

1. Гончарук В.В., Смирнов В.Н., Сыроешкин А.В., Маляренко В.В. // Химия и технол. воды. -2007. -29, № 1. -С. 3—17.
2. Гончарук В.В., Орехова Е.А., Маляренко В.В. // Там же. -2008. -30, № 2. -С. 150—158.
3. Зацепина Г.Н. Физические свойства и структура воды. -М.: Изд-во Моск. ун-та, 1998.

4. Некрасов Б.В. Основы общей химии. -М.: Химия, 1969.
5. Пат. 2083210 РФ, МКИ6 А61К33/40. -Опубл. 10.07.97.
6. Пат. 2139062 РФ, МКИ6 А61К33/00, 7/00, 9/00. -Опубл. 10.10.99.
7. Справочник химика / Под ред. С.А. Зониса, Г.А. Симонова. -Л.: Гос. научно-техн. изд-во хим. лит., 1962. -Т. 1.

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины, Киев

Поступила 06.03.2008

УДК 541.183:622.33+622.693

Д.П. Савицкий, А.С. Макаров, В.А. Завгородний, О.М. Кобитович

СТРУКТУРНО-РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ГИДРОСУСПЕНЗИЙ УГЛЯ В ПРИСУТСТВИИ МАГНИЕВЫХ СУЛЬФОЛИГНИНОВ И МОНОСАХАРИДОВ

Изучены процессы структурообразования и взаимодействия частиц твердой фазы в высококонцентрированных гидросуспензиях угля. Предложен способ достижения высокой концентрации угля в гидросуспензии с помощью механохимической модификации поверхности твердой фазы и структурирования дисперсионной среды магниевым сульфолигнином и моносахаридами. Рассмотрено взаимодействие и формирование адсорбционных контактов между органической и неорганической составляющими угля под влиянием механоактивации в водной среде.

Главным фактором при получении высококонцентрированных дисперсных систем являются процессы коагуляционного структурообразования, а основными свойствами — структурно-реологические. Комплексное изучение этих свойств, а также влияния на них физико-химических факторов во многом определяет и закладывает основу создания многих промышленных дисперсий и высококонцентрированных коллоидных систем.

Высококонцентрированные угольные дисперсии используются для гидрогенизации газификации или как водоугольное и дизельное топливо [1—4]. Для того чтобы они обладали необходимыми теплотехническими характеристиками, содержание дисперсной фазы, то есть угля, либо отходов углеобогащения в дисперсионной среде должно быть максимально возможным. В случае применения в качестве водоугольного топлива уровень эффективной вязкости η не должен превышать 2 Па·с при скорости сдвига $D_r=9 \text{ с}^{-1}$, кроме того, системы должны быть седиментационно и агрегативно устойчивыми (для возможности их транспортировки, хранения и сжигания).

Образование пространственной структурной

сетки и ее резкое упрочнение по мере роста концентрации и дисперсности твердой фазы и невозможность эффективного разрушения связей за счет теплового движения становятся главными препятствиями на пути управления структурно-реологическими свойствами угольных гидросуспензий и степенью их однородности. Для устранения этих препятствий необходимо создать в структурированной дисперсионной системе такое динамическое состояние, при котором все обратимые по прочности контакты между частицами дисперсионной фазы либо разрушены, либо уменьшена сила взаимодействия между ними и реализуется наибольшая текучесть при наименьшем уровне эффективной вязкости [5].

Для достижения такого состояния в высококонцентрированных гидросуспензиях угля была использована механохимическая модификация поверхности угольных частиц, изменение свойств дисперсионной фазы и структуры дисперсионной среды с помощью магниевых сульфолигнинов (СЛМg) и моносахаридов (глюкозы, маннозы, галактозы, ксилозы, арабинозы).

В качестве высококонцентрированных дис-

© Д.П. Савицкий, А.С. Макаров, В.А. Завгородний, О.М. Кобитович, 2009

персных систем изучались гидросуспензии угля марки Г зольностью $A^d=8.2\%$ и угольных шламов той же марки угля зольностью $A^d=34\%$ и $A^d=47.2\%$, которые получали механоактивацией угля в дисперсионной среде, в шаровой мельнице. В качестве дисперсионной среды использовали дистиллированную воду.

