

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ
ПРОИЗВОДСТВА КАМЕННОУГОЛЬНОГО
ПЕКА ИЗ СМЕСИ КАМЕННОУГОЛЬНЫХ
СМОЛ РАЗНЫХ ПРОИЗВОДИТЕЛЕЙ И
ВАРИАНТЫ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ
ПРОЦЕССА**

© 2012 Тарасюк Ю.Я., Серик Д.Т.,
Букка А.А. Ивашенко Е.Ю.
(ЧАО «МАКЕЕВКОКС»),
Чешко Ф.Ф., к.т.н. (ГП «УХИИ»)

В статье показаны основные пути решения проблемы улучшения качества электродного пека при переработке низкопиролизованного сырья на основании производственного опыта ЧАО «МАКЕЕВКОКС».

The main ways of quality improvement for electrode pitch from low-pyrolised coal tar on basis of JSC "MAKEEVKOKS" experience are shown in the article.

Ключевые слова: каменноугольная смола, степень пиролизованности, смешение, дистилляция, каменноугольный пек, термополимеризация, куб-реактор.

Наиболее ценным продуктом переработки каменноугольной смолы является пек, применяемый в т.ч. для производства электродной продукции в качестве связующего. Несмотря на то, что в целом ряде стран давно и активно ведутся исследования по разработке альтернативных электродных связующих (в частности, на нефтяной основе), равноценной замены каменноугольному пеку в упомянутой области в настоящее время нет. Это определяет постоянный стабильный спрос на каменноугольные электродные пеки.

Наиболее активными потребителями электродных пеков являются цветная металлургия (производство алюминия) и собственно производство электродов различного назначения (в т.ч. для выплавки стали в электродуговых печах). По уровню потребления основным является первое направление. Так, например, в России на алюминиевую промышленность приходится до 88 % электродного пека или до 52 % всего потребляемого пека (включая производство пекового кокса, огнеупоров, препарированных смол и др.) [1]. Ввиду того, что по ряду объективных причин доля в отечественной экономике алюминиевой и электродной отраслей невелика, а мощности по переработке каменноугольной смолы весьма значительны, основная часть производимого в Украине электродного пека экспортируется в страны ближнего и дальнего зарубежья. Это придает важное значение проблеме качества электродного пека – особенно с учетом того, что требования различных зарубежных фирм-потребителей значительно разнятся между собой и зачастую содержат нормативы, не являющиеся традиционными для отечественной промышленности.

Пек, применяющийся в качестве электродного связующего материала, должен обладать оптимальными вяжущими и смачивающими свойствами, хорошо спекаться с наполнителями, образуя прочный коксовый скелет и обеспечивая высокий выход коксового остатка [2].

Пек представляет собой чрезвычайно сложную многокомпонентную систему, в которой ни

одно вещество не содержится в преобладающем количестве. Существующие представления о физико-химической структуре этого материала достаточно противоречивы. Поэтому в настоящее время для оценки качества электродных и других сортов пека принят ряд косвенных показателей. К ним относятся: плотность; выход коксового остатка и летучих веществ; температура размягчения – функция средней молекулярной массы, плотности и вязкостных характеристик; зольность и др. Одной из наиболее информативных характеристик пека является групповой состав, определяемый путем растворения пека в различных веществах, обладающих избирательной растворяющей способностью. Наибольшее влияние на потребительские свойства пека оказывают следующие фракции группового состава:

1. Вещества, нерастворимые в хинолине (α_1 -фракция) – наиболее высокомолекулярная углеродистая твердодисперсная составляющая. При переработке пека способствует образованию коксового остатка, однако ухудшает способность материала связывать зерна наполнителя, т.к. не обладает пластическими и адгезионными свойствами.

