

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 416 (2016), 202 – 208

UDC 541.1.38

ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF NICKEL AT THE ANODE PULSE CURRENT POLARIZATION IN SODIUM SULFATE SOLUTION

A.B. Bayeshov¹, A.S. Kadirbayeva¹, A.K. Bayeshova²

¹ «Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry of D.V. Sokolsky», Almaty, Kazakhstan

² Kazakh national university named after Al-Farabi, Almaty, Kazakhstan
baveshov@mail.ru, altinay_aidyn2789@mail.ru, azhar_b@bk.ru

Keywords: anodic pulse current, sodium sulfate, electrolysis, nickel, polarization.

Abstract. The electrochemical behavior of nickel at the anode polarization pulse current with a frequency of 50 Hz in aqueous solutions of sodium sulphate by electrolysis using a "nickel-nickel" electrode pairs arranged in parallel are connected between the two cell. The effect of current density on the electrodes and the concentration of sodium sulfate in the process of electrochemical dissolution of nickel. When the current density at the nickel electrode in the range 50-300 A/m² current output value nickel dissolution passes through a maximum in both electrolysis. The range of current density of 50-150 A/m² each current output electrolytic nickel dissolution increases to 43.2%-47.5%, and with increasing current density up to 300 A/m² had current is reduced to 17.2-28.5%. A significant influence of the concentration of sodium sulphate on the current efficiency of nickel dissolution. When the electrolyte concentration of 50 g/l, the current efficiency of the nickel electrode dissolution reaches a maximum value of values in each electrolytic cell is 46.5 and 48.5%, and the total value is 95%. It is shown that with increasing concentrations of sodium sulphate and 250 g/l current output dissolving nickel electrode decreases to 12.5-14.3%.

УДК 541.1.38

АНОДТЫ ИМПУЛЬСТІК ТОКПЕН ПОЛЯРИЗАЦИЯЛАНҒАН НИКЕЛЬДІҢ НАТРИЙ СУЛЬФАТЫ ЕРІТІНДІСІНДЕГІ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТИ

А.Б. Баешов¹, А.С. Кадирбаева¹, А.Қ. Баешова²

¹ «Д.В. Сокольский атындағы Жанармай катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан

² Әл-Фараби атындағы Қазақ-Ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: анодты импульстік ток, натрий сульфаты, электролиз, никель, поляризация.

Аңдатпа. Жұмыста «никель-никель» электродтар жұптары бір-бірімен параллель түрде жалғанған екі электролизерге орналастырылып, натрий сульфатының сулы ерітіндісінде жиілігі 50 Гц анодты импульстік токпен поляризациялау кезіндегі никельдің электрохимиялық қасиеттері зерттелінді. Никельдің электрохимиялық еруіне – электродтардағы ток тығыздығының және натрий сульфаты концентрациясының әсерлері қарастырылды. Никель электродындағы ток тығыздығын 50-300 А/м² аралығында өзгерткенде, никель электродының еруінің ток бойынша шығымының екі электролизерде де максимум арқылы өтетіндігі көрсетілді. Ток тығыздығы 50-150 А/м² аралығында электролизердің әр қайсысында никельдің еруінің ток бойынша шығымы 43,2%-47,5%-ға дейін артып, 300 А/м²-қа жоғарылату барысында 17,2-28,5%-ға дейін төмендеуі байқалады. Никель электродының еруінің ток бойынша шығымына натрий сульфатының концентрациясының мардымды әсер ететіндігі анықталды. Электролит концентрациясы 50 г/л кезінде, никель электродының еруінің ток бойынша шығымы максималды мәнді көрсетеді, олардың мәндері әрбір

электролизерде- 46,5%-48,5%-ды құрайды, ал жалпы мәні 95,0%. Ал, натрий сульфатының концентрациясын 250 г/л-ге дейін жоғарылатқанда, никель электродының еруінің ток бойынша шығымы әрбір электролизерде - 12,5-14,3%-ға дейін төмендейтіндігі көрсетілді.