Органическая масса углей содержит следующие структурные фрагменты: *Ar* — ароматические конденсированные кольца (число колец колеблется в среднем от 1 до 5); *CA* — циклоалкановые фрагменты; *X* — функциональные группы ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SH}$); *R* — алкильные заместители (C_1-C_n); *M* — “мостик” ($-(\text{CH}_2)_m-$, $-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CH}_2-$, $-\text{NH}-$, $-\text{S}-$, $-\text{CA}-$). Минеральная часть углей представлена в основном глинистым материалом, в одном случае практически не связанным с органической частью, в другом — находящемся в тесном контакте с ней в виде углеминеральных образований. Три основных класса минералов образуют основное количество веществ, сопровождающих ископаемые угли: 1) силикаты, в основном алюмосиликаты, то есть глины и сланцы; 2) сульфиды, в которых преобладает сульфид железа; 3) карбонаты кальция, магния, железа. Эти три класса минералов составляют 95—98 % всей минеральной части угля. Неорганическая составляющая угольного шлама в основном представлена глинистым конгломератом аргиллитом. Аргиллит содержит от 7 до 16 % органического вещества, его плотность (ρ) может колебаться от 2.37 до 2.67 г/см³, минеральная часть аргиллита представлена оксидами SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2O , карбонатами CaCO_3 , MgCO_3 и сульфатом кальция $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Реологические параметры водоугольных гидросуспензий определяли на приборе Rheotest-2 с помощью измерительной системы S/S₂ (коаксиальные гладкие цилиндры) в диапазоне скоростей сдвига $D_{\dot{\gamma}}=1.0\text{—}437.4\text{ с}^{-1}$.

В случае применения лигносульфонатов натрия (ЛСТNa), феррохромовых лигносульфонатов (ФХЛС) и магниевых лигносульфонатов (ЛСТMg), в состав которых не входят моносахариды, оптимальными являются концентрации добавки 0.8—1.2 %, для которых наблюдаются минимальные значения эффективной вязкости (η) при повышении концентрации шлама в ВУТ. Гидросуспензии на основе угольных шламов при концентрации твердой фазы 70 % с добавкой ЛСТNa и NaOH имеют наименьшую вязкость ($\eta=1.02\text{ Па}\cdot\text{с}$) и сдвиговую прочность ($\tau=9.18\text{ Па}$) по сравнению с остальными

Т а б л и ц а 1

Состав и реологические параметры высококонцентрированных гидросуспензий угольных шламов марки Г ($W^a=7\%$, $A^d=34\%$) в присутствии различных добавок

Состав высококонцентрированных гидросуспензий	η , Па·с	τ , Па
67 % Угольный шлам + 1 % добавки [(70 %) ЛСТNa + (30%) NaOH]	0.83	7.47
67 % Угольный шлам + 1 % добавки [(70 %) ФХЛС + (30 %) NaOH]	0.89	8.01
67 % Угольный шлам + 1 % добавки [ЛСТMg]	0.95	8.55
70 % Угольный шлам + 1 % добавки [(70 %) ЛСТNa + (30 %) NaOH]	1.02	9.18
70 % Угольный шлам + 1 % добавки [(70 %) ФХЛС + (30 %) NaOH]	1.07	9.63
70 % Угольный шлам + 1 % добавки [ЛСТMg]	1.10	9.90

ми лигносульфонатами (табл. 1), но наилучшей стабильностью на протяжении месяца характеризуется ВУТ с добавкой ЛСТMg.

Для изучения влияния моносахаридов в составе магниевых лигносульфонатов на структурно-реологические свойства высококонцентрированных гидросуспензий угольных шламов применяли магнийбисульфитный щелок (MgБСЩ). Водный раствор MgБСЩ до упаривания содержит 9 % сухого вещества и имеет такой состав: СЛМg — 6.6 %, моносахариды (частично сульфированные) — 2.2 %, прочие — 0.2 %, вода — 91.0 %. После нейтрализации щелок имеет pH 5 [6].