2. Вещества, нерастворимые в толуоле (α -фракция), в состав которых входит α_1 -фракция и вещества, растворимые в хинолине, но нерастворимые в толуоле (α_2 -фракция). Последние признаются наиболее ценной составляющей группового состава, т.к. обладают вязкими свойствами и обеспечивающая высокий выход коксового остатка [2, 3].

Определяющее воздействие на технологические свойства пека, получаемого при дистилляции каменноугольной смолы, оказывают плотность, а также групповой и химический состав сырья. Эти свойства являются производными глубины термических превращений, которые компоненты каменноугольной смолы претерпевают в

подсводовом пространстве камеры коксования. По значению плотности и массовой доли веществ, нерастворимых в хинолине (конечный продукт подобных превращений и унос углеродистых частиц из камеры коксования), каменноугольные смолы принято подразделять на низко-, средне- и высокопиролизированные.



Исходные пеки, производимые по существующим в настоящее время технологиям дистилляции каменноугольной смолы, не могут непосредственно использоваться в качестве электродных материалов. Целый ряд требований, предъявляемых потребителями к этим видам сырья, вызывает необходимость осуществления специальных приемов обработки исходных («мягких») пеков, а зачастую и исходных каменноугольных смол. Подобные приемы направлены на формирование состава каменноугольного пека, способного обеспечить его технологическую применимость. При этом основная цель – повышение в конечном целевом продукте массовой доли α -фракции за счет ее наиболее ценной составляющей α_2 -фракции. Наряду с накоплением ценных компонентов группового состава изменяются и прочие физико-химические свойства пека: увеличиваются температура размягчения, выход коксового остатка, массовая доля нерастворимых в хинолине веществ, вязкость, поверхностное натяжение и др.

Поэтому технология производства электродного пека должна обеспечивать возможность достижения оптимальных значений целого комплекса качественных показателей, ответственных как за вяжущие, так и за коксообразующие свойства продукта. Учитывая меняющуюся конъюнктуру рынка и наличие значительного количества потребителей, требования которых к электродным пекам зачастую весьма различаются [4], для успешного сбыта пековой продукции предприятию необходимо располагать технологией, которая позволяет:

- получать широкий ассортимент сортов пека, отвечающих специфике технологических требований различных потребителей;
- стабильно вырабатывать каждый конкретный сорт связующего с узким интервалом изменения показателей.

В смолорегионном цехе ЧАО «МАКЕЕВКОКС» функционирует наиболее распространенная в Украине и в странах СНГ технология производства электродного связующего путем термоокисления среднетемпературного пека (СТП), получаемого на стадии однократного испарения каменноугольной смолы в отделении дистилляции. Суть метода заключается в термической обработке СТП при 340-370 °С в кубах-реакторах непрерывного действия при непрерывном барботаже воздуха через обрабатываемый расплав. Кислород воздуха является фактором, интенсифицирующий реакции уплотнения (поликонденсации и полимеризации), которые приводят к необходимым изменениям физико-химических свойств пека. Температура процесса окисления поддерживается за счет температуры СТП на выходе из испарителя (в большей степени) и экзотермического эффекта окислительных реакций (в меньшей степени). Достоинствами этой технологии, ставшими причиной ее широкого распространения не только на постсоветском пространстве, являются простота аппаратного оформления и

минимизация выбросов загрязняющих веществ окружающую среду.

Вместе с тем, как показывает производственная практика, при реализации упомянутой технологии свойства готового продукта в большей степени зависят от характеристик исходной каменноугольной смолы, чем от технологических параметров процесса переработки СТП.

Так, при термической обработке пека в кубах-реакторах в качестве управляющих параметров технологического режима можно рассматривать температуру жидкой реакционной фазы, продолжительность процесса, а также расход и температуру барботажного воздуха.

Управление продолжительностью процесса возможно только путем изменения расхода каменноугольной смолы на дистилляцию. Диапазон такого регулирования ограничивается наличием планового задания по отгрузке электродного пека и технологическим режимом отделения дистилляции смолы.