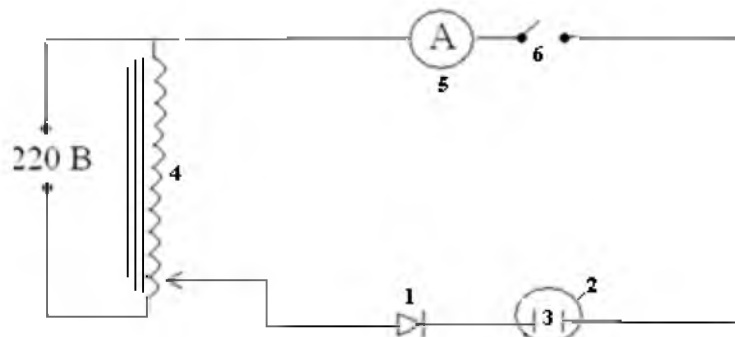
Никель - металдардың ішінде ең активті катализаторлардың бірі болып табылады. Оның катализаторлық белсенділігі, металл ұнтағының дисперстілігіне, тазалығына және оны алу әдістеріне байланысты. Химиктердің жүздеген жылдар бойы жүйелі зерттеулерінің нәтижесінде никель – каталитикалық химияның бірден-бір бөлігіне айналған металдардың бірі. Катализатор дайындау үшін әлемдегі өндірілетін никельдің 10% қолданылса, 80% әртүрлі құймалар жасауға пайдаланылады. Соңғы жылдары никель катализатор ретінде, электрохимиялық процестер саласына да енгізілді. Ол судың электролизі кезінде және басқа да бірқатар электрохимиялық процестерді іске асыру жүруі кезінде қолданылады [1-5]. Сондай-ақ, никель химиялық аппаратуралар мен сілтілі аккумуляторлар жасауда, кеме құрылысында, электротехникада кеңінен қолданылып келеді [6].

Никельдің стационарлы және стационарлы емес ток қатысындағы электрохимиялық еруі бірқатар ғылыми зерттеулерде қарастырылған [7-13]. Ал, кейінгі кезде анодты импульстік токпен поляризацияланған никель электродының натрий сульфаты ерітіндісіндегі электрохимиялық қасиеттері туралы мәліметтер қызығушылық тудырып отыр. Айнымалы ток қатысында жүретін электродтық процестерді зерттеу, стационарлы емес токтардың нақты бір түрін қолдану арқылы кейбір электрохимиялық реакцияларды жоғары жылдамдықпен қамтамасыз ете отырып, қажетті пайдалы өнімдерді алуға болатындығы біздің бұрынғы зерттеу жұмыстарымызда көрсетілген [14-19].

Осыған орай, ұсынылып отырған бұл жұмыстың мақсаты - анодты импульстік токпен поляризацияланған никельдің натрий сульфаты ерітіндісіндегі электрохимиялық еру ерекшеліктерін зерттеу.

Алғашқы тәжірибелер бұрынғы зерттеулерімізде [20] жұмыста қолданылған өзіміз ұсынған жаңа электрохимиялық тәсілдің принципалды схемасы бойынша жүргізілді. Бұл әдіс бойынша мысты өндірістік айнымалы токпен поляризациялау арқылы, оның бейорганикалық қосылыстарының анодты және катодты жартылай периодтарында түзіліп, екі еседен артық ток бойынша шығыммен синтездеуге мүмкіндік беретіндігі көрсетілген.

