

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 416 (2016), 191 – 195

THE ANODIC OXIDATION OF HYDROGEN SULPHIDE ON THE PARTICULATE ELECTRODE**M.O.Altynbekova¹, A.B.Bayeshov², S.A.Dzhumadullaeva¹,
B.S.Abzhalov¹, U.A. Abduvaliyeva²**¹Ahmet Yesevi International Kazakh-turkish University, Turkestan, Kazakhstan²Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry by D.V.Sokolsky, Almaty, Kazakhstan**Keywords:** oil, hydrogen sulfide, electrode, technology, sulfide, sulphate**Abstract:** Hydrogen sulfide is a secondary product of oil refining and coke production. Therefore, cleaning of gases from hydrogen sulfide is important problem of the modern petrochemical industry. The process of oxidation of hydrogen sulfide gas studied by electrolysis of the lump of lead, zinc and graphite electrodes under galvanostatic conditions. It is shown that the oxidation of hydrogen sulphide form sulfate ions in a neutral medium.

Studies carried out in a solution of sodium sulfate on various fragmented electrodes (Pb, Zn, C) shows that in the study of the influence of current density at current transmitting electrodes found that the curve of current efficiency of the oxidation of hydrogen sulphide passes through a maximum. It is shown that a change in concentration of sodium sulfate solution increases the rate of oxidation of hydrogen sulphide. When studying the effect of the duration of the electrolysis, it was found that over time the yield of sulfate ions at the short duration of the experiment increases, then decreases. Studies have shown that the maximum yield of product is observed at a current density of 400 - 600 A/m² and at the electrolysis duration of 50-60 minutes.

ӘОЖ541.13.661.1

КҮКІРТСУТЕК ҒАЗЫНЫҢ ТҮЙІРШІКТІ ЭЛЕКТРОДТАРДА АНОДТЫ ТОТЫҒУЫ**М.О. Алтынбекова¹, А.Б. Баешов², С.А. Джумадуллаева¹,
Б.С. Абжалов¹, У.А. Абдувалиева²**¹Қожа Ахмет Ясауи атындағы Халықаралық қазақ-түрік университеті, Түркістан, Қазақстан;²Д.В.Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты, Алматы, Қазақстан**Тірек сөздер:** мұнай, күкіртсутек, электрод, технология, сульфид, сульфат**Аннотация:** Күкіртсутек мұнай өңдеу және кокс өндірісінің жанама өнімі болып табылады. Сондықтан, күкіртсутекті газдардан тазалау қазіргі заманғы мұнай-химия өнеркәсібінің өзекті мәселелерінің бірі. Күкіртсутек газының тотығуын гальваностатикалық жағдайда қорғасын, мырыш, графит қатысында зерттелді. Бейтарап ортада күкіртсутекті тотықтырған кезде тотығудың негізгі өнімі болып сульфат – ионы түзілетіндігі анықталды.

Натрий сульфаты ерітіндісіндегі әр түрлі түйіршікті электродтарда күкіртсутек газының тотығуының ток бойынша шығымына ток бергіш электродтағы (Pb, Zn, C) ток тығыздығының әсерін өсуіне байланысты максимум арқылы өтетіндігі анықталды. Натрий сульфаты ерітіндісінің әртүрлі концентрациясында күкіртсутектің тотығуының жылдамдығы артатындығы көрсетілді. Электролиз ұзақтығының әсерін зерттегенде уақыт өткен сайын сульфат – иондарының түзілу шығымы бастапқыда күрт өсіп, сонан соң кемитіндігі көрсетілді. Жүргізілген тәжірибелер нәтижесі өнімнің ең жоғары шығымы, ток тығыздығы 400 -600 A/m² және электролиз ұзақтығы 50-60 минут болған кезде байқалатындығын көрсетілді.

Ауа құрамындағы күкіртсутек мөлшерінің көбеюі күкірттің және оның қосылыстарының табиғатта айналымына тікелей байланысты. Күкіртсутектің атмосферада түзілуінің бір көзі – биогенді болып табылады. Биосферадағы күкіртсутектің фондық концентрациясы $0,2 \cdot 10^{-3}$, бұл

мөлшерде ол ауадан екі тәулікте алмасып отырылады [1-4]. Ол негізінде топырақтағы серобактериялардан немесе теңіз суынан шығады. Жердің құрғақ бетіне шығатын әртүрлі газдардың құрамында күкіртсутектің үлесі бар.

