

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2612288

СПОСОБ РАЗЛОЖЕНИЯ АЛЮМИНАТНЫХ РАСТВОРОВ

Патентообладатель: *федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский горный университет" (RU)*

Авторы: *Сизяков Виктор Михайлович (RU), Бричкин Вячеслав Николаевич (RU), Федосеев Дмитрий Васильевич (RU), Сизякова Екатерина Викторовна (RU)*

Заявка № 2015152901

Приоритет изобретения 09 декабря 2015 г.

Дата государственной регистрации в
Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 06 марта 2017 г.

Срок действия исключительного права
на изобретение истекает 09 декабря 2035 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев





**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2015152901, 09.12.2015

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
09.12.2015Дата регистрации:
06.03.2017

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 09.12.2015

(45) Опубликовано: 06.03.2017 Бюл. № 7

Адрес для переписки:

199106, Санкт-Петербург, В.О., 21 линия, 2,
ФГБОУ ВО "Санкт-Петербургский горный
университет", отдел интеллектуальной
собственности и трансфера технологий (отдел
ИС и ТТ)

(72) Автор(ы):

**Сизяков Виктор Михайлович (RU),
Бричкин Вячеслав Николаевич (RU),
Федосеев Дмитрий Васильевич (RU),
Сизякова Екатерина Викторовна (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Санкт-Петербургский горный
университет" (RU)**

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2424980 C2, 27.07.2011. RU
2200706 C2, 20.03.2003. SU 1805636 A1,
20.06.1996. SU 48272 A1, 31.08.1936. DD 137218
A, 22.08.1979. CN 1420082 A, 28.05.2003.**(54) СПОСОБ РАЗЛОЖЕНИЯ АЛЮМИНАТНЫХ РАСТВОРОВ**

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано при переработке низкокачественного алюминийсодержащего сырья, в том числе нефелинов. Разложение алюминатного раствора выполняют путём карбонизации газами, содержащими CO₂, при температуре от 20 до 40°C при начальной концентрации каустической щёлочи в растворе от 26 до 95 г/л в пересчёте на Na₂O_к и каустическом модуле раствора от 1,5 до 1,9. Содержание CO₂ в газе от 12 до 98%. Скорость нейтрализации каустической щёлочи составляет в пересчёте на Na₂O_к от 2,2 до 80 г/л. час. Процесс проводят до достижения требуемой

концентрации углекислой щёлочи и степени разложения алюминатного раствора. Гидроксид алюминия, образовавшийся в процессе карбонизации, отделяют от жидкой фазы и перерабатывают на глинозём. Изобретение позволяет получать высокодисперсный гидроксид алюминия и глинозём на его основе с заданным средним диаметром частиц, соответствующих кристаллической структуре гиббсита и имеющих изометричную форму или соответствующих кристаллической структуре байерита и имеющих пластинчатую или сферическую форму, повысить выход гидроксида алюминия. 6 ил.

R U
2 6 1 2 2 8 8
C 1

C 1
2 6 1 2 2 8 8
R U



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2015152901, 09.12.2015

(24) Effective date for property rights:
09.12.2015Registration date:
06.03.2017

Priority:

(22) Date of filing: 09.12.2015

(45) Date of publication: 06.03.2017 Bull. № 7

Mail address:

199106, Sankt-Peterburg, V.O., 21 liniya, 2, FGBOU
VO "Sankt-Peterburgskij gornyj universitet", otdel
intelektualnoj sobstvennosti i transfera tekhnologii
(otdel IS i TT)

(72) Inventor(s):

Sizyakov Viktor Mikhajlovich (RU),
Brichkin Vyacheslav Nikolaevich (RU),
Fedoseev Dmitrij Vasilevich (RU),
Sizyakova Ekaterina Viktorovna (RU)

(73) Proprietor(s):

federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Sankt-Peterburgskij gornyj
universitet" (RU)