Важным является то, что сульфогруппа присоединена к ароматическому кольцу лигнина через углеродный мостик, и это определяет более высокую степень свободы диссоциированных молекул. По молекулярной массе сульфолигнин можно разделить на три основные фракции: низко — 320—560 (содержание 44.23 %), средне — 810—3590 (содержание 27.26 %) и высокомолекулярную 11900—26200 (содержание 27.80 %), прочие — 0.71 %.

В состав MgБСЩ входят в основном такие моносахариды, как глюкоза, манноза, галактоза ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$), а также ксилоза и арабиноза ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$). Часть сахаридов сульфированы. По активности к сульфированию моносахариды располагаются в следующий ряд: арабиноза > ксилоза > галактоза > глюкоза.

Для получения сахаридов 200 г MgБСЦ плотностью 1.27 г/см^3 (массовая доля сухого вещества 40 %) смешивали с 300 см^3 этилового спирта, загружали в колбу с обратным холодильником и кипятили на протяжении 3 ч 30 мин. После тщательного перемешивания (30 мин) смесь выдерживали еще 3 ч, жидкую фракцию отделяли от осадка и получали спиртовый раствор с экстрагированными сахаридами. В дальнейшем раствор упаривали и получали 86 г концентрата сахаридов с массовой долей сухого вещества 50.4 %. Необходимо отметить, что, кроме сахаридов, концентрат содержит незначительное количество низкомолекулярных карбоновых и альдоновых кислот, которые тоже перешли в спиртовый раствор.

Для отделения органической компоненты угольного шлама от минеральной проводили плотно-гравитационную флотацию, для этого в стакан емкостью 2 дм^3 загружали 500 г сухого угольного шлама и 0.7 дм^3 дистиллированной воды. Смесь периодически перемешивали на протяжении 3 сут. После расслоения смеси воду сливали и определяли ее объем. В качестве флотореагента использовали водный раствор натриевой соли кремний-вольфрамовой кислоты $\text{Na}_8[\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, плотностью 2.3 г/см^3 . Вследствие разбавления флотореагента остаточной водой шлама плотность его снизилась до 1.93 г/см^3 . В этих условиях угольные частицы, имеющие плотность $1.55\text{—}1.75 \text{ г/см}^3$ остаются на поверхности жидкости, а минеральные частицы ($\rho=2.1\text{—}2.5 \text{ г/см}^3$) выпадают в осадок. После десятикратной промывки образцов дистиллированной водой получали отдельно угольную и минеральную составляющую шламов, которые применяли для получения гидросуспензий.

Анализ реологических свойств гидросуспензий А, Б (табл. 2) при концентрации твердого вещества в системе (C_r) 72 % и концентрации добавки

на массу твердого вещества (C_d) 3 % показал, что вязкость системы А напрямую зависит от прочности сдвига в исследуемом диапазоне скоростей сдвига (D_r) и характеризует течение неньютоновских жидкостей.

Для системы А скорость сдвига $D_r=5.4 \text{ с}^{-1}$ является критической, поскольку после разгрузки $P_m^D=0$ (P_m^D — параметр, характеризующий длительную прочность структуры и определяющийся нагрузкой, которую может выдержать разрушенная или восстановленная структура в статических условиях). Это означает, что система была частично разрушена и необходимы статические условия для ее восстановления. Дальнейшее увеличение скорости сдвига до $D_r=27.0 \text{ с}^{-1}$ приводит к проявлению релаксационных процессов.

