

УДК 666.295.4:666.75

С. М. Азаров¹, А. А. Дробыш¹, Т. Е. Евтухова¹, Д. Н. Балыдко², Т. В. Гамзелева³¹Белорусский национальный технический университет²Министерство труда и социальной защиты Республики Беларусь³Государственное научно-производственное объединение порошковой металлургии**ФОРМИРОВАНИЕ РЕГУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ПОР
В МИКРОФИЛЬТРАЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ ИЗ АЛЮМООКСИДНЫХ
МИКРОСФЕР И МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩИХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ
КОМПОЗИЦИЙ**

Алюмооксидные микросферы (диаметр < 40 мкм), характеризующиеся практически идеальной шарообразной формой, могут формировать на крупнопористых алюмосиликатных подложках селективные слои с регулярной структурой. Теоретически показано, что в этом случае пористость может достигать 47,6%. При этом форма поровых каналов, представляющая собой полости между сферическими частицами с коэффициентом извилистости до 1,0, создает условия для обратной промывки с постоянным периодом фильтроциклов между регенерациями.

В то же время алюмооксидные микросферы с нанодисперсной структурой поверхности, в отличие от алюмосиликатных микросфер, являются новым материалом и процесс спекания таких частиц мало изучен. В настоящей работе исследовали возможность использования спекания алюмооксидных микросфер с целью формирования микрофильтрационного слоя регулярной структуры. Для этого к микросферическому порошку добавляли предварительно обработанную в атриторе шихту $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{MnO}_2$ в количестве 10 мас. % с последующим тщательным перемешиванием компонентов.

Установлено, что спекание микросфер с добавками механоактивированной шихты $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{MnO}_2$ при температурах 930–970°C приводит к образованию регулярной структуры пор, сформированных в присутствии жидкой фазы. При этом величина объемной усадки не превышает 12%. Это говорит об ограниченном смачивании алюмооксидных микросфер жидкой фазой при спекании в исследуемом диапазоне температур. Следовательно, при спекании шихты на основе алюмооксидных микросфер обеспечивается тип жидкофазного спекания. По данным РФА, полученный материал содержит в качестве основной фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд), а также силлиманит орторомбической модификации (25–27%), гексагональный кварц (24–26%), тетрагональный пиролюзит (8–10%).

Ключевые слова: алюмооксидные микросферы, марганецсодержащие алюмосиликатные композиции, свойства материала, структура, фазовый состав.

Для цитирования: Азаров С. М., Дробыш А. А., Евтухова Т. Е., Балыдко Д. Н., Гамзелева Т. В. Формирование регулярной структуры пор в микрофильтрационных материалах из алюмооксидных микросфер и марганецсодержащих алюмосиликатных композиций. // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2022. № 2 (259). С. 175–181.

S. M. Azarau¹, A. A. Drobys¹, T. E. Evtukhova¹, D. N. Balydko², T. V. Gamzeleva³¹Belarusian National Technical University²Ministry of Labor and Social Protection of the Republic of Belarus³State Research and Production Association of Powder Metallurgy**FORMATION OF A REGULAR PORE STRUCTURE IN MICROFILTRATION
MATERIALS FROM ALUMINA MICROSPHERES
AND MANGANESECONTAINING ALUMINOSILICATE COMPOSITIONS**

Aluminum oxide microspheres (diameter < 40 microns), characterized by an almost ideal spherical shape, can form selective layers with a regular structure on large-porous aluminosilicate substrates. Theoretically, it is shown that in this case the porosity can reach 47.6%. At the same time, the shape of the pore channels, which is a cavity between spherical particles with a tortuosity coefficient of up to 1.0, creates conditions for backwashing with a constant period of filter cycles between regenerations.

At the same time, aluminum oxide microspheres with a nanodisperse surface structure, unlike aluminosilicate microspheres, are a new material and the sintering process of such particles has been little studied. In this paper, we investigated the possibility of using sintering of aluminum oxide microspheres in order to form a microfiltration layer of a regular structure. To do this, a charge of $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{MnO}_2$

pretreated in an attritor was added to the microspherical powder in an amount of 10 wt. % followed by thorough mixing of the components.

