

УДК 669.054.8:669.28

Колобов Герман Александрович⁽¹⁾, профессор-консультант, кандидат технических наук
Воденников Сергей Анатольевич⁽¹⁾, первый проректор, доктор технических наук
Павлов Василий Владимирович⁽²⁾, главный инженер, кандидат технических наук
Воденникова Ольга Сергеевна⁽¹⁾, ассистент
Печерица Александр Константинович⁽¹⁾, магистр

ИЗВЛЕЧЕНИЕ МОЛИБДЕНА ИЗ ОТРАБОТАННЫХ РАСТВОРОВ И РАСПЛАВОВ ТРАВЛЕНИЯ МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩИХ ПРОДУКТОВ

⁽¹⁾ Запорожская государственная инженерная академия

⁽²⁾ Запорожский опытно-промышленный завод ПАО «Институт титана»

Рассмотрены такие специфические виды вторичного молибденового сырья, как отработанные растворы и расплавы, используемые для травления молибденовых изделий и нержавеющей молибденосодержащих сталей. а также технологии, применяемые для извлечения из них молибдена в виде химических соединений.

Ключевые слова: молибден, вторичное сырье, травление, технологии извлечения

Введение. Молибден, извлеченный из вторичного сырья, играет все более заметную роль в общем балансе производства и потребления данного металла [1]. К примеру, потребность в молибдене черной металлургии (для легирования сталей) на треть обеспечивается металлом, полученным из вторичного сырья, а из отработанных катализаторов ежегодно производится до 1000 т металлического молибдена.

Характеристика отходов. К вторичному молибденосодержащему сырью относят отходы металлического молибдена и его сплавов, образующиеся в процессе получения полуфабрикатов и изделий. Эти отходы представлены порошками (сметками, высевами), стружкой, проволокой и кусковыми отходами в виде обрубков прутков, обрезью и браком полуфабрикатов, а также амортизационным ломом. По химическому составу данные отходы представляют собой или чистый молибден, или сплавы молибдена с вольфрамом, никелем, рением и другими металлами.

Отходы химических соединений молибдена представляют собой пасты и порошки, а также отработанные катализаторы, как правило, в виде гранул.

Отходы молибденосодержащих сталей представлены стружкой или кусковыми отходами с различным содержанием молибдена и других легирующих элементов. Эта группа отходов не перерабатывается с целью извлечения из них молибдена, а используется для нужд черной металлургии как высоколегированный лом в производстве специальных сталей.

Особая группа молибденосодержащих отходов представлена отработанными растворами и расплавами, в которых осуществлялось травление молибденовых полуфабрикатов и изделий.

Первичная переработка молибденосодержащих отходов заключается, как правило, в их сортировке по химическому составу (маркам сплавов) и минимальной подготовке к химико-металлургическому переделу (обезжиривание, сушка, отделение засора).

Молибденосодержащие отходы в соответствии с межгосударственным стандартом [2] классифицированы по физическому состоянию на четыре класса, по химическому составу на две группы, а по показателям качества - на три сорта.

Переработка отходов травления. Одним из ценных видов техногенных ресурсов являются жидкие молибденосодержащие отходы, а также отходы травления [3,4]. Известно, что травлению подвергают молибденовые керны, молибденовый прокат и нержавеющей молибденосодержащие стали. Для извлечения молибдена из травильных растворов и расплавов используют химическое осаждение соединений молибдена или, если содержание молибдена невелико, экстракционную и ионообменную технологии.

Растворы травления молибденовых кернов. При изготовлении спиралей для ламп накаливания вольфрамовую проволоку перед термообработкой навивают на молибденовый стержень-кern. Затем kern вытравливают растворителем, состоящим из пяти объемов HNO_3 , трех – H_2SO_4 и двух – воды. Аналогично поступают и с другим молибденовым скрапом, например отработанными нагревательными элементами. Растворы после травления имеют следующий состав,

г/л: 300...500 H_2SO_4 ; 100...300 HNO_3 ; до 180 молибдена.

Для выделения молибдена из таких растворов в промышленности используют технологическую схему, состоящую из следующих операций:

- нейтрализация кислого раствора аммиачной водой до $pH = 5...9$;
- упаривание нейтрализованного раствора при температуре 100...120 °С; сушка смеси выделившихся кристаллов аммонийных солей молибдена при 100...150 °С;
- прокаливание смеси аммонийных солей при температуре 500...600 °С до получения молибденового ангидрида;
- размол и рассев MoO_3 .

