

Приведены результаты математических расчетов, отражающих изменение во времени характерных температур нижней и верхней поверхностей сляба, а также изменения температуры на поверхности теплоизолированной трубы.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Быков В.В., Франценюк И.В., Хилков В.М., Щапов Г.А. Выбор режимов нагрева металла. –М.: Металлургия, 1970. – 169 с.
2. Борт Х., Тимман Г., Фойгт Х. // Черные металлы. 1992. № 8. С. 6 – 13.
3. Маковский В.А. // Сталь. 1961. № 1. С. 88.
4. Гусовский В.Л., Лифшиц А.Е. Методики расчета нагревательных и термических печей. –М.: Теплотехник, 2004. – 400 с.

5. Самойлович Ю.А. Расчет экранирования нагреваемого металла гнессажными трубами: В сб. № 23 «Нагрев и охлаждение стали. Теплотехника слоевых процессов». –М.: Металлургия, 1970.
6. Маликов Ю.К., Масалович В.Г., Вострогин А.Е. Влияние конструкции опорных систем на нагрев слябов: В сб. «Совершенствование элементов и узлов металлургических печей». –М.: Металлургия, 1988. С. 75 – 82.
7. Будрин Д.В. Расчет лучистого теплообмена. // Теплообмен и вопросы экономии топлива в металлургических печах: Тр. УПИ. – Свердловск – М.: Металлургиздат, 1951. С. 13 – 37.
8. Гусовский В.Л., Ладыгичев М.Г., Усачев А.Б. Современные нагревательные и термические печи. –М.: Машиностроение, 2001. – 656 с.

© 2013 г. Г.М. Дружинин, Ю.А. Самойлович, Е.В. Попов

Поступила 15 января 2013 г.

УДК 669.168

**В.Я. Дашевский¹, Ю.С. Юсфин¹, А.А. Александров², Л.И. Леонтьев¹,
Г.С. Подгорецкий¹, В.И. Губанов³**

¹ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

² Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

³ Косогорский металлургический завод

ПОВЫШЕНИЕ ПОЛЕЗНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МАРГАНЦА ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ МАРГАНЦЕВЫХ ФЕРРОСПЛАВОВ

Аннотация. Проведен термодинамический анализ процесса восстановления марганца из отвального шлака силикотермической плавки металлического марганца при взаимодействии шлака с расплавами чугуна, высокоуглеродистого ферромарганца и ферросиликомарганца. Процессы взаимодействия расплавов чугуна, высокоуглеродистого ферромарганца и ферросиликомарганца со шлаком силикотермической плавки металлического марганца исследованы экспериментально. Показано, что реакция восстановления марганца углеродом чугуна из шлака силикотермической плавки металлического марганца получает существенное развитие. Следовательно, полезное извлечение марганца может быть повышено за счет использования отвального шлака силикотермической плавки металлического марганца для легирования чугуна марганцем путем обработки жидкого металла шлаком.

Ключевые слова: марганец, шлак, чугун, углерод, извлечение марганца.

INCREASING OF MANGANESE BENEFICIAL USE IN MANGANESE FERROALLOY PRODUCTION

Abstract. The reduction of manganese from the waste slag of silicothermal production of metal manganese in the course of its interaction with the melts of iron, high-carbon ferromanganese, and ferrosilicon manganese has been thermodynamically analyzed. The interaction of the melts of iron, high-carbon ferromanganese, and ferrosilicon manganese with the slag of silicothermal production of metal manganese was experimentally studied. It was observed that the manganese reduction from the slag by carbon dissolved in iron occurs appreciably. Therefore, the extraction of manganese can be increased using the waste slag of silicothermal production of metal manganese to alloy iron with manganese upon treatment of metal melt by slag.

Keywords: manganese, slag, iron, carbon, extraction of manganese.