Мұнай, көмір өндірістеріндегі газдарды өңдеу процестерінде - қоршаған ортаға, тірі организмдерге тигізетін залалы көп, әр түрлі мөлшерде өте зиянды, улы газ – күкіртсутек түзіледі [5,6]. Осыған сәйкес, күкіртсутекті міндетті түрде залалсыздандыру, оны басқа тотыққан қосылыстарға айналдыру, одан пайдалы заттар алу - экологиялық және экономикалық проблемаларды шешетін мәселелердің бірі.

Күкіртсутекті газдарын пайдалы заттарға айналдырудың бірнеше технологиялық әдістері бар. Күкіртсутекті тотықтырғанда, немесе құрамында күкіртсутек бар газдарды өңдегенде, міндетті түрде қоршаған ортаны қорғауға бағытталған шараларды қолданып отыру қажет. Күкіртсутекті тотықтыру - қоршаған ортаны қорғау мақсатында немесе, одан пайдалы өнімдер алу бағытында ғана емес, сонымен қатар күрделі газдар қоспасын тазарту үшін де қажет. Себебі, газдарды жылу көзі ретінде қолданғанда, олардан - метанол, аммиак, жасанды отын алу үшін де, ол газдарды - күкірт қосылыстарынан, әсіресе күкіртсутек газының алдын-ала тазарту қажет. Осыған орай әртүрлі газдар қоспасын күкіртсутектен тазартып тұру маңызды технологиялық іс-әрекеттердің бірі [7-10].

Атмосферада күкіртті газдар ұзақ сақталмайды. Ауа райы құрғақ жағдайда 2-3 аптадан, ылғалды және атмосферада құрамында аммиак болған жағдайда бірнеше сағаттарға дейін ғана сақталады. Атмосферадағы ылғалмен әрекеттесіп - каталитикалық, фотохимиялық реакциялардың әсерінен тотығып H_2SO_4 ерітіндісін түзеді. Сөйтіп бұл қосылыстың қауіптілігі арта түседі- күкіртті қосындылар ауа массасымен бірге жел арқылы көшіп сульфатты қосылыстарға ауысады [11-15]. Олардың көшуі желдің жылдамдығы 10 м/сек жағдайда 750-1500 м биіктікте жүреді, күкіртті газдардың таралуы 300-400 км қашықтыққа дейін жететіндігі анықталған.

Сондықтан, күкіртсутек газын түйіршікті - қорғасын, мырыш, графит электродтарында тотықтыру ерекшеліктерін зерттеп, соның нәтижесінде өндіріс қалдықтары - күкіртсутек газын залалсыздандыру және одан пайдалы өнім алу мәселесін, электрохимиялық жолмен шешудің экологиялық тұрғыдан маңызы өте зор. Осыған байланысты біздің жұмысымыздың негізгі мақсаты күкіртсутек газын натрий сульфаты ерітіндісінде, түйіршікті - қорғасын, мырыш, графит электродтарында тотықтыру ерекшеліктерін анықтау.

Тәжірибе әдістемесі

Электрохимиялық зерттеулер гальваностатикалық жағдайда термостатталған электролизерде жүргізілді. Тәжірибелер, анод және катод кеңістіктері МК-40 маркалы катионитті мембранамен бөлінген, көлемі 100 мл электролизерде жүргізілді. Ток В-24 маркалы ток түзеткіші арқылы электролизерге беріліп отырды.

Зерттеу жұмыстарында анод ретінде түйіршікті - қорғасын, мырыш, графит электродтары қолданылды. Бұл электродтардың ерекшелігі – процесс электродтың бүкіл көлемінде өтіп, пронестің жоғары жылдамдықпен жүруін қамтамасыз етуі.

Нәтижелер және оларды талқылау

Күкіртті мұнайларды өңдеуден алынған өнімдердің барлық түрлерінде кездесетін күкіртті қосылыстар жоғары коррозиялық активтілік көрсетеді. Күкіртті қосылыстардан тазалау - сілтімен әрекеттеу әдісімен, тотықтыру, мерқаптансыздандыру тағы да гидроғенизациялау әдістерімен іске асыру туралы мәліметтер [16, 17] жұмыстарда келтірілген.

Алдын-ала мынадай тәжірибелер жасалынды: түйіршікті (Pb, Zn, C) электродтардың төменгі жағынан және натрий сульфаты ерітіндісінен күкіртсутек газын өткізін, анализ жасағанда мынадай мәліметтер алынды.

