

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 4, Number 418 (2016), 68 – 73

UDC 541.1.38

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

A.B. Bayeshov¹, A.S. Kadirkayeva¹, A.K. Bayeshova²

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

² Kazakh national university named after Al-Farabi, Almaty, Kazakhstan

bayeshov@mail.ru, altinay_aidyn2789@mail.ru, azhar_b@bk.ru

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

Abstract. It was studied 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 connected between the two cell. It was researched 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 is in the range of 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 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, their 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%.

ӨОЖ 541.1.38

АНОДТЫ ИМПУЛЬСТІК ТОҚПЕН ПОЛЯРИЗАЦИЯЛАНГАН НИКЕЛЬДІҢ НАТРИЙ СУЛЬФАТЫ ЕРІТІНДІСІНДЕГІ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТІ

А.Б. Баевов¹, А.С. Кадирбайева¹, А.Қ. Баевова²

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

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

Түйін сөздер: анондты импульстік ток, натрий сульфаты, электролиз, никель, поляризация.

Аннотация. Жұмыста «никель-никель» электродтар жұлттары бір-бірімен параллель түрде жалғанған екі электролизерге орналастырылып, натрий сульфатының сұлғы ерітіндісінде жиілігі 50 Гц анондты 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 A/m² аралығында өзгерктенде, никель электродының еруінің ток бойынша шығымының екі электролизерде де максимум арқылы ететіндігі көрсетілді. Ток тығыздығы 50-150 A/m² аралығында электролизердің ерітіндісінде никельдің еруінің ток бойынша шығымы 43,2%-47,5%-ға дейін артып, 300 A/m²-қа жоғарылату барысында 17,2-28,5%-ға дейін төмендеуі байқалады. Никель электродының еруінің ток бойынша шығымына натрий сульфатының концентрациясының мәрдымды әсер ететіндігі аныкталды. Электролит концентрациясы 50 г/л кезінде, никель электродының еруінің ток бойынша шығымы максималды мәнді көрсетеді, олардың мәндері әрбір электролизerde - 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 электролизerde - 12,5-14,3%-ға дейін төмендейтіндігі көрсетілді.

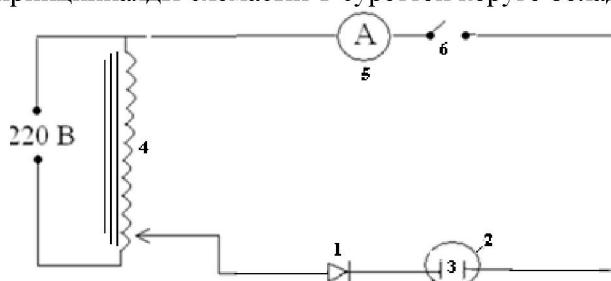
Никель - металдардың ішінде ең активті катализаторлардың бірі болып табылады. Оның катализаторлық белсенділігі, металл ұнтағының дисперстілігіне, тазалығына және оны алу әдістеріне байланысты. Химиктердің жүздеген жылдар бойы жүйелі зерттеулерінің нәтижесінде никель – каталитикалық химияның бірден-бір бөлігіне айналған металдардың бірі. Катализатор дайында үшін әлемдегі өндірілетін никельдің 10% қолданылса, 80% әртүрлі құймалар жасауга 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 құрылышында, электротехникада кеңінен қолданылып келеді [6].

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

Осыған орай, ұсынылып отырган бұл жұмыстың маңында – анодты импульстік тоқпен поляризацияланған никельдің натрий сульфаты ерітіндісіндегі электрохимиялық еру ерекшеліктерін зерттеу.

