	14,39	25,19	38,39	45,26	93,08
U	32,81	39,73	60,33	75,15	73,43	81,55	80,91	88,62
ΣРЗЭ	1,65	2,28	5,82	10,21	14,89	16,20	17,53	32,38

Из представленных данных видно, что оптимальной концентрацией серной кислоты для промывного раствора является 75 г/дм³. При этом удаётся отделиться на стадии отмывки сульфокатионита от ионов железа на 70%, от ионов алюминия на 58%, от ионов кальция на 35%, от ионов тория на 14% от ионов урана на 75%. Увеличить эффективность промывки за счёт введения в промывной раствор дополнительных сульфат-ионов не удалось, т.к. наряду с увеличением десорбции примесных элементов увеличивается и десорбция ионов РЗЭ. Оптимальная нагрузка на колонну при промывке составляет 5 объёмов раствора на 1 объём катионита в час.

Десорбцию осуществляли раствором сульфата аммония. Выбор данного реагента был продиктован тем, что в дальнейшем переработка элюатов с целью осаждения концентратов РЗЭ, будет предполагать использование применяемых на основном производстве аммиака и аммиачных солей. Кроме того, ионы аммония проявляют наибольшую десорбирующую способность вследствие большего сродства к функциональным группам сернокислотного катионита. Было определено, что в интервале концентраций 200-400 г/дм³ сульфата аммония десорбция проходит одинаково эффективно.

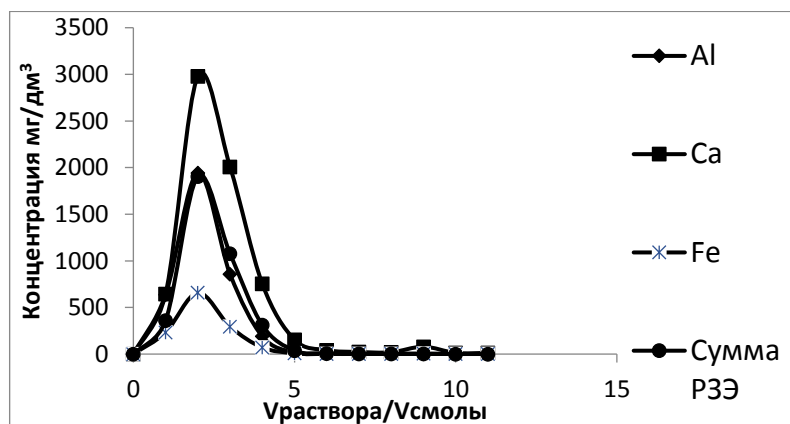


Рисунок 6 – Выходные кривые десорбции макропористого сульфокатионита раствором (NH₄)₂SO₄ 300 г/дм³, 5 уд.об./час

Рекомендованная концентрация сульфата аммония - 300 г/дм³. Изменение скорости подачи десорбирующего раствора не значительно влияет на динамику десорбции. Рекомендованная скорость подачи десорбирующего раствора 5 уд.об./час, рисунок 6.

Раствор десорбции перед осаждением концентрата карбонатов РЗЭ обрабатывали раствором 10% NH₄OH. Предварительная нейтрализация избыточной кислотности аммиаком необходима, во-первых, для уменьшения расхода УАС, а, во-вторых, для осаждения гидроксидов примесных металлов Fe³⁺, Al³⁺, Th⁴⁺, попутно сорбирующихся с РЗЭ. Осаждение вели до pH = 3,5÷4, рисунок 7; этот интервал характеризует конец осаждения гидроксидов всех вышеописанных металлов. В то же время, соосаждение РЗЭ с осадком не превышает 15%.

