

Ю.Г. Змиевский, И.И. Киричук, В.Г. Мирончук

**МЕМБРАННАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД,
ПОЛУЧЕННЫХ ПОСЛЕ ПЕРЕРАБОТКИ МОЛОЧНОЙ
СЫВОРОТКИ**

Национальный университет пищевых технологий,
г. Киев, Украина
ygazm@meta.ua

Проведены исследования по разделению обратным осмосом низкого давления и электродиализом модельных растворов нанофильтрационного пермеата молочной сыворотки, который на большинстве предприятий является сточной водой. Предложена технологическая схема очистки таких сточных вод. Рекомендован электродиализ, при помощи которого можно удалять до 80 % минеральных солей с последующим концентрированием дилуата обратным осмосом низкого давления. Описаны пути возможного использования полученных растворов.

Ключевые слова: нанофильтрационный пермеат, обратный осмос, сточные воды, электродиализ.

Введение. Активное внедрение в пищевую промышленность мембранных процессов требует разработки вспомогательных технологий, связанных с утилизацией и переработкой образующихся сточных вод. При нанофильтрации молочной сыворотки получают пермеат, усредненный состав которого следующий, г/дм³: Ca²⁺ – 0,010, Na⁺ – 0,162, K⁺ – 0,756, Cl⁻ – 0,889, Mg²⁺ – 0,006, лактоза – 1,1 – 2,0 [1 – 3]. В большинстве случаев он не используется и направляется в комплекс сооружений систем водоотведения. Таким образом теряется около 65 % (от объема переработанной сыворотки) воды, которую после предварительной очистки можно использовать как техническую.

Известны технологии [4, 5] концентрирования обратным осмосом нанофильтрационного пермеата молочной сыворотки, концентрат которого предлагается [4] использовать для регенерации ионообменных колонок, потому что в нем практически отсутствуют соли

©Змиевский Ю.Г., Киричук И.И., Мирончук В.Г., 2014

жесткости и другие поливалентные ионы. Однако такая технология предусматривает отсутствие лактозы, хотя для многих нанофильтрационных мембран ее количество в пермеате может достигать до 2 г/дм³ [1]. Очевидно, что органические соединения будут негативно влиять на свойства ионообменных смол. Целесообразно извлекать лактозу и направлять ее на дальнейшую переработку.

Недостатком описанной выше технологии также является невысокая концентрация получаемого раствора, что связано с повышением его осмотического давления и снижением эффективной движущей силы обратного осмоса.

Цель данной работы – разработка рациональной технологической схемы очистки с помощью мембранных процессов сточных вод, получаемых после нанофильтрации молочной сыворотки, для дальнейшей утилизации или использования.

Методика эксперимента. Использовали обратноосмотическую мембрану ESPA-1 ("Hydranautics", США), а также катионитовую Ralex CMH-PES и анионитовую Ralex AMH-PES мембраны производства фирмы "MEGA" (Чехия).

Для исследования процесса обратного осмоса низкого давления применяли баромембранную лабораторную установку тупикового типа с эффективной площадью мембраны $1,96 \cdot 10^{-3}$ м². Температура растворов при проведении экспериментов была в пределах 20 ± 3 °С. Продолжительность экспериментов – 1 – 1,5 ч.

Процесс электродиализа изучали на лабораторной установке, которая состояла из трех насосов, трех емкостей, выпрямителя тока, измерительных приборов и электродиализатора. Последний состоял из прижимных плит, двух графитовых электродов и семи камер (двух электродных, двух буферных, двух непроточных камер концентрирования и одной дилуатной). Длина камер составляла 16, ширина – 1 см (толщина проточных камер составляла 3, а непроточных – 9 мм); эффективная площадь мембран – $1,6 \cdot 10^{-3}$ м². Раствор перед попаданием в камеру проходил участок стабилизации потока длиной 4 см. На клеммы электродов подавали постоянный ток с помощью выпрямителя тока ВСА-111К. Измеряли общее напряжение на клеммах электродов, а также на одной мембранной ячейке. В последнем случае использовали капилляры Луггина, установленные в непроточные камеры концентрирования. Капилляры подсоединяли к хлорсеребряным электродам ЭВЛ-1М3.1 (Беларусь),

которые, в свою очередь, подключали к вольтметру с высоким омическим сопротивлением.