При выплавке марганцевых ферросплавов значительное количество марганца теряется с отвальными шлаками. Одним из процессов производства марганцевых ферросплавов, характеризующихся значительными потерями марганца (до 40 %), является процесс выплавки металлического марганца силикотермическим способом [1]. Извлечение марганца в металл в этом процессе составляет не более 60 – 65 %, поскольку значительное количество марганца безвозвратно теряется с отвальным шлаком, а также с улетом. Кратность шла-

ка в этом процессе составляет 3,5 – 4,0, т.е. на 1 т металлического марганца образуется 3,5 – 4,0 т отвального шлака, содержащего до 20 – 22 % MnO [2]. С целью повышения полезного использования марганца представляется перспективным изыскание рациональных путей извлечения марганца из этого шлака.

Отвальный шлак процесса выплавки металлического марганца силикотермическим способом характеризуется следующим содержанием компонентов, % (по массе): 13 – 16 Mn; 0,003 – 0,005 P; 27 – 29 SiO₂; 43 – 46 CaO;

2 – 4 Al_2O_3 ; 2 – 4 MgO ; 0,1 – 0,2 FeO ; 0,1 – 0,2 S [1, 2]. Повышенное содержание марганца в шлаке и весьма низкое содержание фосфора позволяют рассматривать его как перспективный марганецсодержащий материал. Одним из возможных путей извлечения марганца из этого шлака является восстановление марганца при взаимодействии шлака с металлическим расплавом, содержащим элементы, обладающие более высоким сродством к кислороду, чем марганец. В этом случае восстановленный из шлака марганец перейдет в металл.

В качестве металлических расплавов, наиболее подходящих для проведения такого процесса, можно рассматривать чугун, высокоуглеродистый ферромарганец и ферросиликомарганец. Эти расплавы содержат углерод и кремний – элементы, которые, обладая более высоким сродством к кислороду, чем марганец, могут быть восстановителями марганца из отвального шлака. Однако углерод и кремний, являясь компонентами чугуна, высокоуглеродистого ферромарганца и ферросиликомарганца, в силу наличия связей с основой расплава (железом, марганцем), по всей видимости, характеризуются более низкой восстановительной способностью, чем в виде чистых компонентов. Поэтому для утверждения, что углерод и кремний, содержащиеся в чугуне, высокоуглеродистом ферромарганце и ферросиликомарганце, будут участвовать в реакции восстановления марганца из шлака процесса выплавки металлического марганца при контакте его с указанными металлическими расплавами, следует провести термодинамический анализ и экспериментальную проверку.

Реакция восстановления марганца из шлака элементом R с большим сродством к кислороду, чем марганец, в общем виде может быть представлена реакцией



$$K_{(1)} = \frac{([\% \text{Mn}] f_{\text{Mn}})^n a_{R_m\text{O}_n}}{a_{\text{MnO}} ([\% R] f_R)^m},$$

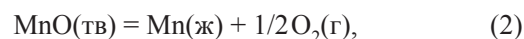
где f_i – коэффициент активности при выражении содержания в массовых процентах.

Выпускаемый из печи жидкий металл процессов выплавки чугуна, высокоуглеродистого ферромарганца и ферросиликомарганца имеет температуру порядка 1500 – 1550 °С. Шлак процесса выплавки металлического марганца силикотермическим способом при этой температуре жидкий [1]. Поскольку расплавление шлака происходит за счет тепла расплавленного металла, то в последующих термодинамических расчетах это тепло не учитывается.

В случае, когда восстановителем является углерод чугуна, реакция (1)



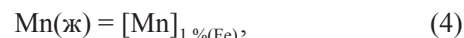
может быть представлена как сумма реакций



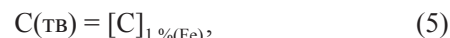
$$\Delta G_{(2)}^\circ = 406\,873 + 88,05T, \text{ Дж/моль [3];}$$



$$\Delta G_{(3)}^\circ = -114\,598 - 86,12T, \text{ Дж/моль [3];}$$



$$\Delta G_{(4)}^\circ = RT \ln \left(\frac{\gamma_{\text{Mn}(\text{Fe})} M_{\text{Fe}}}{100 M_{\text{Mn}}} \right);$$



$$\Delta G_{(5)}^\circ = RT \ln \left(\frac{\gamma_{\text{C}(\text{Fe})} M_{\text{Fe}}}{100 M_{\text{C}}} \right),$$

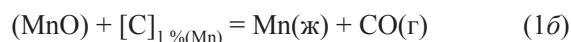
где $\gamma_{i(\text{Fe})}$ – коэффициент активности кислорода в расплаве при бесконечном разбавлении; M_i – молекулярная масса.