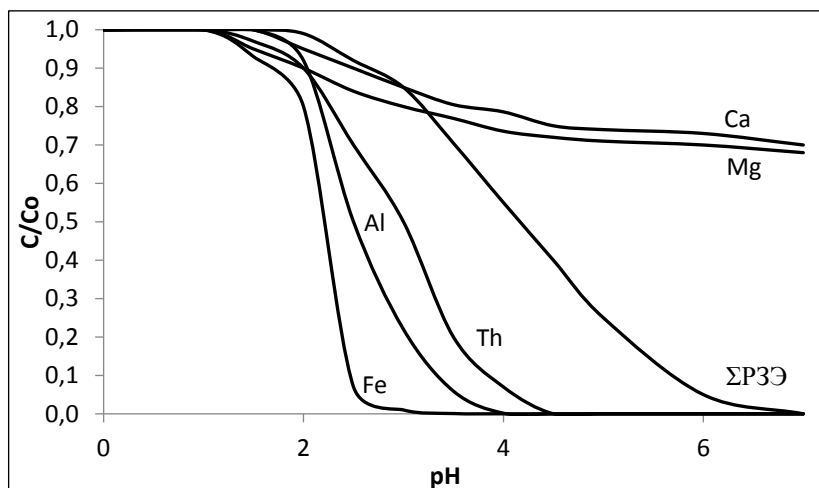


Рисунок 7 – Осаждение ионов РЗМ, Fe, Al, Ca, Mg, Th, из сульфатного раствора десорбции

Осаждение карбонатов РЗМ хорошо изученный процесс. Осаждение карбонатов РЗЭ проводится насыщенным раствором углеаммонийной соли – УАС (130-150 г/дм³). При осаждении карбонатов РЗМ следует избегать избытка осадителя и условий, способствующих гидролизу карбонатов, которому особенно подвержены элементы иттриевой подгруппы. Полнота осаждения наблюдается при достижении pH = 6,4-6,6, таблица 4.

Таблица 4 – Средний состав осадка концентрата РЗЭ и маточника осаждения

Параметр	Элемент				
	Fe	Al	Ca	ΣРЗМ	Th
Концентрация, в маточнике мг/дм ³	17,20	2,00	319,60	11,00	0,10
Содержание в осадке, %	0,13	9,02	0,11	32,89	0,01

В **пятой** главе проведено первичное исследование экстракционных систем, на основе новых экстрагентов для концентрирования РЗЭ из сульфатных растворов.

Изучено влияние строения амидов 2-фосфорил- феноксиуксусных кислот **I-VII** на

экстрагируемых сольватов LnL_sA_3 (L - нейтральный экстрагент, А - анион ИЖ), приводящим к увеличению гидрофобности экстрагируемых комплексов.

Изучена экстракционная способность диарилфосфиновых кислот, рисунок 10, по отношению к РЗЭ. При экстракции La^{3+} , Nd^{3+} , Eu^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} , Lu^{3+} из 0,01 М растворов H_2SO_4 0,01 М растворами соединений **XII**, **XIII** в дихлорэтано наблюдается достаточно высокие значения коэффициентов распределения изученных РЗЭ, которые возрастают в ряду $\text{La}^{3+} < \text{Nd}^{3+} < \text{Eu}^{3+} < \text{Ho}^{3+} < \text{Tm}^{3+} < \text{Lu}^{3+}$ и для лютеция составляют около 2,5 для обоих соединений.

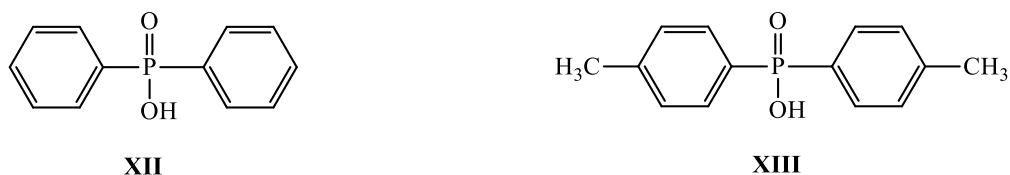


Рисунок 10 – Структуры диарилфосфиновых кислот

Следует отметить, что более синтетически доступная смесь пара-, мета- и орто-изомеров ди(толил)фосфиновых кислот по своей экстракционной способности по отношению к РЗЭ практически не отличается от ди(п-толил)фосфиновой кислоты **XIII**. Данные соединения можно рекомендовать в качестве экстрагентов для группового извлечения РЗЭ из сульфатных растворов.

Следующими изученными соединениями являлись фосфорилсодержащие поданды кислотного типа **XX-XXII** относящиеся к дифосфоновым кислотам, в которых два фосфоновых фрагмента $-\text{P}(\text{O})(\text{OR})(\text{OH})$ соединены полиэфирной цепочкой и в качестве концевых групп которой использованы о-фенильные заместители. Соединения **XX-XXII** различаются строением полиэфирной цепи: в **XX** полиэфирная цепь является фрагментом диэтиленгликоля, а в полиэфирную цепь **XXI** и **XXII** встроены фрагменты пиридина и N-окиси пиридина., рисунок 11.