Поляризацияланбаған түйіршікті қорғасын электроды арқылы күкіртсутек газын өткізген кезде бұл газдың 8,6%, түйіршікті мырыш электродын қолданғанда 6,2%, ал графит электродында 4,5% электродтармен әрекеттесетіндігі немесе сорбцияланатындығы анықталды.

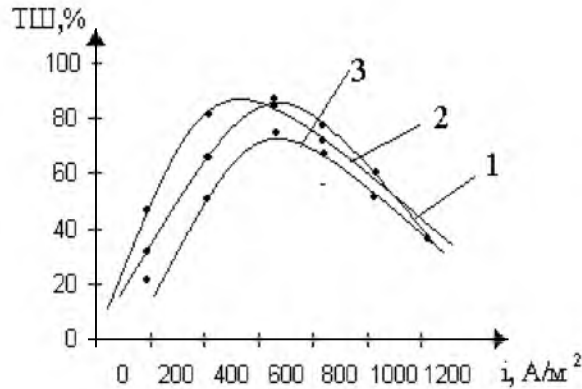
Электролиз кезінде анодты поляризациялағанда қорғасын түйіршікті электродының бетінде қызыл сары түсті тұнбаның түзілгені байқалады, оны сумен шайған кезде қоңыр түске айналады. Осыдан мынадай қорытынды жасауға болады: қорғасын анодында екі валентті қорғасын сульфаты түзіліп, әрі қарай қорғасын диоксидіне (PbO_2) өтеді:



Түйіршікті мырыш электродын қолданып, поляризацияғанда электродтың бетінде мынадай реакциялар жүруі мүмкін:



Натрий сульфаты ерітіндісінің әртүрлі концентрациясында күкіртсутектің тотығуының жылдамдығы артады. Бұл кезде түзілген - мырыш - иондары (3) реакция бойынша күкіртсутекпен әрекеттеседі.

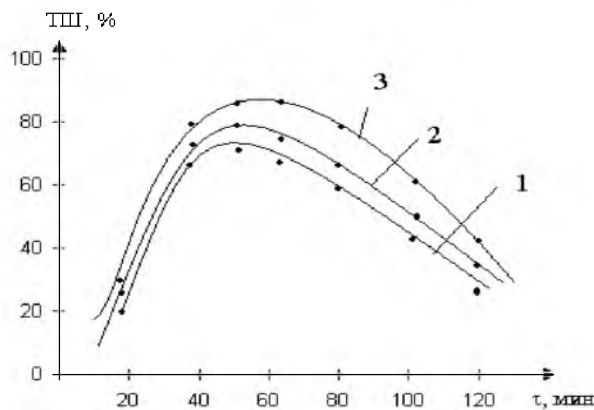


$\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0,5\text{M}$, $V(\text{H}_2\text{S}) = 500\text{мл}$, $\tau = 60\text{ мин}$, $L = 5\text{см}$, $t = 25^\circ\text{C}$

Түйіршікті электродтар: 1- Pb, 2- Zn, 3 – C

Сурет 1- Натрий сульфаты ерітіндісіндегі әр түрлі түйіршікті электродтарда (1-3) күкіртсутек газының тотығуының ток бойынша шығымына ток бергіш электродтағы ток тығыздығының әсері

1- суретте көрсетілгендей 400 A/m^2 - 600 A/m^2 ток тығыздықтарында күкіртсутек газының тотығуының ток бойынша шығымы - қорғасын электродында $82,5\%$, мырышта - $78,0\%$, графитте - $76,2\%$ тең болады. Одан ары қарай ток тығыздығын 1200 A/m^2 өсіргенде, күкіртсутек газының тотығуының ток бойынша шығымы барлық электродтарда төмендейді. Біздің ойымызша, жоғары ток тығыздықтарында оттегі атомдарының молекула түзу процесі артып, электрод кеңістігінен тез шығып кетіп, тотығу реакциясына толық қатысып үлгермейді.