Управление температурой подаваемого на кубы-реакторы СТП при существующей технологии может быть достигнуто за счет регулирования температуры смолы на второй ступени нагрева. Этот прием ограничен требованиями технологического режима и техническими возможностями оборудования отделения дистилляции. Альтернативный вариант – установка специального подогревателя на линии СТП между испарителем второй ступени и кубом-реактором – также не представляется оптимальным. Процесс нагрева пека в потоке весьма сложен вследствие низкой тепло- и температуропроводности этого материала и его способности образовывать твердые «обуглероженные» осадки даже при сравнительно низких температурах (370-380 °С). В результате, для поддержания требуемой средней температуры по сечению потока необходим существенный перегрев тепло-несущих поверхностей. Это приводит к

образованию на последних углеродистых отложениях, что еще более снижает эффективность теплопередачи и требует еще большего повышения температуры теплоносителя. Конечным итогом этих явлений может быть аварийная ситуация (забивка пекового тракта либо разрушение теплопередающей поверхности). Избежать подобных проблем можно лишь с помощью применения сложного дорогостоящего оборудования.

Еще одним фактором, ограничивающим использование температуры обрабатываемого расплава в качестве фактора управления качеством пека, является следующая особенность процесса. Как показано многочисленными исследованиями и производственной практикой [2, 5], процессы термоуплотнения с преобладающим образованием наиболее ценного компонента группового состава (α_2 -фракции) протекают в достаточно узком температурном интервале – 350-365 °С. При дальнейшем повышении температуры поликонденсационные и полимеризационные процессы чрезмерно интенсифицируются и их конечным продуктом становится более высокомолекулярная α_1 -фракция. Это может привести к тому, что электродное связующее выйдет за пределы требований потребителя по показателю «массовая доля веществ, нерастворимых в хинолине». При этом массовая доля веществ, нерастворимых в толуоле, и тем более – α_2 -фракции (в англоязычной литературе – β -resins) может остаться недостаточной.

Аналогичным образом дело обстоит и при повышении расхода и/или температуры барботажного воздуха.

Следует отметить, что данная технология разрабатывалась в середине прошлого века, т.е. в период преобладания смол средней и высокой степеней пиролизованности, и в силу этого рассчитана на получение качественного электродного связующего на основе именно таких смол. Однако в настоящее время

ситуация изменилась. Для Украины (и не только для нее) характерно преобладание смол низкой степени пиролизованности [1, 6]. Эта проблема в полной мере затронула и пековое производство ЧАО «МАКЕЕВКОКС»: на протяжении целого ряда лет наблюдается устойчивая тенденция к снижению степени пиролизованности сырья, поступающего на переработку в СПЦ (см. рис. 1-3).



Рис. 1 Изменение плотности исходной смолы



Рис. 2 Изменение содержания в исходной смоле веществ, нерастворимых в хинолине

Как видно из данных, приведенных на рисунках, в период с 2007 по 2011 гг. в каменноугольной смоле собственного производства и основного поставщика наблюдается тенденция к снижению плотности и содержания высокомолекулярных фракций

группового состава. Особенно это характерно для смолы собственного производства.

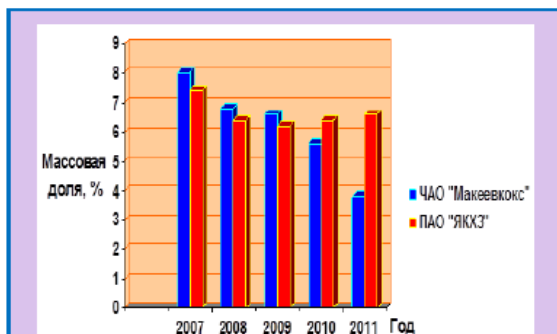


Рис. 3 Изменение содержания в исходной смоле веществ, нерастворимых в толуоле

Как показывает производственная практика не только ЧАО «МАКЕЕВКОКС», но и ряда других предприятий [4-7], для стабильного получения термоокислительным методом высоколиквидных электродных пеков, соответствующих требованиям современных потребителей, необходима смола средней степени пиролизованности.