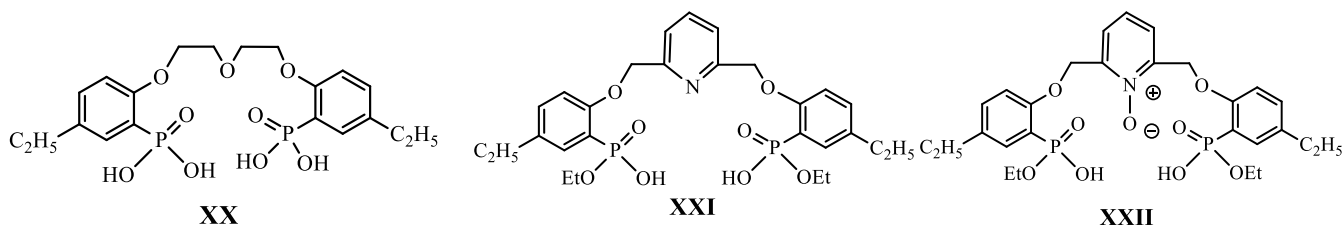


Рисунок 11 – Структуры фосфорилсодержащие поданды кислотного типа

Установлено, что соединение **XX** достаточно эффективно экстрагирует Ho^{3+} , Tm^{3+} , Lu^{3+} , а извлечение La^{3+} , Nd^{3+} , Eu^{3+} значительно хуже. Эта тенденция проявляется еще в большей степени для пиридин-содержащего фосфорилподанда **XXI** – он достаточно эффективно экстрагирует только Tm^{3+} и Lu^{3+} . N-окись пиридина **XXII** практически РЗЭ не экстрагирует.

Основываясь на анализе литературных и данных исследований, представленных в настоящей работе, для использования в качестве компонентов сорбентов импрегнированного типа – импрегнатов, были выбраны фосфорилподанды кислотного типа, смесь изомеров дитоллилфосфиновой кислоты, октиловый эфир пентилфосфоновой

кислоты. На их основе были получены опытные партии сорбционных материалов импрегнированного типа.

Для выбора оптимальных условий разделения La^{3+} , Nd^{3+} и Sm^{3+} на импрегнате, содержащем **XX**, были получены зависимости значений динамических коэффициентов распределения (K_d) этих элементов от концентрации H_2SO_4 , рисунок 10. Из представленных данных следует, что наибольший фактор разделения La^{3+} , Nd^{3+} и Sm^{3+} достигается в нейтральных и слабокислых средах. При этом динамические коэффициенты распределения Nd^{3+} и Sm^{3+} в нейтральной среде составляют 7500 и 23000 соответственно, что говорит о сильном удерживании этих элементов сорбентом в этих условиях. Обобщенные данные по разделению пробы, содержащей La^{3+} , Sm^{3+} , Nd^{3+} в присутствии 0,08 М H_2SO_4 представлены на рисунке 10. Эти данные показывают, что при элюировании колонки 0,08 М растворами H_2SO_4 La^{3+} , Nd^{3+} и Sm^{3+} полностью отделяются друг от друга.

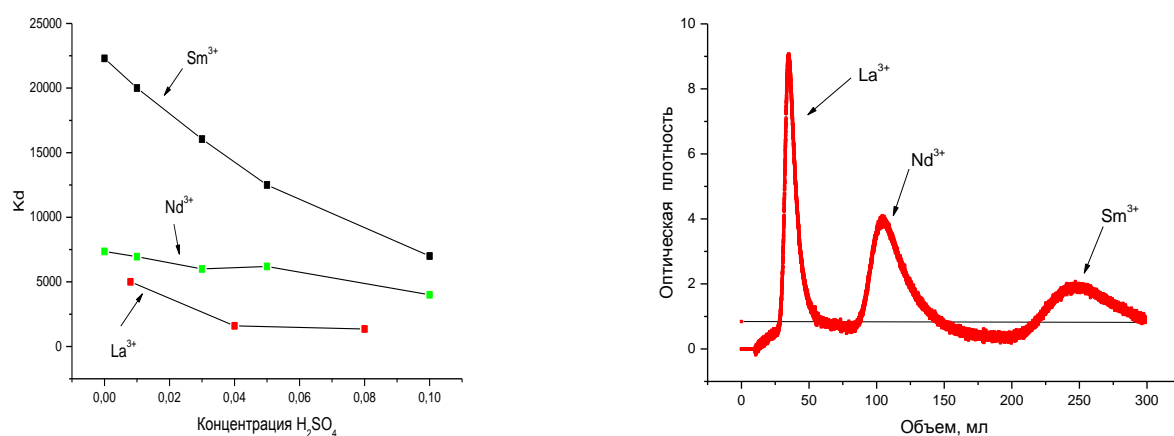


Рисунок 10 – Разделение ионов La^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} на импрегнате содержащем **XX**