It is established that sintering of microspheres with additives of mechanoactivated charge $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{MnO}_2$ at temperatures of 930–970°C leads to the formation of a regular pore structure formed in the presence of the liquid phase. At the same time, the volume shrinkage does not exceed 12%. This indicates a limited wetting of aluminum oxide microspheres with the liquid phase during sintering in the temperature range under study. Consequently, when sintering a charge based on aluminum oxide microspheres, a type of liquid-phase sintering is provided. According to the RFA data, the obtained material contains $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (corund) as the main phase, as well as orthorhombic modified sillimanite (25–27%), hexagonal quartz (24–26%), tetragonal pyrolusite (8–10%).

Key words: alumina microspheres, manganese-containing aluminosilicate compounds, material properties, structure, phase composition.

For citation: Azarau S. M., Drobyshev A. A., Eutukhova T. E., Balydko D. N., Gamzeleva T. V. Formation of a regular pore structure in microfiltration materials from alumina microspheres and manganese-containing aluminosilicate compositions. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geocology*, 2022, no. 2 (259), pp. 175–181 (In Russian).

Введение. Микрофильтрационные керамические изделия характеризуются многослойной структурой, состоящей из крупнопористой подложки и селективных слоев. Для повышения проницаемости и ресурса работы изделий перспективно формирование в селективных слоях регулярной структуры пор.

Пример построения регулярной пористой структуры в двумерной области из частиц равного диаметра для различных значений угла упаковки показан на рис. 1 [1].

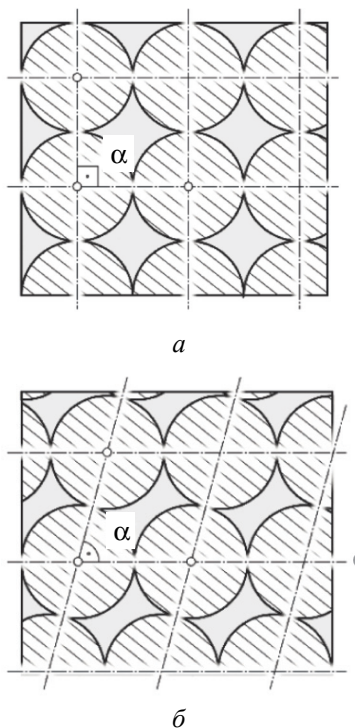


Рис. 1. Модели регулярной пористой структуры из сферических частиц:
а – упаковка при $\alpha = 90^\circ$; б – упаковка при $\alpha = 75^\circ$

Для регулярной пористой структуры со сферическими частицами угол упаковки α определяется как наименьший из углов между двумя прямыми: первая прямая проходит через центры соседних частиц по одному слою, а вторая – через центры соседних частиц на разных слоях. Структурные свойства такой среды определяются способом упаковки частиц и в меньшей степени их диаметром. В частности, теоретическое значение объемной пористости Π для случая, когда характерные линейные размеры выделенного объема много больше диаметров частиц, определяется по известной формуле [1]:

$$\Pi = 1 - \frac{\pi}{6(1 - \cos \alpha)\sqrt{1 + 2 \cos \alpha}}. \quad (1)$$

Как следует из указанной формулы, величина пористости для рассмотренной упаковки не зависит от диаметра частицы и изменяется с ростом α в пределах от $\Pi(60^\circ) = 0,259$ до $\Pi(90^\circ) = 0,476$. Поэтому регулярность пористой структуры оценивается по углу упаковки алюмооксидных микросфер на поверхности селективного слоя. Если углы упаковки алюмооксидных микросфер располагаются в диапазоне 60–90°, то структуру в первом приближении можно считать регулярной. При этом форма поровых каналов, представляющая собой полости между сферическими частицами с коэффициентом извилистости до 1,0, создает условия постоянства длительности периодов фильтрации между регенерациями. Так как алюмооксидные микросферы (диаметр < 40 мкм) характеризуются практически идеальной шарообразной формой, то формирование селективных слоев из таких частиц представляется перспективным.