Прямое извлечение молибдена в конечный продукт по приведенной схеме составляет не менее 95 %.

Как вариант данной технологии, выполняют предварительную отгонку кислот выпариванием, сокращая тем самым расход NH_4OH на нейтрализацию. Выпаривание кислого раствора проводят постепенно, не допуская перехода ионов Mo^{6+} в соединения низшей валентности. Влажный осадок MoO_3 растворяют в аммиаке и проводят повторное выпаривание раствора до сухого состояния. Остаток прокаливают при температуре 530 °С в течение 2 ч для удаления сульфата аммония и влаги. Этот вариант позволяет регенерировать до 80 % серной кислоты.

Одной из лимитирующих стадий утилизации образующихся при вытравливании молибденовых кернов травильных молибденосодержащих растворов является выпарка. Исследованиями в работе [4] установлен оптимальный режим реализации выпарки и разработана принципиальная технологическая схема процесса.

В заявке ФРГ № 2933430 предложен способ извлечения молибдена и регенерации смеси кислот из отработанных травильных растворов. Способ отличается тем, что к раствору, содержащему 10...100 г/л молибдена, 25...55 % KNO_3 и 25...45 % H_2SO_4 , добавляют 62 % HNO_3 , нагревают до температуры 100...150 °С и выдерживают 0,5...10 ч при давлении 1,01...5,06 МПа. Осаждают MoO_3 при температуре 130 °С в течение 3 ч, фильтруют суспензию при температуре 50 °С и затем 4...5 %-ым раствором NH_4OH осаждают молибдат аммония, содержащий, как примеси, $0,5 \cdot 10^{-4}$ % углерода и $0,2 \cdot 10^{-4}$ % серы.

Разработанная в Индии (*Bhabha Atomic Research Centre*) [5] технология извлечения молибдена из кислых растворов после травления мо-

либденовых кернов и скрапа предусматривает адсорбцию молибдена на угле, десорбцию его аммиаком, осаждение из раствора молибдата аммония, кальцинацию до MoO_3 и двухстадийное восстановление водородом. В результате получают порошок металлического молибдена высокой чистоты, содержащий, в $млн^{-1}$: < 100 *Fe*; < 20 *Ni, Cr, Al, Mn, Pb*; < 30 *Co*; < 10 *K, Mg*; < 200 *Sn*; < 6 *Cu*.

Для извлечения молибдена из аналогичных растворов в патенте СРР № 78630 предложен трехстадийный способ, который отличается тем, что в ходе первой стадии отработанный раствор кислот выдерживают 60...90 мин при температуре 90...100 °С, а затем его охлаждают для кристаллизации молибденовой кислоты. В ходе второй стадии отфильтрованную молибденовую кислоту растворяют в избытке 15 %-го раствора NH_4OH при температуре 20...25 °С. Образовавшийся раствор молибдата аммония фильтруют для отделения загрязнений. В ходе третьей стадии раствор нагревают до температуры 70...80 °С для удаления избытка аммиака. Затем, добавляя HCl , доводят pH раствора до 4,5...5,0, что сопровождается образованием парамолибдата аммония, который кристаллизуют охлаждением раствора до 5 °С. Парамолибдат отделяют и сушат 48 ч на воздухе при 25...30 °С, а затем рекристаллизуют в 10 %-ом растворе NH_4OH при температуре 20...25 °С. Образующийся молибдат аммония снова обрабатывают по схеме третьей стадии.

В США для переработки отработанной кислоты, содержащей 40...70 г/л молибдена, предложен одностадийный способ осаждения молибдена при помощи аммиака. К отработанной кислоте добавляют гидроксид аммония (NH_4OH) до $pH = 2...3$ и перемешивают раствор в течение 10...20 ч при температуре 60...75 °С. Молибден при этом выделяется в виде белого осадка состава $4MoO_3 \cdot 2NH_3 \cdot H_2O$ со степенью извлечения ~ 99 %.

