DOI: 10.25515/PMI.2017.4.435

## Металлургия и обогащение

УДК 540.543

**Л.П.ХОМЕНКО**[1], **Л.А.ВОРОПАНОВА**[1], **З.А.ГАГИЕВА**[2]
[1] *Северо-Кавказский горно-металлургический институт* (*государственный технологический университет*), *Владикавказ, Россия*
[2] *ОАО «ГМК «Норильский никель», Норильск, Россия*

# ЭЛЕКТРОЭКСТРАКЦИЯ КОБАЛЬТА ИЗ СУЛЬФАТНО-ХЛОРИДНЫХ И СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРОВ КОБАЛЬТА И МАРГАНЦА В ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Разработана конструкция электролизера для проведения электроэкстракции в динамических условиях. Исследована зависимость результатов электроэкстракции кобальта и марганца из сульфатных и сульфатно-хлоридных растворов в динамических условиях с использованием титанового катода и свинцового анода с 1 % серебра. Установлено, что лучшие результаты экстракции по выходу по току и удельному расходу электроэнергии получены при электролизе из сульфатных растворов при небольшой концентрации марганца в электролизере без перфорированной перегородкой, отделяющей катодное и анодное пространства.

***Ключевые слова***: кобальт, марганец, водный раствор, катод, анод, электроэкстракция, анодный шлам

***Как цитировать эту статью***: Хоменко Л.П. Электроэкстракция кобальта из сульфатно-хлоридных и сульфатных растворов кобальта и марганца в динамических условиях / Л.П.Хоменко, Л.А.Воропанова, З.А.Гагиева // Записки Горного института. 2017. Т. 226. С. 435-445. DOI: 10.25515/PMI.2017.4.435

**Введение.** Катодные процессы протекают в электролитах, различающихся по природе – сульфатных, хлоридных и других с различными концентрациями металла и примесей, величины pH электролита, плотностями тока на катоде и аноде, температурами, присутствием добавок «инертных» солей. В связи с этим механизмы катодного процесса претерпевают значительные изменения, отражающиеся на основных технологических показателях [1, 2, 12-14].

Целью данной работы является создание условий для осуществления непрерывного процесса электролиза, исследование влияния наличия перфорированной перегородки и Cl-иона в растворе на основные показатели процесса электроэкстракции в динамическом режиме: выход по току, удельный расход электроэнергии и качество катодного кобальта.

**Методика исследования.** Электроосаждение кобальта проводили из сульфатно-хлоридных и сульфатных растворов, для эксперимента использовали сульфат кобальта $CoSO_4$ и сульфат марганца $MnSO_4$ марки х.ч., а также их кристаллогидраты $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ и $MnSO_4 \cdot 7H_2O$. Для приготовления хлоридных растворов использовали хлористый кобальт $CoCl_2$ и (или) хлористый натрий NaCl. Количество иона хлора в растворе не превышало его растворимости в воде и хлор не выделялся из электролита в газовую фазу [3-12].

Исследования проводились в динамическом режиме. Концентрации ионов металлов в исходном электролите составляли, г/дм$^3$: 18-55 Co и 0,7-10 Mn. Электролиз проводили при силе тока $I$ = 1 А, pH = 1,1-1,4 и температуре 50-60 °С в три стадии, ч: I – 5-6, II – 5-6, III – 5-6.

Электрическая схема установки приведена на рис.1. Катод – титановый, анод – свинцовый с содержанием до 1 % серебра. Электроэкстракция кобальта в динамическом режиме проводилась из сульфатных и хлоридно-сульфатных растворов в электролизере ящичного типа с перфорированной перегородкой из оргстекла, отделяющей катодное и анодное пространство электролита, или без нее. Анод помещался в мешок из фильтровальной ткани, который служил для сбора анодного шлама. Вовнутрь мешка подавался свежий электролит, что обеспечивало стабильность состава электролита в прианодном пространстве. Выход отработанного электролита осуществляли из прикатодного пространства. Уровень электролита поддерживался постоянным. Скорости подачи свежего электролита и удаления отработанного регулировались. При таком способе электроэкстракции анионы марганца $MnO_4^-$, образующиеся на аноде, не могут появляться в катодном пространстве, так как содержащиеся в исходном растворе катионы $Mn^{2+}$ взаимодействуют с анионами $MnO_4^-$ по реакции

$$3Mn^{2+} + MnO_4^- + 2H_2O = 5MnO_2 + 4H^+. \quad (1)$$

Марганец выводится в анодный шлам в виде $MnO_2$ по реакции (1), при этом невозможно попадание $MnO_4^-$ в катодное пространство, что исключает восстановление аниона $MnO_4^-$ на катоде по реакции

DOI: 10.25515/PMI.2017.4.435

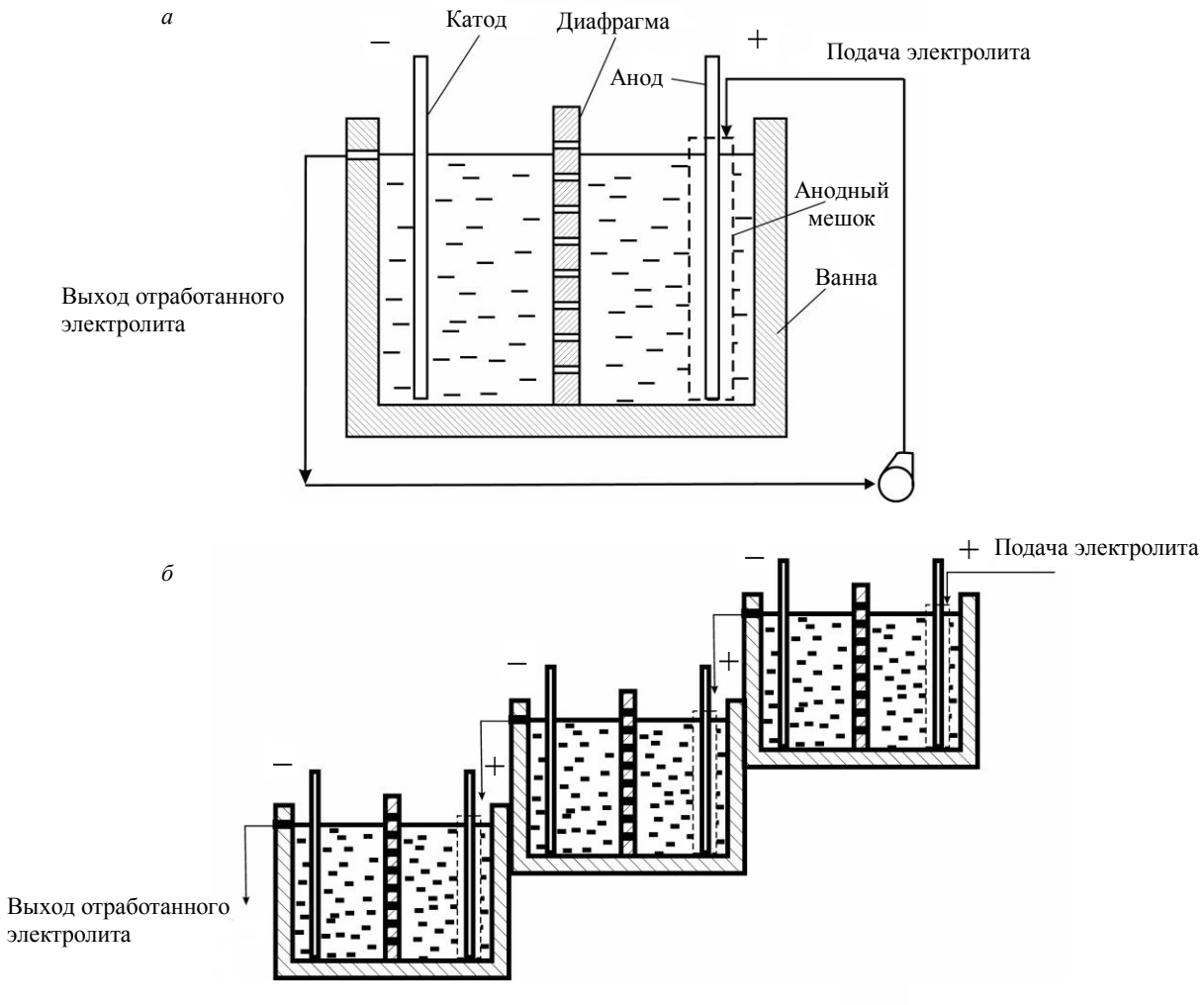



Рис.1. Схема установки: *а* – схема электролизной установки; *б* – каскад электролизеров