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

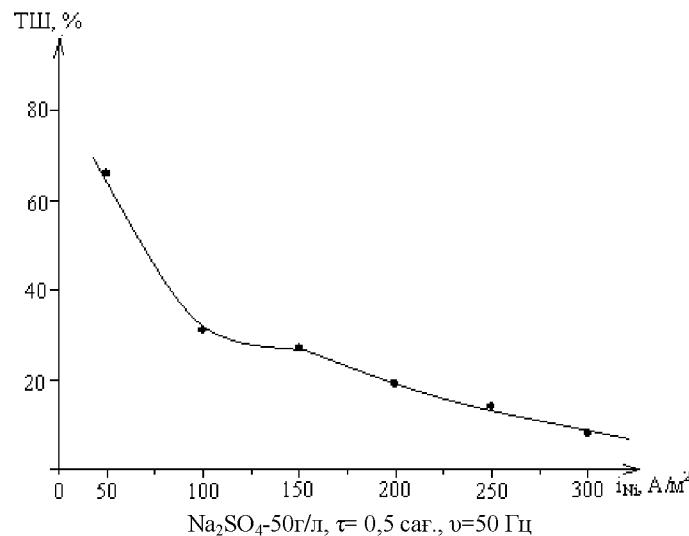
Анодты импульстік тоқпен поляризацияланған «никель-никель» бір жұп электродтарының натрий сульфаты ерітіндісіндегі электрохимиялық қасиеттері зерттелінді. Натрий сульфаты ерітіндісі бар электролизерге «никель-никель» электродтар жұбы орналастырылып, анодты импульстік тоқпен поляризацияланы. Жиілігі 50 Гц импульстік тоқ 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 тоқпен поляризацияланған никель электродтарын электрохимиялық ерітуге арналған қондырғының принципиалды схемасын 1-суреттен көруге болады.



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

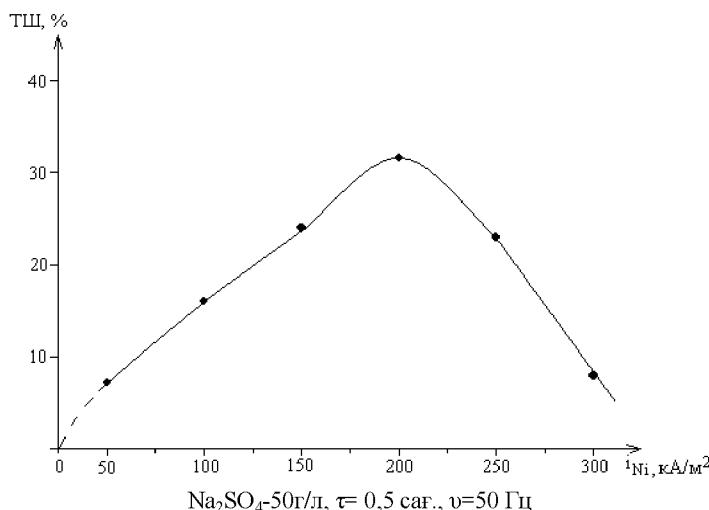
1 сурет – Анодты импульстік тоқпен поляризацияланған никель электродтарын электрохимиялық ерітуге арналған қондырғының принципиалды схемасы

Анодты импульстік тоқпен поляризацияланған никель электродының еруінің тоқ бойынша шығымына никель электродындағы тоқ тығыздығының әсері $50-300 \text{ A/m}^2$ аралығында зерттелінді (2-сурет). Тоқ тығыздығы 50 A/m^2 кезінде тоқ бойынша шығымының максималды мәні 66,6 %-ды көрсетеді. Тоқ тығыздығының артуымен никельдің еруінің тоқ бойынша шығымы біртіндеп төмендей бастайды. 300 A/m^2 тоқтың тығыздығында тоқ бойынша шығым 10%-ды құрайды.



2 сурет – никель электродтарын анодты импульстік тоқпен поляризациялау кезіндегі никель электродының еруінің тоқ бойынша шығымына электродтағы тоқ тығыздығының әсері

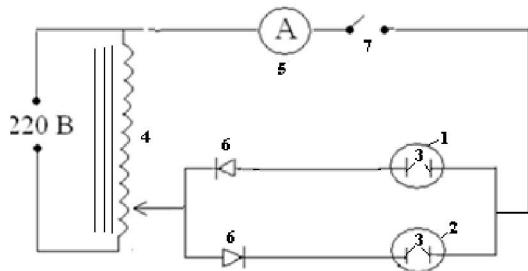
Стационарлы тұрақты тоқ пен анодты импульстік тоқтың никельдің электрохимиялық еруіне әсерін салыстыру мақсатында, кейінгі зерттеу жүмыстары никель электродтарын тұрақты анодты тоқпен поляризациялау арқылы жүзеге асырылды. Стационарлы тоқпен поляризацияланған никель электродтарының еруінің тоқ бойынша шығымына электродтағы тоқ тығыздығының әсері зерттелінді (3-сурет). Тоқ тығыздығының артуымен никель электродының еруінің тоқ бойынша шығымының мәні максимум арқылы өтетіндігі анықталды. 50-200 A/m² тоқтығыздықтары аралығында никельдің еруінің тоқ бойынша шығымының максимум мәні небәрі 31,0%-ды құрайды. Бұл көрсеткіш никельдің анодты импульстік тоқпен поляризациясы кезіндегі тоқ бойынша шығымның максимум мәнімен салыстырғанда екі есеге тәмен. Тоқтығыздығын 200-300 A/m² интервалында жоғарылату кезінде тоқ бойынша шығымның мәні 8%-та дейін тәмендейтіндігі анықталды.