(54) **METHOD OF DECOMPOSING ALUMINATE SOLUTIONS**

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: invention can be used in processing of low-quality aluminum-containing material, including nephelines. Decomposition of aluminate solution is performed by way of carbonization with gases containing CO₂, at temperature from 20 to 40 °C at initial concentration of caustic alkali in a solution from 26 to 95 g/l in terms of Na₂O_k and alumina to caustic ratio of solution from 1.5–1.9. Content of CO₂ in gas from 12 to 98 %. Rate of neutralisation of caustic alkali in terms of Na₂O_k from 2.2 to 80 g/l·h. Process is carried out until achieving required concentration of

alkali and degree of decomposition of aluminate solution. Aluminum hydroxide formed during carbonization, is separated from liquid phase and processed on alumina.

EFFECT: invention enables to obtain finely dispersed aluminum hydroxide and alumina based thereon with a given average particle diameter, corresponding to crystalline structure of gibbsite and having an isometric shape or corresponding crystalline structure of bayerite and having a plate or spherical shape, higher yield of aluminum hydroxide.

1 cl, 6 dwg

Изобретение относится к области химии и цветной металлургии и может быть использовано при переработке низкокачественного алюминийсодержащего сырья, в том числе нефелинов методом спекания.

Известен способ извлечения металлов из металлсодержащих отработанных катализаторов на основе оксидов алюминия и/или кремния (патент RU №2075526, опубл. 20.03.1997 г.), включающий выделение гидроксида алюминия из алюминатного раствора в присутствии затравочного гидроксида алюминия последовательно карбонизацией и декомпозицией, фильтрацию, промывку гидроксида алюминия и его последующую кальцинацию, отличающийся тем, что на стадию карбонизации вводят затравочный гидроксид алюминия с содержанием класса минус 45 мкм в количестве 80-100%, и затравочное отношение поддерживают в пределах 0,02-0,25 ед., кроме того, при карбонизации вводят модификатор роста кристаллов.

К недостаткам способа относится получение продукта с широким интервалом крупности частиц, формирование относительно непрочной радиально-лучистой структуры кристаллических агрегатов гидроксида алюминия, необходимость приготовления и введения на стадию карбонизации затравочного гидроксида алюминия определенного состава и кальцийсодержащего модификатора, с которым в конечный продукт вносится нежелательное количество оксида кальция, невозможность получения гидроксида алюминия высокой дисперсности, заданной структуры и с высоким выходом продукта.

Известен способ получения гидроксида алюминия (авторское свидетельство SU №599481, опубл. 10.06.1999 г.) карбонизацией алюминатного раствора и последующей флотацией в присутствии поливинилового спирта, отличающийся тем, что с целью получения мелкодисперсной гидроокиси алюминия с узким интервалом содержания фракций, поливиниловый спирт вводят в алюминатный раствор перед карбонизацией.

К недостаткам данного способа относится необходимость использования поливинилового спирта в качестве дополнительного расходного материала, применение флотации для отделения мелкодисперсной гидроокиси алюминия и невозможность получения осадка гидроксида алюминия с заданной структурой.

Известен способ переработки алюминатного раствора при производстве глинозема из нефелина (патент RU №2184703, опубл. 10.07.2002 г.), включающий выщелачивание, обескремнивание, разделение потока алюминатного раствора на две части, одну из которых подают в содовую батарею и разлагают карбонизацией с получением гидроксида алюминия, вторую - в содощелочную батарею и разлагают карбонизацией и выкручиванием, классифицируют полученную суспензию в классификаторе, фильтруют гидроксид алюминия и маточный раствор. Раствор, поступающий в содощелочную батарею, предварительно смешивают с гидроксидом алюминия, отобранном из верхней зоны классификатора, и выдерживают при постоянном перемешивании и температуре 87-65°C в течение 1-4 часов. Полученную суспензию смешивают с гидроксидом алюминия из содовой батареи и обрабатывают углекислым газом. Количество гидроксида алюминия, отобранное из верхней зоны классификатора и возвращаемое в содощелочную ветвь составляет 0,07-0,5 от концентрации Al_2O_3 в алюминатном растворе. Суспензию после обработки углекислым газом выдерживают при постоянном перемешивании до достижения каустического модуля 3,1-4,1.