$$MnO_4^- + 5e + 8H_3O^+ = Mn^{2+} + 12H_2O, \quad (2)$$

а $Mn^{2+}$ на катоде не восстанавливается: $E^0_{Mn^{2+}/Mn^0} = -1{,}18$ В.

Труднорастворимые соединения марганца в составе анодного шлама накапливаются в ячейке из плотной фильтровальной ткани – анодном мешке – и не попадают в катодное пространство, а наличие пористой перегородки также препятствует прохождению частиц анодного шлама к катоду.

Такой способ подачи исходного раствора в электролизер и вывода отработанного электролита повышает качество поверхности катодного кобальта, снижает содержание в нем марганца. При этом желательно, согласно реакции (1), соблюдать молярное соотношение между ионом $Mn^{2+}$ в исходном растворе и ионом $MnO_4^-$ в анолите: $Mn^{2+} / MnO_4^- \geq 3/2$.

Концентрацию марганца определяли объемным персульфатным методом, кобальта – колориметрическим методом с применением нитрозо-Р-соли и весовым с α-нитрозо-β-нафтолом.

Определение элементного состава поверхности катодного кобальта и анодного шлама проводили на сканирующем электронном микроскопе CamScan MV 2300 с энергодисперсионным INCA Energy, программным обеспечением для проведения микроанализа Aztec.

**Результаты и обсуждение.** В таблице даны результаты электролиза из сульфатных и хлоридно-сульфатных растворов Co (II) и Mn (II). Объем электролита 400 см$^3$; площади: катода – 33, анода – 36 см$^2$; расстояние между электродами – 7,8 см; pH = 1,1 – 1,4.

Из данных таблицы следует, что увеличение содержания марганца на порядок снижает извлечение кобальта – в 1,5-2,5 раза. Наличие небольшого количества ионов хлора улучшает качество катодного кобальта – по содержанию примесей и состоянию поверхности, которая имеет меньше шероховатостей, способствует образованию в анодном шламе соединений металлов сложного состава.

DOI: 10.25515/PMI.2017.4.435

**Результаты электролиза из сульфатно-хлоридных и сульфатных растворов Co (II) и Mn (II)**

| Стадии | Время, ч | Остаточная концентрация ионов в растворе, г/дм$^3$ | | | Напряжение, В | Сила тока, А | Масса, г | | Выход по току, % по массе | Удельный расход электроэнергии, кВт·ч/кг | Извлечение, % по массе |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Co | Mn | Co:Mn | | | Кобальт катодный | Анодный шлам | | | |
| *Сульфатно-хлоридный раствор* | | | | | | | | | | | |
| С перегородкой (катод – Ti, анод – Pb) | | | | | | | | | | | |
| 0 | 0 | 41,0 | 1,2 | 34,2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| I | 5 | 38,5 | 1,0 | 38,5 | 6,8 | 1 | 1,22 | 0,53 | 22,2 | 27,9 | 6,10 |
| II | 11 | 34,8 | 0,8 | 43,5 | 7,1 | 1 | 2,40 | 0,95 | 19,8 | 32,5 | 10,39 |
| III | 17 | 31,9 | 0,7 | 45,6 | 6,5 | 1 | 3,47 | 1,56 | 18,6 | 32,0 | 22,20 |
| 0 | 0 | 40,0 | 10,6 | 3,8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| I | 5,5 | 39,0 | 9,9 | 3,9 | 5,0 | 1 | 0,65 | 1,48 | 10,7 | 42,5 | 2,97 |
| II | 10,5 | 37,9 | 9,0 | 4,2 | 4,9 | 1 | 1,20 | 2,75 | 10,4 | 42,8 | 11,02 |
| III | 15,5 | 36,0 | 8,0 | 4,5 | 5,2 | 1 | 1,69 | 4,61 | 9,9 | 47,7 | 13,14 |
| Без перегородки (катод – Ti, анод – Pb) | | | | | | | | | | | |
| 0 | 0 | 42,0 | 1,1 | 38,2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| I | 6 | 37,0 | 1,0 | 37,0 | 4,6 | 1 | 3,48 | 0,90 | 52,7 | 7,9 | 11,90 |
| II | 12 | 32,8 | 0,8 | 41,0 | 4,8 | 1 | 6,04 | 1,25 | 45,8 | 9,5 | 21,91 |
| III | 18 | 30,3 | 0,7 | 43,3 | 5,0 | 1 | 8,07 | 1,42 | 40,8 | 11,2 | 27,86 |
| 0 | 0 | 34,8 | 9,6 | 4,5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| I | 6,5 | 33,3 | 9,0 | 4,3 | 5,3 | 1 | 1,30 | 1,37 | 19,7 | 24,3 | 4,31 |
| II | 13 | 31,8 | 8,2 | 4,3 | 4,9 | 1 | 2,41 | 2,26 | 18,3 | 24,5 | 8,62 |
| III | 19 | 30,6 | 7,8 | 4,4 | 4,5 | 1 | 3,33 | 3,45 | 16,8 | 24,5 | 12,07 |
| *Сульфатный раствор* | | | | | | | | | | | |
| С перегородкой | | | | | | | | | | | |
| 0 | 0 | 43,4 | 1,18 | 36,8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| I | 6 | 42,7 | 1,16 | 38,8 | 5,40 | 1 | 1,39 | 1,88 | 21,0 | 23,4 | 1,61 |
| II | 12 | 41,8 | 1,15 | 36,3 | 5,43 | 1 | 2,93 | 1,57 | 22,2 | 22,2 | 3,69 |
| III | 18 | 40,8 | 1,13 | 36,1 | 5,41 | 1 | 4,69 | 1,44 | 23,7 | 20,7 | 5,99 |
| 0 | 0 | 55,9 | 10,22 | 5,5 | | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| I | 6 | 55,0 | 10,21 | 5,4 | 4,9 | 1 | 0,88 | 0,14 | 13,35 | 31,3 | 1,61 |
| II | 12 | 54,8 | 10,08 | 5,4 | 5,1 | 1 | 1,52 | 0,61 | 11,5 | 40,3 | 1,97 |
| III | 18 | 54,0 | 10,06 | 5,4 | 5,0 | 1 | 2,20 | 1,46 | 11,1 | 41,1 | 3,40 |
| Без перегородки | | | | | | | | | | | |
| 0 | 0 | 40, 0 | 1,06 | 37,7 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| I | 5,5 | 35,5 | 0,92 | 38,6 | 5,77 | 1 | 3,60 | 0,35 | 59,58 | 8,81 | 11,25 |
| II | 11 | 27,8 | 0,78 | 35,6 | 5,59 | 1 | 6,06 | 0,56 | 50,12 | 10,15 | 30,5 |
| III | 16,5 | 17,8 | 0,69 | 25,80 | 4,95 | 1 | 8,01 | 0,70 | 44,16 | 10,2 | 55,5 |
| 0 | 0 | 41 | 9,8 | 4,2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| I | 6,5 | 38,5 | 9,52 | 4,0 | 4,83 | 1 | 1,72 | 0,45 | 24,12 | 18,23 | 6,10 |
| II | 13 | 36,5 | 8,73 | 4,2 | 4,63 | 1 | 3,32 | 0,93 | 23,2 | 18,16 | 10,98 |
| III | 19 | 34,4 | 7,2 | 4,8 | 4,58 | 1 | 4,75 | 1,43 | 22,73 | 18,34 | 10,10 |

На рис.2 дана зависимость выхода по току кобальта из растворов от времени и массового соотношения Co/Mn из электролизеров с перегородкой и без перегородки.

