

УДК 661.961.11

ВДОСКОНАЛЕННЯ ПРОЦЕСУ ОТРИМАННЯ ВОДНЮ З ВИКОРИСТАННЯМ БОРОГІДРИДУ НАТРІЮ

Трошенькін Б.А.¹, д.т.н., Кравченко О.В.², член-кор. НАН України, Трошенькін В.Б.³, к.т.н

Інститут проблем машинобудування ім. А. М. Підгірного НАН України, 61046, Харків, вул. Дм. Пожарського, 2/10

¹професор., ORCID 0000-0003-1505-4717, тел. +38 (057)-349-47-75,;

²ORCID 0000-0003-0048-6744; e-mail: krav@ipmach.kharkov.ua, тел. +38 (067) 570-03-16,

³e-mail: troshenkinv@gmail.com, ORCID 0000-0001-9661-9489, тел. 067-79-55-267

<https://doi.org/10.31472/tpe.1.2024.7>

Розроблено процес отримання водню гідролізом суспензії натрійборгідриду (NaBH_4) в мінеральній олії, який у поєднанні з паливними елементами призначений для використання в енергоустановках безпілотних літальних апаратів (БПЛА). Створений процес дозволяє уникнути можливого вибуху БПЛА у разі застосування розробленого раніше процесу гідролізу натрійборгідриду, стабілізованого розчином їдкою натру. Дано порівняння характеристик цих двох технологічних процесів.

Бібл. 7.

Ключові слова: водень, натрійборгідрид, кинетика реакції, тепломасообмін, конструкція реактора.

Останнім часом активізувалися роботи зі створення безпілотних літальних апаратів (БПЛА). Більшість з них на цей час мають реактивну тягу або оснащено двигунами внутрішнього згоряння [1]. До недоліків таких БПЛА можна віднести наявність теплового сліду та великий рівень акустичного шуму. Тому рішенням цих проблем є використання електричних двигунів, у тому числі з паливними елементами. В цьому випадку енергоємність натрійборгідриду (NaBH_4) та простота обслуговування газогенераторів з його використанням дозволяють у поєднанні з паливними елементами значно збільшити надійність та дальність польоту, забезпечити нове покоління БПЛА безшумністю та відсутністю суттєвого високотемпературного теплового сліду.

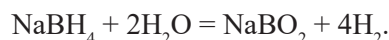
Як відомо, БПЛА широко використовуються у різних галузях господарської діяльності. Дрони забезпечують: контроль стану нафто- та газопроводів, оцінку розвитку сільгосподарських посівів, картографування площі повеней та лісових пожеж тощо.

Натрійборгідрид є білою кристалічною речовиною. Добре закупореним може зберігатися тривалий час без розкладання.

Увага до цієї речовини обумовлена, насамперед, значною кількістю вмісту водню. Так, при взаємодії з водою на кожен кілограм NaBH_4 виділяється $2,37 \text{ м}^3$ водню. У той час як при взаємодії, наприклад, алюмінію з водним розчином їдкою натру утворюється лише $1,24 \text{ м}^3/\text{кг}$ водню, а при взаємодії кремнію - $1,59 \text{ м}^3/\text{кг}$.

Іншими не менш важливими перевагами NaBH_4 є висока термічна стабільність і здатність розчинятися у воді.

Гідроліз натрійборгідриду відповідає рівнянню:



На БПЛА нескладно розмістити ємність з NaBH_4 і компактний генератор водню. Дрон, оснащений електродвигуном, здатний літати тривалий час. Попередні розрахунки показують, що паливні елементи які використовуються в даний час, можуть виробляти значно більше енергії, ніж такіж, за масою літій-іонні батареї.

Раніше розроблений процес був орієнтований головним чином на застосування у наземних та морських транспортних засобах [2].

З метою підвищення надійності енергоустановки у складі БПЛА, що працює на NaBH_4 пропонується замінити ємнісний реактор з природною циркуляцією на більш ефективний плівковий генератор водню і виключити зі складу використовуваного обладнання найбільш громіздкі агрегати і системи з великими масогабаритними характеристиками.

У запропонованому раніше технологічному процесі отримання водню NaBH_4 подавали до реактора у вигляді розчину, стабілізованого їдким натром (NaOH). Застосування NaOH призводить до підвищення вибухонебезпечності БПЛА. У присутності NaBH_4 гідроксид натрію зазнає зміни кристалічної модифікації:

α -NaOH в β -NaOH.

