

**ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ
ПЕРВАПОРАЦІЙНОГО ОЧИЩЕННЯ ВОДИ****І. А. БУРТНА, Л. І. РУЖИНСЬКА, Л. С. РУДЕНКО***

Кафедра біотехніки та біоінженерії, НТУУ «Київський політехнічний інститут», м. Київ, УКРАЇНА
*email: rudenko.lesia@gmail.com

АНОТАЦІЯ Останнім часом все більшого поширення набувають мембранні процеси, які покликані не тільки зберегти навколишнє середовище, а й вирішувати технологічні завдання. Одне з таких завдань - вилучення органічних домішок з водних сумішей з подальшою можливістю їх повторного використання у виробничому циклі. В даній статті представлені результати експериментальних досліджень технологічних параметрів первапораційного очищення води від органічної домішки, аналіз яких дозволяє визначити найбільш ефективний температурний режим ведення процесу.

Ключові слова: первапорація, органічна домішка, регенерація, очищення води, температурний режим, мембранні процеси очищення.

АННОТАЦИЯ В последнее время все большее распространение получают мембранные процессы, которые призваны не только сохранить окружающую среду, но и решать технологические задачи. Одной из таких задач является возможность извлечения органических примесей из водных смесей с последующей возможностью их повторного использования в производственном цикле. В данной статье представлены результаты экспериментальных исследований технологических параметров первапорационной очистки воды от органической примеси, анализ которых позволяет определить наиболее эффективный температурный режим ведения процесса.

Ключевые слова: первапорация, органическая примесь, регенерация, очистка воды, температурный режим, мембранные процессы очистки.

**EXPERIMENTAL RESEARCH OF TECHNOLOGICAL PARAMETERS OF
PERVAPORATION WATER PURIFICATION****I. BURTNA, L. RUZHINSKA, L. RUDENKO**

Department of Bioengineering and Biotechnics, National Technical University of Ukraine «Kyiv Polytechnic Institute», Kyiv, UKRAINE

ABSTRACT Object. Experimental studies of technological parameters of process water purification of organic impurity. Design, methodology, approach. For the study of pervaporation process had been used experimental unit that allows various removal methods vapors of organic substances, hydrodynamic and temperature regimes. The mixture of water with an organic impurity (four carbon chloride) in volume of 2 l and initial concentration of four carbon chloride - 3.13 mg A/l like a model liquid was used. In the experimental unit had been done the series of experiments of the temperature effect to the purification degree of water from the organic impurities. The obtained data had been processed and analyzed.

Conclusions. The pervaporation gives an opportunity efficiently allocate organic components from water mixtures and mixtures of organic substances. It was found that purification process intensifies with increase the temperature of the model liquid applying to separation. The model liquid, which was heated to 60° C concentration of organic impurity in the final stage of purification is two times less than for model liquid with temperature 20° C. Along with it we can see that the concentration of organic impurities in a model liquid is greater than the maximum allowable. In other words, it is necessary to continue residence time of the model liquid for purification or use the hybrid schemes, which combine the pervaporation with sorption by membrane elements.

In the future research is planned to continue pervaporation at different temperatures, and its combination with sorption by membrane elements.

Keywords: pervaporation; water purification; membrane element; organic impurity; model liquid; technological parameters of process water purification;

Вступ

Щороку ми спостерігаємо прорив науки та техніки в різних галузях, який призводить до зростання кількості населення Землі. Цей процес в

свою чергу потребує збільшення кількості виробничих підприємств, а також відповідних енергетичних і сировинних ресурсів для їх продуктивного функціонування. Таким чином постає

проблема вичерпності та забруднення природних ресурсів.

Одним з таких ресурсів є вода, і вона присутня у всіх сферах людської діяльності. Тому водопідготовка та водопостачання стають важливими елементами як промисловості так і побуту.