К недостаткам способа относится необходимость организации многопоточковой схемы движения растворов и пульп, включая их промежуточную классификацию, невозможность получения гидроксида алюминия высокой дисперсности, заданной структуры и с высоким выходом продукта.

Известен способ переработки алюминатных растворов (патент RU №2200706, опубл. 20.03.2003 г.), включающий разложение алюминатных растворов карбонизацией путем смешения с дымовыми газами, содержащими CO_2 , отделение жидкости от частиц образовавшегося гидроксида алюминия, переработку жидкой фазы на содопродукт, а
5 твердой - на производственный гидрат и глинозем. Алюминатные растворы берут с концентрацией 70,1-79 г/л. Смешение алюминатных растворов с газами, содержащими CO_2 , осуществляется при соотношении $T^\circ \cdot C_{\text{p-ра}} / \alpha_{\text{кУ}} = 33 \div 44$, а в конце карбонизации соотношение уменьшается до $T^\circ \cdot C_{\text{p-ра}} / \alpha_{\text{кУ}} = 18 \div 24$, где $T^\circ \cdot C_{\text{p-ра}}$ - температура
10 алюминатного раствора, а $\alpha_{\text{кУ}}$ - каустический модуль алюминатного раствора.

Недостатками способа являются необходимость изменения температурного режима карбонизации алюминатных растворов от начала процесса к его окончанию, получение продукта с широким интервалом крупности частиц, невозможность получения гидроксида алюминия высокой дисперсности, заданной структуры и с высоким выходом
15 продукта.

Известен способ разложения алюминатных растворов карбонизацией (патент RU №2305101, опубл. 27.08.2007 г.), включающий смешение их с газами, содержащими CO_2 в присутствии затравки гидроксида алюминия, отделение жидкости от частиц образовавшегося в процессе кристаллизации гидроксида алюминия и последующую
20 переработку его на глинозем, отличающийся тем, что в качестве затравки в процесс вводится гидроксид алюминия, содержащий не менее 75% частиц размером более 40 мкм при затравочном отношении от 0,05 до 0,4 ед.

Недостатком способа является необходимость приготовления и введения в процесс затравочного гидроксида алюминия требуемого гранулометрического состава, а также
25 невозможность получения гидроксида алюминия высокой дисперсности, заданной структуры и с высоким выходом продукта, т.е. признаков, характерных и для ранее рассмотренных способов.

Известен способ получения песчаного глинозема при переработке глиноземсодержащего сырья способом спекания (патент RU №2381992, опубл. 20.02.2010
30 г.), включающий переработку низкокачественного глиноземсодержащего сырья способом спекания с выделением гидроксида алюминия из алюминатного раствора в присутствии затравочного гидроксида алюминия последовательно карбонизацией и декомпозицией. На стадии карбонизации вводят затравочный гидроксид алюминия с содержанием класса минус 45 мкм в количестве 80-100%, и затравочное отношение
35 поддерживают в пределах 0,02-0,25 ед. При карбонизации алюминатного раствора возможно введение модификатора роста кристаллов. Полученный гидроксид алюминия подвергают фильтрации, промывке и кальцинации.

Недостатками способа является необходимость приготовления и введения в процесс затравочного гидроксида алюминия требуемого гранулометрического состава,
40 использование модификатора роста, а также невозможность получения гидроксида алюминия высокой дисперсности, заданной структуры и с высоким выходом продукта.