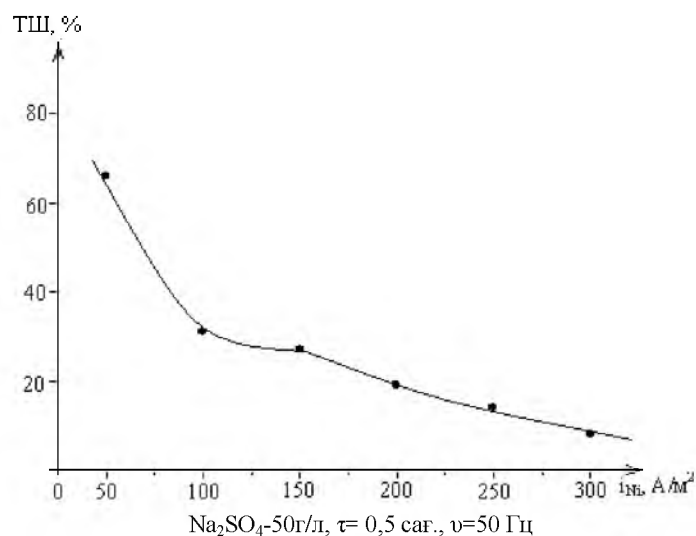
Анодты импульстік токпен поляризацияланған «никель-никель» бір жұп электродтарының натрий сульфаты ерітіндісіндегі электрохимиялық қасиеттері зерттелінді. Натрий сульфаты ерітіндісі бар электролизерге «никель-никель» электродтар жұбы орналастырылып, анодты импульстік токпен поляризацияланды. Жиілігі 50 Гц импульсті ток алу электрохимиялық тізбекке диод жалғау арқылы іске асырылды. Электролиз уақыты - 0,5 сағ., натрий сульфатының концентрациясы - 50 г/л, электролит температурасы - 20°C. Электродтар кеңістігі бөлінбеген. Анодты импульстік токпен поляризацияланған никель электродтарын электрохимиялық ерітуге арналған қондырғының принципалды схемасын 1-суреттен көруге болады.



1-диод (КД 213А), 2 – электролизер, 3 – никель электродтары,
4- зертханалық трансформатор ЛАТР, 5 – амперметр, 6 – кілт

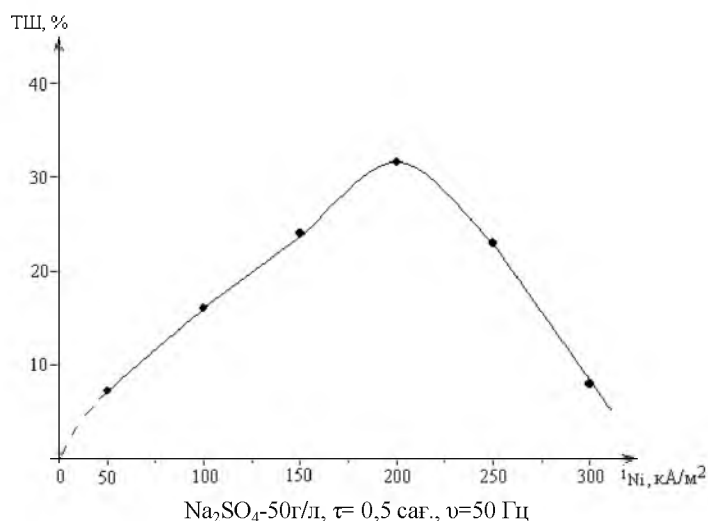
1 сурет - Анодты импульстік токпен поляризацияланған никель электродтарын электрохимиялық ерітуге арналған қондырғының принципалды схемасы

Анодты импульстік токпен поляризацияланған никель электродының еруінің ток бойынша шығымына никель электродындағы ток тығыздығының әсері 50-300 А/м² аралығында зерттелінді (2-сурет). Ток тығыздығы 50 А/м² кезінде ток бойынша шығымның максималды мәні 66,6 %-ды көрсетеді. Ток тығыздығының артуымен никельдің еруінің ток бойынша шығымы біртіндеп төмендей бастайды. 300 А/м² ток тығыздығында ток бойынша шығым 10%-ды құрайды.



