

УДК 621.36; 66.096.5

РОЗРОБКА ТА ПЕРЕВІРКА АДЕКВАТНОСТІ МАТЕМАТИЧНОЇ МОДЕЛІ ТЕПЛОГО БАЛАНСУ РЕАКТОРУ З ЕЛЕКТРОТЕРМІЧНИМ ПСЕВДОЗРІДЖЕНИМ ШАРОМ

Сімейко К.В., канд. техн. наук

Інститут газу НАН України, вул. Дегтярівська, 39, м. Київ, 03113, Україна

<https://doi.org/10.31472/ttpe.2.2019.5>

Приведено розроблену математичну модель теплового балансу та термічного коефіцієнту корисної дії для найбільш поширеного типу реактору з електротермічним псевдозрідженим шаром. Оцінку адекватності математичної моделі проведено на прикладі експериментальних досліджень процесу піролізу метану в реакторі з електротермічним псевдозрідженим шаром.

Приведена разработанная математическая модель теплового баланса и термического коэффициента полезного действия для наиболее распространенного типа реактора с электротермическим псевдооживленным слоем. Оценка адекватности математической модели проведена на примере экспериментальных исследований процесса пиролиза метана в реакторе с электротермическим псевдооживленным слоем.

Mathematical model developed for heat balance and coefficient of thermal efficiency for most common type of electrothermal fluidized bed reactor is described. Verification of appropriateness for mathematical model is provided through the example of experimental research of methane pyrolysis process in electrothermal fluidized bed reactor.

Бібл. 10, рис. 1.

Ключові слова: електротермічний псевдозріджений шар, тепловий баланс, математичне моделювання.

C – теплоємність, ккал/(кг·К);

F – площа поверхні, м²;

G – витрати, м³/год;

ΔH_{298} – теплота утворення, ккал/кг;

L – товщина, м;

P – швидкість завантаження (вивантаження) кг/год;

Q – теплота, кВт;

T – температура, К;

η – коефіцієнт корисної дії, %;

λ – теплопровідність, ккал/(м·год·К);

ρ – густина, кг/м³;

Експ. – експериментальні значення;

ЕТПШ – електротермічний псевдозріджений шар;

Розр. – розрахункові значення;

ККД – коефіцієнт корисної дії, %;

ТФПШ – тверда фаза псевдозрідженого шару.

Вступ. Для ряду високотемпературних процесів внаслідок їх технологічних особливостей неможливе або економічно недоцільне підведення тепла за рахунок спалювання органічного палива. До таких процесів слід віднести, наприклад, одержання водню піролізом вуглеводневих газів, одержання карбиду кремнію та інших карбідів, одержання штучного графіту і термічне очищення природного графіту, високотемпературне нагрівання газів і газових сумішей. Зазначені процеси можуть здійснюватися в діапазоні температур 600...3000 °С з використанням дрібнодисперсних матеріалів або безпосередньо у газовій фазі з застосуванням технології електротермічного псевдозрідженого шару (ЕТПШ). Створення адекватної математичної моделі теплового балансу дозволить прогнозувати потужність необхідну для проведення конкретного процесу та проводити удосконалення реактору з ЕТПШ.

Аналіз літератури. Моделюванню термічних процесів у ЕТПШ присвячені роботи В.А. Бородулі, М.В. Губинського, С.С. Федорова, Л.М. Виноградо-

ва, О.С. Рабіновича, К.Е. Махоріна, С.К. Gupta, D. Sathiyamoorthy [1-4]. Основні дослідження присвячені питанням електропровідності, тепло- і масообміну та гідродинаміки ЕТПШ. Однак математичне моделювання теплового балансу проєктованих реакторів з ЕТПШ вивчено недостатньо. Тому створення математичної моделі теплового балансу з моделюванням введення необхідної кількості теплоти для проведення термічних і термохімічних процесів у ЕТПШ є актуальною задачею.

Метою дослідження описаного у статті є створення та перевірка адекватності математичної моделі теплового балансу реактору з ЕТПШ.