Известен способ карбонизации алюминатных растворов (патент RU №2424980, опубл. 27.07.2011 г.), принятый за прототип, согласно которому проводят карбонизацию алюминатных растворов газами, содержащими CO_2 , в присутствии затравки гидроксида
45 алюминия, отделяют гидроксид алюминия, образовавшийся в процессе карбонизации, от жидкой фазы и перерабатывают его на глинозем. Обработку алюминатного раствора газом, содержащим CO_2 , начинают до подачи затравки при достижении каустического модуля в растворе 1,15-1,55 единиц.

Недостаток данного способа заключается в необходимости приготовления и введения в процесс затравочного гидроксида алюминия, а также невозможность получения гидроксида алюминия высокой дисперсности, заданной структуры и с высоким выходом продукта.

5 Техническим результатом изобретения является получение гидроксида алюминия высокой дисперсности, обладающего частицами заданной структуры и с высоким выходом конечного продукта. Изобретение позволяет устойчиво получать гидроксид алюминия и глинозем на его основе с заданным средним диаметром частиц, соответствующих кристаллической структуре гиббсита и имеющих изометричную
10 форму или соответствующих кристаллической структуре байерита и имеющих пластинчатую или сферическую форму.

Технический результат достигается тем, что разложение алюминатного раствора выполняется путем карбонизации при температуре от 20 до 40°C, при начальной концентрации каустической щелочи в растворе от 26 до 95 г/л в пересчете на Na_2O_k и
15 каустическом модуле раствора от 1,5 до 1,9, при содержании CO_2 в газе от 12 до 98% и скорости нейтрализации каустической щелочи, составляющей в пересчете на Na_2O_k от 2,2 до 80 г/л·час, до достижения требуемой концентрации углекислой щелочи и степени разложения алюминатного раствора.

20 Способ поясняется следующими фигурами:

- фиг. 1 - таблица результатов разложения алюминатных растворов;
- фиг. 2 - таблица результатов разложения алюминатных растворов;
- фиг. 3 - электронная микрофотография изометричных кристаллов гиббсита;
- фиг. 4 - электронная микрофотография пластинчатых кристаллов байерита;
- 25 фиг. 5 - электронная микрофотография сферолитов байерита;
- фиг. 6 - электронная микрофотография сферолитовых агрегатов байерита.

Способ осуществляется следующим образом. Раствор, полученный после выщелачивания алюминатного спека при переработке нефелинового, бокситового или иного низкокачественного алюминийсодержащего сырья способом спекания с
30 известняком, поступает на очистку от кремния и других примесей до их содержания в растворе, обеспечивающего в процессе карбонизации получение гидроксида алюминия требуемого качества. Очищенный алюминатный раствор смешивают с газом, содержащим CO_2 , путем борбатирования в режиме дополнительного механического перемешивания раствора, обеспечивающего равномерное распределение газа в объеме
35 раствора и создание одинаковых условий для кристаллизации осадка гидроксида алюминия с получением частиц однотипной структуры и крупности. Разложение алюминатного раствора выполняется путем карбонизации в отсутствие затравочного гидроксида алюминия при температуре от 20 до 40°C, при начальной концентрации каустической щелочи в растворе от 26 до 95 г/л в пересчете на Na_2O_k и каустическом
40 модуле раствора от 1,5 до 1,9, при содержании CO_2 в газе от 12 до 98% и скорости нейтрализации каустической щелочи, составляющей в пересчете на Na_2O_k от 2,2 до 80 г/л·час. После достижения требуемого уровня концентрации каустической щелочи от 10 до 5 г/л и степени разложения алюминатного раствора полученная пульпа поступает
45 на дальнейшую переработку с отделением гидроксида алюминия от раствора, его промывку, фильтрацию и при необходимости кальцинацию. При этом верхнее значение концентрации является экономически обоснованной величиной, определяющей глубину разложения алюминатного раствора и эффективность технологического процесса. Нижнее значение является предельным по термодинамическим и кинетическим