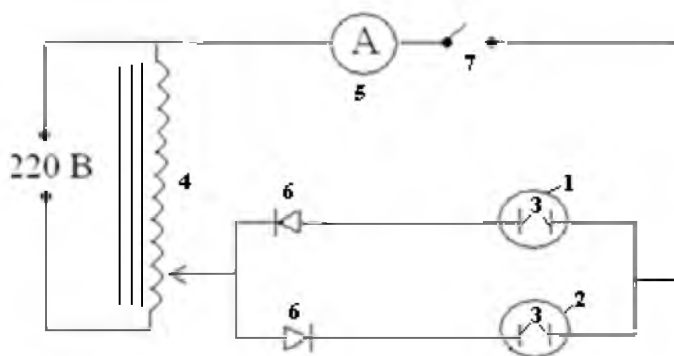
2 сурет - Никель электродтарын анодты импульстік токпен поляризациялау кезіндегі никель электродының еруінің ток бойынша шығымына электродтағы ток тығыздығының әсері

Стационарлы тұрақты ток пен анодты импульстік токтың никельдің электрохимиялық еруіне әсерін салыстыру мақсатында, кейінгі зерттеу жұмыстары никель электродтарын тұрақты анодты токпен поляризациялау арқылы жүзеге асырылды. Стационарлы токпен поляризацияланған никель электродтарының еруінің ток бойынша шығымына электродтағы ток тығыздығының әсері зерттелінді (3-сурет). Ток тығыздығының артуымен никель электродының еруінің ток бойынша шығымының мәні максимум арқылы өтетіндігі анықталды. 50-200 А/м² ток тығыздықтары аралығында никельдің еруінің ток бойынша шығымының максимум мәні небәрі 31,0%-ды құрайды. Бұл көрсеткіш никельдің анодты импульстік токпен поляризациясы кезіндегі ток бойынша шығымның максимум мәнімен салыстырғанда екі есеге төмен. Ток тығыздығын 200-300 А/м² интервалында жоғарылату кезінде ток бойынша шығымның мәні 8%-ға дейін төмендейтіндігі анықталды.



3 сурет – Стационарлы анодты токпен поляризацияланған никель электродтарының еруінің ток бойынша шығымына электродтағы ток тығыздығының әсері

Профессор Ә.Башов ұсынған арнайы қондырғыда анодты импульстік токпен поляризацияланған никель электродының натрий сульфаты ерітіндісіндегі электрохимиялық еруі зерттелінді (4-сурет). Қондырғыда электрохимиялық тізбекке «никель-никель» екі жұп электродтары (1,2) (аудандары $11,25 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$) екі электролизерге (3,4) орнатылды және олар бір-бірімен параллель жалғанды. Электролизерлер натрий сульфатының ерітіндісімен толтырылды. Өндірістік айнымалы токты анодты импульстік ток түріне айналдыратын екі диод (КД 213 А) (8) тізбекте бір-біріне қарама-қарсы бағытта жалғанады [20]. Әрбір никель электродының еруінің ток бойынша шығымы айнымалы токтың анод жартылай периодына есептелінді.



1,2 – бірінші және екінші электролизер, 3 - никель электродтары,
4- зертханалық трансформатор ЛАТР, 5– амперметр, 6- диодтар (КД 213А), 7 – кілт

Сурет 4 – Никельдің электрохимиялық қасиетін анодты импульстік токпен поляризациялау арқылы зерттеуге арналған қондырғының принципальды схемасы

Жиілігі 50 Гц айнымалы токпен поляризацияланған кезде тізбекке жалғанған диодтардың әсерінен бір жартылай периодта бірінші электролизердағы никель электродының бірінен анодты импульсты ток өтсе, екінші жартылай периодта екінші электролизердағы никель электродының біреуі анодты импульсті ток поляризациясына ие болады. Нәтижесінде айнымалы токтың екі жарты периодында кезек-кезегімен екі электролизерде де металдың еруі іске асып жатады.