Система Б при малых скоростях ($D_r=1.8\text{—}3.0 \text{ с}^{-1}$) не создает сопротивления сдвигу, поскольку в отличие от системы А имеет другой уровень организации структуры. Первое отличие такой структуры — одинаковый уровень величин предельной, статичной и динамичной сдвиговой прочности в условиях ламинарного течения ($D_r=1.8\text{—}9.0 \text{ с}^{-1}$). Это означает, что вследствие действия динамической нагрузки в указанных границах структура системы изменяется синхронно с величиной сдвига, поэтому скорость нагрузки и скорость релаксации уравновешены на всех участках этого диапазона. Второе отличие — отсутствие длительной прочности системы Б после снятия нагрузки. Появление граничной сдвиговой прочности при нагрузке в турбулентном режиме ($D_r=16\text{—}27 \text{ с}^{-1}$) свидетельствует о значительной интенсификации межчастичного взаимодействия в системе Б за счет влияния энергетического фактора на перестройку структуры. В интервале скоростей сдвига $D_r=1.8\text{—}27 \text{ с}^{-1}$ вязкость системы изменяется мало и не имеет четко выраженной скорости сдвига, что ха-

Т а б л и ц а 2

Зависимость вязкости (η , Па·с) высококонцентрированных гидросуспензий угольных шламов марки Г ($A^d=47.2$) в присутствии MgБСЦ и моносахаридов от скорости сдвига (D_r , с^{-1})

Состав	η , Па·с					
	$D_r=1.8$	$D_r=3.0$	$D_r=5.4$	$D_r=9.0$	$D_r=16.0$	$D_r=27.0$
Угольный шлам, MgБСЦ, вода (А)	4.32	3.71	2.26	1.29	0.90	0.66
Угольный шлам, моносахариды, вода (Б)	0.93	1.11	1.55	1.48	1.57	1.85

Т а б л и ц а 3

Зависимость вязкости (η) высококонцентрированных гидросуспензий от концентрации реологической добавки (C_d)

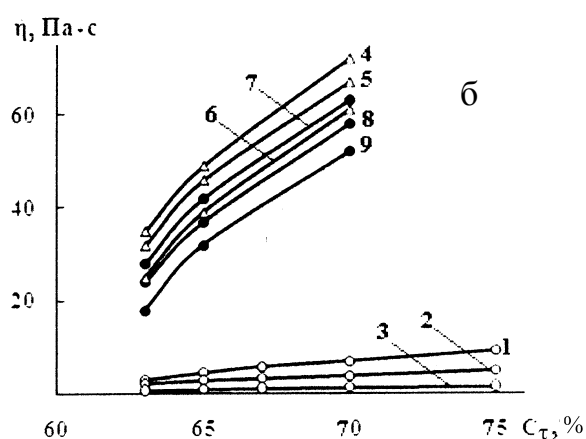
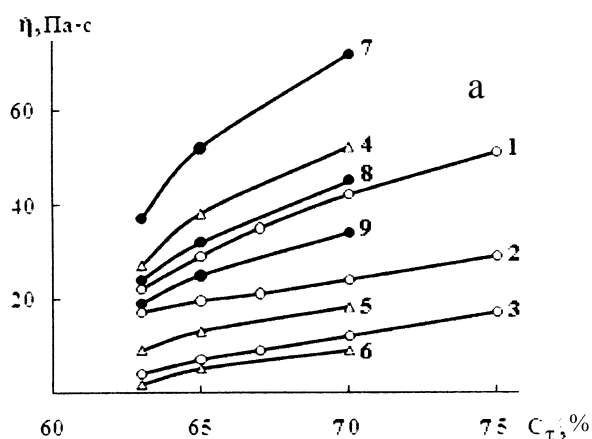
Состав системы	$C_T, \%$	$\eta, \text{Па}\cdot\text{с}$ при C_d		
		0.5 %	1.5 %	3.0 %
Угольный шлам, MgБСЦ, вода (А)	72.0	7.2	3.8	1.29
Угольный шлам, моносахариды, вода (Б)	72.2	4.3	2.4	1.48
Минеральная составляющая угольного шлама, MgБСЦ, вода (В)	69.9	6.5	5.7	5.3
Минеральная составляющая угольного шлама, моносахариды, вода (Г)	70.1	7.1	4.4	3.7
Органическая составляющая угольного шлама, MgБСЦ, вода (Д)	70.0	7.2	6.9	6.2
Органическая составляющая угольного шлама, моносахариды, вода (Е)	70.3	5.1	1.8	1.2

рактенно для слабоструктурированной системы, промежуточной между ньютоновской и неньютоновской жидкостями. Седиментационная устойчивость системы Б в статических условиях ограничена 1.6 сут, что почти в 15 раз меньше, чем для системы А.