Как видно из диаграмм на рис. 1-3, в настоящее время возможность применения сырья с подобными показателями для ЧАО «МАКЕЕВКОКС» весьма ограничена. Сходная ситуация прослеживается и на некоторых других заводах, не только в Украине.

Что касается малопиролизованной смолы, то ее низкая плотность, а также незначительные величины массовых долей α - и α_1 -фракций приводят к дисбалансу таких показателей качества получаемого при дистилляции СТП, как температура размягчения, выход летучих веществ, соотношение массовых долей фракций группового состава. В этих условиях при традиционной термоокислительной технологии доведение группового состава электродного пека до требуемых значений зачастую становится несовместимым с сохранением на должном уровне остальных качественных показателей (прежде всего – температуры размягчения). Особенно это сказывается при производстве наиболее

ликвидных в настоящее время высокотемпературных марок пека для электродной продукции.

Таким образом, процесс обработки среднетемпературного пека в сложившихся условиях, без реализации дополнительных технических решений, не может обеспечить стабильное производство высоколиквидных сортов электродного пека. Решению этой проблемы на ЧАО «МАКЕЕВКОКС», как и на др. предприятиях, в течение последних лет уделяется повышенное внимание.

Переход на новые технологии, связанные с применением повышенного давления, вакуумной дистилляции смолы либо пека и др. специальных технологических приемов, требует масштабной реконструкции установки по производству товарного пека, использования дорогостоящего оборудования и сопряжен с факторами технологических рисков, не традиционными для отечественной коксохимии.

Наименее затратным является путь модернизации существующей технологии с целью переориентации ее на работу в новых условиях. На ЧАО «МАКЕЕВКОКС» исследовалась возможность корректировки выхода и свойств СТП путем внесения в каменноугольную смолу перед второй ступенью нагрева серосодержащей присадки каменноугольного происхождения [6]. Однако этот метод, как и, например, добавление к СТП в процессе термообработки сульфата аммония [8], несмотря на свою эффективность, также имеет свои ограничения. Лимитирующим фактором в данном случае является массовая доля серы в конечном продукте. В настоящее время введены в действие технические условия «Пек каменноугольный электродный ЧАО «МАКЕЕВКОКС», в которых по требованию потребителей, в отличие от ГОСТ 10200-83, жестко нормируется массовая доля общей серы ($\leq 0,6\%$). Поскольку этот показатель зависит от аналогичной характеристики исходного сырья и от количества серо-содержащей добавки, в ряде случаев использование подобных приемов может быть рискованным.

Наиболее простым и распространенным способом сохранения должного уровня значений выхода летучих веществ и содержания α -фракции в электродном пеке в условиях снижения степени пиролизованности сырья является приобретение высокопиролизованной смолы для компаундирования с наличием низкопиролизованной. Решение о приобретении высокопиролизованных каменноугольных смол было принято и руководством ЧАО «МАКЕЕВКОКС».

Смолы, поступающие от разных поставщиков, складировались раздельно, исходя из значений их плотности и массовых долей α - и α_1 -фракций. Разработан регламент усреднения привозных смол и смолы собственного производства. Доля участия различного сырья в компаунде, поступающем на первую ступень нагрева отделения дистилляции, определяется исходя из необходимости соблюдения следующих характеристик последнего: массовая доля α -фракции – 6,0-7,0 %, массовая доля α_1 -фракции – не более 3,0 %, зольность – не более 0,1 %.

В отделении дистилляции скорректированы расход смолы и температура однократного испарения. На основании серии опытно-промышленных экспериментов найден предел расхода каменноугольной смолы на вторую ступень нагрева трубчатой печи (≤ 8 т/ч). Увеличение расхода смолы на дистилляцию сверх этого предела приводит к уменьшению содержания в пеке α -фракции и ухудшает его коксообразующие свойства. Температура однократного испарения увеличена до 410 °С, что также способствует приросту в пеке содержания α -фракции и снижению выхода летучих веществ.