Объемную скорость растворов регулировали с помощью байпасов. В электродные камеры подавали раствор Na_2SO_4 при концентрации 2 г/дм^3 , в буферные и рабочую – модельный раствор нанофльтрационного пермеата молочной сыворотки при концентрации 4 и 50 г/дм^3 (в зависимости от условий эксперимента); в непроточные камеры концентрирования перед началом эксперимента заливали раствор NaCl при концентрации 2 г/дм^3 . Во время обессоливания объем концентрата в непроточных камерах увеличивался, его избыток самовольно вытекал через предусмотренные для этого в верхней части камер капилляры. Температура растворов при проведении экспериментов составляла $30 \pm 2^\circ\text{C}$.

Для приготовления модельных растворов лактозы и нанофльтрационного пермеата использовали "пищевую" лактозу, а все неорганические вещества были квалификации "х.ч.". Для приготовления раствора с концентрацией 4 г/дм^3 использовали $1,5 \text{ г KCl}$, $0,46 \text{ г NaCl}$, $0,04 \text{ г CaCl}_2$ и 2 г лактозы, а для приготовления раствора с концентрацией 50 г/дм^3 – $18,6 \text{ г KCl}$, $5,9 \text{ г NaCl}$, $0,5 \text{ г CaCl}_2$ и 25 г лактозы, которые засыпали в мерную колбу и "доводили" дистиллированной водой до метки 1000 см^3 .

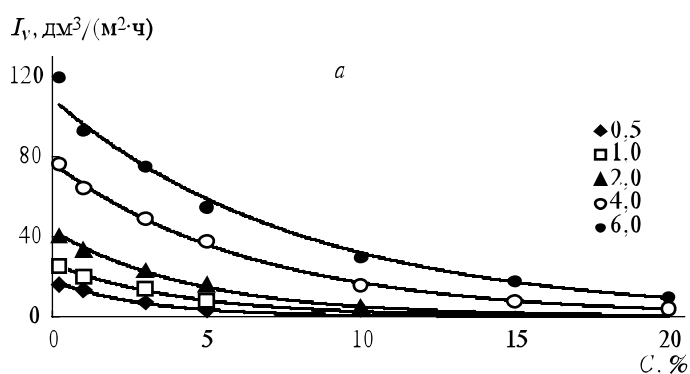
При определении предельной плотности тока применяли метод, описанный в [6], а также метод получения вольт-амперных характеристик (ВАХ). В первом случае изучали зависимость плотности тока i от напряжения U , измеряемого с помощью капилляров Луггина. На основании полученных результатов строили график зависимости величины $U/i - 1/i$, которая представляет собой параболическую кривую. За предельную плотность тока принимали величину i , соответствующую точке перегиба параболической кривой. Во втором случае строили график зависимости $U - i$ и за предельную принимали плотность тока, соответствующую точке перегиба этой кривой.

Общую концентрацию минеральных веществ измеряли с помощью кондуктометра HANNA Instruments с температурным компенсатором. Концентрацию ионов калия, натрия и кальция измеряли на пламенном фотометре. При разделении обратным осмосом модельных растворов лактозы ее концентрацию в пермеате определяли путем высушивания 3 см^3 раствора в специальном бюксе с двумя прослойками марли на дне при 105°C [7].

Результаты и их обсуждение. Для эффективной утилизации упомянутых сточных вод необходимо их предварительно сконцентрировать. В этом случае растворенные вещества можно получить в сухом виде при помощи сушки или кристаллизации [8, 9]. Однако практически равное количество органических (лактоза) и неорганических компонентов сужает область дальнейшего применения таких порошков и существенно ухудшает кристаллообразование как лактозы, так и минеральных солей [10, 11]. Целесообразным является их разделение и отдельное использование. Предполагается, что эффективным для этого может быть применение электродиализа, а также обратного осмоса низкого давления. Необходимо было определить, в какой последовательности использовать данные процессы. Например, в технологиях глубокой деминерализации молочной сыворотки давно считается обоснованным ее предварительное сгущение перед электродиализом [12], что ведет к снижению энергозатрат. Поэтому были рассмотрены два варианта обработки – обратный осмос/электродиализ и электродиализ/обратный осмос.