На сьогодні одним з питань водопідготовки та водоочистки стало утворення значної кількості води (водних сумішей), яка містить різноманітні органічні і неорганічні з'єднання, що суттєво забруднюють наявні водні ресурси. Традиційні технології очищення води, які засновані на коагуляції та відстоюванні, на окисненні чи іонному обміні виявляються малоефективними в умовах більш жорстких вимог до якості води [1, 2]. Виникає необхідність більш ретельної підготовки води для різноманітних потреб людини та очистки стічних вод і утилізації відходів за допомогою екологічно безпечних і малозатратних процесів. До таких технологій, що динамічно розвиваються і активно впроваджуються в практику, в першу чергу слід віднести мембранні технології. Їх перевагою є не тільки отримання очищеної води відповідної якості, а й можливість вилучення цінних компонентів, які в подальшому можуть бути регенеровані і використані у виробництві.

Мембранні методи очищення води засновані на властивості мембран пропускати переважно одні речовини набагато краще, ніж інші. Особливу увагу слід надати первапорації, оскільки саме в цьому процесі за допомогою непористих мембран вилучають із води домішки органічних речовин (спиртів, ацетону, бензолу, толуолу, хлоропхідних аліфатичних вуглеводнів та ін.). При здійсненні цього процесу суміш, що розділяється і концентрат є рідкими, а перміат, пройшовши через мембрану, виділяється у вигляді пари [3].

Аналіз літературних даних показує, що переважне число досліджень у сфері мембранних технологій розглядають питання створення нових матеріалів для мембран та їх наступну модифікацію [4]. На ряду з вибором матеріалу ,актуальним є вивчення впливу різних технологічних параметрів на ефективність розділення і вивчення механізму процесу переносу [5, 6, 7].

Використання первапорації досліджується у багатьох практичних аспектах, таких як:

- очищення різних стічних вод [8, 9, 10,11];
- видалення легколетких органічних компонентів з ґрунтової та питної води;
- регенерація органічних компонентів [12];
- поділ продуктів ферментації в біотехнології [4, 13];
- розділення сумішей органічних компонентів [4, 14, 15, 16].

Але не дивлячись на сьогоднішній розвиток теоретичних та практичних досліджень, первапораційний поділ обмежено застосовується в промисловості, хоча первапорація може бути

альтернативою для багатьох промислових процесів, таких як дистиляція, ректифікація, азеотропна і екстрактивна ректифікація, екстракція і адсорбція [13].

Порівняно з цими процесами первапорація має низку переваг серед яких висока ефективність процесу і можливість поділу азеотропних сумішей (при первапорації ефективність розділення в основному визначається властивостями мембран, що використовуються та умовами проведення процесу, тобто фізико-хімічні властивості компонентів і сумішей, що розділяються грають значно меншу роль, ніж в інших процесах поділу); безреагентність (зазвичай при проведенні первапорації не використовуються додаткові реагенти, винятком є випадки, коли додавання цих реагентів є вимушеним прийомом для збільшення селективності розділення [17]); можливість використання низькопотенційного тепла (у разі первапорації, на відміну від ректифікації, немає необхідності нагрівати суміш , що розділяється до температури кипіння, що відкриває можливість використання низькопотенційного тепла); енергоощадливість процесу (в первапорації енергія витрачається на випаровування перміату.); компактність обладнання та експлуатаційні переваги (модульність мембранних установок дозволяє простим додаванням або відключенням мембранних апаратів збільшувати або знижувати продуктивність по суміші, що розділяється; для забезпечення роботи мембранних апаратів необхідно суттєво меншу кількість основного обладнання, ніж, наприклад, у випадку ректифікаційної колони, що спрощує як управління установкою, так і її вихід на технологічний режим) [18, 19].

Виділення органічних компонентів з води/водних сумішей первапораційним поділом дозволяє не тільки очистити воду та розділяти виділені компоненти на окремі фракції, а й забезпечити повторне їх використання у виробничому циклі.