В экспериментах по выделению РЗЭ из модельных многокомпонентных растворов использовали импрегнаты, содержащие каждый 50% октилового эфира пентилфосфоновой кислоты или смесь изомеров дитолилфосфиновой кислоты.

Установлено, что в исследованных условиях алюминий, магний и кальций плохо сорбируются и десорбируются с первыми 8-10 мл элюата, при этом проскока РЗЭ не наблюдали. Основное количество (более 90%) ионов железа вымывается с колонки при пропускании 5-75 мл 0,08 н раствора H_2SO_4 , таблица 7.

Таблица 7 – Состав исходного раствора (рН=1,5) и элюата РЗЭ

	$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ г/дм ³	Al^{3+} г/дм ³	Mg^{2+} г/дм ³	Ca^{2+} г/дм ³	$\sum \text{Eu}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ и Sm^{3+} г/дм ³
Исходный раствор (0,08 М H_2SO_4)	0,500	0,500	0,500	0,500	0,060
Элюат РЗЭ (октиловый эфир пентилфосфоновой кислоты)	0,050	0,002	0,005	0,002	0,052
Элюат РЗЭ (смесь изомеров дитолилфосфиновой кислоты)	0,030	0,003	0,004	0,001	0,054

Элюирование суммы РЗЭ и остатков (до 10%) железа осуществили, путем промывки колонки проводили 150 мл 0,25 н HCl. Технологический выход РЗЭ составил для обоих импрегнатов около 90%, содержание примесей в элюате приведено в таблице 7.

Шестая глава посвящена результатам укрупнённых испытаний технологии извлечения РЗЭ из растворов ПВ урана. На основании лабораторных исследований разработана принципиальная технологическая схема, предусматривающая сорбцию РЗЭ, отмывку насыщенного катионита от примесей, десорбцию РЗЭ, осаждение из элюата примесей и последующее осаждение концентрата карбонатов РЗЭ, рисунок 11.

Оборудование было смонтировано непосредственно в цехе добычи урана АО «Далур». Все работы проводились на реальных растворах ПВ урана. Испытания проводились в непрерывном циклическом режиме в течении месяца. Полученные концентраты были отфильтрованы, высушены и проанализированы на содержание основных компонентов. Данные представлены таблице 8. В результате проведения серии экспериментов по перечистке были получены концентраты карбонатов с содержанием РЗЭ не менее 50%.

Изучение удельной активности концентрата РЗЭ показало, что по удельной активности первичные концентраты РЗЭ не удовлетворяют требованиям, минимально значимой активности, приведенным в приложении 4 НРБ-99/2009.и требуют дальнейшей очистки от радионуклидов, таблица 9.

Таблица 8 – Анализ концентратов и полупродуктов перечистки концентрата РЗЭ

Элемент	Маточник осаждения Fe- Al	Маточник осаждения РЗЭ	Концентрат Fe-Al	Концентрат РЗЭ
	мг/дм ³	мг/дм ³	%	%
Al	33,70	7,7	30,91	0,14
Ca	545,65	519,76	6,21	0,69
Fe	3,41	2,78	1,61	0,03
Th	0,03	0,002	0,086	0,001
Сумма РЗЭ	694,6	3,07	2,25	51,82

Таблица 9 – Удельные альфа- и бета-активности исходного концентрата РЗЭ

Проба	Удельная активность, Бк/кг		Суммарная удельная активность проб, Бк/кг
	альфа	бета	
Концентрат РЗЭ	$(4,0 \pm 0,6) \cdot 10^6$	$(1,8 \pm 0,3) \cdot 10^6$	$(5,8 \pm 0,9) \cdot 10^6$

Результаты альфа-спектрометрии показали, что активность концентрата РЗЭ в основном обусловлена присутствием Ac-227. Концентрирование актиния совместно с фракцией РЗЭ легко объясняется близостью их химических свойств

Применение ТВЭКСов на основе фосфорсодержащих экстрагентов широко используется в практике разделения РЗЭ. Поэтому, было изучено поведения актиния, элемента близкого по свойствам к лантану, на сорбентах данного типа. При проведении исследований исходили из задачи полной сорбции РЗЭ на ТВЭКС с минимальным

«захватом» актиния. Были установлены оптимальные условия для первичной очистки концентрата РЗЭ: ТВЭКС Lewatit VP OC 1026, солянокислая среда, pH = 1,0. При этом ожидаемый коэффициент очистки концентрата РЗЭ от актиния составит около 100.