причинам, исключая образование и накопление в осадке фазы следующего состава $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, вызывающей рост содержания неотмываемой щелочи и потерю качества продукционного гидроксида алюминия. Значение конечной концентрации каустической щелочи определяется по данным фиг. 1 и фиг 2 с использованием следующей формулы

$$C_{\text{к}} = C_{\text{н}} - V_{\text{карб}} \cdot \tau_{\text{карб}},$$

где: $C_{\text{к}}$ и $C_{\text{н}}$ - соответственно конечная и начальная концентрация каустической щелочи в алюминатном растворе в пересчете на концентрацию Na_2O , г/л; $V_{\text{карб}}$ - скорость карбонизации (скорость нейтрализации каустической щелочи в пересчете на Na_2O), г/л·час; $\tau_{\text{карб}}$ - длительность карбонизации, час.

Содовый раствор в зависимости от реализуемой технологической схемы и состава перерабатываемого сырья поступает в оборот или на выделение содопродуктов.

Технический результат подтвержден серией опытов, выполненных по следующей методике:

- приготовление алюминатного раствора, максимально близкого по составу к производственному, и разбавленных растворов на его основе, которые имеют каустический модуль от 1,5 до 1,9 при эквивалентной концентрации каустической щелочи в пересчете на $\text{Na}_2\text{O}_{\text{к}}$ от 26 до 95 г/л;

- нагрев и стабилизация температуры приготовленного алюминатного раствора в диапазоне от 20 до 40°C при включенном механическом перемешивающем устройстве в реакторе из нержавеющей стали с системой стабилизации объема жидкой фазы за счет возврата конденсата;

- карбонизация приготовленного алюминатного раствора указанного состава газом, содержащим CO_2 , путем борбатирования растворов в режиме их механического перемешивания при содержании CO_2 в газе от 12 до 98% и скорости нейтрализации каустической щелочи, составляющей в пересчете на $\text{Na}_2\text{O}_{\text{к}}$ от 2,2 до 80 г/л·час в течение 1÷15 часов, а затем фильтрация полученной пульпы гидроксида алюминия, промывка осадка дистиллированной водой при температуре 60°C и сушка осадка гидроксида алюминия при температуре 60°C до постоянной массы;

- определение показателей разложения алюминатных растворов по данным изменения концентрации Al_2O_3 в растворе и количеству полученного гидроксида алюминия.

Эквивалентная концентрация каустической ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{к}}$) и углекислой ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{угл}}$) щелочи, а также концентрация Al_2O_3 в растворе определялись по результатам химического анализа с использованием известных отраслевых методик, применяемых в практике глиноземного производства. Фазовый состав осадков устанавливался по результатам дифференциально-термического и термовесового исследования с использованием термоанализатора «ТЕРМОСКАН» компании Аналитприбор. Фракционный состав осадка гидроксида алюминия и средний медианный диаметр частиц определялись по результатам лазерного анализа с использованием анализатора размера частиц Horiba LA-950 и Микросайзер 201С. Микрофотографии осадков выполнялись с использованием электронного микроскопа фирмы Jeol.

Экспериментально полученные результаты разложения алюминатных растворов с использованием описанной методики представлены в таблице, фиг. 1 и 2. Для диапазона технологических параметров, соответствующих указанному в заявляемом способе выход осадка гидроксида алюминия находится в интервале от 43,89 до 94,03%, а средний

диаметр частиц составляет от 0,21 до 9,0 мкм. Заявляемый способ позволяет получать гидроксид и оксид алюминия высокой дисперсности, которые отличаются фазовым составом и морфологией, что имеет значение для практики высокотехнологичных секторов экономики. При этом обеспечивается получение частиц гиббсита изометричной формы (фиг. 3), байерита пластинчатой формы (фиг. 4), в виде сферолитов (фиг. 5) и их агрегатов (фиг. 6).