Из данных таблицы и рис.2 следует, что наибольший выход по току кобальта получен при небольшой концентрации марганца из хлоридно-сульфатного и сульфатного растворов в электролизере без перегородки, а наименьший выход по току кобальта – при большой концентрации марганца из хлоридно-сульфатного и сульфатного растворов в электролизере с перегородкой.

На рис.3 приведена зависимость удельного расхода электроэнергии от времени и массового соотношения Co / Mn из электролизеров с перегородкой и без перегородки.

DOI: 10.25515/PMI.2017.4.435

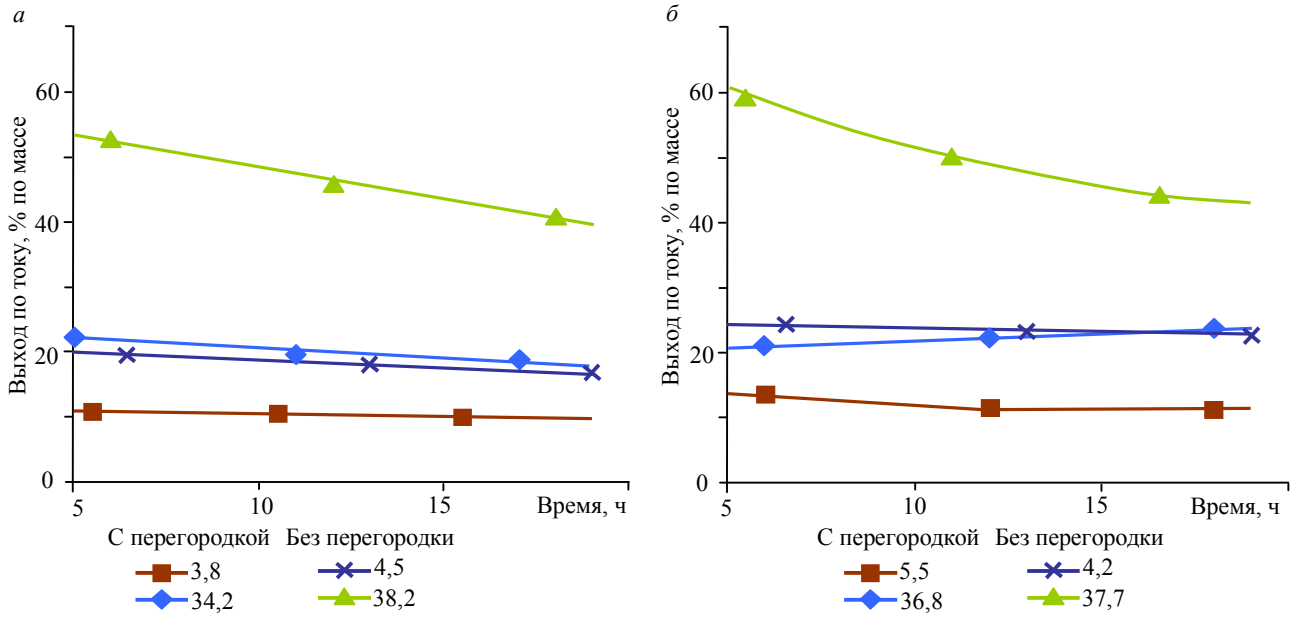



Рис.2. Зависимость выхода по току кобальта из растворов от времени и массового соотношения Co/Mn из хлоридно-сульфатного (*а*) и сульфатного (*б*) растворов

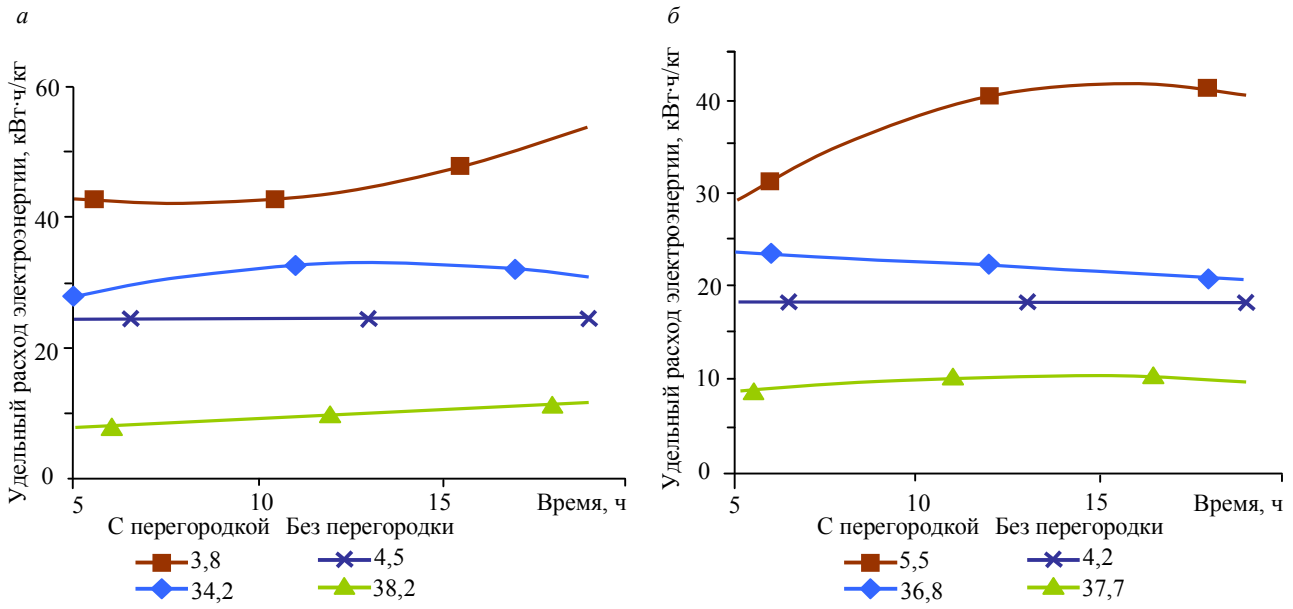



Рис.3. Зависимость удельного расхода электроэнергии от времени и массового соотношения Co/Mn из хлоридно-сульфатного (*а*) и сульфатного (*б*) растворов

Из данных таблицы и рис.3 следует, что наименьший удельный расход электроэнергии получен при небольшой концентрации марганца из хлоридно-сульфатного и сульфатного растворов в электролизере без перегородки, а наибольший удельный расход электроэнергии – при большой концентрации марганца из хлоридно-сульфатного и сульфатного растворов в электролизере с перегородкой

Таким образом, наличие в электролизере перегородки ухудшает показатели электроэкстракции из сульфатно-хлоридного и сульфатного раствора. Вероятно, перегородка создает препятствие к прохождению ионов кобальта к катоду.

На рис.4 даны результаты рентгеноспектрального анализа катодного кобальта, полученного при экстракции без перегородки на титановом катоде и свинцовом аноде с 1 % серебра при силе тока 1 А из сульфатно-хлоридного раствора с исходной концентрацией, г/дм$^3$: Co 31,75; Mn 8,2 и массой катодного кобальта 2,41 г.