Методика дослідження. При створенні математичної моделі використовувались методи теорії теплома-сообміну. Перевірка адекватності моделі проводилась при співставленні розрахункових значень кількості теплоти необхідної для проведення процесу піролізу метану в ЕТПШ та термічного ККД реактору з експериментальними результатами.

Розробка математичної моделі теплового балансу

Аналізуючи літературні джерела [5-6] та використовуючи дані власних попередніх досліджень [7-9] спрощений вигляд математичної моделі теплового балансу для найбільш поширеного типу реактору з ЕТПШ (електрод встановлений у реакційну зону) можна записати наступним чином:

$$Q_{\text{орозр.}} = Q_{na1} + Q_{na2} + Q_{\text{енд.}} + Q_{\text{ТФПШ}} + Q_{mi}, \quad (1)$$

де $Q_{\text{орозр.}}$ – розрахункова кількість необхідної кількості введеної теплоти; Q_{na1} – розрахункова теплота витрачена на нагрівання псевдозріджуючого агента (газу для створення псевдозріджуючого шару); Q_{na2} – розрахункові втрати теплоти зі скидним псевдозріджуючим агентом; $Q_{\text{ТФПШ}}$ – розрахункові втрати теплоти на нагрівання твердої фази псевдозрідженого шару (ТФПШ); $Q_{\text{енд.}}$ – теплота необхідна на покриття ендотермічних ефектів реакції; Q_{mi} – розрахункові втрати теплоти через теплоізоляцію реактора;

При розрахунку моделі проведення ендотермічного процесу в реакторі ЕТПШ необхідно провести попередні термодинамічні розрахунки для визначення температури реакції $T_{\text{реакц.}}$, яка буде прийматися за середню температуру у реакційній зоні.

$$Q_{na1} = G_{na} \cdot \rho_{na} \cdot C_{na} \cdot (T_{\text{реакц.}} - T_{na0}), \quad (2)$$

де G_{na} – прогнозована витрата псевдо-зріджуючого агента, C_{na} – теплоємність псевдо-зрідженого агента, T_{na0} – початкова температура псевдозріджуючого агента, K .

$$Q_{na2} = G_{na} \cdot C_{na} \cdot T_{na1}, \quad (3)$$

де T_{na1} – прогнозована температура газу на виході з реактору, зазвичай висока швидкість газу у реакторах з ЕТПШ дозволяє знехтувати втратами теплоти у середині реактору, тому $T_{na1} = T_{\text{реакц.}} - T_{na0}$. Оскільки при процесах нагрівання псевдозріджуючого агента, в основному, $Q_{na1} = Q_{na2}$ тоді для спрощення рівняння 1 замість елемента рівняння: $Q_{na1} + Q_{na2}$ можна записати $2Q_{na1}$.

$$Q_{\text{енд.}} = \sum G_{\text{реак.}n} \cdot \rho_n \cdot \Delta H_{298 \text{ реак.}n},$$

або

$$Q_{\text{енд.}} = G_{p,1} \cdot \rho_{p,1} \cdot \Delta H_{298 p,1} + G_{p,2} \cdot \rho_{p,2} \cdot \Delta H_{298 p,2} + G_{p,n} \cdot \rho_{p,n} \cdot \Delta H_{298 p,n}, \quad (4)$$

де $G_{p.}$ – прогнозована витрата початкового реагенту, $\Delta H_{298 p.}$ – теплота утворення початкового реагенту, $\rho_{p.}$ – густина початкового реагенту, індекс n – назва реагенту. У випадку використання ЕТПШ для нагрівання газу чи ТФПШ витрати теплоти дане рівняння виключається з загальної моделі. У випадку протікання екзотермічної реакції перед даним рівнянням необхідно поставити знак мінус.

$$Q_{\text{ТФПШ}} = P_{\text{ТФПШ}} \cdot C_{\text{ТФПШ}} \cdot (T_{\text{реак.}} - T_{\text{ТФПШ}0}), \quad (5)$$

де $P_{\text{ТФПШ}}$ – швидкість завантаження ТФПШ, $C_{\text{ТФПШ}}$ – теплоємність ТФПШ, $T_{\text{ТФПШ}}$ – прогнозована початкова температура ТФПШ.