Энергия Гиббса реакции (1a) рассчитывается по уравнению $\Delta G_{(1)}^\circ = \Delta G_{(2)}^\circ + \Delta G_{(3)}^\circ + \Delta G_{(4)}^\circ - \Delta G_{(5)}^\circ$.

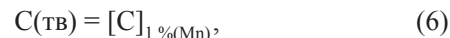
Для растворов на основе железа $\gamma_{\text{Mn}}^\circ = 1,44$; $\gamma_{\text{C}}^\circ = 0,538$ [4]. В чугуне содержится в среднем 4 % С, в этом случае коэффициент активности $\gamma_{\text{C}} = 3,3$ [5].

При 1773 К $\Delta G_{(2)}^\circ = 250\,760$ Дж/моль, $\Delta G_{(3)}^\circ = -267\,289$ Дж/моль, $\Delta G_{(4)}^\circ = -62\,286$ Дж/моль, $\Delta G_{(5)}^\circ = -27\,639$ Дж/моль, откуда $\Delta G_{(1a)}^\circ = -51\,176$ Дж/моль. Следовательно, реакция восстановления углеродом чугуна марганца из шлака силикотермической плавки металлического марганца получит существенное развитие.

В случае, когда восстановителем является углерод высокоуглеродистого ферромарганца, реакция (1)



может быть представлена как сумма реакций (2), (3) и реакции



$$\Delta G_{(6)}^\circ = RT \ln \left(\frac{\gamma_{\text{C}(\text{Mn})} M_{\text{Mn}}}{100 M_{\text{C}}} \right).$$

Энергия Гиббса реакции (1б) рассчитывается по уравнению $\Delta G_{(1б)}^\circ = \Delta G_{(2)}^\circ + \Delta G_{(3)}^\circ - \Delta G_{(6)}^\circ$.

Для растворов на основе марганца

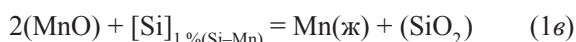
$$\gamma_{\text{C}}^\circ = -1,5966 + 1,0735 \cdot 10^{-3}T \text{ [6],}$$

при 1773 К $\gamma_{\text{C}}^\circ = 0,307$. В высокоуглеродистом ферромарганце содержится в среднем 6 % С, в этом случае коэффициент активности $\gamma_{\text{C}} = 2,3$ [5].

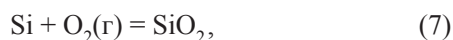
При 1773 К $\Delta G_{(2)}^\circ = 250\,760$ Дж/моль, $\Delta G_{(3)}^\circ = -267\,289$ Дж/моль, $\Delta G_{(6)}^\circ = -33\,191$ Дж/моль, откуда $\Delta G_{(1б)}^\circ = 16\,662$ Дж/моль. Следовательно, реакция вос-

становления марганца углеродом ферромарганца из шлака силикотермической плавки металлического марганца не получит развития.

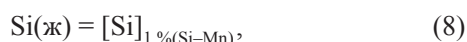
В случае, когда восстановителем является кремний ферросиликомарганца, реакция (1)



может быть представлена как сумма реакции (2) и реакций



$$\Delta G_{(7)}^\circ = -949\,709 + 198,87T, \text{ Дж/моль } [3];$$



$$\Delta G_{(8)}^\circ = RT \ln \left(\frac{\gamma_{\text{Si}(\text{Si-Mn})}^\circ M_{\text{Si-Mn}}}{100 M_{\text{Si}}} \right).$$

Энергия Гиббса реакции (1ε) рассчитывается по уравнению $\Delta G_{(1\epsilon)}^\circ = 2\Delta G_{(2)}^\circ + \Delta G_{(7)}^\circ - \Delta G_{(8)}^\circ$.