$\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0,5\text{M}$, $i = 400\text{ A/m}^2$, $V(\text{H}_2\text{S}) = 500\text{мл}$, $L = 5\text{см}$, $t = 25^\circ\text{C}$

Түйіршікті электродтар: 1- Pb, 2- Zn, 3 – C

Сурет 2 - Натрий сульфаты ерітіндісіндегі түйіршікті электродтарда күкіртсутек газының тотығуының ток бойынша шығымына электролиз ұзақтығының әсері

Б.С.Бағедский, И.В. Ворошилов және т.б. тұжырымдары [18-20] бойынша электролиттік процесстер, стехиометриялық байланысы жоқ, бірақ электрод реакцияларының кинетикалық механизмін өзгертетін жүйе компоненті қатысында, кем дегенде бір электрохимиялық сатының

ауыспалы күйі арқылы іске асырылады. Бұл компонент катализатор – электрод материалы, еріткіш молекулалары немесе электролит иондары болуы мүмкін. Біздің жағдайымызда катализатор қызметін қорғасын, мырыш графит электродтары атқарады, деп жорамалдауға болады.

2- суретте көрсетілгендей электролиз уақытын ұзартқан сайын ток бойынша шығым қанығу аймағына дейін өседі де, электролиз уақытын 60 минуттан кейін қосымша процестер орын алып, күкіртсутек газының тотығуының ток бойынша шығымы төмендейді.

Электролиз уақытын ұзартқан сайын сульфат –иондарының түзілуінің шығымы бастапқыда күрт өсіп, сонан соң кемиді.

Электрохимия заңдылығы бойынша электролиз ұзақтығы артқан сайын анод кеңістігінде разрядталған иондардың концентрациялары азаяды да, ток бойынша шығым кемиді, ал электр тогы қосымша процеске жұмсала бастайды.

Сульфат иондарының түзілуінің ток бойынша түзілу шығымына әртүрлі параметрлердің әсерін зерттеу негізінде, өнімнің ең жоғары шығымы ток тығыздығы 400 A/m^2 және натрий сульфатының концентрациясы 36 г/л болған кезде байқалатыны анықталды.

Күкіртсутек газын түйіршікті - қорғасын, мырыш, графит электродтарында тотығу кезінде, әртүрлі параметрлердің әсерлері қарастырылып, осы процестің тиімді жағдайында күкіртсутек газының тотығуының ток бойынша шығымы қорғасын электродында $86,40\%$, мырыш электродында $82,00\%$, графит электродында $76,40\%$ болатындығы көрсетілді.

ӘДЕБИЕТ

[1] Сафин Р.Р., Исмагилов Ф.Р., Алиев Р.С., Плечев А.В., Вольцов А.А., Кабиров Р.М. Утилизация сероводорода в нефтегазовой промышленности // Экология и промышленность России. – 2000. – № 3. – С. 37-40.

[2] Сафин Р.Р., Гайнуллина З.А., Исмагилов Ф.Р., Плечев А.В. Усовершенствование процесса прямого окисления сероводородсодержащих газов в кипящем слое катализатора // Нефтепереработка и нефтехимия. 2000. – № 9. – С. 47-50.

[3] Исмагилов Ф. Р., Плечев А. В., Сафин Р. Р., Вольцов А. А., Исмагилова З. Ф. Получение водорода на нефтеперерабатывающих предприятиях // Химия и технология топлив и масел. – 2000. – № 6. – С. 3-6.

[4] Гайнуллина А. З., Нугуманов Х. Г., Плечев А. В., Исмагилов Ф. Р., Сафин Р. Р. Автоматическое управление и защита рециркуляционной установки окисления сероводородсодержащих газов в псевдоожиженном слое катализатора // Экология промышленного производства. 2000 -№4. – С.5

[5] Исмагилов Ф. Р., Гайнуллина З. А., Сафин Р. Р., Плечев А. В., Мухаметзянов И. З., Ибрагимов И. Г. Вариант окислительной утилизации сероводородсодержащих газов // Химия и технология топлив и масел. 2001. – № 2. – С. 10-12.

[6] Алтынбекова М.О., Аскарова Э.Д., Баешов А.Б. Переработка сероводородсодержащих газов нефтеперерабатывающей отрасли // Научные журналы АГУ / «Геология, география и глобальная энергия» 2010 г., № 2 (37) с.133-136.

[7] Аскарова Э.Д., Алтынбекова М.О., Баешов А.Б. Основные свойства сернистого натрия как флотационного реагента // Научные журналы АГУ / «Геология, география и глобальная энергия» 2010 г., № 2 (37) с.139-143.

[8] Алтынбекова М.О., Баешова А.К., Баешов А.Б. Күкірт қышқылы ерітіндісіндегі күкіртсутектің электрохимиялық қасиеттері // Промышленность Казахстана. Алматы, 2004. № 2. -151-154 бет.