Мета статті

Метою даної статті є встановлення впливу температури проведення процесу первапораційного очищення води від органічних домішок шляхом експериментальних досліджень.

Основна частина

Для проведення дослідження первапораційного процесу виділення органічної домішки було використано експериментальну установку, що дозволяє варіювати способи відводу парів органічних речовин, гідродинамічні і температурні режими.

До складу даної установки входять наступні основні апарати (рис.1): кожухотрубний теплообмінник 1, в якому вихідна суміш (модельна

рідина) підігривається до необхідної температури (гарячий теплоносій – вода), мембранний апарат 2 (в цьому апараті безпосередньо проходить процес розділення суміші) з металевим корпусом і сорочкою для охолоджуючого теплоносія , в якості якого використовується холодна вода із стаціонарної водопровідної мережі, збірник конденсату 3.

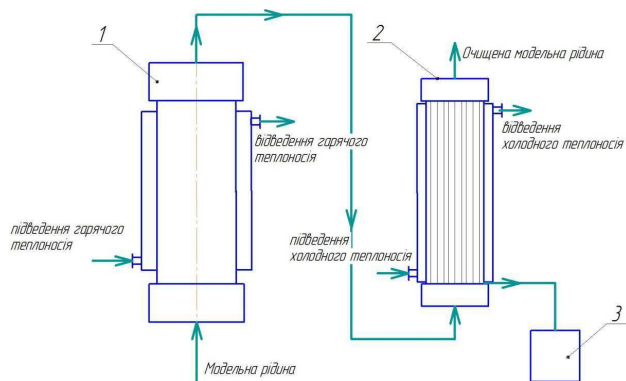


Рис. 1 – Схема експериментальної установки:
1 – кожухотрубний теплообмінник; 2 – мембранний апарат; 3 – збірник конденсату.

Органічні домішки, які були виділені в мембранному апараті, конденсуються на стінці цього апарату за рахунок охолоджуючого теплоносія сорочці. Сконденсована речовина відводиться через штуцер до збірника конденсату.

При дослідженні первапорації при різних температурних режимах у якості вихідної суміші використовується вода з органічною домішкою чотирьох хлористим вуглецем (модельна рідина) об'ємом 2 л. Концентрація чотирьох хлористого вуглецю – 3,13 мг/л.

Таблиця 1. – Визначення концентрації органічних компонентів з часом перебування на очистці за зміни температурного режиму

Найменування органічної речовини, температурний режим	Вих. конц.	2 години	4 години	5 годин	6 годин	ГДК	Результат порівняння з ГДК
Чотирьох-хлористий вуглець	мг/л	мг/л	мг/л	мг/л	мг/л	мг/л	
1. t=20°C	3,13	2,5	2,24	2,08	1,74	0,3	
2. t=60°C	3,1	1,6	1,5	1,4	0,8	0,3	>N

На експериментальній установці було здійснено серію дослідів з впливу температури на ступінь очистки від органічних домішок. В

експериментах використовувалася модельна рідина (суміш води з чотирьох хлористим вуглецем) при t=60°C, а також при t=20°C. Результати дослідів впливу температури суміші на кінцеву концентрацію органічного компоненту після первапораційного розділення наведено у таблиці 1.

Результати проведених досліджень доводять зменшення органічної домішки у вихідній суміші при використанні для їх виділення методу первапорації при різних температурних режимах.

Обговорення результатів

В результаті проведеного дослідження ми спостерігаємо, що при підвищенні температури вихідної суміші інтенсифікувалося проходження органічних домішок через полімерну мембрану. На рисунку 2 зображено зменшення концентрації органічної домішки (чотирьох-хлористого вуглецю) при застосуванні різних температурних режимів.