У випадку, якщо у реакторі проходить періодичне вивантаження ТФПШ дані прогнозовані теплові витрати $Q_{\text{ТФПШ}}$ можна записати наступним чином:

$$Q_{\text{ТФПШ}} = P_{\text{ТФПШ}} \cdot C_{\text{ТФПШ}} \cdot (T_{\text{реак.}} - T_{\text{ТФПШ}0}), \quad (6)$$

де $P_{\text{ТФПШ}}$ – швидкість вивантаження ТФПШ, $C_{\text{ТФПШ}}$ – теплоємність ТФПШ, $T_{\text{ТФПШ}}$ – прогнозована температура ТФПШ під час вивантаження. Опираючись на попередні експерименти швидкість вивантаження ТФПШ у реакторах з ЕТПШ дозволяє знехтувати втратами температури під час руху ТФПШ через систему вивантаження, тому $T_{\text{ТФПШ}} = T_{\text{реакц.}} - T_{\text{ТФПШ}0}$.

$$Q_{mi} = \frac{T_{\text{реакц.}} - T_{nc}}{\sum \frac{L_i}{\lambda_i \cdot F_i}}, \quad (7)$$

де T_{nc} – прогнозована температура навколишнього середовища, L_i – товщина шару теплоізоляції, λ_i – теплопровідність матеріалу теплоізоляції, F_i – площа поверхні шару теплоізоляції, індекс i – вказує на шар теплоізоляції.

У випадку, якщо реактор охолоджується водою, розрахункові втрати теплоти з водою, що охолоджує реактор $Q_{\text{ов}}$, Вт, можна описати наступним рівнянням:

$$Q_{\text{ов}} = G_e \cdot \rho_e \cdot C_e \cdot (T_{e1} - T_{e0}), \quad (8)$$

де G_e – прогнозована витрата води, ρ_e – густина води, C_e – теплоємність води, T_{e0} – початкова температура води, T_{e1} – прогнозована температура води на виході з реактору, яка розраховується наступним чином:

Враховуючи можливі внесенні корективи загальний вигляд математичної моделі теплового балансу у реакторах з ЕТПШ виглядає наступним чином:

$$Q_{0\text{розр.}} = 2(G_{na} \cdot \rho_{na} \cdot C_{na} \cdot [T_{реакц.} - T_{na0}]) + \sum (G_{p.n} \cdot \rho_{p.n} \cdot \Delta H_{298p.n}) + P_{ТФПШ} \cdot C_{ТФПШ} \times (T_{реакц.} - T_{ТФПШ0}) + P_{ТФПШ1} \cdot C_{ТФПШ1} \cdot T_{ТФПШ1} + \frac{T_{реакц.} - T_{н.с.}}{\sum \frac{L_i}{\lambda_i \cdot F_i}} + G_6 \cdot \rho_6 \cdot C_6 \cdot (T_{61} - T_{60}). \quad (9)$$

У даних процесах корисним вважається теплота Q_{na1} , $Q_{енд.}$, $Q_{тфпш}$ тому формулу розрахунку термічного ККД ($\eta_{м.розр.}$) можна записати наступним чином:

$$\eta_{м.розр.} = \frac{G_{na} \cdot C_{na} \cdot (T_{реакц.} - T_{na0}) + \sum (G_{p.n} \cdot \rho_{p.n} \cdot \Delta H_{298p.n}) + P_{ТФПШ} \cdot C_{ТФПШ} \cdot (T_{реакц.} - T_{ТФПШ0})}{G_{na1} \cdot C_{na1} \cdot (T_{реакц.} - T_{na1}) + P_{ТФПШ1} \cdot C_{ТФПШ1} \cdot T_{ТФПШ1} + \frac{T_{реакц.} - T_{н.с.}}{\sum \frac{L_i}{\lambda_i \cdot F_i}} + G_6 \cdot C_6 \cdot (T_{61} - T_{60})}, \quad (10)$$