[9] Алтынбекова М.О., Баешова А.К., Баешов А.Б. Способ получения тиосульфата. Предпатент 9096РК опубл.15.06.2000 Бюл № 6.

[10] Баешов А., Жданов С.И., Тулебаев А.К. и др. Электрохимия серы и ее соединений. Алматы. Гылым. 1997. - 160с.

[11] Нечипоренко Н.Н., Ворошилов И.П., Горбачев А.К., Ворошилов П.Х. Укрупненные и ползаводские исследования по электролизу сульфата натрия на пористых электродах // Журн. прикл. химии. 1972. - № 8. - С. 1748.

[12] Шмаков С.Н., Тарасевич М.Р., Дрибинский А.В., Рылов Е.А. Электрохимическое окисление сероводорода на углеродных катализаторах и дисперсном золоте // Электрохимия, 1986 N10 С.1368-1370.

[13] Баешов А.Б., Лисова И.В., Баешова А.К. Электрохимическое поведение меди в щелочных и сульфидно-щелочных растворах Физико- химическое исследования процессов переработки минерального сырья и промышленных продуктов. –Караганда, 1980.-с.3-16.

[14] М.О.Алтынбекова, Н.С.Дүйсембаева, Э.Д.Аскарова. Күкірт және күкірт қосылыстарының пығу көздері және залалсыздандыру. ҚР БҒМ ғылыми Республикалық «Ізденіс» журналы. Алматы, 2010, №2, 321-326 б

[15] Сафин Р. Р. Моделирование образования коллоидной серы при конденсации из газовой фазы // Химия и технология топлив и масел. – 2009. – № 6. – С. 43 – 46

[16] Алтынбекова М.О., Баешов А.Б., Журинов М.Ж., Баешова А.К. О возможности применения порошковых и кусковых электродов для очистки сточных вод. Тр. международной научно-практической конференции «Инновационная роль науки в подготовке современных технических кадров», Караганда, КарГТУ, 2008, вын. 2, - С.468.

[17] Баешов А.Б., Асабаева З.К., Баешова С.А., Ногербеков Б.Ю. Күкірттің натрий карбонаты ерітіндісінде катодты тотықсыздану. Труды VI Международного Беремжановского съезда по химии и химической технологии, Караганда, 2008. С. 65.

[18] Баешов А.Б., Битурсын С. Сульфат иондары бар ерітінділердегі стационарлы емес токпен поляризацияланған мырыш электродының қасиеті. Поиск (Ізденіс), 2008, № 4, с.6

[19] Блашко Л.Ф., Баешов А., Букетов Е.А., Угорец М.З. Электрохимическое поведение сульфид-иона на серебряном электроде // Электрохимические процессы на твердых электродах. Караганда, 1979. С.28-36.

[20] Баешов. А.Б., Лисова И.В., Баешова А.К. Электрохимическое поведение серы (IV) в водных растворах. Алма-Ата, 1988 -16с.- Деп.вКазГос ИНТИ 18.01.88, N1934-Ка88.