Для растворов на основе марганца [7]

$$\ln \gamma_{\text{Si}}^\circ = -13\,206/T - \ln[\exp(7693,6/T - 1,242) + 1],$$

откуда при 1773 К $\gamma_{\text{Si}}^\circ = 2,518 \cdot 10^{-5}$. Ферросиликомарганец содержит в среднем 18 % Si, в этом случае $\gamma_{\text{Si}} = 0,0127$ [7].

При 1773 К $\Delta G_{(2)}^\circ = 250\,760$ Дж/моль, $\Delta G_{(7)}^\circ = -597\,112$ Дж/моль, $\Delta G_{(8)}^\circ = -124\,730$ Дж/моль, откуда $\Delta G_{(1\epsilon)}^\circ = 29\,074$ Дж/моль. Следовательно, реакция восстановления марганца кремнием ферросиликомарганца из шлака силикотермической плавки металлического марганца не получит развития.

Процесс взаимодействия шлака силикотермической плавки металлического марганца с расплавами чугуна, высокоуглеродистого ферромарганца и ферросиликомарганца исследован экспериментально.

Плавки проводили в индукционной печи, питаемой от высокочастотного генератора CEIA Power Cube 180/50 мощностью 12 кВт. Навеску металла массой ~400 г расплавляли в корундовом тигле и доводили температуру металла до 1500 °С. На расплавленный металл засыпали порцию шлака, который расплавлялся, и выдерживали их в контакте, отбирая пробы метал-

ла: первую – после расплавления металла, остальные – после засыпки шлака через каждые пять минут.

Взаимодействие шлака с расплавом чугуна. Исходный состав чугуна, % (по массе): 3,25 С; 0,26 Мн; 0,41 Si; 0,11 S. Состав отвального шлака силикотермической плавки металлического марганца, % (по массе): 15,7 Мн; 0,2 FeO; 0,005 Р; 27,9 SiO₂; 45,4 CaO; 3,5 Al₂O₃; 3,3 MgO; 0,19 S.

Было проведено четыре плавки. Количество шлака в плавках 1 и 2 составляло 5 % от массы чугуна (20 г), в плавке 3 – 3 % (12 г), в плавке 4 – 10 % (40 г). Полученные результаты приведены в табл. 1 и на рисунке. Как видно из приведенных данных, в металлическом расплаве по мере выдержки происходило возрастание содержания марганца в результате взаимодействия оксида марганца шлака с углеродом металлического расплава (табл. 1, рисунок, а). Соответственно снижалось содержание углерода в металле (табл. 1, рисунок, б), частично углерод снижался и за счет взаимодействия металлического расплава с кислородом воздуха. Содержание марганца в металле тем выше, чем больше количество присаженного на расплав чугуна шлака: при количестве шлака 10 % от массы металла содержание марганца в чугуне возросло почти в 5 раз. Расчеты показывают, что при обработке расплава чугуна отвальным шлаком силикотермической плавки металлического марганца из шлака восстанавливается 60 – 75 % (отн.) содержащегося в нем марганца, и, следовательно, повышается полезное использование марганца (табл. 2).