Однако существует мнение [4], что поддержание температуры смолы на второй ступени нагрева на уровне 410-415 °С, обеспечивая ожидаемый эффект по групповому составу СТП и, следовательно, электродного пека, приводит также к интенсивному образованию твердых отложений в испарителе второй ступени и далее по технологическому тракту. Причем этот негативный эффект может усугубляться в случае использования в качестве исходного сырья смесей

смол различной степени пиролизованности. Вследствие существенных различий физико-химических свойств компонентов, подобные смеси неоднородны и склонны к сегрегации при термическом воздействии. При нагревании на второй ступени трубчатой печи эта неоднородность усиливается за счет различной скорости химических процессов, протекающих в компонентах группового состава перерабатываемой смеси.

Тот факт, что по скорости и характеру термохимических превращений низкопиролизованные смолы, как физико-химическая система, имеют ряд существенных отличий, показан в работе [9] и подтвержден нашими исследованиями. В ходе последних сравнивалось накопление нерастворимых в хинолине веществ в невыкипающих остатках (СТП) при различных температурах дистилляции смол разной степени пиролизованности. Характеристика смол приведена ниже:

1 – плотность, кг/м³ – 1164; массовая доля α_1 -фракции, % – 1,6; массовая доля α -фракции, % – 4,2;

2 – плотность, кг/м³ – 1181; массовая доля α_1 -фракции, % – 4,7; массовая доля α -фракции, % – 8,6;

3 – плотность, кг/м³ – 1198; массовая доля α_1 -фракции, % – 6,0; массовая доля α -фракции, % – 11,4.

Результаты представлены на рис. 4.

Как видно из приведенных данных, все три смолы в условиях дистилляции ведут себя по-разному, причем отмеченные отличия наиболее выражены для низкопиролизованной смолы. В частности, для пеков на основе именно этой смолы отмечен наибольший относительный прирост массовой доли нерастворимых в хинолине веществ за счет наиболее ценной α_2 -фракции.

Фактором, способным до некоторой степени стабилизировать компаунд разнородных смол, послужило бы внесение в него компонента, обладающего растворяющей способностью по отношению к большинству компонентов смол и способного при термическом воздействии понизить молекулярную массу конечных

продуктов термохимических превращений, тормозя переход α_2 -фракции в вещества, нерастворимые в хинолине.

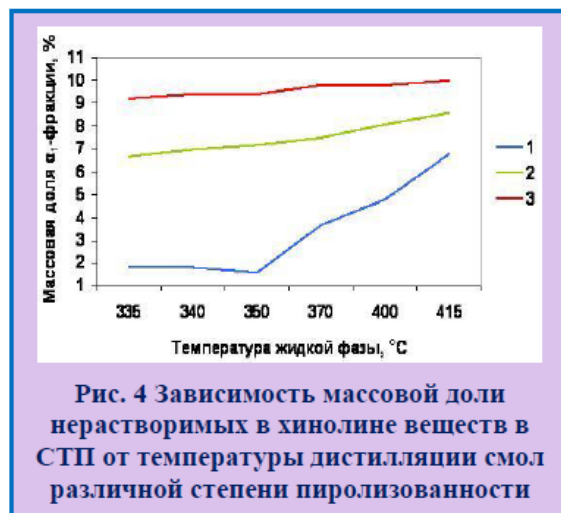


Рис. 4 Зависимость массовой доли нерастворимых в хинолине веществ в СТП от температуры дистилляции смол различной степени пиролизованности

В связи с вышесказанным было принято решение о введении ограниченного количества

такого стабилизирующего компонента каменноугольного происхождения в смолу перед ее подачей на вторую ступень трубчатого агрегата. В таблице приведены качественные показатели пека, полученного в промышленных условиях с добавкой такого компонента (образец № 1) и пека, произведенного по традиционной технологии (образец № 2).