Отримана нестабільна форма β -NaOH розпадається на Na_2O і H_2 . Перекис натрію взаємодіє з NaBH_4 з високим екзотермічним ефектом, що призводить до вибуху [3].

Підвищити безпеку процесу вдалося при заміні розчину NaBH_4 , стабілізованого NaOH, на суспензію NaBH_4 в мінеральній олії (вазелинової, веретенної тощо) [4].

Необхідність заміни реактора пояснюється кількома причинами. У вивченому процесі основні дослідження були проведені у балонному реакторі об'ємом $0,2 \text{ м}^3$, встановленому вертикально (внутр. діаметр $0,332 \text{ м}$, довжина $2,62 \text{ м}$). Швидкість реакції в основному залежить від інтенсивності природної циркуляції розчину, що виникає при газоутворенні. Реакція супроводжується виділенням значної кількості тепла. Відведення цього тепла в навколишнє БПЛА повітря утруднене. Крім того, в даному ємнісному реакторі міститься значна кількість реагентів, що не дозволяє швидко його відключити. Перелічені недоліки усуваються в трубчастому плівковому апараті. В цьому випадку інтенсивність тепловіддачі в навколишнє середовище в 3-4 рази вище, ніж за природної циркуляції потоків в реакторі.

У плівковому апараті знаходиться незначна кількість реагентів, що дозволяє швидко виводити його з роботи. Для розрахунку плівкових реакторів можна скористатися рекомендаціями, розробленими для плівкових випарників [5, 6].

Зниження ваги енергоустановки БПЛА досягається за рахунок виключення зі складу відомої реакторної установки низки систем. Випробувана установка складалася з трьох основних блоків: блок підготовки реагентів, реакторний блок та блок очищення та зберігання водню. Устаткування блоку підготовки реагентів включає ємність для приготування розчину NaBH_4 , ємність для приготування розчину стабілізатора NaOH, ємність для приготування розчину каталізатора (CoCl_2) і відповідні насоси для подачі розчинів в реактор. Усі перелічені види устаткування видаляються. Залишається лише ємність для зберігання суспензії натрійборгідриду і дозувальний насос для подачі її в реактор.

Також немає потреби у блоці зберігання водню. Для очищення водню від крапель достатньо сепаратора самого плівкового апарату.

Далі наведено результати випробувань обох систем, а також послідовність розрахунку тепломасообміну в апаратах з природною циркуляцією та зі плівкою, що стікає.

Кінетику процесу взаємодії NaBH_4 з водою вивчали в реакторі об'ємом $1,13 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ (внутр. діаметр $72 \cdot 10^{-3} \text{ м}$, довжина $0,24 \text{ м}$).

При 170°C 10%-вий (% мас.) розчин натрійборгідриду в $1,2 \text{ N}$ їдкою натра виділяє водень зі швидкістю $0,0374 \text{ м}^3/\text{с}$ на 1 кг гідриду. Повнота реакції становить $99,1\%$.

Досліди на балонному реакторі ємністю $0,2 \text{ м}^3$ показали зниження швидкості виділення водню по відношенню до зафіксованої в кінетичному реакторі. Це видно у випадку генерації водню при подачі в реактор 40% розчину NaBH_4 стабілізованого 4%-вим (% мас.) NaOH в присутності CoCl_2 . Концентрація натрійборгідриду в реакторі підтримувалася на рівні 20%. Запуск реактора проводили при попередньому розігріві до $70\text{--}90^\circ\text{C}$. Подальше підвищення температури забезпечувалося за допомогою теплового ефекту реакції. Приблизно через 7-9 хвилин температура реакторі піднімалася до 185°C , тиск - до $2,0 \text{ МПа}$. При кількості каталізатора CoCl_2 не більше $1,5\%$ мас. у перерахунку на кількість NaBH_4 температура реакції знижується до $90\text{--}100^\circ\text{C}$. Збільшення кількості CoCl_2 до 5% мас. призводить до зростання температури реакції до 200°C , а швидкість реакції зростає від $0,0158 \text{ м}^3/\text{с}$ до $0,075 \text{ м}^3/\text{с}$ на 1 кг NaBH_4 . При цьому продуктивність реакторної установки зростає до 5 кг водню на годину.