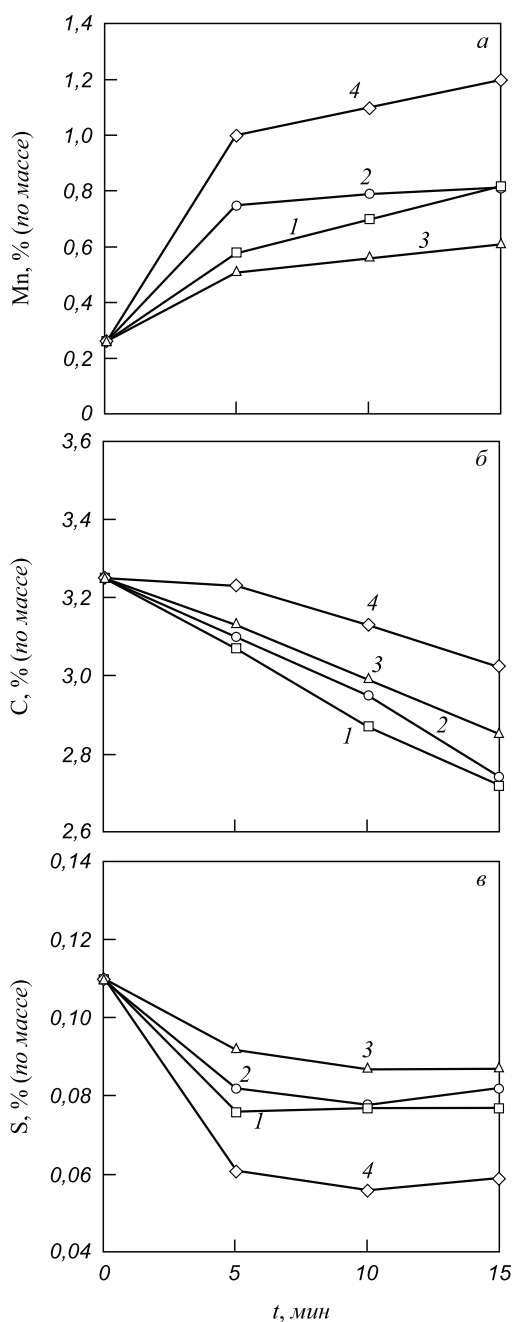
Таким образом, при выплавке чугуна возможно сократить (или полностью исключить) расход марганец-содержащего сырья, а требуемое содержание марганца в чугуне (0,5 – 1,5 % и более) получить путем обработки жидкого металла отвальным шлаком силикотермической плавки металлического марганца.

Интересным является факт снижения содержания серы в чугуне при взаимодействии металлического расплава со шлаком (табл. 1, рисунок, в), содержание серы в металле снизилось на 30 – 45 % (отн.) (в зависимости от количества шлака). Поскольку в исходном шлаке уже содержится 0,19 % S, то представляет интерес выяснить механизм процесса десульфурации. Этот процесс может идти двумя путями: или за счет взаимодействия оксида кальция CaO, содержание которого в шла-

Таблица 1

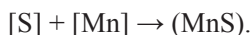
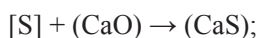
Изменение содержания марганца, углерода и серы в чугуне, %

Номер плавки	Проба 1			Проба 2			Проба 3			Проба 4		
	Mn	C	S	Mn	C	S	Mn	C	S	Mn	C	S
1	0,26	3,25	0,11	0,58	3,07	0,076	0,70	2,87	0,077	0,82	2,72	0,077
2	0,26	3,25	0,11	0,75	3,10	0,082	0,79	2,95	0,078	0,81	2,74	0,082
3	0,26	3,25	0,11	0,51	3,13	0,092	0,56	2,99	0,087	0,61	2,85	0,087
4	0,26	3,25	0,11	1,0	3,23	0,061	1,1	3,13	0,056	1,2	3,02	0,059



Изменение содержания марганца (а), углерода (б) и серы (в) в чугунах в зависимости от времени выдержки расплавленного металла в контакте со шлаком процесса выплавки металлического марганца:
1 – 4 – номера плавов

ке составляет 45,4 %, с серой расплавленного металла с образованием сульфида кальция CaS в шлаке, или за счет взаимодействия восстановленного из шлака марганца с растворенной в металле серой с образованием сульфида марганца MnS, переходящего в шлак:



Ответ на этот вопрос можно получить, если провести эксперименты по десульфурации расплава железа,

содержащего серу и не содержащего углерод, обрабатывая его отвальным шлаком силикотермической плавки металлического марганца. Было проведено три плавки. Эксперименты проводили следующим образом. Навеску карбонильного железа массой 400 г расплавляли в корундовом тигле и доводили температуру металла до 1600 °С. На поверхность расплава засыпали навеску сплава системы Fe–S (25,5 % S) из расчета получения в расплаве ~0,1 % S и после пятиминутной выдержки отбирали исходную пробу. Затем на расплав засыпали шлак от выплавки металлического марганца в количестве 5 % от массы металла (20 г) и отбирали пробы через 5, 10 и 15 мин. Результаты экспериментов приведены в табл. 3.