або

$$\eta_{м.розр.} = \frac{Q_{na} + Q_{енд.} + Q_{ТФПШ}}{Q_{na1} + Q_{ТФПШ1} + Q_{mi} + Q_{ов}}$$

Оцінка адекватності математичної моделі. Для прикладу візьмемо процес піролізу метану (псевдозріджуючий агент) з осадженням піровуглецю на частинки кварцевого піску (ТФПШ) в реакторі з електротермічному псевдозрідженому шарі [10]. Під час проведення процесу вивантаження матеріалу не проводиться. Для даного реактору математичну модель можна записати у вигляді:

$$Q_{0Тзрозр.} = G_{CH4} \cdot \rho_{CH4} \cdot C_{CH4} \cdot (T_z - T_{CH40}) + G_{H2} \cdot \rho_{H2} \cdot C_{H2} \cdot (T_z - T_{CH40}) + G_{CH4} \cdot \rho_{CH4} \times \Delta H_{298CH4} + P_{КП} \cdot C_{КП} \cdot (T_z - T_{КП0}) + \frac{T_z - T_{н.с.}}{\frac{L_1}{\lambda_{зф} \cdot F_1} + \frac{L_2}{\lambda_{тв} \cdot F_2} + \frac{L_3}{\lambda_{вц} \cdot F_3}} + G_6 \cdot \rho_6 \cdot C_6 \cdot (T_{61} - T_{60}), \quad (11)$$

де $Q_{Тзрозр.}$ – розрахункова кількість введеної теплоти, G_{CH4} – прогнозована витрата метану, ρ_{CH4} – густина метану, кг/м^3 , C_{CH4} – теплоємність метану, ΔH_{298CH4} – теплота утворення метану, G_{H2} – прогнозована кількість утвореного водню, C_{H2} – теплоємність водню, ρ_{H2} – густина водню, $P_{КП}$ – швидкість завантаження кварцевого піску, $C_{КП}$ – теплоємність кварцевого піску, T_{CH40} – початкова температура метану, $T_{КП0}$ – початкова температура кварцевого піску, L_1 , F_1 – довжина та площа першого шару теплоізоляції (графітові елементи реактору), L_2 , F_2 – довжина та площа другого шару теплоізоляції (технічний вуглець), L_3 , F_3 – довжина та площа третього шару теплоізоляції (подрібнена вогнетривка цегла), $\lambda_{зф}$, $\lambda_{тв}$, $\lambda_{вц}$ – теплопровідність відповідно графіту, технічного вуглецю, вогнетривкої цегли. Відповідно до даних попередніх термодинамічних розрахунків: $T_z = 1073 \text{ К}$; 1173 К ; 1373 К .

Експериментальне значення кількості введеної теплоти ($Q_{0Тз_експ.}$) для реакторів з ЕТПШ відповідно до [5-6] визначається за вольт-амперною характеристикою (електричною потужністю):

$$Q_{0Тз_експ.} = I_{Тз_експ.} \cdot U_{Тз_експ.}, \quad (12)$$

де $I_{Тз_експ.}$, $U_{Тз_експ.}$ – відповідно сила струму А та напруга В, які визначаються за реальними показниками вольтметра та амперметра.

Співставлення змодельованого значення необхідної кількості теплоти для проведення процесу піролізу з реальними показниками наведено на рис. 1:

Відповідно до рис. 1 відслідковується динаміка співпадіння математичного моделювання та експериментальних даних. Максимальне відхилення: 11 %, середнє відхилення: 5 ... 7 %, що свідчить про адекватність математичної моделі.