Порівняльний аналіз закономірностей реакцій взаємодії натрійборгідриду та активованого алюмінію з водою виявив ряд переваг та недоліків цих способів отримання водню.

Так, застосування натрійборгідриду дозволяє отримати з одиниці маси активної частини речовини приблизно вдвічі більше водню, ніж при використанні активованого алюмінію.

Властивість гідриду розчинятися у воді дозволяє уникнути розшарування вихідного продукту перед подачею в реактор, що вкрай складно забезпечити у разі приготування пульпи з частинками алюмінію.

При цьому недоліком першого способу виробництва перед другим є необхідність дотримання жорстких вимог щодо техніки безпеки через негативний вплив гідриду на організм людини. Те ж саме стосується продуктів реакції, що зливаються, які необхідно піддавати рекуперації.

Експериментальні дані підтверджують положення про те, що у гетерогенних системах швидкість реакції пропорційна величині площі поверхні каталізатора.

При фіксованій поверхні швидкість виділення водню симбатна зміні хімічної спорідненості.

Оскільки під час реакцій відбувається суттєве збільшення об'єму системи, то в умовах гравітації виникає природна циркуляція потоків. Інтенсивність циркуляції впливає, в свою чергу, на швидкість процесу газовиділення.

Зі збільшенням діаметра апарату водень, що утворюється, піднімається переважно по центральній частині апарату, що знижує ефект циркуляції рідини газом. Тому критерій Рейнольдса підйомного потоку входить з негативним ступенем в залежності швидкості газовиділення від хімічної спорідненості.

Ситуація змінюється, якщо як визначальний розмір прийняти діаметр частинки і врахувати ковзання фаз. В цьому випадку виявляється протилежний вплив числа Рейнольдса.

Отже, закони тертя у трифазних потоках неінваріантні щодо зміни просторового масштабу систем, чи, інакше кажучи, перетворень подоби.

У реакціях, що супроводжуються виділенням тепла, зручніше спочатку розраховувати інтенсивність теплообміну і оцінювати швидкість масообміну.

Залужування розчину уникається при заміні балонного реактора з природною циркуляцією на плівковий апарат, в якому час перебування кінцевого продукту обчислюється секундами.

Застосування масляних суспензій NaBH_4 для одержання водню дозволяє виключити перегрів та організувати рівномірний процес. Одночасно вдається підвищити економічність за рахунок зменшення втрат водню під час зберігання та виключення гідрооксиду натрію. Олію регенерують і використовують повторно. Вивчення гідролізу масляних суспензій NaBH_4 виконано у межах зміни параметрів, що відповідають режимам експлуатації автономних установок.

Масові співвідношення NaBH_4 /масло 1:8 та 1:5 є оптимальними. 15% суспензія NaBH_4 (співвідношення 1:5) є більш в'язкою, у зв'язку з чим, для застосування рекомендується 10% суспензія NaBH_4 (співвідношення 1:8).

Зі збільшенням концентрації NaBH_4 з 0,2 до 1,0% мас. швидкість виділення водню зростає. При подальшому зростанні гідроліз згасає. Оптимальне масове співвідношення $\text{H}_2\text{O}/\text{NaBH}_4$ становить 9:1.

Разом з тим, застосування низькоконцентрованих суспензій NaBH_4 є недоцільним через значні витрати води. Тому найбільш прийнятними є 5-10%-ві концентрації NaBH_4 . При збільшенні температури з 70 до 160°C швидкість виділення водню збільшується в 32 рази, ступінь перетворення на 17,5%. Мінімальна температура практично повного гідролізу масляної суспензії NaBH_4 менша, ніж у лужного розчину і дорівнює 150°C.

Збільшення тиску в реакторі з 0,1 до 1,5 МПа позитивно впливає на швидкість гідролізу масляної суспензії натрійборгідриду. Ступінь перетворення NaBH_4 збільшується при цьому на 14%, швидкість виділення водню зростає в 1,94 рази.

Подальше збільшення тиску призводить до зниження виходу водню та зростання часу гідролізу. Таким чином, з проведеної серії експериментів стає ясно, що гідроліз масляної суспензії натрійборгідриду не слід проводити при тисках більших ніж 1,5 МПа.