(57) Формула изобретения

Способ разложения алюминатных растворов, включающий карбонизацию алюминатных растворов газами, содержащими CO_2 , отделение гидроксида алюминия, образовавшегося в процессе карбонизации, от жидкой фазы и его переработку на глинозём, отличающийся тем, что разложение алюминатного раствора выполняется путём карбонизации при температуре от 20 до 40°C при начальной концентрации каустической щёлочи в растворе от 26 до 95 г/л в пересчёте на Na_2O_K и каустическом модуле раствора от 1,5 до 1,9, при содержании CO_2 в газе от 12 до 98% и скорости нейтрализации каустической щёлочи, составляющей в пересчёте на Na_2O_K от 2,2 до 80 г/л·час, до достижения требуемой концентрации углекислой щёлочи и степени разложения алюминатного раствора.

20

25

30

35

40

45

СПОСОБ РАЗЛОЖЕНИЯ АЛЮМИНАТНЫХ РАСТВОРОВ

При- мер №	Температу- ра процесса, °С	Начальная концентра- ция Na_2O_k в растворе, г/л	Каустиче- ский мо- дуль исход- ного рас- твора ($\alpha_{\text{кв}}$)	Концентра- ция CO_2 в газе, %	Скорость карбониза- ции, г/л·час	Длитель- ность кар- бонизации, час	Средний диаметр ча- стиц, мкм	Степень разложения раствора, %	Характеристика фазового состава и морфологии ча- стиц осадка
1	40	31,0	1,76	12	3,5	7,5	5,76	80,56	Гибсит, изотер- мические инди- виды
2	40	28,52	1,62	43	2,2	10	5,5	78,81	
3	40	76,01	1,63	98	6,6	10	4,19	87,9	
4	39	75,64	1,69	14	4,7	14	6,73	87,3	
5	38	80,6	1,77	50	8,7	9	7,01	90,52	
6	37	71,4	1,59	16	5,2	13	6,3	89,37	
7	35	69,44	1,81	12	9,4	6,5	3,67	83,56	
8	35	49,6	1,81	98	12,7	2,5	0,95	89,39	
9	34	32,48	1,85	98	11,2	2,0	0,81	63,55	
10	31	37,2	1,55	48	9,7	3,5	4,5	89,84	
11	30	34,34	1,55	98	2,9	10	3,38	78,78	
12	30	37,2	1,79	98	12,0	3	1,21	82,14	
13	29	26,04	1,81	52	3,2	6,5	9,0	78,11	
14	29	86,8	1,88	98	13,3	6	0,43	84,65	