Как видно из приведенных в табл. 3 данных, при обработке расплава железа, содержащего 0,09 – 0,15 % S, шлаком от выплавки металлического марганца, снижения содержания серы не происходит, не смотря на высокое содержание оксида кальция в шлаке (45,4 % CaO). Это, по всей видимости, связано с тем, что шлак уже содержит серу (0,19 %). Следовательно, при обработке жидкого чугуна шлаком от выплавки металлического марганца десульфурация происходила, по всей видимости, за счет образования сульфида марганца, который переходил в шлак. Величина степени десульфурации зависит как от содержания марганца в расплаве, так и от содержания углерода, поскольку углерод не только восстанавливает марганец из шлака, но и существенно повышает активность серы в расплавах на основе железа ($\epsilon_{S(Fe)}^C = 6,24$ [4]), тем самым способствуя более полному протеканию реакции десульфурации.

Таблица 2

Степень восстановления марганца из шлака углеродом чугуна

Номер плавки	Количество Mn в добавляемом шлаке, г	Перешло Mn в чугун, г	Степень восстановления Mn из шлака, отн. %
1	3,14	2,24	71,34
2	3,14	2,20	70,06
3	1,88	1,40	74,31
4	6,28	3,76	59,87

Таблица 3

Содержание серы в расплаве железа, %

Номер плавки	Проба 1	Проба 2	Проба 3	Проба 4
1	0,09	0,09	0,09	0,10
2	0,15	0,15	0,15	0,14
3	0,13	0,13	0,13	0,13

Таким образом, результаты проведенных экспериментов полностью согласуются с данными термодинамического анализа. Реакция восстановления марганца углеродом чугуна из шлака силикотермической плавки металлического марганца получает существенное развитие. Следовательно, полезное извлечение марганца может быть повышено за счет доизвлечения марганца из отвального шлака силикотермической плавки металлического марганца в процессе производства чугуна.

На основании проведенного исследования разработан способ легирования чугуна марганцем, который защищен патентом РФ [8]. Способ заключается в следующем. Чугун из доменной печи выпускают в ковш, на дно которого предварительно засыпают, исходя из требуемого содержания марганца в чугуне, в необходимом количестве отвальный шлак процесса выплавки металлического марганца силикотермическим способом, исключив при этом из шихты для выплавки чугуна частично или полностью марганецсодержащее сырье.

Взаимодействие шлака с расплавом высокоуглеродистого ферромарганца. Исходный состав высокоуглеродистого ферромарганца, % (по массе): 16,3 Fe; 6,36 C; 1,09 Si; 0,01 S; 0,12 P. Было проведено три плавки по методике, описанной выше. Количество шлака в плавках составляло 5 % от массы ферромарганца (20 г). Полученные результаты приведены в табл. 4.

Как видно из приведенных данных, в металлическом расплаве по мере выдержки содержание марганца, углерода и кремния оставалось практически на том же уровне. Следовательно, взаимодействия углерода и кремния металлического расплава с оксидом марганца шлака не происходило. Полученные результаты хорошо согласуются с данными термодинамического анализа.

Взаимодействие шлака с расплавом ферросиликомарганца. Исходный состав ферросиликомарганца, % (по массе): 73,8 Mn; 20,3 Si; 1,05 C; 0,32 P. Было проведено три плавки по методике, описанной выше. Количество шлака в плавках составляло 5 % от массы ферросиликомарганца (20 г). Полученные результаты приведены в табл. 5. Как видно из приведенных данных, в металлическом расплаве по мере выдержки содержание кремния и марганца оставалось практически на том же уровне. Следовательно, взаимодействия кремния металлического расплава с оксидом марганца шлака не происходило. Полученные результаты хорошо согласуются с данными термодинамического анализа.