Встановлені співвідношення вихідних реагентів слід зберігати при обробці масляних суспензій ультразвуком. Крім того, досліди показали, що час гідролізу масляних суспензій у цьому випадку скорочується в 1,5-1,8 рази, вихід водню підвищується на 3,5-4,5%, а швидкість виділення водню збільшується в 1,6-1,8 рази.

Гідроліз масляної суспензії NaBH_4 ускладнений топоміхічними явищами, що зумовлені утворенням твердого метаборату натрію.

У зв'язку з цим для узагальнення дослідних даних прийнято рівняння Б. Ф. Єрофєєва:

$$\alpha = 1 - e^{-kt^n},$$

тут повнота реакції $\alpha = V_\tau/V_{max}$, де V_τ - об'єм газу, що утворюється за час τ ; V_{max} - загальний об'єм отриманого газу, що залежить від температури; k - константа швидкості реакції, яка залежить від температури та природи речовин; n - степінь, яка враховує на яких елементах поверхні теплообміну зароджуються пухирці газу. Значення n і k визначені після подвійного логарифмування дослідних даних.

Разом з тим, молекулярно-кінетичний підхід, розвинутий Єрофєєвим, не торкається енергетичних характеристик реакцій.

Для розрахунку швидкості реакції більш обґрунтовано використання у цьому випадку рівняння [2, 6]:

$$d\alpha/d\tau = L \sum v_i \mu_i,$$

де L - коефіцієнт, який визначається експериментальним шляхом з уточненням значень залежно від рівняння Єрофєєва; $\sum v_i \mu_i$ - хімічна спорідненість; Σ - підсумовування по всіх фазах і речовинах, що беруть участь у реакції; v_i - стехіометричне число; μ_i - хімічний потенціал, що визначається за енергією Гіббса [6]:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ.$$

Для реакції взаємодії NaBH_4 з водою теплота реакції $\Delta H_{298}^\circ = -215,0$ кДж/кг та ентропія $\Delta S_{298}^\circ = 0,353$ кДж/кг.

Як виявилось швидкість реакції симбатна зміні значення спорідненості, але прямої пропорційності не неотримується.

Каталітичний гідроліз NaBH_4 має феноменологічний коефіцієнт L у 25 разів нижчий, ніж той самий коефіцієнт реакції алюмінію з водою. У той же час хімічна спорідненість відрізняється лише у 1,9 раза. Застосування ультразвуку для приготування масляної суспензії NaBH_4 скорочує різницю між коефіцієнтами L у два рази. Це також видно за значеннями коефіцієнтів тепловіддачі між фазами. Так при взаємодії алюмінію, активованого індієм, галієм та оловом, з розчином їдкого натру спостерігаються теплові потоки в межах 3000-4000 Вт/м², коефіцієнт тепловіддачі має значення 1500-1700 Вт/(м² · с).

Значення коефіцієнтів тепловіддачі для випадку каталітичного гідролізу NaBH_4 значно менше. Частково це пояснюється тим, що в сплаві алюмінію виникають мікрогальванічні елементи, що різко інтенсифікує реакцію.

Гальмування процесу виникає також залужуванням середовища внаслідок утворення боратів натрію. Так, при накопиченні продуктів реакції (NaBO_2) з 10% до 50% швидкість виділення водню зменшується вдвічі.

Для забезпечення нормального вивантаження пульпи з реактора кількість метаборату натрію у продуктах реакції не повинна перевищувати 25-30%.

При використанні трубчастих апаратів зі плівкою, що стікає, необхідно користуватися для оцінки внутрішнього теплообміну рекомендаціями роботи [7]. Зовнішній теплообмін БПЛА із навколишнім повітрям забезпечується за рахунок конвекції.

Висновки

1. Розроблено процес отримання водню гідролізом натрійборгідриду в мінеральній олії. Процес у поєднанні з паливними елементами призначений для використання в енергоустановках безпілотних літальних апаратів (БПЛА). Створений процес дозволяє уникнути можливого вибуху БПЛА у разі застосування розробленого раніше процесу гідролізу натрійборгідриду, стабілізованого розчином їдкого натру.

2. Дано порівняння показників обох процесів. У лужному процесі при використанні ємнісного реактора з природною циркуляцією метод розрахунку складено з урахуванням послідовності розрахунку випарників, термодинамічних та кінетичних закономірностей реакцій, а також даних випробувань дослідних реакторів.