3-сурет – стационарлы анодты тоқпен поляризацияланған никель электродтарының еруінің тоқ бойынша шығымына электродтардағы тоқтығыздығының әсері

Профессор Ә.Баешов ұсынған арнайы қондырғыда анодты импульстік тоқпен 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 тоқты анодты импульстік тоқ түріне айналдыратын екі диод (КД 213 А) (8)

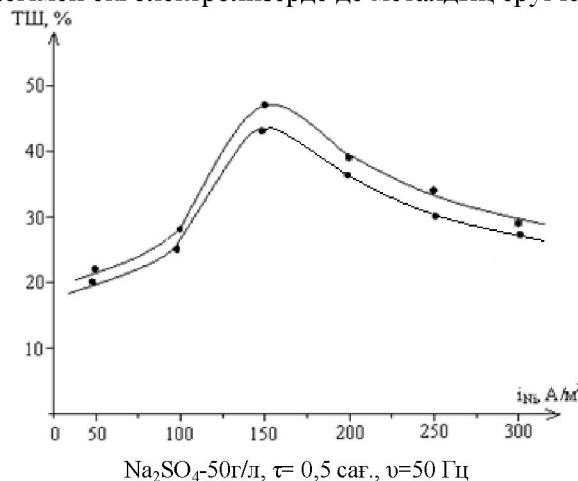
тізбекте бір-біріне қарама-қарсы бағытта жалғанады [20]. Әрбір никель электродының еруінің ток бойынша шығымы айнымалы тоқтың анод жартылай периодына есептелінді.



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

Сурет 4 – Никельдің электрохимиялық қасиетін анодты импульстік тоқпен поляризациялау арқылы зерттеуге арналған қондырғының принципиальды схемасы

Жиілігі 50 Гц айнымалы тоқпен 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 импульстік тоқ поляризациясына ие болады. Нәтижесінде айнымалы тоқтың екі жарты периодында кезек-кезегімен екі электролизерде де металдың еруі іске асып жатады.



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

Анодты импульстік тоқпен поляризацияланған никель электродтарының еруінің ток бойынша шығымына электродтардағы ток тығыздығының әсері 50-300 A/m^2 аралығында қарастырылды (5-сурет). Электродтардағы ток тығыздығын арттыру кезінде, никель электродының еруінің ток бойынша шығымының максимум арқылы өтетіндігі байқалды. Ток тығыздығы 50-150 A/m^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 150-300 A/m^2 -қа аралығында жоғарылату барысында, никель электродының еруінің ток бойынша шығымдары 17,2-28,5%-ды құрады. Бұл құбылысты жоғары токтың тығыздықтарында никель электродының NiO пленкасымен пассивациялана басталуымен түсіндіруге болады.

Анодты импульстік тоқпен поляризацияланған никель электроды тотығып никель иондары түзіледі:



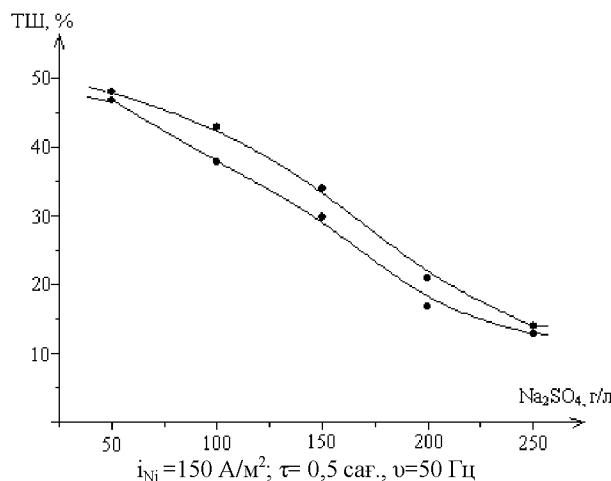
Түзілген металл иондары ерітіндідегі гидроксид иондарымен әрекеттесіп никель гидроксиді түзіледі:



Бұл тұнба электролиз кезінде электролиз түбіне жинақталып отырады.