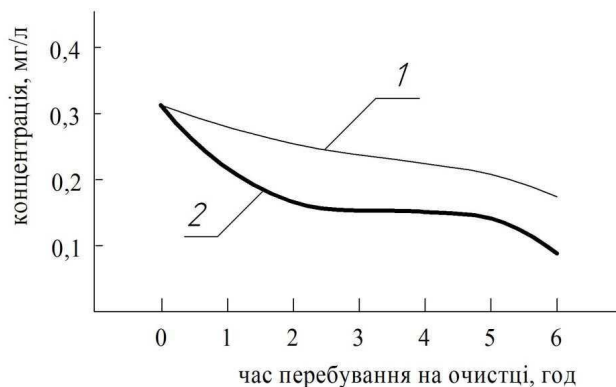


Рис. 2 – Графік залежності концентрації чотирьоххлористого вуглецю в модельній рідині:
1 – при t = 20°С ; 2 – при t = 60°С .

Аналіз отриманих результатів показує зменшення органічної домішки у модельній рідині, що свідчить про значний ступінь очищення забрудненої води при використанні підвищеної температури вихідної суміші, але оскільки значення концентрацій є більшими за гранично допустимі значення то необхідно або продовжити час перебування модельної рідини на очистці, або використати поєднання первапорації з наступною сорбцією мембранними елементами [20, 21, 22].

Отримані результати дозволяють оцінити вплив температури на продуктивність процесу. При збільшенні температури вихідної суміші з 20°C до 60°C концентрація органічної домішки на кінцевому етапі очистки відповідно становить 1,74 мг/л та 0,88 мг/л. Тобто інтенсифікується проходження органічних домішок через полімерну мембрану.

Висновки

Отже первапораційний поділ дає можливість ефективно виділяти органічні компоненти з водних сумішей/води (очищення стічних вод, осушка органічних розчинників), а також з суміші органічних речовин. Перспективність первапорації пов'язана, в першу чергу з високою ефективністю процесу первапорації в порівнянні з іншими процесами поділу, з можливістю розділення азеотропних сумішей, малою енергоємністю, безреагентністю і компактністю обладнання, а по-друге з актуальністю розв'язуваних завдань.

Аналізуючи отримані експериментальні дані, можна зробити висновок, що процес очищення інтенсифікується при збільшенні температури модельної рідини, подаваної на розділення, про що свідчить графік залежності концентрації органічного компоненту від температури (рисунок 2).

Наглядно бачимо, що використання мембранної очистки на даному етапі не забезпечило концентрацій органічної домішки менших за гранично допустимі. Це свідчить про те, що необхідно або продовжити час перебування модельної рідини на очистці, або поєднати первапорацію з сорбцією мембранними елементами.

В подальшому планується продовжити дослідження первапорації при різних температурних режимах, а також її поєднання з сорбцією мембранними елементами.

Поєднання первапорації та сорбції мембранними елементами відкриває нові перспективи в очищенні води.

Список літератури

1. **Запольський, А. К.** Водопостачання, водовідведення та якість води: Підручник / **А. К. Запольський**. – К.: Вища шк., 2005. – 671 с.
2. **Шапочка, М. К.** Основи екології і економіки природокористування. Навчально-методичні матеріали Сумського державного Університету / **М. К. Шапочка**. – [Електронний ресурс] Режим доступу: <http://sumdu.telesweet.net/doc/lections/Osnovyi-ekologii-i-ekonomiki-prirodopolzovaniya/8332/index.html>
3. **Koros, W. J.** Terminology for membranes and membrane processes/ **W. J. Koros, Y. H. Ma, T. Shimidzu** // *J. Membr. Sci.* – 1996. – №120. – P.149-159.
4. **Поляков, А. М.** Некоторые аспекты первапорационного разделения жидких смесей. Часть 1 (обзор) / **А. М. Поляков** // *Серия. Критические технологии. Мембраны*. – 2004. – № 4 (24). – С. 29-44.
5. **Дытнерский, Ю. И.** Исследование гидродинамических факторов при разделении жидких смесей с помощью полимерных пленок/ **Ю. И. Дытнерский, В. Н. Головин, Н. В. Кочергин, Р. Г. Кочаров, Л. И. Ильин** // *Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева*. – 1966. – Т. 51 № 1. – С. 39-42.
6. **Эльберт, А. А.** Влияние условий отвода паров, проникших через пленку, и физических свойств компонентов смеси на коэффициент разделения двойных смесей угле водородов / **А. А. Эльберт, Ю. И.**