Анодты импульстік токпен поляризацияланған никель электродтарының еруінің ток бойынша шығымына электродтардағы ток тығыздығының әсері $50\text{-}300 \text{ А/м}^2$ аралығында қарастырылды (5-сурет). Электродтардағы ток тығыздығын арттыру кезінде, никель электродының еруінің ток бойынша шығымының максимум арқылы өтетіндігі байқалды. Ток тығыздығы $50\text{-}150 \text{ А/м}^2$ кезінде бірінші электролизердегі никельдің еруінің ток бойынша шығымы - 43,2%-ға дейін артады, ал екінші электролизердегі никельдің еруінің ток бойынша шығымы - 47,5% ды құрайды. Ток тығыздығын $150\text{-}300 \text{ А/м}^2$ –қа аралығында жоғарылату барысында, никель электродының еруінің ток бойынша шығымдары 17,2-28,5%-ды құрады. Бұл құбылысты жоғары ток тығыздықтарында никель электродының NiO пленкасымен пассивациялана басталуымен түсіндіруге болады.

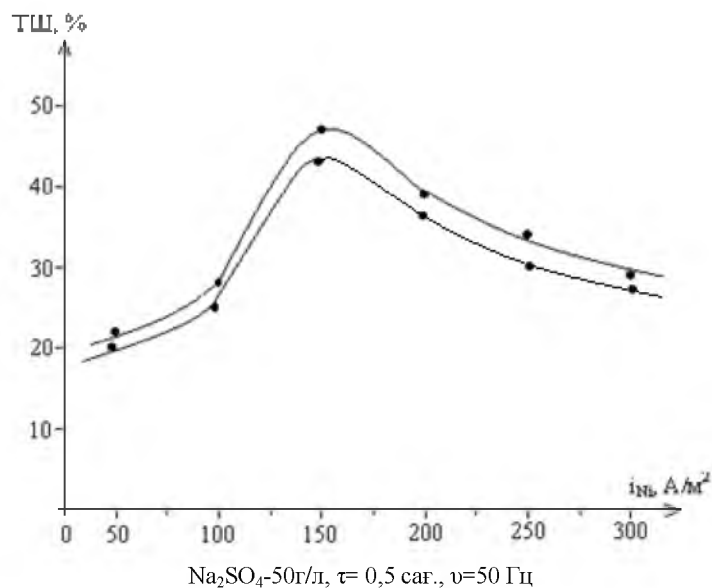
Анодты импульсті токпен поляризацияланған никель электроды тотығып никель иондары түзіледі:



Түзілген металл иондары ерітіндідегі гидроксид иондарымен әрекеттесіп никель гидроксиді түзіледі:



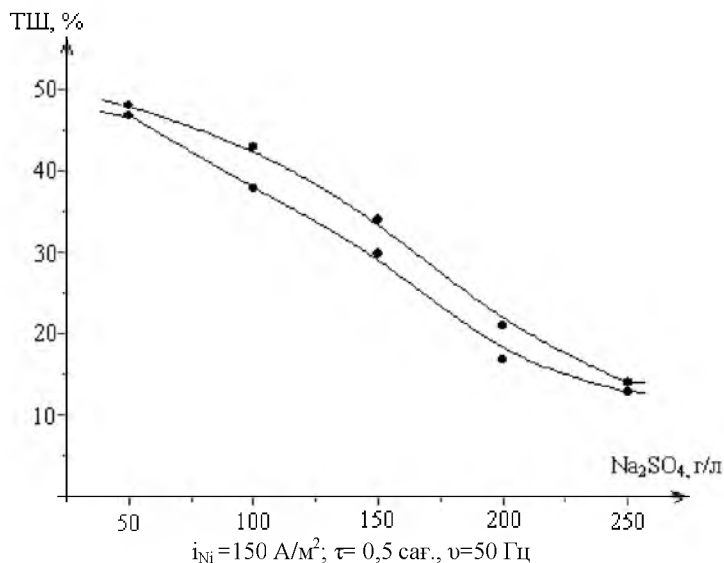
Бұл тұнба электролиз кезінде электролиз түбіне жинақталып отырады.