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). Электролит концентрациясын арттырган сайын никель электродының еруінің ток бойынша шығымы кемітіндігі 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 А/м², 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., Баевов 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] Баевов А., Бекенова Г.С. Потенциодинамикалық поляризациялық кисықтар түсіру арқылы калий хлориді ерітіндісіндегі никель электродының электрохимиялық қасиетін зерттеу // КР YFA Хабарлары, 2016, №1. - Б. 32-37.
- [9] Bayeshov A, Bekenova G. Research of nikels electrochemical property in sulfuric Acid solution by using potentiodinamic curve // Ozietal journal of Chemistry, 2015, vol 31, №1. – Р. 141-147.
- [10] Баевов А, Бекенова Г. Никель қалдықтарын кышқылды ортада айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі электрохимиялық қасиеті // КР YFA Баяндамалары, 2015, №1. - Б. 68-72.
- [11] Баевов А., Бекенова Г. Айнымалы токпен поляризацияланған никель электродының тұз кышқылы ерітіндісіндегі қасиеті // КР YFA Хабаршысы, 2015, №1. – Б. 42-46.

- [12] Баев А., Кадирбаева А.С., Баев А.К., Абилова М.У. Айнымалы тоқпен поляризацияланған никельдің күкірт қышқылы ерітіндісінде еру // КР ҮФА Баяндамалары, 2016. №2. - 77-81 б.
- [13] Бекенова Г.С., Баев А.Б., Қоңырбаев А.Е. Никель электродын катий хлориді ерітіндісінде айнымалы тоқпен поляризациялау кезіндегі электрохимиялық қасиеттері // Промышленность Казахстана. – 2004. - №3(24). - 34-35 б.
- [14] Баев А.Б. Электрохимический синтез неорганических соединений. КР ҮФА Баяндамалары. За 2011год. Астана –Алматы, 2011, том 8 -С.5-64.
- [15] Баев А.Б. Электрохимиялық реакциялар және олардың өндірістік проблемаларды шешу мүмкіншіліктері // Тр. V международной научно-практической конф. «Проблемы инновационного развития нефтегазовой промышленности» Алматы. КБТУ. 2013год. Том 1. -Б.4-10.
- [16] Баев 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 Scince. Int. J. Chem. Sci.: 12(3), 2014. – P. 1009-1014.
- [18] Баев А.Б., Кадирбаева А.С., Баев А.К. Өндірістік айнымалы тоқпен поляризацияланған мыс электродының бейтарал және қышқылды орталардағы электрохимиялық қасиеттері // КР ҮФА 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] Баев А., Кадирбаева А.С., Баев А.К. Натрий хлориді ерітіндісінде мыс электродының айнымалы тоқтың екі жартылай периодында мыс (I) оксидін түзе еру заңдарлықтары // КР ҮФА Баяндамалары, 2015, №5. – 96-100 б.

REFERENCES

- [1] Turyan Y.I. Okislitelno-vosstanovitelnie reakcii I potensiali v analiticheskoi himi. –M.: Himiya, 1989. -243 p. (in Russ.).
- [2] Abrikosov A.A. Osnovi teorii metallov. –M.: Nauka, 1987. – 520 p. (in Russ.).
- [3] Lidin R.A., Molochko B.A., Andreeva L.L. Himicheskie svoistva neorganicheskikh veshestv. – M.: 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., Konsteb 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. Konference 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.S. Ozietal 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. Konference tezisi KBTU, 2013. T.1. –P. 4-10. (in Russ.).
- [16] Bayeshov A. Trudi megdunar. seminara, 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.Баев¹, А.С. Кадирбаева¹, А.К. Баев²

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 02.07.2016 г.