Выводы. Термодинамический анализ процесса восстановления марганца из отвального шлака силикотермической плавки металлического марганца при взаимодействии шлака с расплавами чугуна, высокоуглеродистого ферромарганца и ферросиликомарганца показал, что в случае чугуна получает развитие реакция взаимодействия углерода металла с оксидом марганца шлака – имеет место восстановление марганца из шлака. В случае высокоуглеродистого ферромарганца и ферросиликомарганца, не смотря на высокое содержание в металле углерода и кремния, не получают развития реакции взаимодействия углерода и кремния металла с оксидом марганца шлака в связи с весьма сильными связями углерода и кремния с основой металлического расплава.

Показано экспериментально, что реакция восстановления марганца углеродом чугуна из шлака силикотермической плавки металлического марганца получает существенное развитие. Следовательно, полезное извлечение марганца может быть повышено за счет использования отвального шлака силикотермической плавки металлического марганца для легирования чу-

Таблица 4

Изменение содержания марганца, углерода и кремния в ферромарганце, %

Номер плавки	Проба 1			Проба 2			Проба 3			Проба 4		
	Mn	C	Si	Mn	C	Si	Mn	C	Si	Mn	C	Si
1	75,61	6,28	1,06	75,69	6,28	1,09	73,81	6,21	1,02	73,31	6,31	1,07
2	76,39	6,27	1,12	74,52	6,39	1,01	72,38	6,30	0,72	70,06	6,40	0,64
3	74,06	6,44	0,92	73,41	6,49	1,08	73,53	6,47	1,00	72,91	6,50	0,88

Таблица 5

Изменение содержания кремния и марганца в ферросиликомарганце, %

Номер плавки	Проба 1		Проба 2		Проба 3		Проба 4	
	Si	Mn	Si	Mn	Si	Mn	Si	Mn
1	21,2	74,8	20,7	72,8	20,3	73,9	19,6	75,0
2	19,6	73,6	19,4	72,3	21,1	75,4	21,1	74,2
3	21,8	73,2	20,0	74,4	19,2	76,8	19,5	73,6

гуна марганцем путем обработки жидкого металла шлаком. При этом снижается (или полностью исключается) расход марганецсодержащего сырья в шихте при выплавке чугуна. Предложенный способ легирования чугуна марганцем защищен патентом РФ.

Показано экспериментально, что реакция восстановления марганца углеродом и кремнием высокоуглеродистого ферромарганца и ферросиликомарганца при взаимодействии этих расплавов со шлаком силикотермической плавки металлического марганца не получает развития.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Гасик М.И. *Металлургия марганца*. –М.: Metallurgy. 1992. – 608 с.
2. Лякишев Н.П., Гасик М.И., Дашевский В.Я. *Металлургия ферросплавов*. Ч. 1. –М.: Учеба, – 117 с.
3. Куликов И.С. *Раскисление сплавов*. –М.: Metallurgy, 1975. – 504 с.
4. *Steelmaking Data Sourcebook*. N.Y.–Tokyo: Gordon & Breach Science Publ., 1988. – 325 p.
5. Katsnelson A.V., Dashevskiy V.Ya., Kashin V.I. // *Steel Research*. 1993. Vol. 64. No. 4. P. 197 – 202.
6. Дашевский В.Я. // *Металлы*. 2007. № 6. С. 13 – 17.
7. Термодинамические свойства расплавов марганец – фосфор и марганец – кремний. Теория и практика металлургии марганца. В.Я. Дашевский, А.М. Кацнельсон, А.С. Крылов и др. –М.: Наука, 1990. С. 9 – 18.
8. Пат. от 28.02.2012 по заявке 2011123752/02(033136). Способ легирования чугуна марганцем / Дашевский В.Я., Юсфин Ю.С., Александров А.А. и др.

© 2013 г. В.Я. Дашевский, Ю.С. Юсфин, А.А. Александров,
Л.И. Леонтьев, Г.С. Подгородецкий, В.И. Губанов
Поступила 3 июня 2013 г.