3. Заміна ємнісного реактора на плівковий апарат зі стікаючою плівкою, а також виключення лужних систем дозволяє збільшити керованість енергоустановки

БПЛА. Тепломасообмін усередині труб оцінюється за нормами для випарників зі плівкою, що стікає. Віддача тепла БПЛА в довкілля розраховується залежно від конвективного теплообміну.

ЛІТЕРАТУРА:

1. *Халатов А. А.* Бойові малорозмірні безпілотні літальні апарати з реактивною тягою / А. А. Халатов, О. Ф. Немчін, Є. О. Шквар, А. В. Кузьмін, С. Г. Кобзар. Під ред. Академіка НАН України, д.т.н., проф. А.А. Халатова // Ін-т техн. теплофізики НАН України. - Дніпро: Ліра, 2023, - 144 с. ISBN 978-966-981-807-2.

2. *Трошенькин Б.А., Трошенькин В.Б.* Тепломассообмен при производстве водорода в реакциях борогидрида натрия с водой // Тез. докл. XV Минск. междунар. форума по тепло- и массообмену, 23-26 мая 2016 г. - Минск ИТМО им А.В. Лыкова НАН Беларуси, 2016. - Т. 2. - С. 180-184. Режим доступа - https://www.itmo.by/doc/mif_15/Tom2.pdf (Полный текст доклада на CD-«XV Minsk International Heat and Mass Transfer Forum (MIF-XIV). Section 3. Heat and mass transfer in reacting systems.- № 3-19»: В.А. Трошен'кин, В.В. Трошен'кин. Heat and mass transfer in the production of hydrogen in the reaction of sodium borohydride with water. Научное издание ISBN 978-985-7138-05-0).

3. *Мухеева В.И.* Метод физико-химического анализа в неорганическом синтезе. - М.: Наука, 1975. - 272 с..

4. *А. с. 1487366 СССР* МКИ СО1В 35/12. Способ получения десятиводной буры / Т. Н. Долгих, Т. Б. Олейник, Б. А. Трошенькин. - Приоритет 23.04.1987; Оpubл. 15.02.89, Бюл. № 22.

5. *Трошенькин Б.А.* Циркуляционные и пленочные испарители и водородные реакторы. - Киев: Наук. думка, 1985. - 176 с. Режим доступа: <https://www.twirpx.com/file/3495851/>.

6. *Трошенькин Б.А., Трошенькин В.Б.* Тепломассообмен при производстве водорода в реакциях борогидрида натрия с водой // Доклад с презентацией на XV Минском Международном форуме по тепло- и массообмену (ММФ-XV). - Минск, 23-26 мая 2016. - 13 с.. - 13 сл. Режим доступа: <https://www.twirpx.link/file/3457437/>; <https://www.twirpx.com/file/3457433/>.

7. *РТМ 26-01-71-75* (Руководящий технический материал). Испарители со стекающей пленкой. Методика теплового и гидромеханического расчета. - М.: Мин-во хим. и нефт. машиностроения СССР, 1975, - 43 с. Режим доступа: <https://www.twirpx.com/file/3494809/>

IMPROVEMENT OF THE PROCESS OF OBTAINING THE HYDROGEN BY USING SODIUM BOROHYDRIDE

Troshen'kin B.A.¹, Kravchenko O.V.², Troshen'kin V.B.³

A. Pidhirny Institute of Mechanical Engineering Problems of National Academy of Sciences of Ukraine, 61046, Kharkiv, Dm. Pozharsky str., 2/10

¹Dr. Sci. (Engin.), Professor, tel. +38 (057) 349-47-75, ORCID 0000-0003-1505-4717;

²Corresponding member of NAS of Ukraine, Head of Non-Traditional Energy Technologies Depart., tel. +38 (067) 570-03-16, e-mail: krav@ipmach.kharkov.ua, ORCID 0000-0003-0048-6744;

³Ph.D., tel. +38 (067) 79-55-267, e-mail: troshenkinv@gmail.com, ORCID 0000-0001-9661-9489

<https://doi.org/10.31472/tpe.1.2024.7>

The process of hydrogen obtaining by hydrolysis of a suspension of sodium borohydride (NaBH_4) in mineral oil has been developed, which, in combination with fuel cells, is intended for use in power plants of unmanned aerial vehicles (UMAVs). The created process allows to avoid a possible UMAVs explosion in the event of using the previously developed sodium borohydride hydrolysis process stabilized with caustic soda solution.