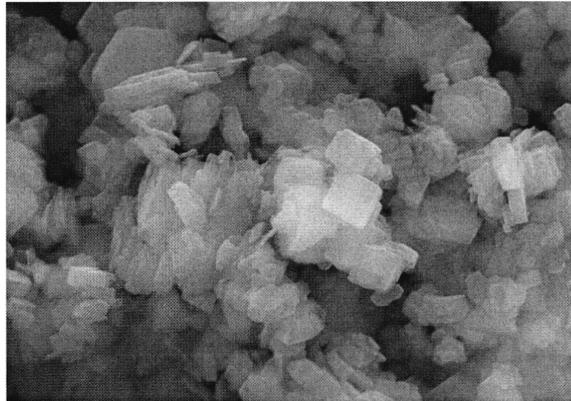
Фиг. 1

СПОСОБ РАЗЛОЖЕНИЯ АЛЮМИНАТНЫХ РАСТВОРОВ

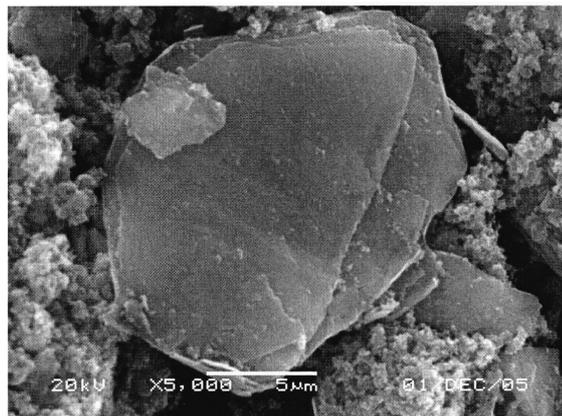
При мер №	Температу- ра процесса, °С	Начальная концентра- ция Na_2O_k в растворе, г/л	Каустиче- ский мо- дуль исход- ного рас- твора (σ_{kv})	Концентра- ция CO_2 в газе, %	Скорость карбониза- ции, г/л·час	Длитель- ность кар- бонизации, час	Средний диаметр ча- стиц/агрега- тов, мкм	Степень разложения раствора, %	Характеристика фазового состава и морфологии ча- стиц осадка
15	30	39,68	1,5	12	2,9	12	0,59	77,98	Байерит, пла- стинчатые инди- виды Байерит, сферо- литовые индиви- ды и их агрегаты
16	30	28,52	1,62	45	2,2	10	1,34	67,83	
17	29	176,47	1,59	98	29,4	6	0,43	89,60	
18	29	28,83	1,5	55	2,7	8,5	0,67	76,82	
19	28	77,3	1,74	50	7,9	8	0,98	91,60	
20	27	91,91	1,47	14	5,9	15	0,65	94,03	
21	25	72,57	1,64	16	8,9	7	0,97	77,00	
22	25	32,91	1,58	50	8,2	3,5	0,21	84,97	
23	24	45,31	1,66	98	10,6	4	0,88	76,55	
24	23	81,12	1,88	98	5,4	14	1,12	86,47	
25	30	30,44	1,83	98	13,1	2	5/21,4	81,16	
26	20	37,01	1,52	98	3,2	10	0,57	84,69	
27	20	95,0	1,66	98	80	1	2,5/17,4	43,89	
28	20	82,51	1,77	17	55	2	2/15,7	86,36	

Фиг. 2

СПОСОБ РАЗЛОЖЕНИЯ АЛЮМИНАТНЫХ РАСТВОРОВ

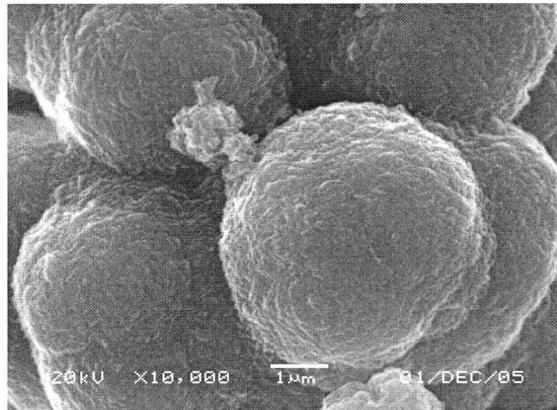


Фиг. 3

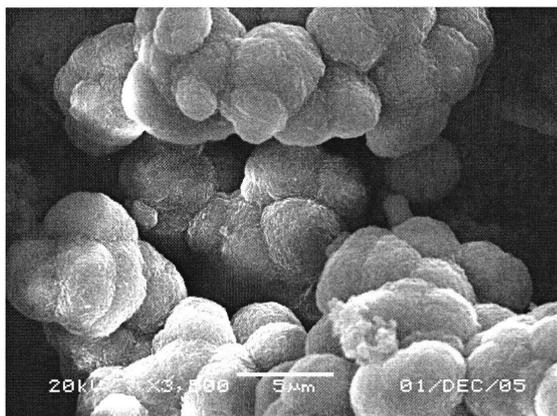


Фиг. 4

СПОСОБ РАЗЛОЖЕНИЯ АЛЮМИНАТНЫХ РАСТВОРОВ



Фиг. 5



Фиг. 6