REFERENCES

- [1] Safin R.R., Ismagilov F.R., Aliev R.S., Plechev A.V., Vol'cov A.A., Kabirov R.M. *Jekologija i promyshlennost' Rossii*. **2000**, 3, 37-40. (in Russ.).
- [2] Safin R.R., Gajnullina Z.A., Ismagilov F.R., Plechev A.V. *Neftepererabotka i neftehimija*. **2000**, 9, 47-50. (in Russ.).
- [3] Ismagilov F. R., Plechev A. V., Safin R. R., Vol'cov A. A., Ismagilova Z. F. *Himija i tehnologija topliv i masel*. **2000**, 6, 3-6. (in Russ.).
- [4] Gajnullina A. Z., Nugumanov H. G., Plechev A. V., Ismagilov F. R., Safin R. R. *Jekologija promyshlennogo proizvodstva*. **2000**, 4, 5 (in Russ.).
- [5] Ismagilov F.R., Gajnullina Z.A., Safin R.R., Plechev A.V., Muhametjanov I.Z., Ibragimov I.G. *Himija i tehnologija topliv i masel*. **2001**, 2, 10-12 (in Russ.).
- [6] Altynbekova M.O., Askarova Je.D., Baeshov A.B. *Nauchnye zhurnaly AGU. Geologija, geografija i global'naja jenergija*. **2010**, 2, 37, 133-136 (in Russ.).
- [7] Askarova Je.D., Altynbekova M.O., Baeshov A.B. *Nauchnye zhurnaly AGU. Geologija, geografija i global'naja jenergija*. **2010**, 2, 37, 139-143 (in Russ.).
- [8] Altynbekova M.O., Baeshova A.K., Baeshov A.B. *Promyshlennost' Kazahstana*. Almaty, **2004**, 2, 151-154 (in Kaz.).
- [9] Altynbekova M.O., Baeshova A.K., Baeshov A.B. Sposob poluchenija tiosulfata. Predpatent RK 9096, opubl.15.06.2000, Bjul. 6 (in Russ.).
- [10] Baeshov A., Zhdanov S.I., Tulebaev A.K. i dr. Electrochemistry of sulfur and its compounds. *Almaty, Gylym*. **1997**, 160 (in Russ.).
- [11] Nechiporenko N.N., Voroshilov I.P., Gorbachev A.K., Voroshilov P.H. *Zhurn. prikl. himii*. **1972**, 8, 1748 (in Russ.).
- [12] Shmakov S.N., Tarasevich M.R., Dribinskij A. V., Rylov E.A. *Jelektrohimija*. **1986**, 10, 1368-1370 (in Russ.).
- [13] Baeshov A.B., Lisova I.V., Baeshova A.K. Fiziko- himicheskoe issledovanija processov pererabotki mineral'nogo syr'ja i promyshlennyh produktov. *Karaganda*, **1980**, 3-16 (in Russ.).
- [14] M.O.Altynbekova, N.S.Dusembaeva, Je.D.Askarova. *KR BGM gylymi Respublikalyk Izdenis zhurnaly*. Almaty. **2010**, 2, 321-326 (in Kaz.).
- [15] Safin R.R. *Himija i tehnologija topliv i masel*. **2009**, 6, 43 – 46 (in Russ.).
- [16] Altynbekova M.O., Baeshov A.B., Zhurinov M.Zh., Baeshova A.K. Tr. mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoj konferencii, Innovacionnaja rol' nauki v podgotovke sovremennyh tehničkih kadrov. *Karaganda, KarGTU*, **2008**, 2, 468 (in Russ.).
- [17] Baeshov A.B., Asabaeva Z.K., Baeshova S.A., Nogerbekov B.Ju. Trudy VI Mezhdunarodnogo Beremzhanovskogo s'ezda po himii i himicheskoy tehnologii, *Karaganda*, **2008**, 56 (in Kaz.).
- [18] Baeshov A.B., Bitursyn S. *Poisk. Izdenis*. **2008**, 4, 6 (in Kaz.).
- [19] Blazhko L.F., Baeshov A., Buketov E.A., Ugorec M.Z. Jelektrohimicheskie processy na tverdyh jelektroдах. *Karaganda*, **1979**, 28-36 (in Russ.).
- [20] Baeshov A.B., Lisova I.V., Baeshova A.K. Dep.vKazGos INTI 18.01.88, N1934-Ка88. *Alma-Ata*, **1988**, 16 (in Russ.).

АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА НА КУСКОВЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

М.О.Алтынбекова¹, А.Б.Баешов², С.А.Джумадуллаева¹, Б.С.Абжалов¹

¹Международный казахско-турецкий университет имени Ходжи Ахмеда Ясави, Туркестан, Казахстан

²АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского», г.Алматы, Казахстан

Ключевые слова: нефть, сероводород, электрод, технология, сульфид, сульфат.

Аннотация: Сероводород является побочным продуктом нефтеперерабатывающих и коксохимических производств. Поэтому очистка газов от сероводорода-важная проблема современной нефтехимии. Процесс окисления сероводорода изучались проведением электролиза в гальваностатических условиях на кусковых свинцовых, цинковых графитовых электродах. Показано, что в результате окисления сероводорода в нейтральной среде образуются сульфат-ионы.

Исследования проведенные в растворе сульфата натрия на различных кусковых электродах (Pb, Zn, C) показывают, что с повышением плотностей тока, на токоподводах, кривая выхода по току окисления сероводорода проходит через максимум. Показано, что с изменением концентрации раствора сульфата натрия скорость окисления сероводорода возрастает. При изучении влияния продолжительности электролиза, установлено, что с течением времени выход образования сульфат-ионов при небольшой продолжительности эксперимента растет, затем снижается. На основании проведенных исследований установлено, что максимальный выход окисления сероводорода наблюдается при плотностях тока 400 - 600 А/м² и продолжительности электролиза 50-60 минут.

Поступила 23.03.2016 г.