Для подтверждения сделанных в лаборатории выводов были проведены укрупнённые исследования по изучению дезактивации концентрата РЗЭ. Для этого в реактор 100 дм³ заливали солянокислый раствор от растворения концентрата РЗЭ. Концентрация РЗЭ в растворе составляла 1 г/дм³. pH раствора после проведения цикла испытаний было решено поддерживать на уровне 0,8-1. Далее, в реактор добавляли порцию ТВЭКС Lewatit VP OC 1026 в количестве 10 дм³. Систему выдерживали при перемешивании в течении 1 часа. После чего ТВЭКС отделяли от раствора, возвращали в реактор для контактирования с новой порцией раствора. В итоге ТВЭКС контактировал с тремя порциями раствора, полученного путём растворения концентрата РЗЭ. Насыщенный таким образом ТВЭКС помещали в колонку из оргстекла объёмом 10 дм³ и подвергали десорбции раствором 4М HCl. Из элюата десорбции осаждали концентрат РЗЭ и анализировали удельную активность. Результаты удельной активности дезактивированного концентрата РЗЭ представлены в таблице 10.

Таблица 10 – Удельные альфа- и бета-активности концентрата РЗЭ после проведения операции дезактивации.

Проба	Удельная активность, Бк/кг		Суммарная удельная активность проб, Бк/кг
	альфа	бета	
Концентрат РЗЭ после дезактивации	$(2,7 \pm 0,2) \cdot 10^4$	$(1,1 \pm 0,15) \cdot 10^4$	$(3,7 \pm 0,35) \cdot 10^4$

Из данных таблицы 10 следует, что за три стадии контакта ТВЭКСа Lewatit VP OC 1026 с раствором растворения концентрата РЗЭ удается снизить удельную активность концентрата практически в 100 раз. Реализация дезактивации концентрата РЗЭ на АО «Далур» возможна только при такой организации процесса. Использование экстракционной схемы с применением Ди2-этилгексилфосфорной кислоты – активного компонента ТВЭКС Lewatit VP OC 1026 не возможна, т.к. при экстракции будет происходить потеря органической фазы, что может сказаться на эффективности основного производства – добычи урана.

Процесс дезактивации рекомендуется проводить в непрерывном режиме в каскаде аппаратов со взвешенным слоем сорбента, в 3-5 стадий.

ВЫВОДЫ

1. Расчётные данные свидетельствуют, что наличие сульфат ионов в возвратных растворах ПВ урана определяет нахождение РЗЭ в виде положительно заряженных или нейтральных комплексов, которые будут играть главенствующую роль в процессах первичного концентрирования. С уменьшением рН устойчивость отрицательно заряженных комплексов РЗЭ увеличивается.

2. Исследования по выщелачиванию РЗЭ из руды Далматовского месторождения показали, что степень извлечения РЗЭ в продуктивный раствор не превышает 20-25% при существующем режиме отработки скважин. При сернокислотном выщелачивании происходит изменение соотношений РЗЭ по сравнению с соотношениями в исходной руде в сторону увеличения доли наиболее ценных элементов иттриевой группы.

3. Высокой эффективности при первичном концентрировании РЗЭ из растворов ПВ урана можно добиться с использованием макропористых сульфокатионитов с повышенным содержанием дивинилбензола. При проведении сорбции РЗЭ из растворов ПВ урана на макропористом сульфокатионите 16% ДВБ, его последующей промывки раствором $H_2SO_4 - 75 \text{ г/дм}^3$, десорбции раствором $(NH_4)_2SO_4 - 300 \text{ г/дм}^3$ и осаждении карбонатов РЗЭ из элюатов десорбции, удается получить концентрат с содержанием РЗЭ не менее 50%.