В то же время алюмооксидные микросферы, способ приготовления которых осуществляется путем гидратации, сушки и прокаливания

продукта термохимической активации тригидрата оксида алюминия, формируются в виде полых сфер толщиной стенки до 5 мкм и нанодисперсной структурой поверхности с размером зерен около 100 нм. Очевидно, что при термообработке алюмооксидных микросфер происходит рекристаллизационное слияние границ между зернами. Причем рекристаллизация из-за нанометрического размера зерен будет доминировать над процессами диффузии при формировании межчастичных контактов [2]. Отмеченные особенности не позволяют организовать регулярную структуру пор и контактные перешейки между алюмооксидными микросферами путем твердофазного спекания, т. е. до момента плавления микросфер контактообразования между ними не происходит [3]. Формирование пористого тела при спекании алюмооксидных микросфер без применения специальных методов не представляется возможным.

Проблему формирования регулярной пористой структуры из алюмооксидных микросфер можно решить организацией жидкофазного спекания. Кинетика процессов, которые будут происходить при спекании микросфер с наличием жидкой фазы, существенно зависит от начальной пористости, количества жидкой фазы, размеров частиц порошка, степени смачивания твердой фазы жидкостью, температуры спекания. Однако можно выделить и несколько общих моментов. В источнике [4] установлено, что в случае ограниченного смачивания жидкостью областей твердой фазы процесс усадки при жидкофазном спекании будет определяться только перегруппировкой микросфер. Это позволяет в условиях частичного смачивания путем подбора объема жидкой фазы избежать основного недостатка при жидкофазном спекании – большого уплотнения.

Для инициирования жидкофазного спекания использовали технологический прием совместного нанесения на предварительно спеченную крупнопористую алюмосиликатную подложку суспензии из алюмооксидных микросфер и мелкодисперсных, совместно механоактивированных порошков алюмосиликатов и оксида марганца. После нанесения селективного слоя экспериментальные образцы проходили термообработку на воздухе.

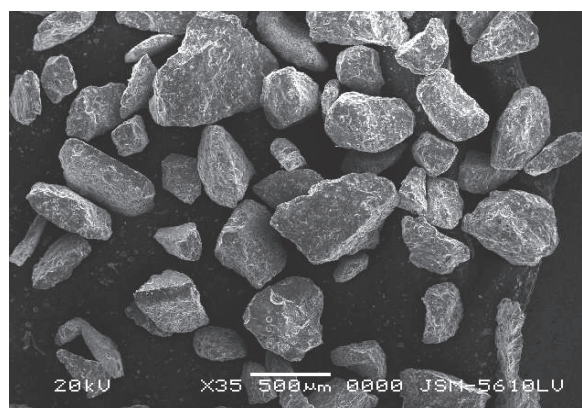
Как известно, использование оксидов марганца в качестве добавок при получении керамических материалов на основе $Al_2O_3 - SiO_2$ (алюмосиликатов) понижает температуру спекания за счет образования низкотемпературного эвтектического расплава [5]. Измельчение керамических порошков в атриторе сопровождается рядом процессов (деформация и разрушение частиц с образованием структурных микродефектов как в объеме, так и на поверхности

частиц), которые при последующей термообработке активируют взаимодействие компонентов при структурообразовании материала.

Цель исследования – изучение процесса формирования регулярной структуры пор в микрофильтрационных материалах из алюмооксидных микросфер и марганецсодержащих алюмосиликатных композиций

Основная часть. В качестве исходных компонентов использовали продукты размола фарфорового боя ЗАО «Добрушский фарфоровый завод» (алюмосиликат) и пиролюзит (MnO_2). Вид материалов представлен на рис. 2.

Подготовку шихты проводили в атриторе типа ЛДУ-3 МПР с оксидно-циркониевыми размольными шарами. Конструкция атритора представляет собой вертикальный неподвижный барабан с загруженными в него размольными шарами. Для приготовления суспензии использовали полые алюмооксидные микросферы марки НСМ-S размером менее 100 мкм. Состав микросфер согласно информации производителя – θ - и α - Al_2O_3 .