5-сурет - Бір-бірімен параллель жалғанған никель электродтарының анодты импульстік токпен поляризациялау кезіндегі никель электродтарының еруінің ток бойынша шығымына электродтағы ток тығыздығының әсері

Никель электродтарын анодты импульстік токпен поляризациялау кезіндегі никель электродының еруінің ток бойынша шығымына натрий сульфатының концентрациясының әсері 50-250 г/л интервалында зерттелінді (6-сурет). Электродит концентрациясын арттырған сайын никель электродының еруінің ток бойынша шығымы кемитіндігі анықталды. Натрий сульфатының концентрациясы 50 г/л кезінде, никель электродының еруінің ток бойынша шығымы максималды мәнді көрсетеді, ток бойынша шығым – 46,5%-48,5%-ды құрайды, ал жалпы мәні 95,0%. Ал, натрий сульфатының концентрациясын 250 г/л-ге дейін жоғарылатқанда, никель электродының еруінің ток бойынша шығымы - 12,5-14,3%-ға дейін төмендейтіндігі байқалды.

Екі электролизердегі никель электродының еруінің ток бойынша шығымдарының мәндерінің арасындағы аздаған айырмашылықты электродтарды электролизерге орнату кезінде электрод аумағының немесе олардың арасындағы ара қашықтықтың әртүрлі болуына байланысты деп түсіндіруге болады.



6-сурет – Бір-бірімен параллель жалғанған никель электродтарының анодты импульстік токпен поляризациялау кезіндегі никель электродтарының еруінің ток бойынша шығымына натрий сульфатының концентрациясының әсері