Исследование обратного осмоса. При обратном осмосе в рабочих камерах необходимо создавать высокое давление, что является основным недостатком процесса. Поэтому при экспериментах использовали обратноосмотическую мембрану низкого давления ESPA-1, которая при более низкой движущей силе обладает хорошими селективными свойствами и производительностью [13, 14].

Целевым компонентом в сточных водах, получаемых после нанофильтрации молочной сыворотки, является лактоза, поэтому вначале были исследованы разделительные характеристики мембраны ESPA-1 по модельным растворам лактозы (рис. 1).



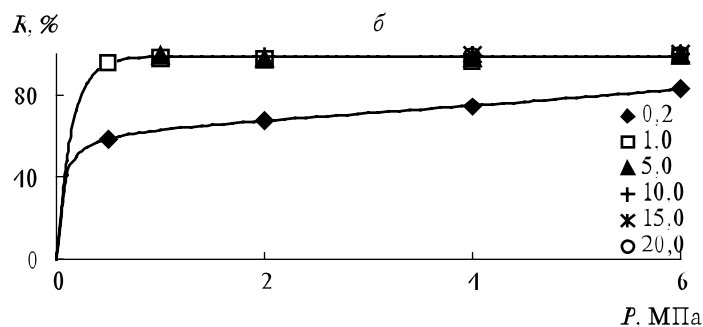
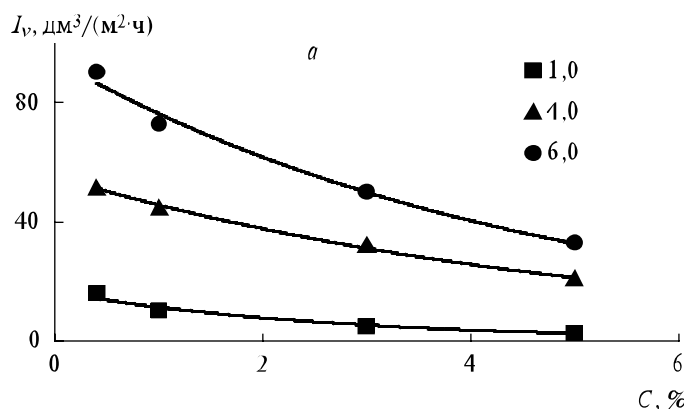


Рис. 1. Экспериментальные данные по разделению модельных растворов лактозы мембраной ESPA-1: а – зависимость удельной производительности I_v от концентрации лактозы при разных давлениях (МПа); б – зависимость селективности мембраны по лактозе R от давления P при разных концентрациях растворенных веществ (%).

При этом наблюдается увеличение удельной производительности I_v пропорционально возрастанию давления в камере. Плавное снижение I_v свидетельствует об отсутствии кристаллизации лактозы на мембране в условиях экспериментов. Как видно из рис. 1, б, на селективность мембраны ESPA-1 по лактозе существенно влияет концентрация последней в растворе. Практически полное ее извлечение во всем исследуемом диапазоне давлений происходит при концентрации 1% и выше. Это явление можно объяснить формированием на поверхности разделения так называемой динамической мембраны, которая дополнительно препятствует проникновению лактозы в пермеат, но при этом пропускает минеральные вещества (рис. 2, б). Чтобы определить, какой фактор (время или концентрация) влияет сильнее на формирование динамической мембраны, было проведено четыре последовательных эксперимента по концентрированию растворов. Между экспериментами мембрану не промывали дистиллированной водой.