а

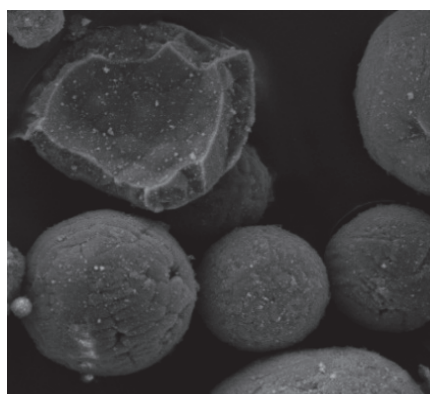


б

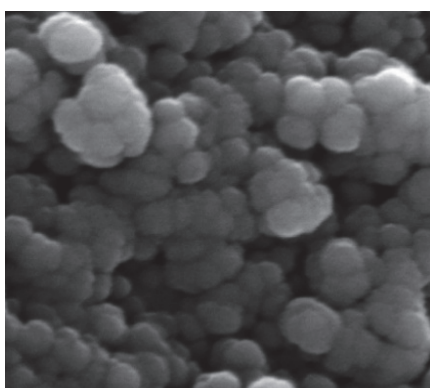
Рис. 2. Материалы для механоактивации:
а – алюмосиликат; б – пиролюзит

Для измерения величин объемной усадки, прочности на сжатие и пористости использовали экспериментальные образцы в виде цилиндров

диаметром 16 и высотой 16 мм, которые изготавливали прессованием давлением 40 МПа с последующим спеканием при 900, 950 и 1000°C. Характеристики микрофильтрационных материалов (табл. 1) определяли на трубках диаметром 12, длиной 100, толщиной стенки 2 мм. Длительность межрегенерационных циклов исследовали на трубках диаметром 65 и длиной 70 мм. Двухслойную структуру трубок формировали нанесением на предварительно спеченную крупнопористую алюмосиликатную подложку мембранных слоев из алюмооксидных микросфер с добавками размолотой в атриторе смеси алюмосиликатных порошков и пиролюзита. Спекание экспериментальных образцов проводили в лабораторной печи на воздухе при температурах 1100, 1125 и 1150°. Нанесение селективных слоев производили инфильтрацией по методике, изложенной в [6].



а



б

Рис. 3. Алюмооксидные микросферы (а) и нанодисперсная структура их поверхности (б)

Характеристики образцов (пористость, коэффициент проницаемости и др.), рентгенофазовый анализ и морфологию поверхности исследовали по стандартным методикам, принятым в технологии силикатных и тугоплавких неметаллических материалов, а также материаловедении.

Значения объемной усадки при спекании, прочности при сжатии, пористости образцов исследуемых материалов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики трубок

Крупнопористая подложка			
Температура спекания, °С	1100	1125	1150
Прочность при сжатии, МПа	27,5	32,6	39,9
Пористость, %	35,3	30,4	29,2
Размер пор, мкм	110	90	75
Объемная усадка, %	11,9	12,1	15,3
Селективный слой			
Температура спекания, °С	930	950	970
Прочность при сжатии, МПа	18,1	19,4	22,1
Пористость, %	45,3	42,8	39,1
Размер пор, мкм	19	17	16
Объемная усадка, %	10,2	14,6	16,1

Изображение поверхности селективного слоя на основе оксидных микросфер представлено на рис. 4.

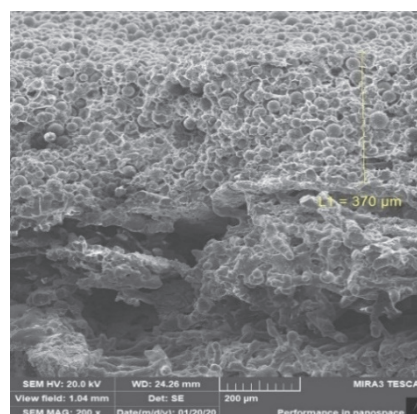


Рис. 4. Структура селективного слоя на крупнопористой подложке (излом)

По данным рентгенофазового анализа (табл. 2) в результате спекания алюмооксидных микросфер с добавками марганецсодержащего комплекса наряду с α - Al_2O_3 (корунд) образуется силлиманит орторомбической модификации в количестве 27%, гексагональный кварц – 26%, тетрагональный пиролюзит – 10% и гексагональный SiC (муассанит) – 6%.

Присутствие некоторого количества карбида кремния в спеченном материале из исходного алюмосиликатного порошка можно объяснить использованием органического пластификатора (5% поливинилового спирта) в процессе нанесения суспензии.