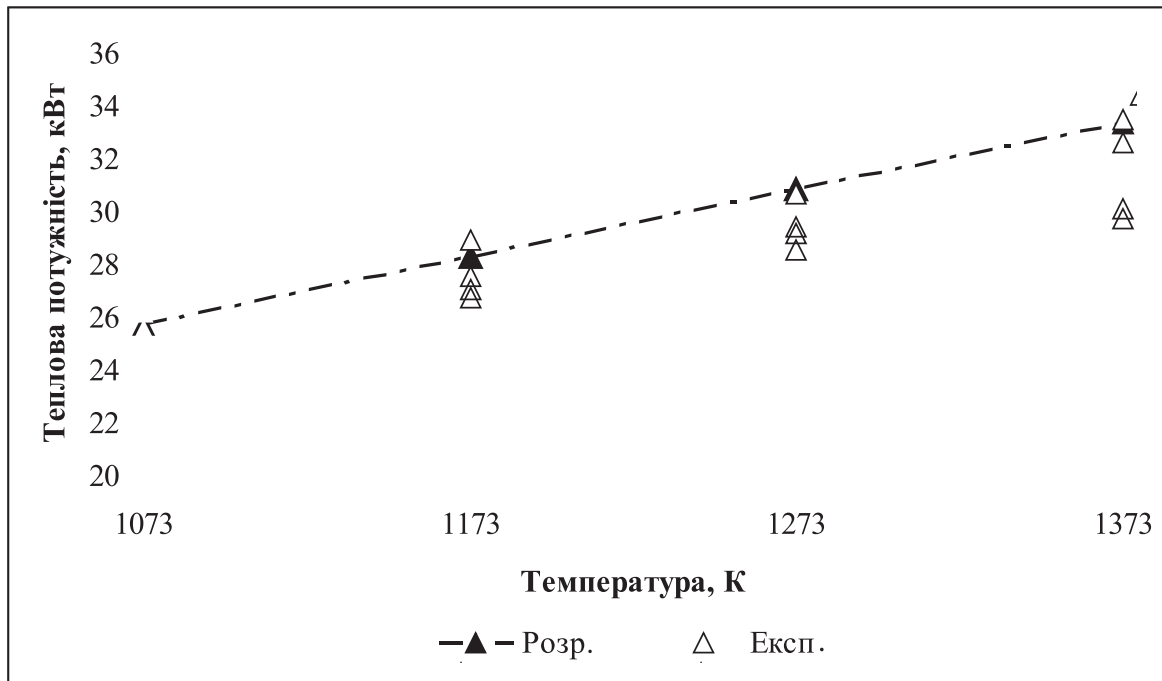


Рис. 1. Співставлення змодельованого значення необхідної кількості теплоти для проведення процесу піролізу з експериментальними показниками.

Математична модель термічного ККД для вищевказаного процесу розраховується наступним чином:

$$\eta_{m.розр.} = \frac{G_{CH_4} \cdot \rho_{CH_4} \cdot C_{CH_4} \cdot (T_z - T_{CH40}) + G_{CH_4} \cdot \rho_{CH_4} \cdot \Delta H_{298CH_4} + P_{КП} \cdot C_{КП} \cdot (T_z - T_{КП0})}{G_{H_2} \cdot \rho_{H_2} \cdot C_{H_2} \cdot (T_z - T_{H2}) + \frac{T_z - T_{н.с.}}{\frac{L_1}{\lambda_{зр.} \cdot F_1} + \frac{L_2}{\lambda_{тв} \cdot F_2} + \frac{L_3}{\lambda_{вц} \cdot F_3}} + G_6 \cdot C_6 \cdot (T_{61} - T_{60})} \quad (13)$$

Для експериментальних значень термічний ККД розраховується наступним чином:

$$\eta_{m.експ.} = \frac{G_{CH_4}' \cdot \rho_{CH_4} \cdot C_{CH_4} \cdot (T_z' - T_{CH40}) + (G_{CH_4}' \cdot \rho_{CH_4} \cdot \Delta H_{298CH_4} + P_{КП}' \cdot C_{КП} \cdot (T_z' - T_{КП0}))}{Q_{0Tz_експ.}} \quad (14)$$

де G_{CH_4}' – реальна витрата метану, $P_{КП}'$ – реальна швидкість завантаження кварцового піску, G_6' – реальна витрата води, T_z' – температура процесу у реакційній зоні реактору, T_{61}' – температура води на виході.

Відповідно до проведених розрахунків $\eta_{m.розр.} = 57\%$, $\eta_{m.експ.} = 50 \dots 56\%$, розбіжність складає $6 \dots 9\%$.