**DOI:** *10.25515/PMI.2017.4.435*

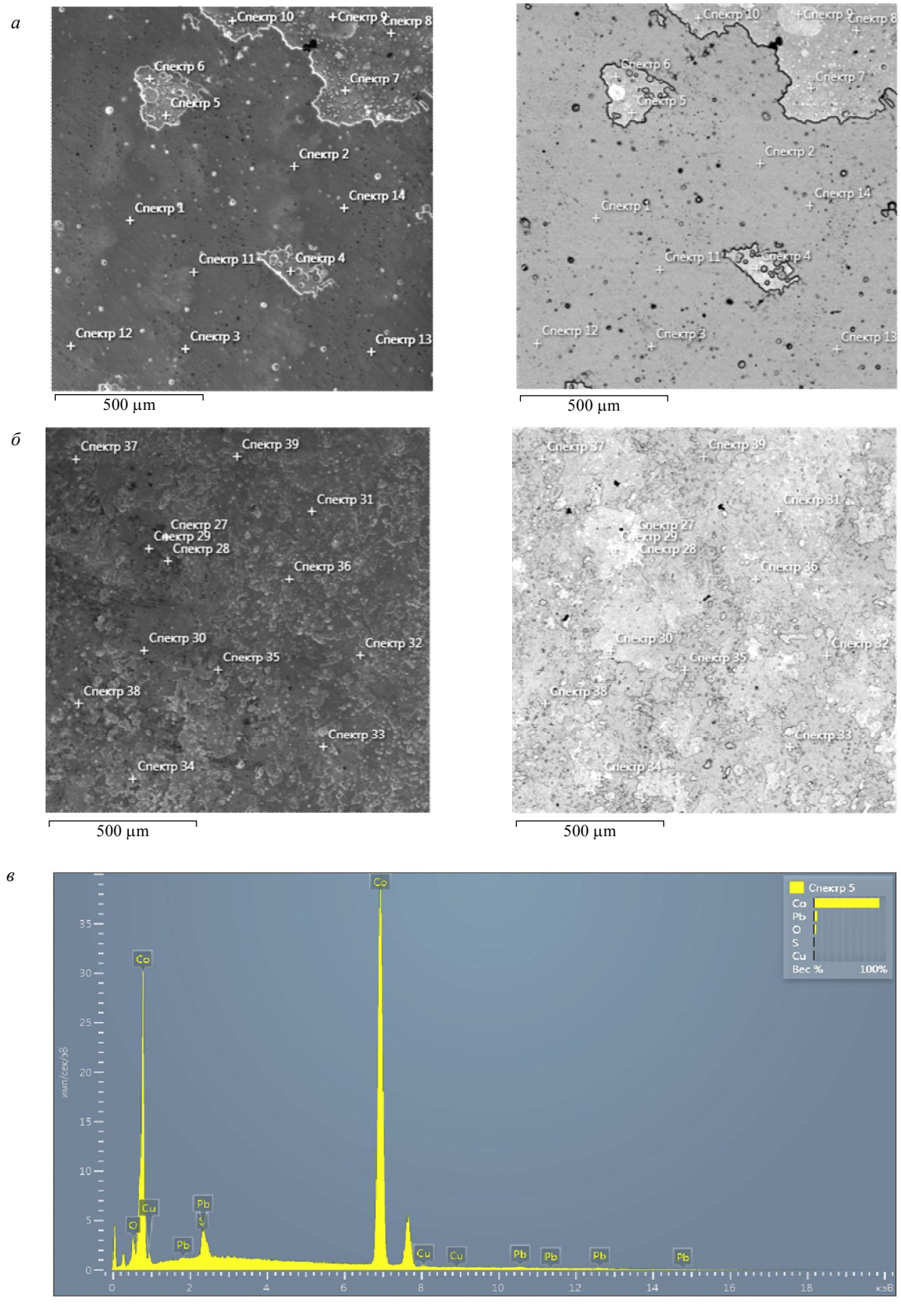
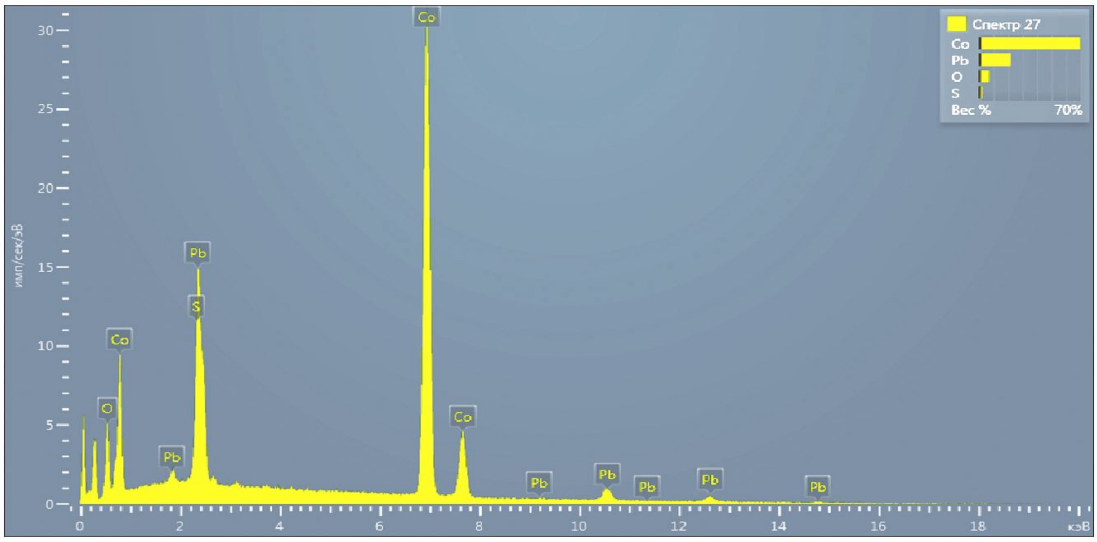



Рис.4. Результаты рентгеноспектрального анализа катодного кобальта, полученного при экстракции без перегородки на титановом катоде при силе тока 1 А из сульфатно-хлоридного раствора с исходной концентрацией, г/дм$^3$: Co 31,75, Mn 8,2 и массой катодного кобальта 2,41 г:

*а*, *б* – микрофотография SE и BSE пробы Co катодного с внутренней и с внешней стороны от катода соответственно, увеличение 150$^\times$; *в*, *г* – одиночный спектр пробы Co катодного; места, образующие каверны с внешней и внутренней стороны пробы от катода соответственно; *д* – суммарный спектр Co катодного, внешняя сторона от катода. См. также с.440