Таблица 2

Рентгенофазовый анализ селективного слоя

Фазовый состав, %				
Корунд Al_2O_3 ромбоэдрический	Силлиманит Al_2SiO_5 орторомбический	Кварц SiO_2 гексагональный	Пирролюзит MnO_2 тетрагональный	Муассанит SiC гексагональный
31	27	26	10	6

Нанесение суспензии из микросфер с добавкой механоактивированного алюмосиликатного порошка, легированного пирролюзитом на предварительно спеченную при температуре 1200–1250°C крупнопористую подложку, приводит к формированию спеканием при 950°C двухслойного материала (рис. 4) с селективным слоем регулярной структуры (рис. 5).

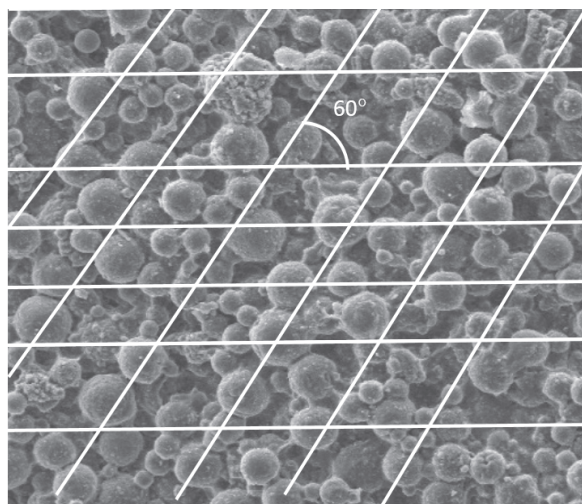


Рис. 5. Поверхность регулярной структуры с углом упаковки 60°

Ограниченное смачивание подтверждается видом контакта, представленного на рис. 6. При спекании алюмооксидных микросфер, легированных марганецсодержащим комплексом, обеспечивается тип жидкофазного спекания, при котором над процессами диффузии преобладает движение жидкой фазы по поверхности частиц в область контакта без изменения конфигурации и объемного содержания областей твердой фазы. Малая объемная усадка при спекании (табл. 3) объясняется ограниченным смачиванием жидкой фазой твердофазных областей.

Сравнительные характеристики исследуемых образцов в виде трубок (диаметр 16, длина 40–70 и толщина стенки 4 мм) представлены в табл. 4. Из приведенных данных следует, что образец с регулярной структурой селективного слоя имеет средний размер пор 16–19 мкм, производительность по воде до 0,15 м³/м²с и степень задерживания частиц 5 мкм и выше до

100%. Крупнопористая подложка характеризуется средним размером пор 40–60 мкм, производительностью по воде 0,85 м³/м²с и степенью задерживания частиц 72%.

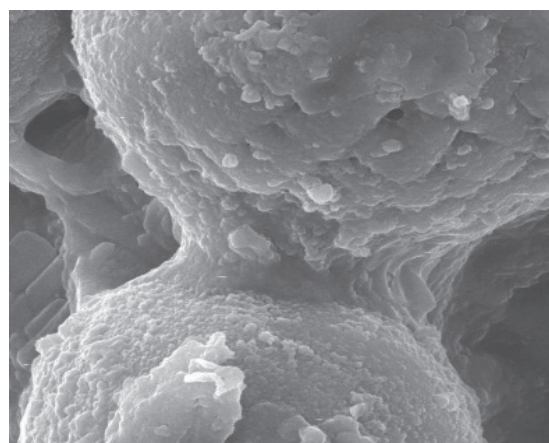


Рис. 6. Межчастичный контакт, сформированный жидкофазным спеканием

Таблица 3

Усадка образцов при спекании смеси микросфер с добавкой $Al_2O_3 - SiO_2 - MnO_2$

Содержание в шихте $Al_2O_3 - SiO_2 - MnO_2$, %	4	10	16	22
Объемная усадка, %	5	6	8	12

Для оценки влияния режимов фильтрации на межрегенерационный период использовали экспериментальные образцы диаметром 65 мм и длиной 400 мм. Образцы с селективными слоями регулярной структуры сравнивали с аналогичными по габаритам из алюмосиликатных порошков с размером частиц 100–160 мкм.