4. Исследование новых экстрагентов для первичного извлечения РЗЭ в данной работе позволило выделить наиболее перспективные: амиды 2-фосфорилфеноксисукусных кислот, производные 2-фосфорилфенолов, амилфосфоновая кислота и фосфорилподанды кислотного типа. Установлено, что по экстракционным и селективным свойствам по отношению РЗЭ, исследованные соединения не уступают, а целом ряде случаев превосходят Д2ЭГФК – хорошо известный эффективный экстрагент для РЗЭ.

5. Синтезирован ряд импрегнатов как для эффективного группового выделения, так и для разделения РЗЭ из сульфатных растворов. Изучено выделение РЗЭ импрегнатами на основе октилового эфира пентилфосфоновой кислоты, смесью пара-, мета- и орто-изомеров ди (толил)фосфиновых кислот и диалкилфосфата тетраалкиламмония. Показана возможность отделения РЗЭ от основных порообразующих элементов. На практике использование данного типа сорбционных материалов удалось реализовать для дезактивации концентрата РЗЭ путём его растворения в соляной кислоте и селективной сорбции РЗЭ на ТВЭКСе Lewatit VP OC 1026 при рН = 0,8-1. При этом актиний остается в растворе, а ожидаемый коэффициент очистки концентрата РЗЭ от Ас-227 составит 100.

6. Проведение укрупнённых испытаний технологии извлечения РЗЭ из растворов ПВ урана подтвердило основные закономерности, установленные в лабораторных экспериментах. В результате предварительного осаждения примесей из элюатов десорбции удалось получить концентраты карбонатов с содержанием примесей не более 1%.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных изданиях, определенных ВАК:

1. Рычков, В.Н. Кинетика сорбции ионов лантана из солянокислых растворов аминокарбоксильными и аминофосфорнокислыми амфолитами/ В.Н. Рычков, **Е.В. Кириллов** // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2004. – Т.4, №4. – С. 469-474 (0.25 п.л./0.125 п.л.).

2. Рычков, В.Н. Сорбция ионов лантана из солянокислых растворов аминокарбоксильными и аминофосфорнокислыми амфолитами / В.Н. Рычков, **Е.В. Кириллов** // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2004. – Т.4, №6. – С. 739-743 (0.208 п.л./0.104 п.л.).

3. Баулин, В.Е. Комплексные соединения Nd, Er, Eu с 1,6-Бис(дифенилфосфорил)-2,5-диоксагексаном (L). Кристаллическая структура $[Nd_2(NO_3)_6L_3]$ / В.Е. Баулин, И.С. Иванова, И.Н. Полякова, Е.Н. Пятова, В.Н. Рычков, **Е.В. Кириллов**, С.В. Кириллов, А.Ю. Цивадзе // Журнал неорганической химии. – 2015. – Т.60, №7. – С. 929-933 (0.208 п.л./0.026 п.л.).

4. Туранов, А.Н. Экстракция РЗЭ(III) из азотнокислых растворов бис(диарилфосфорилметил)бензолами // А.Н. Туранов, В.К. Карандашев, В.Е. Баулин, **Е.В. Кириллов**, С.В. Кириллов, В.Н. Рычков, А.Ю. Цивадзе // Журнал неорганической химии. – 2015. – Т.60, №8. – С. 1117-1123(0.29 п.л./0.036 п.л.).

5. Туранов, А.Н. Экстракция редкоземельных элементов и скандия амидами 2-фосфорилфеноксисукусных кислот в присутствии ионной жидкости / А.Н. Туранов, В.К. Карандашев, В.Е. Баулин, И.П. Калашникова, **Е.В. Кириллов**, С.В. Кириллов, В.Н. Рычков, А.Ю. Цивадзе // Журнал неорганической химии. – 2016. – Т.61, №3. – С. 396-402. (0.29 п.л./0.036 п.л.).

6. Туранов, А.Н. Экстракция редкоземельных элементов функционализированной ионной жидкостью 1,11 –Бис(1-метилимидазол-3-ил)-3,6,9-триоксандекан бис(гексафторфосфатом) // А.Н. Туранов, В.К. Карандашев, В.Е. Баулин, **Е.В. Кириллов**, С.В. Кириллов, В.Н. Рычков, А.Ю. Цивадзе // Журнал неорганической химии. – 2015. – Т.61, №10. – С. 1383-1387. (0,16 п.л. / 0,05 п.л.).