- Дытнерский, Н. Ф. Кононов** // *Журн. прикл. хим.* – 1968. – Т. 41. №10. – С. 2240-2243.
7. **Эльберт, А. А.** Влияние свойств компонентов жидких однородных смесей на скорость и селективность их разделения с помощью полиэтиленовых пленок/ **А. А. Эльберт, Ю. И. Дытнерский, Н. Ф. Кононов** // *Журн. прикл. хим.* – 1968. – Т.41 №8 – С. 1790 -1795.
8. **Oliveira, T. A. C.** Pervaporation-biological oxidation hybrid process for removal of volatile organic compounds from wastewaters/ **T. A. C. Oliveira, J. T. Scarpello, A. G. Livingston** // *J. Membr. Sci.* – 2002. – V 195. – P. 75-88.
9. **Буртная, И. А.** Исследование очистки сточных вод от органических веществ с использованием мембранной технологии / **Буртная И. А., Литвиненко Д. В.** // Материали за 4-а международна научна практична конференция «Бъдещето проблемите на световната наука», – 2008. – Том 20. Екология. Селско стопанство. Ветеринарна наука. София. «Бял ГРАД-БГ» ООД – С.19-22.
10. **Буртна, И. А.** Мембранны технологии очищения промышленных стоков від органических компонентов / **Буртна И. А., Литвиненко Д. В.** // Материали за 5-а международна научна практична конференция «Бъдещето проблемите на световната наука», – 2009. – Том 23. Екология. География и геология. Селско стопанство. Ветеринарна наука. София. «Бял ГРАД-БГ» ООД – С.30-32.
11. **Буртная, И. А.** Исследование выделения органических веществ из сточных вод с использованием первапорационного мембранного аппарата / **И. А. Буртная, Л. И. Ружинская, Д. В. Литвиненко** // Материали за 3-а международна научна практична конференция «Умение и нововъведения», – 2007. – Том 13. Лекарство. Ветеринарна наука. Химия и химически технологии. Екология. Селско стопанство. София. «Бял ГРАД-БГ» ООД – С. 56-58.
12. **Marion, K. Buckley-Smith.** The Use of Solubility Parameters to select membrane materials for Pervaporation of organic mixtures / **K. Marion Buckley-Smith**. – The University of WAIKATO, Hamilton, NewZealand. – 2006. – P. 18-56.
13. **Lipnizki, F.** Use of Pervaporation-Bioreactor Hybrid Processes in Biotechnology./ **F. Lipnizki, S. Hausmanns, G. Laufenberg, R. Field, B.Kunz** // *Chem. Eng. Tech.* – 2000. – V.23 №7. – P.569-577.
14. **Garcia Villaluenga, J.P.** A review on the separation of benzene/cyclohexane mixtures by pervaporation processes / **J.P. Garcia Villaluenga, A. Tabe-Mohammadi** // *J. Membr. Sci.* – 2000. – V. 169 №1. – P. 159-164.
15. **Flanders, C. L.** Separation of C6 isomers by vapor permeation and pervaporation through ZSM-5 membranes / **C. L. Flanders, V. A. Tuan, R. D. Noble, J. L. Falconer** // *J. Membr. Sci.* – 2000. – V. 176 №1. – P. 43-49.
16. **Luo, G. S.** Separation of ethyl tert-butyl ether-ethanol by combined pervaporation and distillation / **G. S. Luo, M. Niang, P. Schaetzel** // *Chem. Eng. J.* – 1997. – V. 68, № 1. – P. 139 - 143.
17. **Huang, R. Y. M.** Pervaporation Membrane Separation Processes / **R. Y. M. Huang** // Elsevier, Amsterdam. – 1991. – 479 p.
18. **Wytcherley, R. W.** The separation of meta- and paraxylene by pervaporation in the presence of CBr₄, a selective feed-complexing agent / **R. W. Wytcherley, F. P. McCandless** // *J. Membr. Sci.* – 1992. – V. 67, №1 – P. 67-81.
19. **Дытнерский, Ю. И.** Основные процессы и аппараты химической технологии: пособие по проектированию/