Фильтрация производилась способом «наружу – внутрь» трубчатого образца, его регенерация – обратным током «изнутри – наружу». Очистку воды от железа с исходной концентрацией 2,5 мг/дм³ производили при рабочих давлениях 0,1–0,6 МПа. При таких высоких концентрациях Fe и рабочем давлении 0,1–0,3 МПа производительность снижается за счет кальматации пор селективного слоя с 1–3 м³/ч до 0,1–0,2 м³/ч. Регенерацию обратным током осуществляли с момента потери производительности до 0,1 м³/ч.

Таблица 4
**Фильтрующие характеристики трубок
 для очистки воды**

Характеристика	Селективный слой	
	микро-сферы	алюмо-силикат
Максимальный размер пор, мкм	25–29	25–30
Средний размер пор, мкм	16–19	35–20
Производительность по воде Q , м ³ /м ² с	0,15	0,16
Задерживание частиц > 5 мкм, %	100	72

В результате экспериментов установлено, что период между регенерациями трубок с селективным слоем из алюмосиликатного порошка монотонно уменьшался от 1,5 ч до 15 мин за 25 циклов. Период регенерации трубок с селективным слоем регулярной структуры за 45 циклов уменьшился с 1,5 до 1,2 ч.

Проведенные исследования показали, что за счет повышения регулярности структуры селективного слоя период между регенерациями ста-

новится практически постоянным. При этом материалы с селективным слоем, характеризующимся регулярной структурой пор из алюмооксидных микросфер и марганецсодержащих алюмосиликатных композиций с размером пор до 19 мкм, обеспечивают 100%-ное задержание частиц более 5 мкм при очистке воды.

Заключение. Исследованы условия формирования двухслойного микрофильтрационного пористого материала с селективным слоем на основе алюмооксидных микросфер. Установлено, что причиной консолидации микросфер является жидкофазный механизм спекания, позволяющий получать селективные слои регулярной структуры. Повышение регулярности пор мембранного слоя способствует постоянству периода фильтрации между регенерациями.

В результате спекания алюмооксидных микросфер с добавками марганецсодержащего комплекса наряду с α - Al_2O_3 (корунд) образуется силлиманит орторомбической модификации в количестве 27%, гексагональный кварц – 26%, тетрагональный пиролюзит – 10% и гексагональный SiC (муассанит) – 6%.

Список литературы

1. Москалев П. В., Шитов В. В. Математическое моделирование пористых структур. М.: Физматлит, 2007. 115 с.
2. Погибко В. М. Моделирование кинетики спекания нанодисперсных порошков // Наукові праці ДонНТУ. Сер. Хімія і хімічна технологія. 2014. Вип. 1 (22). С. 35–47. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=21575858> (дата обращения: 05.11.2021).
3. Композиционные материалы с использованием полых микросфер / Е. Ю. Аристова [и др.]. // Авиационные материалы и технологии. 2018. Т. 50, № 1. С. 52–57. Режим доступа: https://journal.viam.ru/en/system/files/uploads/pdf/2018/2018_1_8_0.pdf (дата обращения: 01.12.2021).
4. Пористая алюмосиликатная керамика / С. М. Азаров [и др.]. Минск: Ковчег, 2009. 258 с.
5. Влияние оксида марганца на спекание и свойства эвтектической керамики системы $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ / С. М. Баринов [и др.] // Доклады Академии наук Российской Федерации. Химическая технология. 2019. Т. 486, № 6. С. 675–679.
6. Исследование керамических пористых материалов с селективными слоями из алюмооксидных микросфер / С. М. Азаров [и др.]. // Вестник ПГУ. 2020. Сер. Ф. С. 37–41.