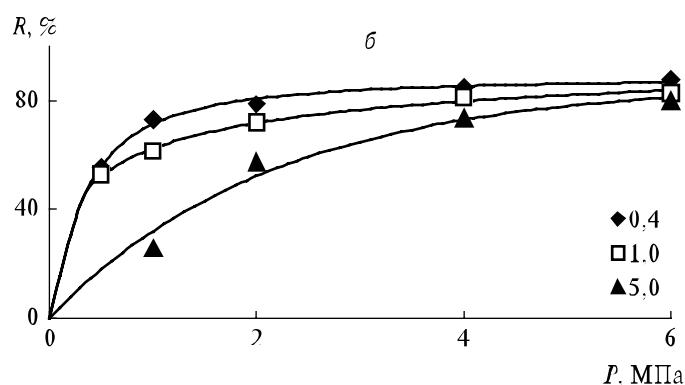


Рис. 2. Экспериментальные данные по разделению модельных растворов на нанофильтрационных пермеатов молочной сыворотки мембраной ESPA-I: а – зависимость удельной производительности от концентрации растворенных веществ при разных давлениях (МПа); б – зависимость селективности мембраны по минеральным солям от давления при разных концентрациях растворенных веществ (%).

Из полученных данных можно сделать вывод, что концентрация растворенных веществ играет основную роль, однако время также влияет на улучшение задерживающих способностей мембраны, хотя и менее заметно (табл. 1). Формирование динамической мембраны с помощью более концентрированных растворов (в данном случае 5%-ных) позволяет повысить селективность на начальной стадии обработки 0,2 %-ного раствора лактозы в среднем на 5% (см. табл. 1, эксперименты 1, 3 и 4).

Таблица 1. Экспериментальные данные, полученные при 2 МПа

Эксперимент 1			Эксперимент 2			Эксперимент 3			Эксперимент 4		
τ , с	C, %	R, %	τ , с	C, %	R, %	τ , с	C, %	R, %	τ , с	C, %	R, %
2750	0,20	88,3	2750	0,50	93,2	3450	5,00	99,8	3400	0,20	94,8
5370	0,25	96,6	5600	0,63	95,2	4400	5,40	99,6	7700	0,27	93,1
10600	0,50	98,3	–	–	–	–	–	–	9900	0,30	93,1

Примечание. C – концентрация лактозы; R – селективность мембраны по лактозе.

При разделении модельных растворов нанофильтрационного пермеата молочной сыворотки селективность R по минеральным солям при давлении до 2 МПа существенно уменьшается с повышением концентрации растворенных веществ. При более высоких давлениях изменение R не так велико, что можно объяснить уплотнением структуры мембраны и сужением пор. В результате наличия солей в исходных растворах были получены пермеаты, солесодержание которых изменялось от 0,365 до 26,120 г/дм³, что является неудовлетворительным для их дальнейшего использования. Поэтому мембрана ESPA-1 в нашем случае может быть применена для концентрирования растворов лактозы, предварительно обедненных минеральными веществами.

Исследование электродиализа. Этот процесс позволяет получать высококонцентрированные солевые растворы, вплоть до 250 г/дм³ [15], что существенно может уменьшить их объем и расширить область применения. При обессоливании растворов электродиализом важно знать величину предельной плотности тока [16]. Принято считать, что процесс эффективен, если она будет ниже предельной [16], хотя в последнее время активно разрабатываются теоретические и практические предпосылки для электродиализного разделения растворов при токах в запредельной области [17]. Для растворов с концентрацией 4 г/дм³ при разных линейных скоростях жидкости над мембраной был определен этот показатель (табл. 2). Дальнейшие эксперименты проводили при плотности тока 150 и 320 А/м². В последнем случае величина тока была максимально близка к предельной, что считается наиболее эффективным режимом [16].

Таблица 2. Значения предельной плотности тока $i_{пред}$ для раствора с концентрацией 4 г/дм³

Линейная скорость раствора, м/с	$i_{пред}$, А/м ²		Среднее значение $i_{пред}$, А/м ²
	метод [6]	ВАХ	
0,308	317	366	342
0,230	342	349	346
0,181	332	325	328
0,122	311	316	313
0,064	265	280	273

Исходя из полученных данных, были рассчитаны удельные затраты энергии W и коэффициент полезного действия η в зависимости от степени обессоливания. Для раствора с концентрацией 50 г/дм^3 (из них около 25 г/дм^3 минеральных солей) высокая степень обессоливания не была достигнута, поэтому пунктирная кривая на рис. 3 является предположением. Она получена путем аппроксимации экспериментальных точек на графике зависимости напряжения от концентрации минеральных веществ и использована в дальнейших расчетах полученного эмпирического уравнения, приняв $\eta = \text{const}$.