Для понимания механизма действия составляющих MgБСЦ на высококонцентрированные гидросуспензии также изучали структурно-реологические свойства систем В—Е (табл. 3). Полученные данные свидетельствуют о том, что разжижающие свойства в составе MgБСЦ в первую очередь проявляют моносахариды. Эта группа химических соединений эффективно действует на гидросуспензии угля и угольных шламов (рисунок, а, кривые 2,3,5,6). Менее эффективным является их действие на минеральную гидродисперсию (рисунок, а, кривые 7—9), вязкость которой резко

возрастает с повышением концентрации аргиллита в дисперсной системе, в отличие от угольных и шламоугольных гидросуспензий. Высококонцентрированные гидросуспензии Б, Г, Е с добавкой моносахаридов хотя и отличаются низкой вязкостью, являются слабоструктурированными и седиментационно неустойчивыми.

При добавлении MgБСЦ к водоугольным и минеральным гидросуспензиям эффективного разжижения не наблюдается (рисунок, б, кривые 4—6, 7—9). По отношению к гидросуспензиям на основе угольного шлама Г ($A^d=47.2\%$) эта добавка комплексного действия является уникальной, ее присутствие способствует образованию лабильной структуры в высококонцентрированных дисперсиях, содержащих как минеральную, так и органическую составляющую в соотношениях 2:1—1:1 соответственно (рисунок, б, кривые 1—3).



Зависимость вязкости высококонцентрированных гидросуспензий от содержания твердой фазы при концентрации моносахаридов (а) и MgБСЦ (б) 0.5, 1.5, 3 %. 1-3 — угольный шлам марки Г ($A^d=47.2\%$); 4-6 — уголь марки Г ($A^d=8.2\%$); 7-9 — аргиллит.

Модифицируя поверхность угольных шламов Г зольностью $A^d=47.2\%$ с помощью магнийбисульфитного щелока, удалось получить текучую гидросуспензию с концентрацией твердой фазы 75 %, вязкостью 1.5 Па·с при скорости сдвига 9 с^{-1} , седиментационная устойчивость — 26 сут [7].

Эффективность действия MgБСЩ как разжижающей и стабилизирующей добавки к гидросуспензиям угольных шламов обусловлена особенностью взаимодействия угольных и минеральных частиц. Исходя из полидисперсности молекул лигносульфоната магния, мы считаем, что структура его мицеллы имеет ряд отличий, обусловленных объединением молекул различной молекулярной массы. В первую очередь это означает, что в мицелле объединены молекулы различной длины и массы, которые могут отличаться почти на два порядка. Кроме того, ион магния может соединять две сульфогруппы, принадлежащие сегментам смежных комплексов. Гидрофобные цепи, сворачиваясь в мицеллу, затягивают с собой внутрь часть лиофильных функциональных групп, ослабляя тем самым адсорбционную активность лигносульфонового комплекса к полярной поверхности, которая может формироваться при механоактивации глинистых частиц в гидросуспензиях. Учитывая, что в молекуле ЛСТМг гидрофильно-липофильный баланс сдвинут в сторону неполярных групп, корона мицеллы имеет рыхлое строение, поскольку количества полярных цепей недостаточно для формирования классической закрытой мицеллы. Поэтому некоторое количество молекул воды, а вместе с ней и ионов, проникает в приповерхностный слой ядра мицеллы [8]. Хотя концентрация ЛСТМг в дисперсионной среде гидросуспензий угольных шламов в целом выше критической концентрации мицеллообразования, в системе локально увеличивается количество несвязанных диссоциированных молекул, что облегчает сорбцию ЛСТМг на полярной поверхности — как известно, катионные и неионогенные поверхностно-активные вещества хорошо сорбируются из воды на полярных поверхностях [9—11].