References

1. Moskalev P. V., Shitov V. V. *Matematicheskoye modelirovaniye poristykh struktur* [Mathematical modeling of porous structures]. Moscow, Fizmatlit Publ., 2007. 115 p. (in Russian).
2. Pogibko V. M. Modeling of sintering kinetics of nanodisperse ros kov. *Naukovi pratsi DonNTU* [Scientific works of DonNTU], series Chemistry and Chemical Technology, 2014, issue 1 (22), pp. 35–47. Available at <https://elibrary.ru/item.asp?id=21575858> (accessed 05.11.202) (In Russian).
3. Aristova E. Yu., Denisova V. A., Drozhzhin V. S., Kuvaev M. D., Kulikov S. A., Maksimova N. V., Pikulin I. V., Potemkin G. A., Redyushev S. A., Samsonov G. Yu., Skorochkin Yu. V. Composite materials using hollow microspheres. *Aviatsionnyye materialy i tekhnologii* [Aviation Materials and Technologies], 2018, vol. 50, no. 1, pp. 52–57. Available at: https://journal.viamen/system/files/uploads/pdf/2018/2018_1_8_0.pdf (accessed 01.12.2021) (In Russian).
4. Azarau S. M., Petyushik E. E., Azarava T. A., Ratko A. I., Reut O. P., Makarchuk D. V. *Poristaya allyumosilikatnaya keramika* [Porous aluminosilicate ceramics]. Minsk, Kovcheg Publ., 2009. 258 p. (In Russian).
5. Barinov S. M., Smirnov V. V., Smirnov, S. V., Obolkina T. O., Antonova O. S., Goldberg M. A. Influence of manganese oxide on sintering and properties of eutectic ceramics of the $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

system. *Doklady Akademii nauk Rossiyskoy Federatsii. Khimicheskaya tekhnologiya* [Reports of the Academy of Sciences of the Russian Federation, Chemical Technology], 2019, vol. 486, no. 6, pp. 675–679 (In Russian).

6. Azarau S. M., Petyushik E. E., Azarava T. A., Drobysch A. A., Evtukhova T. E., Balydko D. N., Leonik D. L. Investigation of ceramic porous materials with selective layers of aluminum oxide microspheres. *Vestnik PGU* [Bulletin of PSU], 2020, series F, pp. 37–41 (In Russian).

Информация об авторах

Азаров Сергей Михайлович – доктор технических наук, доцент, профессор кафедры «Технология и методика преподавания». Белорусский национальный технический университет (220013, г. Минск, пр-т Независимости, 65, Республика Беларусь). E-mail: azarov@bntu.by

Дробыш Алексей Анатольевич – кандидат технических наук, доцент, декан инженерно-педагогического факультета. Белорусский национальный технический университет (220013, г. Минск, пр-т Независимости, 65, Республика Беларусь). E-mail: ipf-ipo@bntu.by

Евтухова Татьяна Евгеньевна – кандидат технических наук, заведующая кафедрой «Технология и методика преподавания». Белорусский национальный технический университет (220013, г. Минск, пр-т Независимости, 65, Республика Беларусь). E-mail: t_pet@bk.ru

Балыдко Денис Николаевич – руководитель проекта Центра информационных технологий. Министерство труда и социальной защиты Республики Беларусь (220006, г. Минск, пр-т Победителей, 23/3, Республика Беларусь) E-mail: balydka.des@gmail.com

Гамзелева Татьяна Вадимовна – научный сотрудник. Государственное научно-производственное объединение порошковой металлургии (220005, г. Минск, ул. Платонова, 41, Республика Беларусь). E-mail: iscentr@tut.by

Information about the authors

Azarau Sergey Mikhaylovich – DSc (Engineering), Associate Professor, Professor, the Department of “Technology and Teaching Methods”. Belarusian National Technical University (65, Nezavisimosti Ave., 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: azarov@bntu.by

Drobysch Alksey Anatol'yevich – PhD (Engineering), Associate Professor, Dean of the Faculty of Engineering and Pedagogy. Belarusian National Technical University (65, Nezavisimosti Ave., 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ipf-ipo@bntu.by

Evtukhova Tat'yana Evgen'yevna – PhD (Engineering), Head of the Department of “Technology and Teaching Methods”. Belarusian National Technical University (65, Nezavisimosti Ave., 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: t_pet@bk.ru

Balydko Denis Nikolayevich – Project Manager of the Information Technology Center. Ministry of Labor and Social Protection of the Republic of Belarus (23/3, Pobediteley Ave., 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: balydka.des@gmail.com

Gamzeleva Tat'yana Vadimovna – Researcher. State Scientific and Production Association of Powder Metallurgy (41, Platonova str., 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: iscentr@tut.by

Поступила 04.03.2022