- под ред. Ю. И. Дыгнерского. – Москва: Химия. – 1991. – 496 с.
20. Буртна, І. Процеси переносу в полімерних мембранах. Частина 2 / І. Буртна // *Східно-Європейський журнал передових технологій*. – 2013. – Т. 2, N 11(62). – С. 41-44. DOI : 10.15587/1729-4061.2013.11731.
 21. Буртная, И. Процеси переносу в полімерних мембранах. Частина 4 / И. Буртная, О. Гаччиладзе // *Східно-Європейський журнал передових технологій*. – 2014. – Т. 2, N 6(68). – С. 4-11. DOI: 10.15587/1729-4061.2014.23383.
 22. Буртная, И. Математична модель процесу сорбції полімерними мембранними елементами рідких органічних речовин / И. Буртная, Л. Ружинська, М. Мурашко, Л. Руденко // *Східно-Європейський журнал передових технологій*. – 2014. – Т. 6, N 6(72). – С. 19-23. DOI : 10.15587/1729-4061.2014.32027.
 - 10 Буртнаја, І. А., Литвіненко, Д. В. Materiali za 5-a mezhdunarodna nauchna praktichna konferencija «B#deshheto problemite na svetovnata nauka» (Materials 5th International Scientific Conference "Future problems of world science"), Sofia, 2009, 30-32.
 - 11 Буртнаја, І. А., Ружинська, Л. І., Литвіненко, Д. В. Materiali za 3-a mezhdunarodna nauchna praktichna konferencija «Umenie i novov#vedenija» (Materials 3rd international scientific conference "knowledge and innovation"), Sofia, 2007, 56-58.
 - 12 Marion, K. Buckley-Smith The Use of Solubility Parameters to select membrane materials for pervaporation of organic mixtures. The University of WAIKATO, Hamilton, NewZealand, 2006, 18-56.
 - 13 Lipnizki, F., Hausmanns, S., Laufenberg, G., Field, R., Kunz, B. Use of Pervaporation-Bioreactor Hybrid Processes in Biotechnology. *Chemical Engineering & Technology*, 2000, **23**(7), 569-577.
 - 14 Garcia Villaluenga, J. P., Tabe-Mohammadi, A. A review on the separation of benzene/cyclohexane mixtures by pervaporation processes. *Journal of Membrane Science*, 2000, **169**(1), 159-164.
 - 15 Flanders, C. L., Tuan, V. A., Noble, R. D., Falconer, J. L. Separation of C6 isomers by vapor permeation and pervaporation through ZSM-5 membranes. *Journal of Membrane Science*, 2000, **176**(1), 43-49.
 - 16 Luo, G. S., Niang, M., Schaetzel, P. Separation of ethyl tert-butyl ether-ethanol by combined pervaporation and distillation. *Chemical Engineering Journal*, 1997, **68**(1), 139 - 143.
 - 17 Huang, R. Y. M. Pervaporation Membrane Separation Processes. Elsevier, Amsterdam, 1991, 479 p.
 - 18 Wytcherley, R. W., McCandless, F. P. The separation of meta- and paraxylene by pervaporation in the presence of CBr4, a selective feed-complexing agent. *J. Membr.Sci.*, 1992, **67**, 67 - 81.
 - 19 Dytnerskij, Ju. I. Osnovnye processy i apparaty himicheskoy tehnologii: posobie po proektirovaniju, Moscow: Himija, 1991, 496 p.