Следующий способ извлечения молибдена из сильнокислых ($H_2SO_4 + HNO_3$) травильных растворов или суспензий предложен в а.с. ЧССР № 228074. Раствор разбавляют водой в объемном отношении 1 : (0,5...3,0) и вводят в него сульфат или хлорид железа в количестве 0,2...10 мас. ч. и 0,1 мас. ч. фосфора в виде $NH_4H_2PO_4$ или H_3PO_4 . После нагрева до температуры 30...130 °С и выдержки 20...90 мин отделяют выпавший молибденовый концентрат. Извлечение молибдена составляет 90 %.

Институт экономики и новых технологий (г. Кременчуг, Украина) предлагает, как наиболее простой и экономичный для регенерации молибдена из травильных растворов, способ осаждения молибдена в виде гексаметилентетрааминового (уротропинового) комплекса. Технологическая схема предусматривает подачу в травильный раствор аммиачной воды до создания $\text{pH} = 1,5 \dots 2,0$. После нейтрализации раствор охлаждают до температуры 25°C и добавляют в него 40 %-го уротропина из расчета 1 кг $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ на 1 кг молибдена в растворе. При переработке умеренно концентрированных по молибдену растворов основная часть молибдена выделяется из раствора в виде MoO_3 , который осаждается совместно с молибден-уротропиновым комплексом. После четырех часов перемешивания раствор отстаивают в течение 2 ч и направляют на получение удобрений, а осадок промывают водой от солей натрия и прокаливают. После усреднения партий MoO_3 может быть подвергнут аммиачной перечистке, в результате чего получают парамолибдат аммония для технологических нужд.

Переработка растворов, образующихся после травления молибденовых кернов смесью азотной и серной кислот, прямым упариванием с выделением гидратированного MoO_3 или выделение парамолибдата аммония после предварительной нейтрализации аммиаком малоэффективна из-за сложности фильтрации смеси концентрированных кислот в первой случае и высокого расхода аммиака – во втором. Имеются и общие недостатки – неудовлетворительное качество получаемых продуктов и значительные потери металла с маточными растворами.

Способ регенерации молибдена и кислот из отработанного раствора травления молибденовых кернов по патенту Российской Федерации [6] заключается в том, что кислый раствор обрабатывают электромагнитным полем с частотой в области среднечастотных радиоволн, отгоняют образовавшуюся воду, отфильтровывают выпавший осадок, а выделенную кислоту возвращают в процесс травления. Установка для осуществления предлагаемого способа включает реакторный блок, состоящий из реактора, генератора электромагнитного поля, индуктора и согласующего устройства, узел фильтрации, емкости для растворов, трубопроводы, запорную и регулируемую арматуру и ректификационную колонну для очистки воды, непосредственно соединенную с реактором. Техническим результатом изобретения является повышение степени извлечения молибдена с учетом циркуляции до

98...99 %. Процесс экологически безопасен, производственные сточные воды не образуются.

Растворение кернов в традиционной смеси кислот $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ связано с выделением оксидов азота. Поэтому рассматривается возможность применения для травления новой смеси, содержащей 10...14 % H_2O_2 , которая должна обеспечивать растворение молибдена без токсичных выделений. Так, в патенте ВНР № 182898 молибденовый стержень (в присутствии металлического вольфрама) селективно растворяют в растворе H_2O_2 в присутствии катализатора (рекомендуется FeCl_3), ускоряющего растворение молибдена. Кислотность раствора устанавливают на уровне $\text{pH} = 0,5 \dots 2,0$ с помощью неорганической кислоты (рекомендуется H_2SO_4).

Способ извлечения молибдена из растворов после травления молибденовой проволоки был предложен в патенте ПНР № 80856 и включает осаждение молибдена в виде комплексного соединения с железом ионами Fe^{3+} , растворение полученного осадка аммиачной водой с образованием раствора молибдата аммония и осаждение из вторичного раствора молибденовой кислоты ($\text{pH} = 1,0 \dots 2,5$). Осажденную молибденовую кислоту обжигают при температуре $550 \dots 600^\circ\text{C}$, получая чистый MoO_3 .