Висновки: розроблену математичну модель теплового балансу можна використовувати при проектуванні реакторів з ЕТПШ. Адекватність моделі підтверджується співставленням з реальним термохімічним процесом у реакторі з ЕТПШ. Середнє відхилення математичної моделі теплового балансу і термічного КПД від реальних значень складає $5 \dots 7\%$ та $6 \dots 9\%$ відповідно.

ЛІТЕРАТУРА

1. Малиновский А.И. Локальная проводимость кипящего слоя, состоящая из электропроводящих частиц / А.И. Малиновский, О.С. Рабинович, В.А. Бородуля, А.Ж. Гребеньков, А.М. Сидорович // Инженерно-физический журнал. 2012. т. 85, № 2. С. 239 – 245.
2. Fedorov, S. S., Gubinskii, M. V., Foris, S. N. Mathematical Simulation of the Structural Properties of Packed and Fluidized Beds / Journal of Engineering Physics and Thermophysics. 2016. 89(3). P. 627 – 635.
3. Gupta C. K. and Sathiyamoorthy D. Fluid Bed Technology in Materials Processing. New York: CRC Press LLC, 1999. 512 p.

4. Махорин К.Е., Пикашов В.С., Кучин Г.П. Теплообмен в высокотемпературном кипящем слое. К., «Наукова думка». 1981. 148 с.

5. Богомолов В.А. Исследование процесса и разработка технологии пиролиза природного газа в дисперсных средах: дис. ... канд. техн. наук: 05.14.13. / Богомолов Валерий Алексеевич. – К., 1982. – 211с.

6. Кожан А.П. Исследование электротермических псевдоожигенных систем (применительно к высокотемпературной переработке природного газа). дис. канд. техн. наук. 05.14.13. / Кожан Алексей Пантелеймонович. – К., 1978. – 198 с.

7. Семейко К.В. Использование электротермического псевдоожигеного слоя в качестве внешнего нагревательного элемента реактора / Энерготехнологии и ресурсосбережение. 2015. № 1. С. 58 – 64.

8. Семейко К.В., Сидоренко Н.А. Теплофизические характеристики реактора с электротермическим псевдоожигенным слоем и комбинированным способом нагревания / Энерготехнологии и ресурсосбережение. 2018. № 3. С. 59 – 66.

9. Семейко К.В. Теплові характеристики реактору для одержання капсульованого піровуглецем кварцевого піску при проходженні процесу піролізу метану / Вісник СумДУ. Серія Технічні науки. 2013. № 4. С. 119 – 123.

10. Пат. 83147 Україна, МПК C10G 9/32 (2006.01). Реактор для піролізу газоподібних вуглеводнів / В.О. Богомолов, Б.І. Бондаренко, О.П. Кожан, К.В. Семейко; заявник і патентовласник: Інститут газу НАН України. – № u201303318; заявл. 18.03.2013. опубл. 27.08.2013, Бюл. №16. – 7 с.

**DEVELOPMENT AND VERIFICATION OF
APPROPRIATENESS FOR MATHEMATICAL
MODEL OF HEAT BALANCE OF
ELECTROTHERMAL FLUIDIZED BED REACTOR**

Simeiko K.V.

The Gas Institute of National Academy of Science of Ukraine; 39, Degtyarivska Str., 03113, Kyiv, Ukraine

<https://doi.org/10.31472/tpe.2.2019.5>

Supply of heat through combustion of organic fuel is impossible or economically unviable for the raw of high temperature processes due to it's technological peculiarities. Some of these processes can be carried out in electrothermal fluidized bed reactors. Development of appropriate mathematical model for heat balance will allow prognostication of capacity needed to carry out specific process and improvement of electrothermal fluidized bed reactor.

During the development of mathematical model methods of heat-mass exchange theory were applied. Verification of appropriateness for mathematical model was carried out through comparison of experimental results and calculated values of the amount of heat needed to perform the process of methane pyrolysis in electrothermal fluidized bed and coefficient of thermal efficiency of electrothermal fluidized bed reactor.