**DOI:** 10.25515/PMI.2017.4.435

*г*




*д*

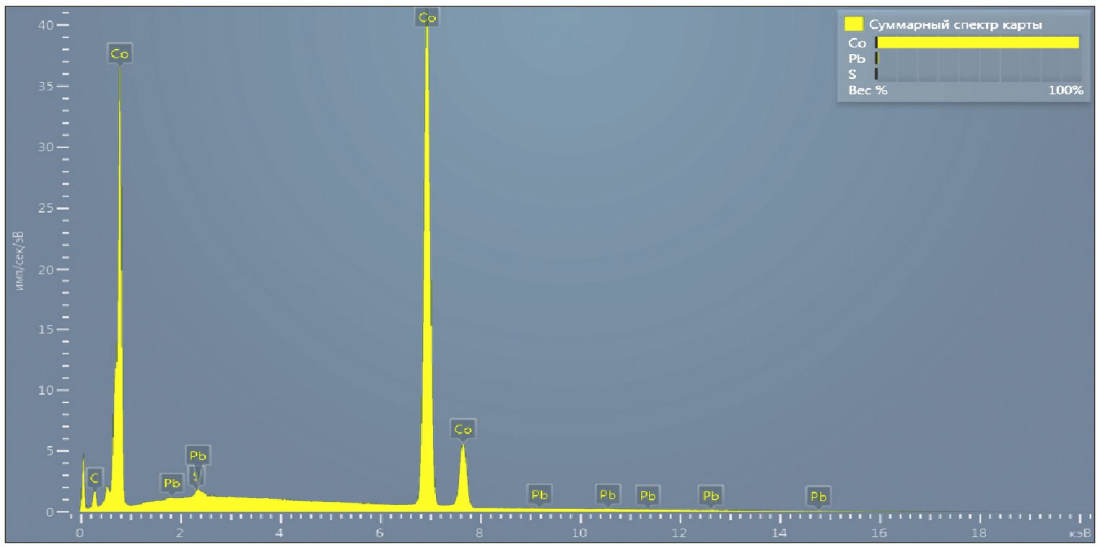



Рис.4. Окончание

*а*

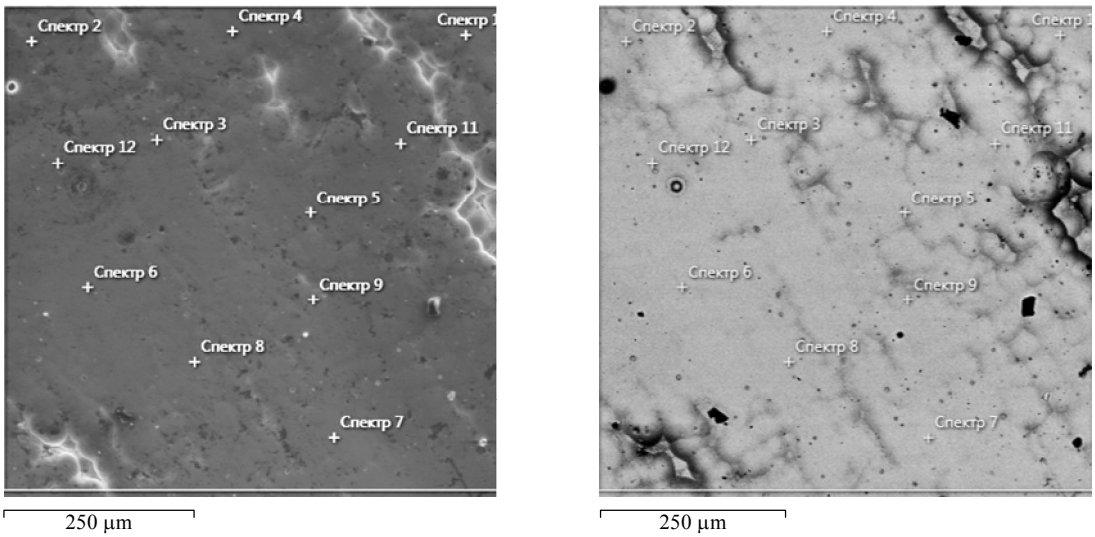
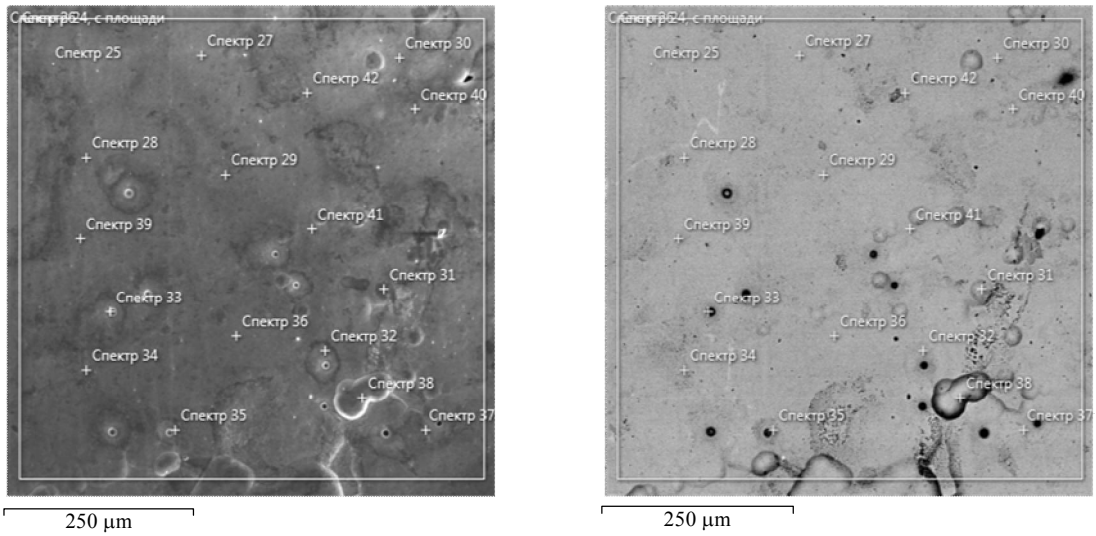



Рис.5. Результаты рентгеноспектрального анализа катодного кобальта, полученного при экстракции без перегородки на титановом катоде и свинцовом аноде при силе тока 1 А из сульфатного раствора с исходной концентрацией, г/дм$^3$: Co 27,78, Mn 0,75 и массой катодного кобальта 8,01 г:

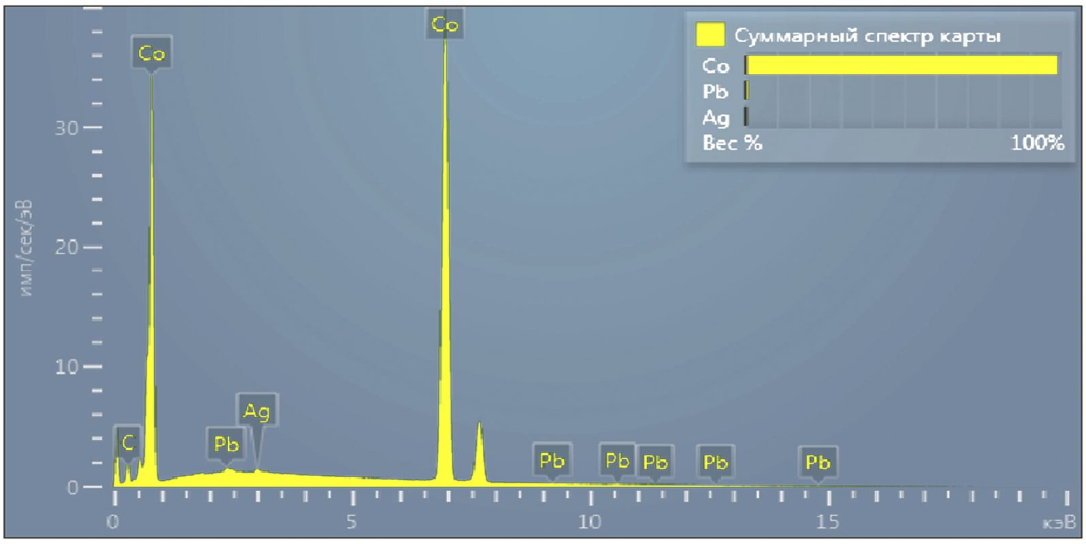
*а*, *б* – микрофотография SE и BSE пробы Co катодного с внешней (увеличение 200$^\times$) и с внутренней (увеличение 300$^\times$) стороны от катода соответственно; *в*, *г* – суммарный спектр с участка пластины с внешней и внутренней к катоду стороне соответственно. См. также с. 441