Сонымен, анодты импульстік токпен поляризацияланған никель электродының натрий сульфаты ерітіндісіндегі электрохимиялық қасиеті алғаш рет зерттелінді. Зерттеу нәтижелері бойынша, электролиздің тиімді жағдайлары қалыптастырылды: электродтардағы ток тығыздығы 50 A/m^2 , натрий сульфаты ерітіндісінің концентрациясы 50 г/л , электролиз ұзақтығы $0,5$ сағат. Электролиздің тиімді жағдайларында никельдің еруінің ток бойынша шығымы бір диод қолданғанда - $66,6\%$ -ды құраса, ал екі диоды бар біз ұсынған тәсіл бойынша - 95% -ды құрайды.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Турьян Я.И. Окислительно-восстановительные реакции и потенциалы в аналитической химии. – М.: Химия, 1989. -243с.
- [2] Абрикосов А.А. Основы теории металлов. Учеб. руководство. – М.: Наука, 1987. – 520 с.
- [3] Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ / под ред. Р.А. Лидина. – М.: Химия, 2000. - 480 с.
- [4] Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия: учеб. для вузов. – 4-е изд.испр. – М.: Высш. шк., Изд-во Центр Академия, 2001. – 743 с.
- [5] Хаускрофт Р., Констебл Э. Современный курс общей химии: в 2 т. - М.: Мир, 2002. -1067с.
- [6] Угай Я.А. Общая и неорганическая химия: учебник / - М.: Высшая школа, 2003. -527с.
- [7] Бекенова Г.С., Баешов А.Б. Никель электродын айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі электрохимиялық қасиеті // «Электрохимия және катализ саласындағы инновациялық нанотехнологиялар» Халықаралық ғылыми конференциясының тезистері. – Алматы, 2006. – 54 б.
- [8] Баешов А., Бекенова Г.С. Потенциодинамикалық поляризациялық қисықтар түсіру арқылы калий хлориді ерітіндісіндегі никель электродының электрохимиялық қасиетін зерттеу // ҚР ҰҒА Хабарлары, 2016, №1. - Б. 32-37.
- [9] Bayeshov A, Bekenova G. Research of nikels electrochemical property in sulfuric Acid solution by using potentiodynamic curve // Ozietal journal of Chemistry, 2015, vol 31, №1. – P. 141-147.
- [10] Баешов А, Бекенова Г. Никель қалдықтарын қышқылды ортада айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі электрохимиялық қасиеті // ҚР ҰҒА Баяндамалары, 2015, №1. - Б. 68-72.
- [11] Баешов А., Бекенова Г. Айнымалы токпен поляризацияланған никель электродының түз қышқылды ерітіндісіндегі қасиеті // ҚР ҰҒА Хабаршысы, 2015, №1. – Б. 42-46.
- [12] Баешов А., Кадирбаева А.С., Баешова А.Қ., Абилова М.У. Айнымалы токпен поляризацияланған никельдің күкірт қышқылы ерітіндісінде еруі // ҚР ҰҒА Баяндамалары, 2016. №2. - 77-81 б.
- [13] Бекенова Г.С., Баешов А.Б., Қоңырбаев А.Е. Никель электродын калий хлориді ерітіндісінде айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі электрохимиялық қасиеттері // Промышленность Казахстана. – 2004. - №3(24). - 34-35 б.
- [14] Баешов А.Б. Электрохимический синтез неорганических соединений. ҚР ҰҒА Баяндамалары. За 2011 год. Астана –Алматы, 2011, том 8 -С.5-64.
- [15] Баешов А.Б. Электрохимиялық реакциялар және олардың өндірістік проблемаларды шешу мүмкіншіліктері // Тр. V межд. Научно-практ. Конф. «Проблемы инновационного развития нефтегазовой индустрии» Алматы. КБТУ. 2013 год. Том 1. -Б.4-10.
- [16] Баешов А. Применение новых электрохимических методов в решении проблем металлургии. Химия и экология // Труды Международной школы-семинара «Проблемы электрохимии XXI век», Алматы, 2007. -С.34-38.
- [17] A. B. Baeshov, A.S. Kadirbayeva, M. J. Jurinov. Dissolution of a copper electrode in sulfuric Acid at polarization by an industrial Alternating current. International Journal of Chemical Science. Int. J. Chem. Sci.: 12(3), 2014. – P. 1009-1014.
- [18] Баешов А.Б., Кадирбаева А.С., Баешова А.Қ. Өндірістік айнымалы токпен поляризацияланған мыс электродының бейтарап және қышқылды орталардағы электрохимиялық қасиеттері // ҚР ҰҒА Баяндамалары, 2015. - №3. – 99-104 б.
- [19] A.B. Baeshov., Kadirbayeva A.S. Laws of dissolution of copper electrodes polarized by the alternating current in solution of potassium iodide // International Conference on Computational and Experimental Science and Engineering, Turkey, Antalya, 2014. – P. 470.
- [20] Баешов А., Кадирбаева А.С., Баешова А.Қ. Натрий хлориді ерітіндісінде мыс электродының айнымалы токтың екі жартылай периодында мыс (I) оксидін түзе еру заңдылықтары // ҚР ҰҒА Баяндамалары, 2015, №5. – 96-100 б.

REFERENCES

- [1] Turyan Y.I. Okislitelno-vosstanovitelnie reakcii i potenciali v analiticheskoi himyii. –M.: Himiya, **1989**. -243 p. (in Russ.).
- [2] Abrikosov A.A. Osnovi teorii metallov. – М.: Nauka, **1987**. – 520 p. (in Russ.).
- [3] Lidin R.A., Molochko B.A., Andreeva L.L. Himicheskie svoistva neorganicheskikh veshestv. – М.: Himiya, **2000**. – 480 p. (in Russ.).
- [4] Ahmetov N.S. Obshaya i neorganicheskaya himiya: ucheb. dlya vuzov. – 4-oe izd., ispr. –M.: Vish. shk., Iz-vo Centre Akademii. **2001**. – 743 p. (in Russ.).
- [5] Hauskroft R., Konstebl E. Sovremennii kurs obshey himii. –M.:Mir, **2002**. -1067 p. (in Russ.).
- [6] Ugay Y.A. Obshaya i neorganicheskaya himiya: ucheb. –M.: Vish. shk., **2003**. – 527 p. (in Russ.).
- [7] Bekenova G.S., Bayeshov A. *Konferentsiya tezisi*, **2006**. - 54 p. (in Kazakh).
- [8] Bayeshov A., Bekenova G.S. *Izvestiya NAS RK*, **2016**. - №1. – 32-37 p. (in Kazakh).