7. Туранов, А.Н. Экстракция редкоземельных элементов 2-[2'-(метоксидифенилфосфорил)фенилдиазенил]-4-трет бутилфенолом в присутствии пикратов 1-бутил-3-метилимидазолия и триоктилметиламмония // А.Н. Туранов, В.К. Карандашев, В.Е. Баулин, **Е.В. Кириллов**, С.В. Кириллов, В.Н. Рычков, А.Ю. Цивадзе // Журнал неорганической химии. – 2016. – Т.61, №11. – С. 1-4. (0,16 п.л. / 0,05 п.л.).

Статьи в журналах, входящих в базы цитирования Scopus и Web of science:

8. Rychkov, V.N. Deactivation of the scandium concentrate recovered from uranium leach liquors / V.S. Semenishchev, M.A. Mashkovtsev, **E.V. Kirillov**, S.V. Kirillov, G.M. Bunkov, M.S. Botalov // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2016. – doi:10.1007/s10967-016-4990-3 (0.29 п.л./0.048 п.л.).

Патенты:

9. Пат. 2473708 Рос. Федерация: МПК: С22В 59/00, С22В 3/08, С22В 3/24. Способ извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса / Рычков В.Н., **Кириллов Е.В.**, Смирнов А.Л., Язев В.А., Иванько В.А. ; заявитель и патентообладатель УрФУ. – 2011133281/02 ; заявл. 09.08.2011 ; опубл. 27.01.2013, Бюл. №3. – 6с. (0.25 п.л./0.05 п.л.).

10. Пат. 2457266 Рос. Федерация: МПК: С22В 59/00, С22В 17/00, С22В 3/24. Способ извлечения суммы редкоземельных элементов из растворов / Рычков В.Н., **Кириллов Е.В.**, Смирнов А.Л., Дементьев А.А., Попонин Н.А. ; заявитель и патентообладатель УрФУ. – 2010154361/02; заявл. 29.12.2010 ; опубл. 27.07.2012, Бюл. №21. – 7с. (0.29 п.л./0.058 п.л.).

11. Пат. 2484162 Рос. Федерация: МПК: С22В 59/00, С22В 17/00, С22В 3/24. Способ извлечения суммы редкоземельных элементов из технологических и продуктивных растворов и пульп / Рычков В.Н., **Кириллов Е.В.**, Смирнов А.Л., Дементьев А.А., Попонин Н.А. ; заявитель и патентообладатель УрФУ. – 2010154345/02; заявл. 29.12.2010 ; опубл. 10.07.2012, Бюл. №16. – 7с. (0.29 п.л./0.058 п.л.).

12. Пат. 2462523 Рос. Федерация: МПК: С22В 59/00, С22В 3/24. Способ извлечения суммы редкоземельных элементов из технологических и продуктивных растворов / Рычков В.Н., **Кириллов Е.В.**, Смирнов А.Л., Дементьев А.А., Попонин Н.А. ; заявитель и патентообладатель УрФУ. – 2010154353/02; заявл. 29.12.2010 ; опубл. 27.09.2012, Бюл. №27. – 7с. (0.29 п.л./0.058 п.л.).

13. Пат. 2462523 Рос. Федерация: МПК: С22В 59/00, С22В 3/04, С22В 3/24. Способ извлечения редкоземельных металлов из фосфогипса / Колясников С.В., Борисов М.М., **Кириллов Е.В.**, Рыбина М.Л. ; заявитель и патентообладатель ООО «Научно-производственное предприятие Уралхим». – 2011146510/02; заявл. 16.11.2011 ; опубл. 27.12.2012, Бюл. №36. – 7с. (0.29 п.л./0.072 п.л.).

Публикации в прочих научных изданиях:

14. Смирнов, А.Л. Сорбционное извлечение скандия фосфорсодержащими ионитами / А.Л. Смирнов, С.М. Титова, В.Н. Рычков, **Е.В. Кириллов**, Н.А. Попонин, И.А. Свирский // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2016. – Т.16. №4. – С. 439-445 (0.25 п.л./0.05 п.л.).

15. Рычков, В.Н. Использование импрегнированных сорбентов для извлечения РЗМ из сульфатных растворов / В.Н. Рычков, **Е.В. Кириллов** // Перспективы добычи, производства и применения РЗМ: Сб. материалов 1-й Всероссийской научно практической конференции. – М.: ОАО "ВНИИХТ", 2011. – С. 108-110 (0.125 п.л./0.06 п.л.).