Как видно из данных таблицы, пек, полученный со стабилизирующей добавкой, несмотря на несколько меньшую температуру размягчения, по уровню значений массовой доли α -фракции и выхода летучих веществ подобен пеку с температурой размягчения 90 °C, полученному при традиционном окислении, а по массовой доле α_2 -фракции существенно превышает традиционный аналог. Наличие такого «запаса» позволит за счет увеличения температуры размягчения до верхнего предела требований для пека марки «В» еще несколько нарастить содержание в продукте α - и α_2 -фракций и снизить выход летучих веществ.

Свойства пеков, полученных по различным технологиям

Показатели качества	Номер образца пека	
	1	2
Температура размягчения, °C	88	90
Массовая доля веществ, нерастворимых в толуоле (α -фракция), %	32,8	32,4
Массовая доля веществ, нерастворимых в хинолине (α_1 -фракция), %	10,3	11,3
Массовая доля веществ, нерастворимых в толуоле, но растворимых в хинолине (α_2 -фракция), %	22,5	21,1
Выход летучих веществ, %	56,1	55,9
Зольность, %	0,1	0,2

Кроме того, в пековом парке СТП осуществлены следующие технические мероприятия:

1. В целях повышения температуры СТП, поступающего на переработку, исключены дополнительные пекоприемники и насосы между пековой колонной и кубом-реактором, выполнена эффективная теплоизоляция трубопроводов.

2. Организован подогрев воздуха перед его подачей на барботер куба-реактора за счет тепла отходящих паров. Это мероприятие способствует

более эффективному окислению пека без увеличения расхода воздуха [5].

3. Увеличено количество сборников жидкого пека, чтобы обеспечить его усреднение по физико-химическим показателям и дополнительную термическую выдержку.

В результате внедрения перечисленных мероприятий из компаунда смол различных степеней пиролизованности был получен пек марки «В», полностью соответствующий требованиям технических условий.

Однако необходимо отметить, что основным риском отклонений качественных показателей пека от требований ТУ на текущий момент остается снижение степени пиролизованности собственной и неравномерность поставок привозной смолы. Поэтому весьма актуальной является разработка такой технологии получения электродного пека, которая позволит нивелировать изменение свойств исходной каменноугольной смолы и более полно учитывать требования потребителей к связующим материалам.

Одним из наиболее перспективных следует признать метод термической обработки смолы при высоких температурах и избыточном давлении [3]. Преимущества данного процесса заключаются в том, что при изменении величины давления происходит изменение как термодинамического равновесия основных реакций, протекающих при термообработке смолы (что приводит к снижению содержания непредельных соединений во фракциях), так и к изменению фазового равновесия системы, что влечет за собой перевод группы высококипящих соединений, сосредоточенных в антраценовых фракциях, из паровой фазы в жидкую.

Практический интерес представляет и разработка новых типов аппаратов для термообработки пека, позволяющих регулировать интенсивность реакций уплотнения вне зависимости от режима работы отделения дистилляции смолы. Например, процесс непрерывной термообработки пеков под давлением, реализованный фирмой Корперс (Германия), предусматривает нагрев пека в трубчатой печи до 450 °С с последующей изотермической выдержкой в теплоизолированном реакторе под давлением собственных паров, что обеспечивает получение пека с выходом коксового остатка > 52 % при температуре размягчения 70 °С. Необходимо, однако, помнить, что нагрев пека в трубчатом агрегате сопряжен с целым рядом технологических осложнений, о которых говорилось выше. Применение подобного приема оправдано в том случае, если исходная смола подвергается дешламации не только в механизированных осветлителях, но и в