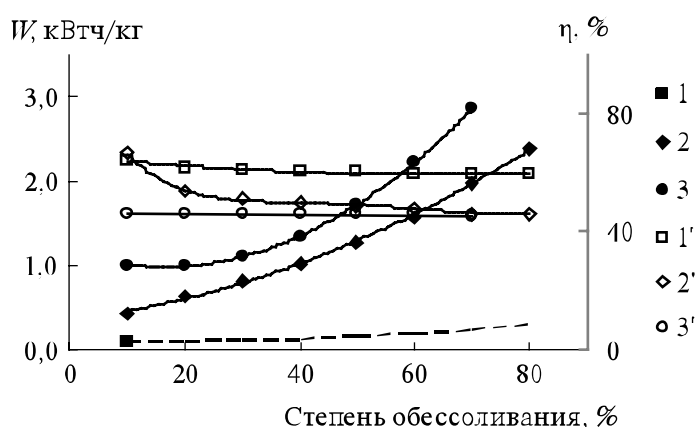


Рис. 3. Зависимость удельных затрат энергии W (заштрихованные символы) и коэффициента полезного действия η (незаштрихованные символы) от степени обессоливания: 1, 1' — $i = 150 \text{ А/м}^2$, исходная концентрация растворенных веществ $C = 50 \text{ г/дм}^3$ (из них солей $C_{\text{сол}} = 25 \text{ г/дм}^3$), скорость потока $v = 0,06 \text{ м/с}$; 2, 2' — $i = 150 \text{ А/м}^2$, $C = 4 \text{ г/дм}^3$ ($C_{\text{сол}} = 2 \text{ г/дм}^3$), $v = 0,06 \text{ м/с}$; 3, 3' — $i = 320 \text{ А/м}^2$, $C = 4 \text{ г/дм}^3$ ($C_{\text{сол}} = 2 \text{ г/дм}^3$), $v = 0,3 \text{ м/с}$.

Данные рис. 3 свидетельствуют, что при одинаковой линейной скорости жидкости над поверхностью мембраны энергозатраты в 4,9 – 8,3 раза ниже, а η в среднем на 10 % выше для более концентрированного раствора. Это можно объяснить достаточно низким уровнем концентрационной поляризации, а также лучшей электропроводностью такой среды.

С повышением уровня деминерализации от 10 до 80 % удельный расход энергии увеличивается в 3,2 – 5,4 раза при плотности тока 150 А/м^2 и составляет 0,438 и 2,386 кВт · ч/(кг соли) для растворов с концентрацией соответственно 50 и 4 г/дм³. Учитывая, что 1 м³ исход-

ного нанофильтрационного пермеата содержит около 2,0 кг соли, то для ее удаления в количестве 80% (конечная концентрация – 0,4 г/дм³) необходимо 3,818 кВт электроэнергии. При плотности тока 320 А/м² W в среднем выше в 1,85 раза, что, скорее всего, связано с высоким уровнем концентрационной поляризации. В таком случае диффузионные слои в дилуатной камере сильно обедняются солями и поэтому имеют более высокое омическое сопротивление.

На рис. 4 показана зависимость изменения массы получаемого концентрата с обеих камер концентрирования от времени. Видно, что основным фактором является плотность тока. Это подтверждается увеличением массы перенесенной сквозь ионообменные мембраны соли за единицу времени.