 - 20 Буртнаја, Y. Protsey perenosu v polimernykh membranakh. Chastyna 2. *Skhidno-Yevropeys'kyy zhurnal peredovykh tekhnolohiy*, 2013, **2**, 11(62), 41-44. DOI: 10.15587/1729-4061.2013.11731
 - 21 Буртнаја, Y., Hachechyladze, O. Protsey perenosu v polimernykh membranakh. Chastyna 4. *Skhidno-Yevropeys'kyy zhurnal peredovykh tekhnolohiy*, 2014, **2**, 6(68), 4-11. DOI: 10.15587/1729-4061.2014.23383.
 - 22 Буртнаја, Y., Ruzhyn'ska, L., Murashko, M., Rudenko, L. Matematychna model' protsesu sorbtsiyi polimernymy membrannymy elementamy ridkykh orhanichnykh rehovyn. *Skhidno-Yevropeys'kyy zhurnal peredovykh tekhnolohiy*, 2014, **6**, 6(72), 19-23. DOI: 10.15587/1729-4061.2014.32027
 - 1 Zapol's'kij, A. K. Vodopostachannja, vodovidvedennja ta jakist' vodi: Pidruchnik. – Kyiv: Vishha shk., 2005, 671.
 - 2 Shapochka, M. K. Osnovi ekologii i ekonomiki prirodokoristuvannja. Navchal'no-metodichni materialy Sums'kogo derzhavnogo Universitetu. [Web] <http://sumdu.telesweet.net/doc/lections/Osnovy-i-ekologii-i-ekonomiki-prirodopolzovaniya/8332/index.html>
 - 3 Koros, W. J., Ma, Y. H., Shimidzu, T. Terminology for membranes and membrane processes. *Journal of Membrane Science*, 1996, **120**, 149-159.
 - 4 Poljakov, A. M. Nekotorye aspekty pervaporacionnogo razdelenija zhidkih smesej. Chast' 1 (obzor). *Serija. Kriticheskie tehnologii. Membrany*, 2004, **4** (24), 29-44.
 - 5 Dytnerskij, Ju. I., Golovin, V. N., Kochergin, N. V., Kocharov, R. G., Il'in, L. I., Issledovanie gidrodinamicheskikh faktorov pri razdelenii zhidkih smesej s pomoshh'ju polimernykh plenok. *Tr. MHTI im. D. I. Mendeleeva*, 1966, **51**(1), 39-42.
 - 6 Jel'bert, A. A., Dytnerskij, Ju. I., Kononov, N. F. Zhurn. prikl. him., Vlijanie uslovij otvoda parov, pronikshih cherez plenku, i fizicheskikh svojstv komponentov smesi na kojefficient razdelenija dvojnynh smesej ugle vodorodov. 1968, **41**(10), 2240-2243.
 - 7 Jel'bert, A. A., Dytnerskij, Ju. I., Kononov, N. F. Vlijanie svojstv komponentov zhidkih odnorodnyh smesej na skorost' i selektivnost' ih razdelenija s pomoshh'ju polijetilenovyh plenok. *Zhurn. prikl. him.*, 1968, **41**(8), 1790 -1795.
 - 8 Oliveira, T. A. C., Scarpello, J. T., Livingston A. G. Pervaporation-biological oxidation hybrid process for removal of volatile organic compounds from wastewaters. *Journal of Membrane Science*, 2002, **195**, 75-88.
 - 9 Буртнаја, І. А., Литвіненко, Д. В. Materiali za 4-a mezhdunarodna nauchna praktichna konferencija «B#deshheto problemite na svetovnata nauka» (Materials 4th International Scientific Conference "Future problems of world science"), Sofia, 2008, 19-22.

Надійшла (received) 15.10.2015