***DOI:*** *10.25515/PMI.2017.4.435*

*б*




*в*




*г*

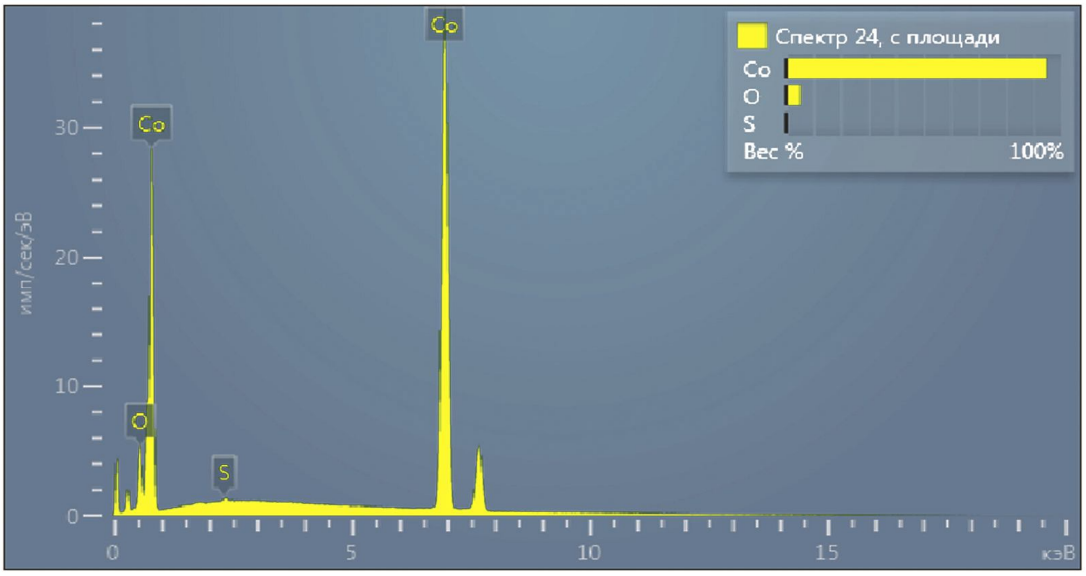
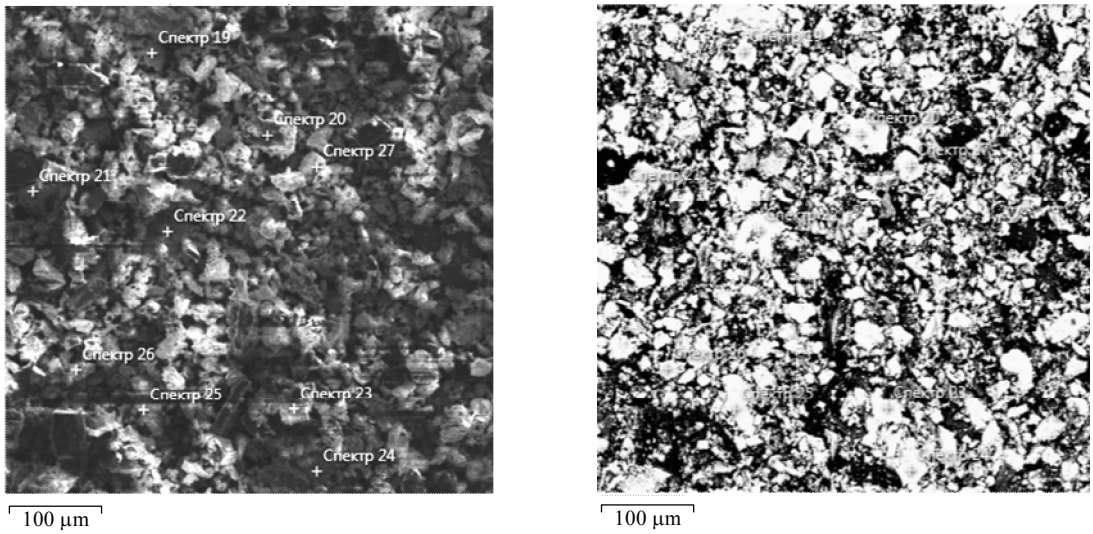



Рис.5. Окончание

DOI: 10.25515/PMI.2017.4.435

*а*




*б*

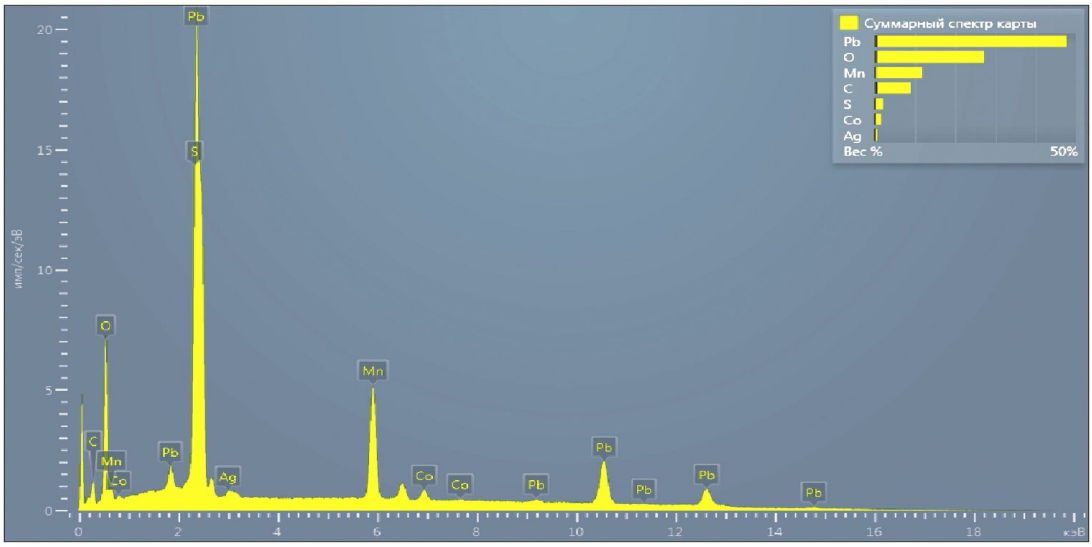



Рис.6. Результаты рентгеноспектрального анализа анодного шлама, полученного при экстракции без перегородки на титановом катоде и свинцовом аноде с 1 % серебра при силе тока 1 А из сульфатно-хлоридного раствора с исходной концентрацией, г/дм$^3$: Co 31,75, Mn 8,2 и массой анодного шлама 3,45 г:

*а* – микрофотография SE и BSE анодного шлама, увеличение 500$^\times$; *б* – суммарный спектр анодного шлама