A comparison of the characteristics of these two technological processes is given.

For the alkaline process during the use of a capacitive reactor, the calculation method is made taking into account the calculation sequence of evaporators with natural circulation, thermodynamic and kinetic patterns of reactions, as well as test data of experimental reactors.

For NaBH_4 oil suspension hydrolysis devices, a method recommended by the standards for calculating film evaporators is proposed.

The replacement of the capacitive reactor and related alkaline systems with a film device is justified, which will allow to increase the controllability of the UMAVs power plant and improve the heat release into the environment. The film apparatus provides a two to three times increase in the intensity of heat and mass transfer between phases.

The kinetics of the process of interaction of NaBH_4 oil suspension with water was studied in a volume reactor

$1,13 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ (inner diameter $72 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$, length 0,24 m).

The use of NaBH_4 oil suspensions for obtaining hydrogen allows to eliminate overheating and organize a uniform process. At the same time, it is possible to increase efficiency

by reducing hydrogen losses during storage and eliminating NaBH_4 . The oil is regenerated and reused. The study of the hydrolysis of NaBH_4 oil suspensions was carried out within the limits of changing the parameters corresponding to the operating modes of autonomous installations.

It is shown that NaBH_4 /oil mass ratios of 1:8 and 1:5 are optimal. 15% suspension of NaBH_4 (ratio 1:5) is more viscous, therefore, 10% suspension of NaBH_4 (ratio 1:8) is recommended for use.

References 7.

Keywords: gas-fired boilers, flue gases, recirculation, heat recovery, condensation prevention.

1. Khalatov A.A., Nemchin O.F., Shkvar Ye.O., Kuzmin A.V., Kobzar S.G. [Small-size jet-powered combat unmanned aircraft systems] / ed. Khalatov A.A. Dnipro : Lira, 2023. 144 pp. ISBN 978-966-981-807-2. (in Ukr.).

2. Troshen'kin B.A., Troshenkin V.B. [Heat and mass transfer in the production of hydrogen in the reactions of sodium borohydride with water] // [Proc. report XV Minsk. International Forum on Heat and Mass Transfer], May 23-26, 2016 - Minsk Institute of Heat and Mass Transfer named after A.V. Lykov of National Academy of Sciences of Belarus. 2016. V. 2, P. 180-184. Access mode - https://www.itmo.by/doc/mif_15/V.2.pdf. (in Rus.).

2. Mikheeva V.I. [Method of physical-chemical analysis in inorganic synthesis]. M.: [Nauka], 1975. 217 p. (in Rus.).

4. A.S. 1487366 USSR MKI SO1V 35/12. [Method for producing borax decahydrate] / T. N. Dolgikh, T. B. Oleinik, B. A. Troshen'kin. Priority 04/23/1987; Publ. 02/15/89, Bulletin. No. 22. (in Rus.).

5. Troshen'kin B.A. [Circulating and film evaporators and hydrogen reactors]. Kyiv: [Naukova Dumka], 1985. - 176 pp. Access mode: <https://www.twirpx.com/file/3495851/> (in Rus.).

6. Troshenkin B.A., Troshenkin V.B. [Heat and mass transfer in the production of hydrogen in the reactions of sodium borohydride with water] // [Report with presentation at the XV Minsk International Forum on Heat and Mass Transfer (MMF-XV)]. Minsk, May 23-26, 2016, 13 pp. Access mode: <https://www.twirpx.link/file/3457437/>. (in Rus.); 13 slides. Access mode: <https://www.twirpx.com/file/3457433/>. (in Rus.).

7. GTM 26-01-71-75 [(Guiding technical material). Evaporators with flowing film. Methods of thermal and hydromechanical calculations]. M. [Ministry of Chemistry and petroleum engineering of the USSR], 1975, 43 pp. Access mode: <https://www.twirpx.com/file/3494809/> (in Rus.).

Отримано 14.11.2023

Received 14.11.2023

Прийнято до друку 15.02.2024
Accepted for publication 15.02.2024