Молекулы сульфированных моносахаридов достаточно быстро сорбируются на поверхности угля, формируя сорбционный слой с помощью ионов Mg^{2+} . На такой модифицированной поверхности угля сорбируются молекулы магниевого сульфолигнина, образуя второй сорбционный слой, соединенный с минеральной поверхностью сульфогруппой через Mg^{2+} . Отрицательный заряд мине-

рала удерживает анион сульфогруппы второго сорбционного слоя на дальнем энергетическом уровне. Образованный частокол из групп — SO_3^- фиксирует частицы на определенном расстоянии и не позволяет им сблизиться, что обеспечивает системе низкую вязкость, но не исключает ее седиментацию из-за слабых структурно отдаленных связей.

Химическая связь сульфогрупп с поверхностью минерала в нашем случае не очень сильная [12] и имеет склонность быстро восстанавливаться, если разрыв связи произошел вследствие энергетических флуктуаций.

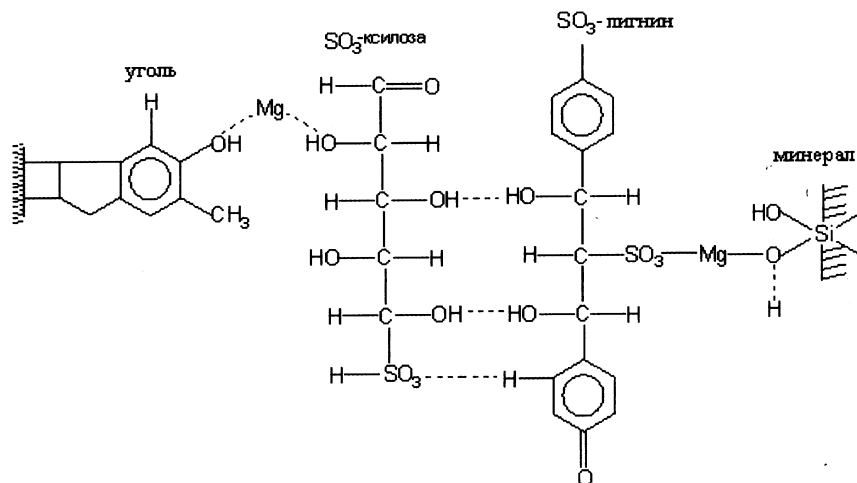
Что касается адсорбции составляющих MgБСЩ на гидрофобной поверхности угля, более активными к адсорбции являются сульфированные моносахариды, которые в отличие от СЛМг не образуют мицелл. Образование цельного моносорбционного слоя из молекул СЛМг осложняется тем, что сорбционно незаполненная поверхность угля имеет как гидрофильные, так и гидрофобные участки, поэтому мономолекулярный сорбционный слой из сульфолигнина если бы и образовался, то имел бы неоднородную структуру, то есть предусловие для образования второго сорбционного слоя. Формирование второго сорбционного слоя из молекул СЛМг поверх первого неоднородного наталкивается на определенные трудности, связанные с тем, что взаимодействие между молекулами СЛМг и воды несколько больше, чем между молекулами сульфолигнинов. Поэтому второй слой может состоять преимущественно из молекул воды [9].

Наиболее вероятно, что первый сорбционный слой на поверхности угольных частиц образуют сульфированные моносахариды. Отрицательный заряд поверхности угля энергично отталкивает сульфогруппы сорбата в сторону дисперсионной среды, где формируется слой противоионов из магния и протонов водорода. Сольватированный ион магния в окружении молекул воды можно представить в виде мостика, который соединяет поверхность угля и минерала через молекулы сульфированных моносахаридов, с одной стороны, и молекулы сульфолигнина, с другой. Это позволяет частицам сблизиться и сформировать стерическую структуру, образованную водородными связями между гидроксилами моносахаридов и лигносульфонатами. Такая структура характеризуется низкой вязкостью и седиментационной устойчивостью (табл. 3, система А; рисунок, б, кривые 1—3). Адсорбция молекул СЛМг в виде ми-

целл сопутствует налипанию высокодисперсных сорбционно насыщенных частиц минеральной составляющей угольного шлама на поверхности грубодисперсных частиц угля. Только интенсивная механоактивация, при которой изменяются физико-химические свойства и структура ассоциатов, приводит к модификации поверхности твердой фазы [14].