*а*

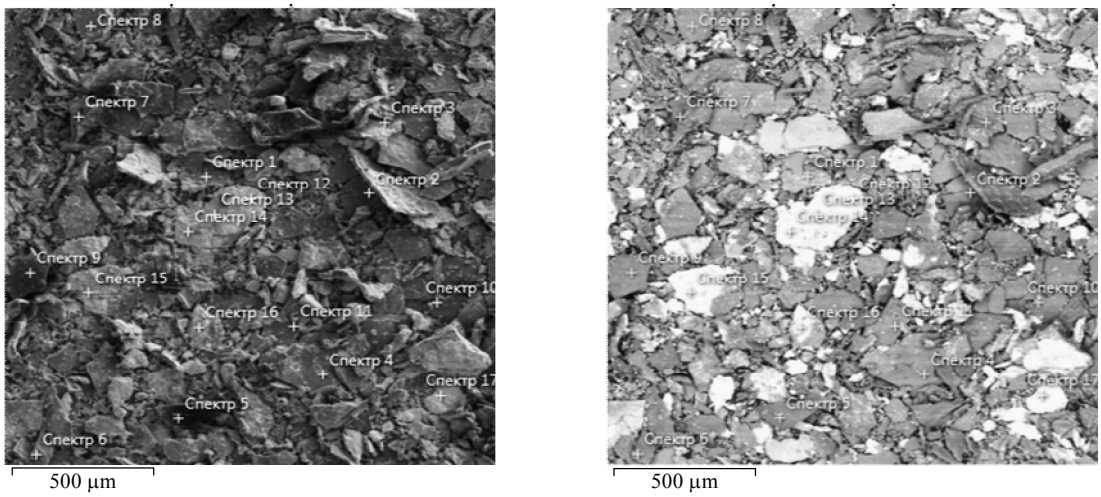
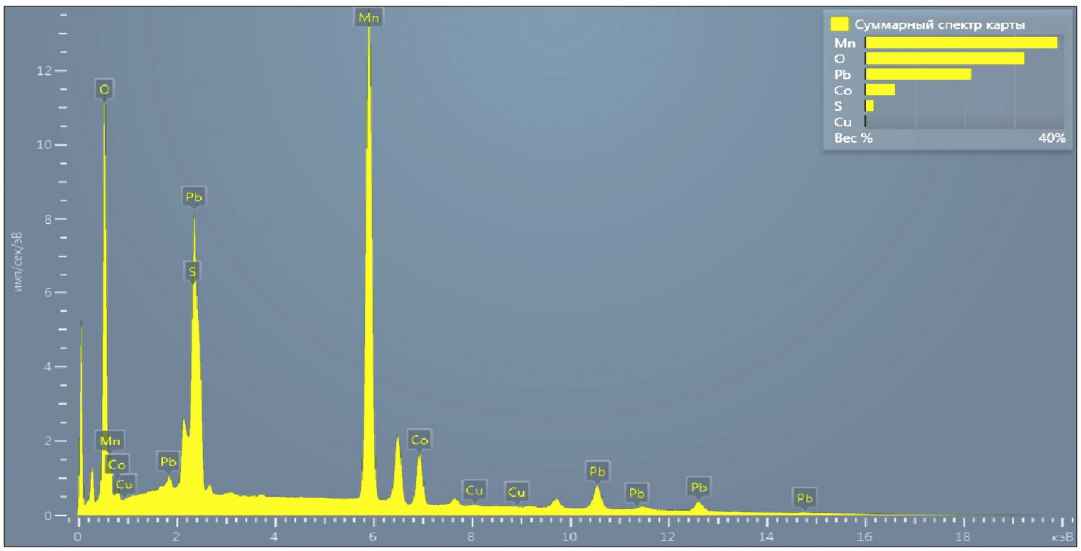



Рис.7. Результаты рентгеноспектрального анализа анодного шлама, полученного при экстракции без перегородки на титановом катоде и свинцовом аноде с 1 % серебра при силе тока 1 А из сульфатного раствора с исходной концентрацией, г/дм$^3$: Co 27,78, Mn 0,75 и массой анодного шлама 0,702 г:

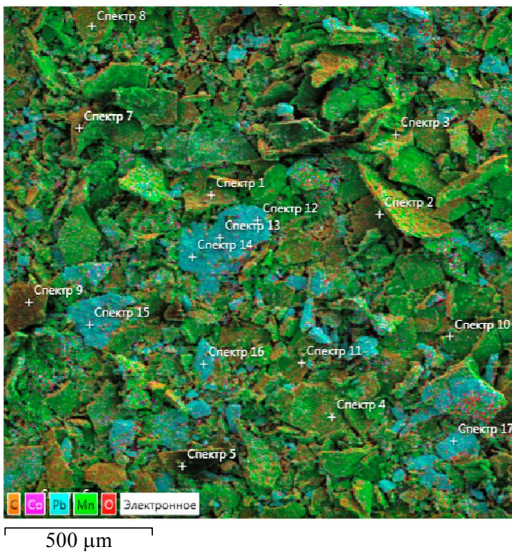
*а* – микрофотография SE и BSE анодного шлама, увеличение 120$^\times$; *б* – суммарный спектр анодного шлама; *в* – многослойное изображение; *г-ж* – карта распределения элементов по участку пробы анодного шлама. См. также с.443 и 444