- [9] Bayeshov A., Bekenova G. *OzietaI journal of Chemistry*, **2015**, vol 31, №1. – P. 141-147.
- [10] Bayeshov A., Bekenova G.S. *Dokladi NAS RK*, **2015**. - №1. – 68-72 p. (in Kazakh).
- [11] Bayeshov A., Bekenova G.S. *Vestnik NAS RK*, **2015**. - №1. – 42-46 p. (in Kazakh).
- [12] Bayeshov A., Kadirbayeva A.S., Bayeshova A.K., Abilova M.U. *Dokladi NAS RK*, **2016**. - №2. – 77-81 p. (in Kazakh).
- [13] Bekenova G.S., Bayeshov A., Konurbayev A.E. *Promishlennost Kazakhstana*, **2004**. - №3(24). - 34-35 p. (in Kazakh).
- [14] Bayeshov A. *Dokladi NAS RK*, **2011**. - №8. – 5-64 p. (in Russ).
- [15] Bayeshov A. *Konferentsiya tezisi KBTU*, **2013**. Т.1. –P. 4-10. (in Russ).
- [16] Bayeshov A. *Trudi megdunar. seminar*, **2007**. –P.34-38. (in Russ).
- [17] Baeshov A., Kadirbayeva A.S., Jurinov M. Zh. *Int. J. Chem. Sci.*: 12(3), **2014**. – P. 1009-1014. (in Eng).
- [18] Baeshov A., Kadirbayeva A.S., Bayeshova A.K. *Dokladi NAS RK*, **2015**. - №3. – 99-104 p. (in Kazakh).
- [19] Baeshov A.B., Kadirbayeva A.S. *International Conference on Computational and Experimental Science and Engineering*, Turkey, Antalya, **2014**. – P. 470. (in Eng).
- [20] Baeshov A., Kadirbayeva A.S., Bayeshova A.K. *Dokladi NAS RK*, **2015**. - №5. – 96-100 p. (in Kazakh).

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НИКЕЛЯ ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ АНОДНЫМ ИМПУЛЬСНЫМ ТОКОМ В РАСТВОРЕ СУЛЬФАТА НАТРИЯ

А.Б.Баешов¹, А.С. Кадирбаева¹, А.К. Башова²

Ключевые слова: анодный импульсный ток, сульфат натрия, электролиз, никель, поляризация

Аннотация. Исследовано электрохимическое поведение никеля при поляризации анодным импульсным током с частотой 50 Гц в водных растворах сульфата натрия методом электролиза с использованием пар электродов «никель-никель», расположенных в параллельно соединенные между собой два электролизера. Изучено влияние плотности тока на электродах и концентрации сульфата натрия на процесс электрохимического растворения никеля. При изменении плотности тока на никелевом электроде в интервале 50-300 А/м² величина выхода по току растворения никеля проходит через максимум в обоих электролизерах. В интервале плотностей тока 50-150 А/м² в каждом из электролизеров выход по току растворения никеля возрастает до 43,2% и 47,5%, а при повышении плотности тока до 300 А/м² выход по току снижается до 17,2 и 28,5%. Установлено значительное влияние концентрации сульфата натрия на выход по току растворения никеля. При концентрации электролита, равной 50 г/л, выход по току растворения никелевого электрода достигает максимальной величины, их значения в каждом электролизере составляет 46,5 и 48,5%, а суммарное значение равно 95%. Показано, что при повышении концентрации сульфата натрия до 250 г/л выход по току растворения никелевого электрода уменьшается до 12,5-14,3%.

Поступила 23.03.2016 г.