Одним из наиболее перспективных путей утилизации молибдена из травильных растворов с получением качественной товарной соли – парамолибдата аммония (аммония молибденовокислого) – может служить ионообменная технология. Полученные ранее данные позволили рекомендовать сорбционную технологию извлечения молибдена из сильнокислых растворов с применением фосфорсодержащих ионитов. Основные операции предлагаемой схемы были отработаны на производственном травильном растворе, содержащем, г/л: 106,3 Mo ; 440 HNO_3 ; 335 H_2SO_4 (плотность раствора 1,46 г/см³). Для извлечения молибдена были выбраны катионообменные смолы СФ-5 и КФ-1м, имеющие высокую химическую устойчивость в азотнокислых растворах.

В соответствии с предложенной схемой исходные травильные растворы разбавляют водой. Эту операцию проводят, во-первых, для снижения концентрации свободной кислоты и обеспечения тем самым стабильной эксплуатации катионитов без ухудшения показателей сорбции и, во-вторых, для снижения концентрации самого молибдена, так как емкость катионов в кислых растворах невысока и глубокое извлечение мо-

либдена из неразбавленных растворов практически невозможно.

В процессе длительной работы установки на катионитах СФ-5 и КФ-1м степень извлечения молибдена составляла в среднем 99,8 %. Насыщенный катионит отмывали от кислоты 1,0...1,5 удельными объемами воды (промывную воду возвращали на разбавление исходного травильного раствора), а затем десорбировали молибден 10...12 %-ым раствором аммиака. Практически полная десорбция молибдена из катионитов происходит одним объемом аммиачного раствора. При этом основное количество молибдена извлекается в богатые фракции элюата. Характерно также, что почти 90 % молибдена переходит в кислый элюат в виде полимолибдатов. Удельный расход аммиака на десорбцию молибдена по предлагаемой схеме более чем в два раза ниже, чем расход аммиака на нейтрализацию исходного травильного раствора в случае его прямой переработки в молибдат аммония. Из богатого элюата упариванием выделяли полимолибдат аммония. Опытный продукт не только удовлетворяет требованиям ГОСТ на АМК (молибдат аммония), но и превышает по чистоте стандартный продукт высшего качества на два порядка по примесям *K, Na, Al, Mn, Zn* и на порядок – по примесям *Si, Ca, Mg, As*.

Таким образом, рекомендуемая технология обеспечивает высокую степень извлечения молибдена из травильных растворов в товарный продукт высокой степени чистоты. При этом процесс характеризуется минимальным расходом аммиака, а возврат растворов после сорбции молибдена на травление позволяет существенно снизить расход азотной и серной кислот и улучшает экологические показатели.

Сорбцию на ионообменных смолах используют и для извлечения молибдена, вольфрама и рения из различных растворов гидрометаллургической переработки рудного и вторичного сырья. В работе [7] показано, что при правильном выборе сорбента и десорбирующего раствора изотермы сорбции металлов удовлетворительно описываются уравнением Лэнгмюра, а в области низких концентраций уравнение Лэнгмюра переходит в уравнение Генри. Показано также, что уравнение Лэнгмюра позволяет выполнить сравнительную оценку селективности ионитов по отношению к извлекаемому иону, основываясь на формах изотермических зависимостей. Для разработки скоростных методов аммиачной десорбции исследованных металлов выведено обобщенное уравнение, позволяющее опреде-

лять время полного снятия металлов с ионита и перевода их в десорбат.

При сорбции ионов молибдена смолами АН-1, АВ-17, АН-108 ТР, АН-2В и другими наилучшие результаты обеспечивают акриловые смолы, содержащие активные функциональные группы этилендиаминов и диэтилентриаминов [8]. Максимальная сорбция ионов молибдена(VI) этими ионообменными смолами достигается при $pH = 2...3$.

Расплавы травления молибденового проката. При очистке поверхности полуфабрикатов и изделий из молибдена расплавами различных солей некоторое количество молибдена стравливается. Для переработки отработанных солевых расплавов с целью их регенерации и извлечения молибдена используется следующая технология. После отверждения солевого плава его измельчают до крупности 5...10 мм и растворяют в горячей (80...100 °С) воде при отношении Т:Ж = 1:2. Полученный раствор в горячем состоянии фильтруют и доводят pH до 9,5...10. Затем в раствор добавляют $Ca(NO_3)_2$ до концентрации его 100...200 г/л, при этом выпадает осадок $CaMoO_4$. Для полного осаждения молибдена раствор с осадком кипятят, а затем охлаждают до температуры 15...20 °С. Осадок фильтруют, промывают и получают $CaMoO_4$ марки Ч или ЧДА. Остаточное содержание молибдена в фильтрате составляет 0,001...0,01 %. Для очистки от кальция в фильтрат добавляют H_2CO_3 до его концентрации 100...200 г/л в соотношении $H_2CO_3:Ca = 5,5:1$ и отфильтровывают образовавшийся $CaCO_3$. Очищенный таким образом от молибдена и кальция раствор солей возвращают в процесс на травление.