Comparison with real thermochemical process in electrothermal fluidized bed reactor confirms the appropriateness of mathematical model. Average deviation of mathematical model of heat balance and coefficient of thermal efficiency from obtained experimental values is 5...7 % and 6...9 % respectively. Proposed mathematical model can be applied in design of electrothermal fluidized bed reactors.

References 10, figures 1.

Key words: electrothermal fluidized bed, heat balance, mathematical modelling.

1. *Malinovskij A.I., Rabinovich O.S., Borodulja V.A., Greben'kov A.Zh., Sidorovich A.M.* Lokal'naja provodimost' kipjashhego sloja, sostojashhaja iz jelektroprovodjashhih chastic [Local conductivity of the fluidized bed, consisting of electrically conductive particles]. *Inzhenerno-fizicheskij zhurnal [Engineering and Physics Journal]*, 2012. Vol. 85, № 2. P. 239 – 245. (Rus.)

2. *Fedorov S.S., Gubinskii, M.V., Foris, S.N.* Mathematical Simulation of the Structural Properties of Packed and Fluidized Beds. / *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. 2016. 89(3). P. 627-635.

3. *Gupta C. K. and Sathiyamoorthy D.* Fluid Bed Technology in Materials Processing. New York: CRC Press LLC, 1999. 512 p.

4. *Mahorin K.E., Pikashov V.S., Kuchin G.P.* Teploobmen v vysokotemperaturnom kipjashhem sloe. [Heat transfer in a high-temperature fluidized bed]. Kiev, Naukova Dumka, 1981. 148 p.

5. *Bogomolov V.A.* Issledovanie processa i razrabotka tehnologii piroliza prirodnogo gaza v dispersnyh sredah [Research of process and technology development of pyrolysis of natural gas in dispersion phases]: dissertation of the candidate of technical sciences. Kiev, 1982. 211 p. (Rus.)

6. *Kozhan A.P.* Issledovaniye elektrotermicheskikh psevdoozhizhennykh sistem (primenitel'no k vysokotemperaturnoy pererabotke prirodnogo gaza) [Investigation of electrothermal fluidized systems (applied to all-temperature processing of natural gas)]: . dissertation of the candidate of technical sciences. Kiev, 1978. 198 p. (Rus.)

7. *Simeiko K.V.* Ispolzovanie elektrotermicheskogo psevdoozhizhenogo sloya v kachestve vneshnego nagrevatel'nogo elementa reaktora [Efficiency of electrothermal fluidized bed applying as the outer heating element of reactor]. *Jenergotehnologii i resursozberezhenie [Energy technologies and resource]*. 2015. № 1. P. 58 – 64. (Rus.)

8. *Simeiko K.V., Sidorenko M.A.* Teplofizicheskie karakteristiki reaktora s jelektrotermicheskim psevdoozhizhenym sloem s kombinirovannym sposobom nagrevanija [Reactor's thermophysical characteristics with an electrothermal fluidized bed with a combined heating method] *Jenergotehnologii i resursozberezhenie [Energy technologies and resource]*. 2018. № 3. P. 59 – 66. (Rus.)

9. *Simeiko K.V.* Teplovi karakteristiki reaktoru dlya oderzhannya kapsulovanogo pIrovugletsem kvartsevogo pIsku pri prohodzheni protsesu pIroIizu metanu [Thermal characteristics of the reactor for pyrocarbon encapsulated quartz sand while passing the pyrolysis of methane]. *Visnik SumDU. Seriya Tehnichni nauki [Sumy State University. Series Technical Sciences]*. 2013. № 4. P. 119 – 123. (Ukr.)

10. *Pat. 86131 Ukraine*, B01J 8/18(2006.01), B01J 12/00. Reaktor dlja vysokotemperaturnih procesiv [Reactor for high temperature processes] / V.O. Bogomolov O.P. Kozhan, B.I. Bondarenko, K.V. Simeiko; Applicant and patent holder: Gas institute of National academy of science of Ukraine. № u201309320; applic. date: 25.07.2013; publ. date: 10.12.2013. – Bull № 23. (Ukr.)

Отримано 03.12.2018

Received 03.12.2018