DOI: 10.25515/PMI.2017.4.435

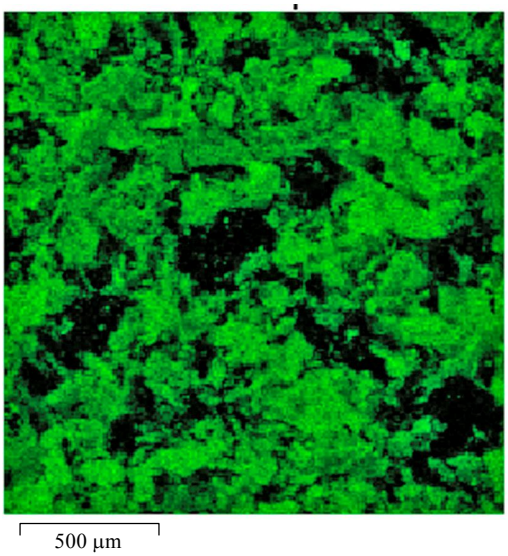
*б*




*в* Многослойное изображение EDS 1




*г* Mn K-серия




*д* Pb M-серия

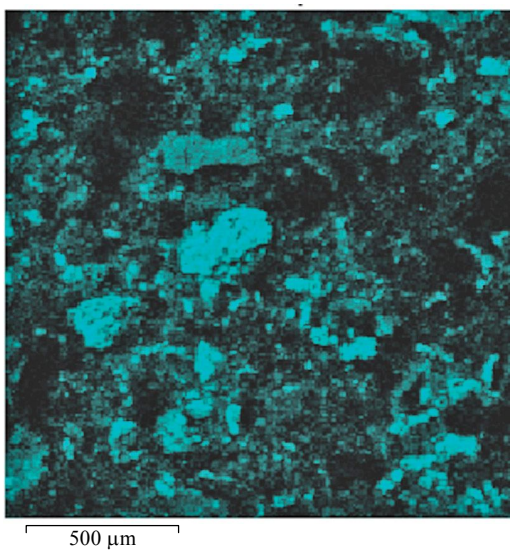



Рис.7. Продолжение

DOI: 10.25515/PMI.2017.4.435

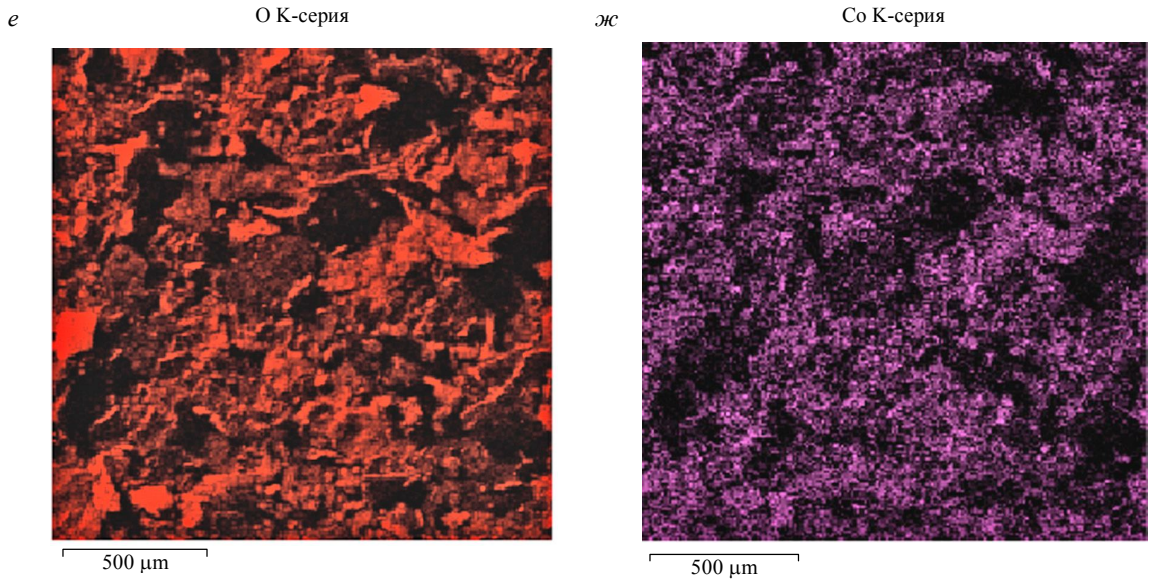



Рис.7. Окончание

Рентгеноспектральный микроанализ (рис.4) показал, что внешняя поверхность пробы достаточно однородная по составу – основная фаза кобальт металлический, но на ее поверхности отмечаются небольшие каверны, в которых и содержатся примеси, свинец, предположительно в виде сульфата. В основном поле пластины места без каверн имеют состав металлического кобальта.

Внутренняя к катоду поверхность пластины имеет неравномерный химический состав, основная фаза кобальт, примеси, предположительно в виде сульфида свинца.

На рис.5 даны результаты рентгеноспектрального анализа катодного кобальта, полученного при экстракции без перегородки на титановом катоде и свинцовом аноде с 1 % серебра при силе тока 1 А из сульфатного раствора с исходной концентрацией, г/дм$^3$: Co 27,78, Mn 0,75 и массой катодного кобальта 8,01 г.

Рентгеноспектральный микроанализ (рис.5) показал, что поверхности пробы однородные по составу, в том числе структурному, основная фаза – кобальт металлический, пластина имеет незначительные повреждения. Из суммарных спектров распределения элементов видно, что на внешней и внутренней сторонах пластины выделяются незначительные по содержанию примеси, которые неравномерно распределены по всей поверхности пластины.

На рис.6 приведены результаты рентгеноспектрального анализа анодного шлама, полученного при экстракции без перегородки на титановом катоде и свинцовом аноде с 1 % серебра при силе тока 1 А из сульфатно-хлоридного раствора с исходной концентрацией, г/дм$^3$: Co 31,75, Mn 8,2 и массой анодного шлама 3,45 г.

Рентгеноспектральный микроанализ показал, что основной фазой пробы является свинец и оксид марганца. Свинец находится в пробе в свободном состоянии (попал в шлам предположительно при сдирке анода) и в виде сульфата свинца, кобальт обнаружен в малом количестве, возможно, в виде сульфата.

На рис.7 даны результаты рентгеноспектрального анализа анодного шлама, полученного при экстракции без перегородки на титановом катоде и свинцовом аноде с 1 % серебра при силе тока 1 А из сульфатного раствора с исходной концентрацией, г/дм$^3$: Co 27,78, Mn 0,75 и массой анодного шлама 0,702 г.

Рентгеноспектральный микроанализ показал, что основной фазой пробы является оксид марганца. Свинец находится в пробе в свободном состоянии (попал в шлам предположительно при сдирке анода), реже в виде оксида, кобальт обнаружен в малом количестве в виде сульфата, иногда встречается в виде оксида кобальта.

**Заключение.** Электроэкстракцию кобальта из водных растворов кобальта и марганца в динамических условиях с использованием титанового катода и свинцового анода с 1 % серебра следует осуществлять из сульфатных растворов при небольшой концентрации марганца в электролизере без перфорированной перегородкой, отделяющей катодное и анодное пространства.

*DOI: 10.25515/PMI.2017.4.435*

**ЛИТЕРАТУРА**

1. *Борбот В.Ф.* Новые процессы в металлургии никеля и кобальта / В.Ф.Борбот, И.Ю.Лещ. М.: Металлургия, 1976. 359 с.

2. *Вольдман Г.М.* Теория гидрометаллургических процессов / Г.М.Вольдман, А.Н.Зеликман М.: Металлургия, 1993. 400 с.

3. *Воропанова Л.А.* Возможности электрохимического процесса очистки водных растворов кобальта от примеси марганца / Л.А.Воропанова, Л.П.Хоменко // Известия вузов. Цветная металлургия. 2006. № 4. С.40-44.

4. *Воропанова Л.А.* Кинетические параметры процесса электроэкстракции кобальта из водных растворов сульфатов кобальта и марганца / Л.А.Воропанова, Л.П.Хоменко // Журнал прикладной химии. 2007. Т. 80. Вып. 5. С. 755-760.

5. *Воропанова Л.А.* Электроэкстракция кобальта из водных растворов сульфатов кобальта и марганца в статических условиях / Л.А.Воропанова, Л.П.Хоменко, З.А.Гагиева // Естественные и технические науки. 2015. № 11. С. 485-496.

6. *Воропанова Л.А*. Электроэкстракция кобальта сульфатно-хлоридных и сульфатных растворов кобальта и марганца в статических условиях / Л.А.Воропанова, Л.П.Хоменко // Записки Горного института. 2016. Т. 217. С. 125-131.

7. *Воропанова Л.А*. Кинетический анализ электрохимического процесса очистки водных растворов сульфатов кобальта от примеси марганца в производстве металлического кобальта / Л.А.Воропанова, Л.П.Хоменко // Цветная металлургия. 2006. № 6. С. 2-7.

8. *Воропанова Л.А*. Электрохимический процесс очистки водных растворов кобальта от примеси марганца / Л.А.Воропанова, Л.П.Хоменко // Цветная металлургия. 2006. № 7. С. 6-12

9. Патент 2205236 РФ. Электрохимический способ очистки водных растворов никеля от марганца / Л.А.Воропанова, Л.П.Хоменко. Опубл. 27.05.2003. Бюл. № 15.

10. Патент 2209839 РФ. Электрохимический способ очистки водных растворов меди от марганца / Л.А.Воропанова, Л.П.Хоменко. Опубл. 10.08.2003. Бюл. № 22.

11. Патент 2212460 РФ. Электрохимический способ очистки водных растворов кобальта от марганца / Л.А.Воропанова, Л.П.Хоменко. Опубл. 20.09.2003. Бюл. № 26.

12. Проблемы электролиза меди и никеля / *Г*.Н.Шиврин, Т.А.Головицкая, С.А.Илюшин, А.А.Колманов. Рязань: НП «Голос губернии», 2011. 352 с.

13. *Резник И.Д.* Кобальт / И.Д.Резник, С.И.Соболь, В.М.Худяков. М.: Машиностроение, 1995. Ч. 2. С.351-397.

14. *Худяков И.Ф.* Металлургия меди, никеля, сопутствующих элементов и проектирование цехов / И.Ф.Худяков, С.Э.Кляйн, Н.Г.Агеев. М.: Металлургия, 1993. 432 с.

***Авторы:*** **Л.П.Хоменко**, *канд. техн. наук*, *доцент*, *l.p.homenko@gmail.com* (*Северо-Кавказский горно-металлургический институт* (*государственный технологический университет*), *Владикавказ*, *Россия*), **Л.А.Воропанова,** *д-р техн. наук*, *профессор*, *lidia_metall@mail.ru* (*Северо-Кавказский горно-металлургический институт* (*государственный технологический университет*), *Владикавказ*, *Россия*), **З.А.Гагиева**, *канд. техн. наук*, *ведущий инженер*, *zalina-sarmat@mail.ru* (*ОАО* «*ГМК* «*Норильский никель*», *Норильск*, *Россия*).

*Статья принята к публикации 24.03.2017.*