При использовании в качестве травителя нитрата калия предложен способ его регенерации с одновременным извлечением молибдена в виде осадка молибденовой кислоты. Способ основан на растворении отходов травления в воде и обработке раствора гидроксидом калия в азотной кислоте. Извлечение нитрата калия составляет 84...86 %, а молибдена – 96...98 % (в пересчете на MoO_3).

Растворы травления нержавеющей молибденсодержащих сталей. Травление нержавеющей сталей проводят смесью азотной и плавиковой кислот, в отработанных растворах травильных ванн содержится хром (4 г/л), никель (7 г/л), молибден (1 г/л) и железо (30 г/л). Для извлечения металлов из таких бедных растворов используется экстракционная технология. Основные этапы процесса следующие:

– екстракція HNO_3 , HF і молибдена 75 %-им розчином трибутилфосфату в керосині в присутстві H_2SO_4 (добавка серної кислоти збільшує коефіцієнт розділення для кислот (HNO_3 , HF) і молибдена; оптимальна концентрація H_2SO_4 – 20 %);

– реекстракція HNO_3 і HF водою і повернення кислот на травлення;

– реекстракція молибдена і промивка органічної фази перед поверненням її на екстракцію 1 М розчином $NaOH$;

– осаження металів (Cr , Ni , Fe) із рафіната;

– нейтралізація залишків фтор-іонів в водній фазі.

Із-за протилежного впливу температури при екстракції і реекстракції максима-

льної ефективності процесу можна досягнути при охолодженні живлення колонни екстракції і підігріву живлення колонни реекстракції. Оптимальне співвідношення потоків органічної і водної фаз при екстракції становить 2,3, при реекстракції – 1,6.

Процес дозволяє извлечь 70 % азотної кислоти, поступаючої в ванни (25 % витрачається на травлення), 70 % плавикової і майже повністю метали (Mo , Cr , Ni , Fe).

Висновок. Для извлечения молибдена із оброблених травильних розчинів і розплавів використовують хімічне осаження сполук молибдена, сорбцію на іонообмінних смолах і екстракційну технологію.

Бібліографічний список

1. Колобов, Г. А. Вторичные редкие металлы (тугоплавкие, редкоземельные, радиоактивные) [Текст] / Г. А. Колобов. – Запорожье : ЗГИА. – 2016. – 214 с.
2. Лом и отходы цветных металлов и сплавов. Общие технические условия: ГОСТ 1639-2009. – [Чинний від 2011-01-01]. – М. : Изд-во стандартов, 2009. – 16 с. (Межгосударственный стандарт).
3. Черногуб, Н. А. Проблеми утворення й утилізації шлаків гальванічних і травильних виробництв України [Текст] / Н. А. Черногуб, І. М. Астрелін // Хімічна промисловість України. – 1995. – № 1. – С. 43-45.
4. Мальований, М. С. Утилізація молибденовмісних відходів виробництва електричних ламп [Текст] / М. С. Мальований // Металургическая и горнорудная промышленность. – 2000. – № 3 (198). – С. 108-111.
5. Bidaye, A. C. Recovery of reactive and refractory metals from their respective scrap. Molybdenum [Text] / A. C. Bidaye, J. G. Sharma // BARC News lett. – 2003. – No. 237. – Pp. 190-192.
6. Пат. 2376396 Рос. Федерация, МПК С 22 В 34/34 (2006.01), С 22 В 3/22 (2006.01). Способ регенерации молибдена и кислот из отработанного раствора травления молибденовых кернов в производстве электроламп и электровакуумных приборов и установка для его осуществления / А. А. Салахов, Е. А. Петрова, А. Н. Парфенов, А. П. Мозгунов; заявитель и патентообладатель «ООО Электрохимия». – № 2008110878/02; заявл. 24.03.08; опубл. 20.12.09.
7. Оспанов, Н. А. Развитие сорбционных методов для разработки чистых технологий получения соединений некоторых тугоплавких металлов при переработке отходов [Текст] / Н. А. Оспанов, Э. И. Гедгагов, Е. А. Оспанов и др. / Рециклинг, переработка отходов и чистые технологии: сб. материалов междунар. науч.-практ. конф., 18 октября 2011 г. Москва. – М. : Гинцветмет, 2011. – С. 127-131.
8. Kholmogorov, A. G. A review of the use of ion exchange for molybdenum recovery in Russia [Text] / A. G. Kholmogorov, O. N. Kononova, O. N. Panchenko // Can. Met. Quart. – 2004. – Vol. 43, No. 3. – Pp. 297-303.