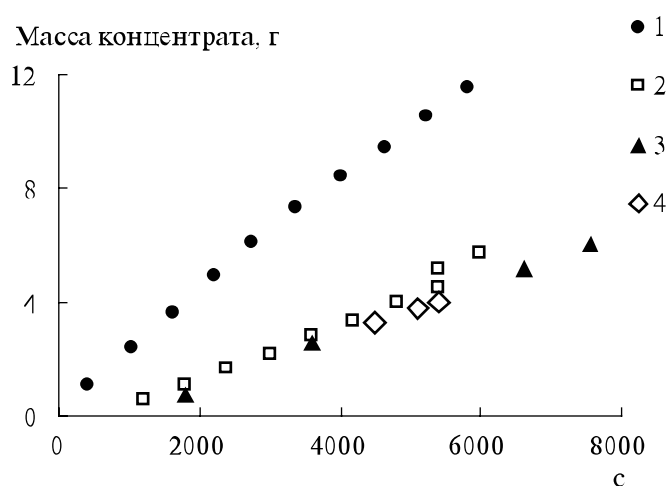


Рис. 4. Зависимость массы концентрата от времени: 1 – $i = 320 \text{ А/м}^2$, $C = 4 \text{ г/дм}^3$ ($C_{\text{con}} = 2 \text{ г/дм}^3$), скорость потока $v = 0,3 \text{ м/с}$; 2 – $i = 150 \text{ А/м}^2$, $C = 4 \text{ г/дм}^3$ ($C_{\text{con}} = 2 \text{ г/дм}^3$), $v = 0,06 \text{ м/с}$; 3 – $i = 150 \text{ А/м}^2$, $C = 50 \text{ г/дм}^3$ ($C_{\text{con}} = 25 \text{ г/дм}^3$), $v = 0,06 \text{ м/с}$; 4 – $i = 150 \text{ А/м}^2$, $C = 50 \text{ г/дм}^3$ ($C_{\text{con}} = 25 \text{ г/дм}^3$), $v = 0,18 \text{ м/с}$.

Вместе с ионами неорганических веществ переносится вода в виде гидратных оболочек [18], а также лактоза за счет диффузии. Для исследуемых мембран перенос лактозы при электродиализе молочной сыворотки не превышает 3 % [12]. В целом для разных типов ионообменных мембран потери лактозы не превышают 1,2 – 6 % и зависят от концентрации, уровня деминерализации и других факторов [12, 19]. Это позволяет сделать вывод, что потери лактозы во время электродиализа будут увеличиваться с повышением ее концентрации [19]. Указанное подтверждает целесо-

образность подачи на электродиализную обработку предварительно несконцентрированных сточных вод. В табл. 3 представлены результаты анализа полученных концентратов. Концентрацию хлоридов рассчитывали из условий электронейтральности растворов.

Таблица 3. Содержание полученных концентратов

i , А/м ²	$C_{\text{общ}}$	$C_{\text{сол}}$	ν , м/с	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Cl^-	Общее соле- содержание
	г/дм ³			г/дм ³				
320	4	2	0,30	50,5	11,4	5,7	73,2	140,8
150	4	2	0,06	51,1	10,6	3,6	68,9	134,2
150	50	25	0,06	70,2	12,3	4,8	92	179,2
150	50	25	0,18	70,4	11,2	3,7	89,0	174,3

* $C_{\text{общ}}$, $C_{\text{сол}}$ – концентрации соответственно всех растворенных веществ и солей.

Технологическая схема очистки сточных вод. Исходя из данных, полученных в процессе разделения растворов, разработана следующая технологическая схема очистки сточных вод после переработки молочной сыворотки. Вначале используют электродиализ для отделения до 80% минеральных веществ при плотностях тока ниже предельных. Образованный дилюат при этом направляют на обратный осмос низкого давления с применением мембран ESPA-1, где лактоза будет сконцентрирована до 200 г/дм³. Это возможно при давлении от 4 до 6 МПа (см. рис. 1, а) или поэтапном его повышении. Для уменьшения потерь лактозы в начальный момент концентрирования (см. рис. 1, б) одноразово повышают ее концентрацию до 10 г/дм³ путем добавления получаемого обратноосмотического концентрата, что обеспечит формирование динамической мембраны на поверхности разделения и практически полное извлечение целевого компонента. Материальные потоки предлагаемой технологической схемы показаны на рис. 5, из которого видно, что из 1000 дм³ сточных вод в среднем получается 10 дм³ лактозного концентрата, а если на первом этапе происходит смешивание растворов – то 52 дм³.