центробежном поле – это несколько снижает склонность к осадкообразованию как смолы, так и полученного из нее СТП. Однако при центрифугировании из смолы удаляются не только твердые дисперсные частицы, но и часть ценных высокомолекулярных фракций группового состава [5, 10]. При переработке низкопиролизованных смол, и без того содержащих недостаточное количество таких фракций, центрифугирование исходного сырья нежелательно. Учитывая вышеизложенное, более интересной представляется технология, включающая термообработку исходного пека под повышенным давлением и резкий сброс рабочего давления для снижения содержания низкомолекулярных компонентов [11]. Данная технология рассчитана на производство качественных электродных пеков на основе низкопиролизованных смол при гораздо более низкой температуре (335-370 °С), чем метод фирмы Корперс.

Библиографический список

1. Сидоров О.Ф. Перспективы производства и совершенствования потребительских свойств каменноугольных электродных пеков / О.Ф.Сидоров, А.Н.Селезнев // Российский химический журнал. – 2006. – Т. 1. – № 1. – С. 17-24.
2. Привалов В.Е., Степаненко М.А. Каменноугольный пек. Производство, переработка, применение / В.Е.Привалов, М.А.Степаненко. – М.: Металлургия, 1981. – 208с.
3. Питюлин И.Н. Научно-технологические основы создания каменноугольных углерод-содержащих материалов для крупно-габаритных электродов / Игорь Наркиссович Питюлин. – Харьков: ИПЦ Контраст, 2004. – 480 с.
4. Клешина Г.Г. Проблемы современного отечественного производства электродного каменноугольного пека / Г.Г.Клешина, Ф.Ф.Чешико, И.Н.Питюлин // Углехимический журнал. – 2006. – № 5-6. – С. 63-67.
5. Справочник коксохимика. Т. 3. Улавливание и переработка химических продуктов коксования

[под ред. Ковалева Е.Г.] – Харьков: ИД ИНЖЭК, 2009. – 450 с.

6. Базов С.В. Управление качеством электродного пека / С.В.Базов, Ю.Я.Тарасюк, А.А.Букка, И.Н.Питюлин, Э.Б.Цыгичко // Углехимический журнал. – 2007. – № 5. – С. 67-71.

7. Ковалев Е.Г. Новые технологические процессы в области переработки каменноугольной смолы / Е.Г.Ковалев, Ф.Ф.Чешико // Углехимический журнал. – 2010. – С. 95-103.

8. Пат. 83149 Украина, МПК С10С 3/00. Способ получения электродного пека / Скрипченко Н.П., Клешина Г.Г., Ильяшенко Ю.В. [и др.]; заявитель и патентообладатель ОАО «Авдеевский КХЗ». – 200702737; заявл. 15.03.07; отубл. 10.06.08, Бюл. № 11.

9. Скрипченко Н.П. Некоторые особенности термохимических превращений малотролизированных смол при формировании пека / Скрипченко

Н.П., Банников Л.П., Чешико Ф.Ф., Шустиков В.И., Прохач Э.Е. // Углехимический журнал. – 2011. – № 1-2. – С. 65-74.

10. Чешико Ф.Ф. Дослідження та розробка способів спрямованого формування властивостей кам'яновугільних пеків різного призначення: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : спец. 05.17.07 «Хімічна технологія палива, горючих та змащувальних матеріалів» / Федір Федорович Чешико. – Харків, 1997. – 24 с.

11. Пат. 41980 Украина, МПК С10С 3/00. Способ получения электродного пека / Власов Г.А., Кауфман С.И., Скрипченко Н.П., Еремеев Ю.В., Клешина Г.Г., Чешико Ф.Ф., Питюлин И.Н., Дариенко Е.В., Заболотников А.А.; заявитель и патенто-обладатель ОАО «АКХЗ». – 200811639; заявл. 29.09.08; отубл. 25.06.09, Бюл. № 12.

Рукопись поступила в редакцию 17.05.2012.