КОЛОБОВ Герман Александрович, кандидат технічних наук, професор-консультант кафедри металургії, Запорізька державна інженерна академія (Запоріжжя, Україна). E-mail: kolobovgerman@rambler.ru

ВОДЕННИКОВ Сергій Анатолійович, доктор технічних наук перший проректор, Запорізька державна інженерна академія (Запоріжжя, Україна). E-mail: s_vodennikov@i.ua

ПАВЛОВ Василь Володимирович, головний інженер, Запорізький металургійний дослідний завод ПАТ «Інститут Титану» (Запоріжжя, Україна). E-mail: pavlov_zp@mail.ru

ВОДЕННИКОВА Ольга Сергіївна, асистент кафедри міського будівництва та господарства, Запорізька державна інженерна академія (Запоріжжя, Україна). E-mail: olga.vodennikova09@gmail.com

ПЕЧЕРИЦЯ Олександр Костянтинович, магістрант кафедри металургії, Запорізька державна інженерна академія (Запоріжжя, Україна). E-mail: 15pak93@mail.ru

ВИТЯГАННЯ МОЛІБДЕНУ З ВІДПРАЦЬОВАНИХ РОЗЧИНІВ І РОЗПЛАВІВ ТРАВЛЕННЯ МОЛІБДЕНВІСНИХ ПРОДУКТІВ

Розглянуто такі специфічні види вторинної молибденової сировини, як відпрацьовані розчини та розплави, що використовують для травлення молибденових виробів і нержавіючих молибденвмісних сталей, а також технології, які застосовують для вилучення з них молибдену у вигляді хімічних сполук.

Ключові слова : молибден, вторинна сировина, травлення, технології вилучення

KOLOBOV German, Candidate of Technical Sciences, Professor-Consultant of Metallurgy Department, Zaporizhzhia State Engineering Academy (Zaporizhzhia, Ukraine). E-mail: kolobovgerman@rambler.ru

VODENNIKOV Sergey, Doctor of Technical Sciences, First Pro-rector, Zaporizhzhia State Engineering Academy (Zaporizhzhia, Ukraine). E-mail: s_vodennikov@i.ua

PAVLOV Vasil', Candidate of Technical Sciences, Chief Engineer, Zaporizhzhia metallurgical pilot plant PJSC «Institute of Titanium» (Zaporizhzhia, Ukraine). E-mail: pavlov_zp@mail.ru

VODENNIKOVA Ol'ga, Assistant of Urban Construction and Economy Department, Zaporizhzhia State Engineering Academy (Zaporizhzhia, Ukraine). E-mail: olga.vodennikova09@gmail.com

PECHERITSA Alexander, Undergraduate of Metallurgy Department, Zaporizhzhia State Engineering Academy (Zaporizhzhia, Ukraine). E-mail: 15pak93@mail.ru

EXTRACTION OF MOLYBDENUM FROM EXHAUST SOLUTIONS AND FUSIONS OF ETCH OF MOLYBDENUMCONTAINING PRODUCTS

Specific types of secondary molybdenum raw materials, such as spent solutions and melts, used for etching molybdenum products and stainless molybdenum-containing steels, as well as technologies used to extract molybdenum from them in the form of chemical compounds, are considered.

Key words: molybdenum, secondary raw materials, etching, extraction technologies.

Стаття надійшла до редакції 27.02.2018 р.
Рецензент, проф. В.С. Ігнат'єв

Текст даної статті знаходиться на сайті ЗДІА в розділі Наука
<http://www.zgia.zp.ua>