В случае формирования сорбционных связей при контакте угля с минеральными частицами под влиянием механоактивации возможно образование в системе угольный шлам—MgБСЩ—вода структуры, приведенной на схеме.

Избыток протонов в кислой дисперсионной среде MgБСЩ (рН 5) приводит к тому, что в отдельных сегментах молекул сульфополигнина два протона замещают ион магния, но в целом структура сохраняется. На первом этапе, в результате взаимодействия магниевого сульфополигнина с минеральной поверхностью, между ионами Mg^{2+} и гидроксидными группами поверхности минерала образуется связь.



Далее, “свободный” ион магния может шивать OH^- группы угля и сульфомоносахаридов, вытесняя протоны.

Такая особенность структурообразования позволяет считать, что в дисперсионной среде формируется лабильная структура из твердой фазы. Она легко разрушается в условиях сдвига, однако обладает свойствами быстрого восстановления, поскольку образована недостаточно сильными связями, что обеспечивает ее стабильность в статических условиях.

РЕЗЮМЕ. Доведено можливість підвищення концентрації твердої фази гідросуспензій вугільних шламів із хімічно неоднорідною поверхнею за рахунок механохімічної модифікації поверхні та структурування дисперсійного середовища магнійбісульфітним шолоком. Розглянуто механізм взаємодії вугільних і глинистих частинок із адсорбційними шарами, сформованими за допомогою магнієвого сульфолігніну і моносахаридів.

SUMMARY. The possibility a high concentration of solid phase coal-water suspensions having different chemical surfaces from mechanochemical activations surface of coal with lignosulfonate magnesium has been proved. The mechanism of coals and clays particles interactions in presence of adsorption layers lignosulfonate magnesium and monosaccharides was established.

1. Макаров А.С., Янко С.В. // Уголь Украины. -1992. -№ 3. -С . 3—5.
2. Ходаков Г.С. // Теплоэнергетика. -2007. -№ 1. -С. 35—45.
3. Kosuke Aiuchi, Ryo Moriyama, Shohei Taked et al. //

- Fuel Processing Technology. -2007. -88. -P. 325—331.
4. Tao Wu, Mei Gong, Ed Lester et al. // Fuel. -2007. -86. -P. 972—982.
5. Урьев Н.Б. Высококонцентрированные дисперсные системы. -М.: Химия, 1980.
6. Богомолов Б.Д., Сапожников С.А. Переработка сульфатного и сульфитного щелоков. -М.: Лесн. пром., 1989.
7. Пат. України №78404. Гідросуспензія С10 L 1/32. -Опубл. 15.12.2006.
8. Кузнецов В.С., Усольцева Н.В., Блинов А.П., Быкова В.В. // Коллоид. журн. -2006. -68, № 3. -С. 318—326.
9. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. -М.: Мир, 1979.
10. Брутко В.В., Тарасевич Ю.И., Малыш Г.Н. // Укр. хим. журн. -2003. -69, № 5—6. -С. 24—26.
11. Тарасевич Ю.И. // Теорет. и эксперим. химия. -2001. -37, № 4. -С. 199—215.
12. Шаповалов Н.А., Слюсарь А.А., Слюсарь О.А. // Коллоид. журн. -2006. -68, № 3. -С. 384—390.
13. Joao B. Rodrigues Neto, Rodrigo Moreno // Appl. Clay Science. -2008. -38. -P. 209—218.
14. Макаров А.С., Янко С.В., Дегтяренко Т.Д., Завгородній В.А. // Химия тв. топлива. -1993. -№ 3. -С. 41—46.