Использование получаемых растворов. Концентрат лактозы может быть направлен на дальнейшее сгущение и кристаллизацию (сушку), а также использован для приготовления пищевых напитков или кондитерских, хлебобулочных и других изделий пищевого назначения. Обратноосмотический пермеат рационально использовать для тех-

нических нужд, что позволит вернуть в производство до 99 % воды от объема переработанных сточных вод. Концентрат солей, получаемый на стадии электродиализа, можно применять для регенерации ионообменных колонок, потому что в нем в основном содержатся одновалентные ионы, такие, как калий, натрий и хлор. Кроме того, он может быть использован в технологиях доочистки водопроводной питьевой воды. Ведь достаточно часто такие технологии предполагают добавление в полностью обессоленную водопроводную воду тех же самых ионов калия, натрия и хлора.

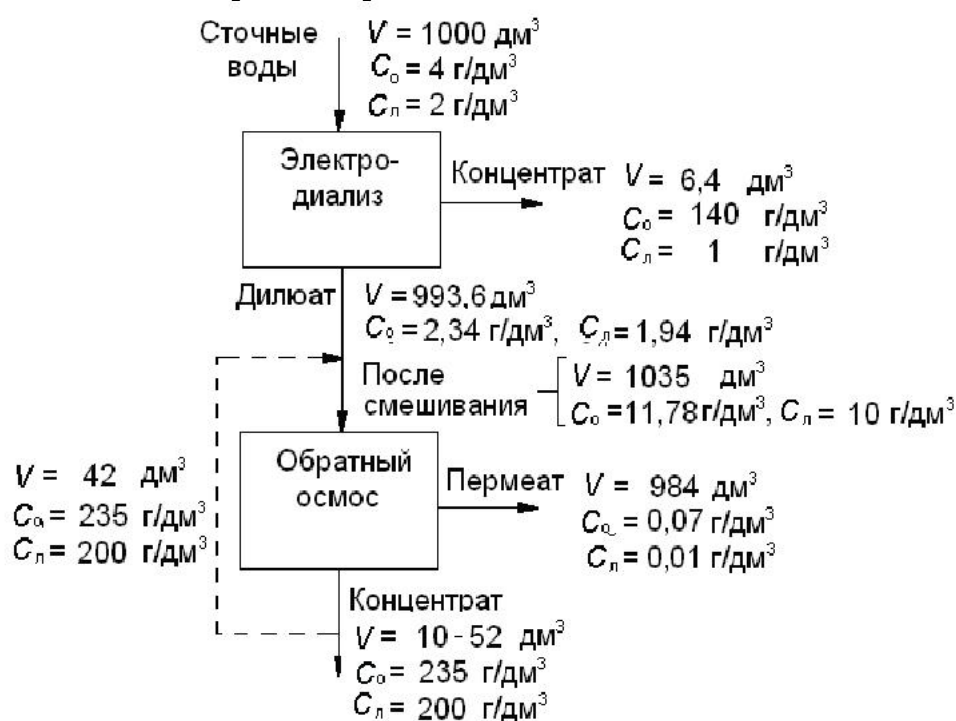


Рис. 5. Материальные потоки технологической схемы очистки сточных вод (V – объем раствора; C_o – концентрация всех растворенных веществ; C_n – концентрация лактозы).

Выводы. Мембраны ESPA-1 в диапазоне давлений от 0,5 до 6 МПа задерживают более 98% лактозы, если ее концентрация равна или выше 1 %, при этом селективность по солям не превышает 88% и уменьшается с повышением концентрации раствора. Эту мембрану целесообразно использовать для очистки сточных вод, получаемых после переработки молочной сыворотки, без предварительного удаления из них минеральных солей.

Энергозатраты на обессоливание исследуемых сточных вод электродиализом уменьшаются в 4,9 – 8,3 раза при повышении концентрации раствора от 4 до 50 г/дм³ и составляют в среднем ~ 0,188 кВт · ч/(кг соли), при этом предполагается, что будут увеличиваться потери лактозы за счет ее диффузии в камеры концентрирования.

Предложена технологическая схема очистки сточных вод, полученных после переработки молочной сыворотки, которая состоит из двух этапов: электродиализа и обратного осмоса низкого давления.

Резюме. Проведено дослідження з розділення зворотнім осмосом низького тиску та електродіалізом модельних розчинів нанofільтраційного пермеату молочної сироватки, який на більшості підприємств є стічною водою. На основі отриманих результатів запропонована технологічна схема очистки зазначених стічних вод. Для цього запропоновано застосовувати процес електродіалізу, за допомогою якого видаляти до 80 % мінеральних солей, з наступним концентруванням ділюату зворотнім осмосом низького тиску. Описані шляхи можливого використання отриманих розчинів.