16. **Кириллов, Е.В.** Сорбция ионов РЗМ ионитами различных классов из растворов подземного выщелачивания урана / **Е.В. Кириллов**, В.Н. Рычков // Перспективы добычи, производства и применения РЗМ: Сб. материалов 1-й Всероссийской научно практической конференции. – М.: ОАО "ВНИИХТ", 2011. – С. 111-113 (0.125 п.л./0.06 п.л.).

17. **Kirillov, E.V.** Selective Recovery of Trace REE from Acid Aqueous Solution with dialkyl hydrogen phosphoric acid Impregnated Resins / **E.V. Kirillov**, V.N. Rychkov, M.L.

Cherny //Summaries of 1st International Conference On methods and materials for Separation processes Kudowa Zdrój, Poland, 2011. – P. 160 (0.041 п.л./0.014 п.л.).

18. Рычков, В.Н. Пути экстракционно-хроматографического получения концентратов РЗМ / В.Н. Рычков, **Е.В. Кириллов**, Г.М. Буньков // Редкоземельные элементы: геология, химия, производство и применение: Сб. материалов Международной конференции. – М.: ОАО "ВНИИХТ", 2012. – С. 127-128 (0.083 п.л./0.028 п.л.).

19. Рычков, В.Н. Сорбция скандия из сернокислых и карбонатных растворов / В.Н. Рычков, А.Л. Смирнов, **Е.В. Кириллов** // Новые подходы в химической технологии переработки минерального сырья. Применение процессов экстракции и сорбции: Сб. материалов II всероссийской научной конференции с международным участием: – Апатиты: Изд. Кольского научного центра РАН, 2013. – С. 162-164 (0.125 п.л./0.06 п.л.).

20. Рычков, В.Н. Сорбция редкоземельных металлов на комплексообразующих ионитах / В.Н. Рычков, **Е.В. Кириллов**, С.В. Кириллов, Г.М. Буньков // Новые подходы в химической технологии переработки минерального сырья. Применение процессов экстракции и сорбции: Сб. материалов II Всероссийской научной конференции с международным участием: – Апатиты: Изд. Кольского научного центра РАН, 2013. – С. 164-166 (0.125 п.л./0.06 п.л.).

21. Рычков, В.Н. Влияние процесса гидратации на сорбцию РЗМ сульфокатионитами / В.Н. Рычков, **Е.В. Кириллов**, С.В. Кириллов, Г.М. Буньков // Новые подходы в химической технологии переработки минерального сырья. Применение процессов экстракции и сорбции: Сб. материалов II Всероссийской научной конференции с международным участием: – Апатиты: Изд. Кольского научного центра РАН, 2013. – С. 79-82 (0.167 п.л./0.041 п.л.).

22. **Кириллов, Е.В.** Источники РЗМ на Урале и технологии их переработки / **Е.В. Кириллов**, С.В. Кириллов, М.Л. Чёрный, В.Н. Рычков, А.М. Пастухов, А.Е. Машкин, Г.М. Буньков // Актуальные вопросы добычи, производства и применения редкоземельных элементов в России: материалы Всероссийской конференции по редкоземельным материалам «РЗМ-2013»: тезисы докладов/ под ред. Б. М. Кербеля. – Северск: Изд-во СТИ НИЯУ МИФИ, 2013. – С. 25-26 (0.083 п.л./0.012 п.л.).

23. Рычков, В.Н. Интенсификация извлечения РЗМ из фосфогипса / В.Н. Рычков, **Е.В. Кириллов**, С.В. Кириллов, Б.В. Абдулазизов, Г.М. Буньков // Актуальные вопросы получения и применения РЗМ: Сб. материалов международной научно-практической конференции. – М.: ОАО «ИНСТИТУТ «ГИНЦВЕТМЕТ», 2014. – С. 90-94 (0.167 п.л./0.033 п.л.).

24. Машковцев, М.А. Сравнение нейтральных фосфорорганических экстрагентов для разделения редкоземельных элементов лёгкой группы / М.А. Машковцев, **Е.В. Кириллов**, Д.В. Смышляев, Г.М. Буньков // Актуальные вопросы получения и применения РЗМ-2015: Сб. материалов Международной научно-практической конференции. – М.: ОАО «ИНСТИТУТ «ГИНЦВЕТМЕТ», 2015. – С. 121-124 (0.167 п.л./0.031 п.л.).