Yu.G. Zmievskii, I.I. Kyrychuk, V.G. Myronchuk

MEMBRANE WASTEWATER TREATMENT OBTAINED AFTER WHEY PROCESSING

Summary

This paper presents the investigation of separation of model solutions of nanofiltration whey permeate by low pressure reverse osmosis and electrodiolysis. These solutions for the most enterprises are wastewater. On the basis of the obtained results the process flow diagram of its processing was proposed. For this purpose the process of electrodiolysis is used to remove up to 80 % of mineral salts followed by diluate concentration by low pressure reverse osmosis. The possible ways of using of the collected solutions are described.

Список использованной литературы

- [1] *Atra R., Vatai G., Bekassy -Molnar E., Balint A. // J. Food Eng. – 2005. – 67. – P. 325–332.*

- [2] *Dairy Processing Handbook* / Ed. G. Bylund. – Lund: Tetra Pak Processing Systems AB, 1995. – 442 p.
- [3] *Bidhendi G.N., Nasrabadi T.* // *Pakistan J. Biol. Sci.* – 2006. – 9, N5. – P. 991–994.
- [4] *Durham R., Hourigan J., Sleight R.* // *IDF Symp. "Lactose and its Derivatives"* (Moscow, May, 2007) – Moscow, 2007. – P. 11–14.
- [5] *Vourch M., Balannec B., Chaufer B., Dorange G.* // *Desalination.* – 2005. – 172. – P. 245–256.
- [6] *Cowan D., Brown J.* // *Ind. and Eng. Chem. Resh.* – 1959. – 51, N12. – P. 1445–1448.
- [7] *Иныхов Г. С., Брюс Н.П.* Методы анализа молока и молочных продуктов /Справ. пособие. – М.: Пищ. пром-сть, 1971. – 423 с.
- [8] *Rodriguez-DeLaNuez F., Franquiz-Suarez N., Esther Santiago D., Veza J.M., Sathwani J. J.* // *Desalination and Water Treat.* – 2012. – 39, N1/3. – P. 137–148.
- [9] *Комплексная переработка шахтных вод* / Под ред. А.Т. Пилипенко. – К.: Техника, 1985. – 183 с.
- [10] *Кулинченко, В.Р., Мирончук В.Г.* // *Промышленная кристаллизация сахарных веществ.* – К.: НУХТ, 2012. – 426 с.
- [11] *Хамский Е.В.* Кристаллизация в химической промышленности. – М.: Химия, 1979. – 342 с.
- [12] *Simova H., Kysela V., Cernin A.* // *Desalination and Water Treat.* – 2010. – 14. – P. 170–173.
- [13] *Goncharuk V.V., Osipenko V.O., Balakina M.N., Kucheruk D.D* // *J. Water Chem. and Technol.* – 2013. – 35, N2. – P. 71–75.
- [14] *Babak Yu.V., Goncharuk V.V., Mel'nik L.A., Badekha V.P.* // *Ibid.* – 2012. – 34, N6. – P. 288–293.
- [15] *Casas S., Aladjem C., Cortina J.L., Larrotcha E., Cremades L.V.* // *Solvent Extraction and Ion Exchange.* – 2012. – 30. – P. 322–332.
- [16] *Смагин В.Н.* Обработка воды методом электродиализа. – М.: Стройиздат, 1986. – 172 с.
- [17] *Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D., Belova E.I., Sistas F., Huguet P., Pourcelly G., Larchet C.* // *Adv. in Colloid and Interface Sci.* – 2010. – 160, N1/2. – P. 101–123.
- [18] *Заболоцкий В.И., Никоненко В.В.* Перенос ионов в мембранах. – М.: Наука, 1996. – 390 с.
- [19] *Рожкова М.В., Шапошник В.А., Мизилина А.К., Тягунова В.И.* // *Журн. прикл. химии.* – 1992. – 65, №11. – С. 2508–2511.

Поступила в редакцию 17.09.2013 г.