

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА

РХТУ.2.6.06 РХТУ им. Д.И. Менделеева

по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

аттестационное дело № 19/22

решение диссертационного совета

от 17 ноября 2022 г. № 2

О присуждении ученой степени кандидата технических наук Мосеевой Валерии Сергеевны, представившей диссертационную работу на тему «Повышение эффективности противоточного процесса изотопного обмена водорода с водой» по научной специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ.

Принята к защите 27 сентября 2022 г., протокол № 1 диссертационным советом РХТУ.2.6.06. Состав диссертационного совета утвержден в количестве 17 человек приказами ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева № 269 А от «08» июля 2022 г., № 435 А от «20» октября 2022 г.

Соискатель Мосеева Валерия Сергеевна 1993 года рождения, в 2017 году окончила специалитет Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» диплом серия 107718 номер 0608487.

В 2021 году окончила аспирантуру ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» диплом серия 107718 номер 1137958.

Соискатель работает младшим научным сотрудником на кафедре технологии изотопов и водородной энергетики ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева».

Диссертация выполнена в ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» на кафедре технологии изотопов и водородной энергетики.

Научный руководитель кандидат технических наук Букин Алексей Николаевич, доцент кафедры технологии изотопов и водородной энергетики ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Официальные оппоненты:

профессор, д.т.н. Кулов Николай Николаевич, главный научный сотрудник ФГБНУН институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук.

доцент, д.х.н. Либерман Елена Юрьевна, профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов ФГБОУ ВО «РХТУ им. Д.И. Менделеева».

Ведущая организация ФГБУ «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт».

Основные положения и выводы диссертационного исследования в полной мере изложены в 15 научных работах, опубликованных соискателем, в том числе в 7 публикациях в изданиях, индексируемых в международных базах данных, и в 2 публикациях в рецензируемых изданиях.

1. Bukin A.N. Development of Technology for Liquid Radioactive Waste Detritiation by Two-Temperature Catalytic Isotope Exchange Method in a Water-Hydrogen System / A.N. Bukin, V.S. Moseeva, A.V. Ovcharov, S.A. Marunich, Yu.S. Pak, M.B. Rozenkevich // Fusion Science and Technology. - 2020. - V. 76. - № 3. - P. 358-365. DOI: 10.1080/15361055.2020.1712981.

Статья посвящена исследованию массообменных характеристик процесса химического изотопного обмена в системе вода-водород с использованием разработанного гидрофобного катализатора, а также оценке применимости двухтемпературной технологии с использованием разработанного катализатора. Объем статьи 8 страниц.

2. Moseeva V. Synthesis method of hydrophobic catalysts for the hydrogen activation with a controlled platinum distribution / V. Moseeva, A. Bukin, M. Rozenkevich, A. Anikin, N. Zabirova // Fusion Engineering and Design. - 2021. - V. 171. - P. 112571. DOI: 10.1016/j.fusengdes.2021.112571.

Статья посвящена исследованию распределения платины в гидрофобизированных образцах катализатора, а также способам приготовления катализатора с различными типами распределения платины внутри гранулы (корочковое, яичный желток, объемное распределение). Объем статьи 5 страниц.

3. Bukin A.N. Liquid holdup and axial mixing in a mixed bed of hydrophobic catalyst and hydrophilic packing / A.N. Bukin, V.S. Moseeva, A.V. Ovcharov, S.A. Marunich, Y.S. Pak, M.B. Rozenkevich // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. - 2021. - V. 55. - № 5. - P. 888-893. DOI:10.1134/S0040579521040229.

Статья посвящена исследованию структуры потоков на основе данных о задержке и коэффициента продольного перемешивания в смешанном слое гидрофобного катализатора и гидрофильной насадки. Объем статьи 6 страниц.

Результаты работы апробированы на 6 международных научных конференциях.

Также получен патент на изобретение: Пат. 2767697 Российская Федерация, МПК B01J37/02 B01J23/42 B01J31/06 B01J32/00 B01D59/02. Способ получения гидрофобного платинового катализатора изотопного обмена водорода с водой / Балановский Н.В., Букин А.Н., Марунич С.А., Мосеева В.С., Пак Ю.С., Розенкевич М.Б.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева». - № RU 2767697 C1; заявл. 16.07.2021; опубл. 18.03.2022, Бюл. № 8. - 8 с.

Все работы опубликованы в соавторстве. Личный вклад автора заключается в непосредственном участии в планировании работ, проведении экспериментов, анализе, обсуждении и обобщении полученных результатов, подготовке работ к публикации.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

1. Отзыв на диссертацию ведущей организации **федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова» национального исследовательского центра «Курчатовский институт»** (протокол №176 от 21 октября 2022 года), одно из основных направлений научно-исследовательской деятельности которой соответствует тематике диссертации. В отзыве отражены актуальность темы, сформулированные и решенные задачи, научная новизна, практическая значимость, конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов работы.

Замечания по работе:

1. При исследовании массообменных характеристик разделительных колонн в качестве объекта используются различные образцы катализаторов в сочетании со спирально-призматической насадкой (СПН) одного размера – 3х3х0,2 мм. Выбор размера насадки не поясняется. Между тем гранулы катализатора Pt/СДВБ достаточно мелкие (0,8-1,2 мм), и на практике используются загрузки такого катализатора в сочетании со спирально-призматической насадкой размером 2х2х0,2 мм. Было бы полезно провести исследования также с использованием более мелкой насадки, и обосновать выбор оптимального размера насадки для насадочно-каталитического слоя колонн.

2. В исследовании использовалась СПН 3х3х0,2 мм (СЕЛИВАНЕНКО™). В табл. 2 диссертации приводится значение удельной поверхности этой насадки – 1863 м²/м³, на сайте производителя эта величина указана, как 2640 м²/м³. Следовало бы пояснить использование величины 1863 м²/м³ в выполненных в диссертации расчетах.

Заключение по работе положительное. Диссертация Мосеевой В.С. «Повышение эффективности противоточного процесса изотопного обмена водорода с водой» является законченной научно-квалификационной работой, а ее автор – Мосеева Валерия Сергеевна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7 Технология неорганических веществ.

2. Отзыв на диссертацию официального оппонента доктора технических наук, профессора, главного научного сотрудника ФГБУН институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук **Кулова Николая Николаевича**. В отзыве отражены актуальность темы, научная новизна, достоверность и надежность полученных данных, результаты критического анализа существа работы.

Замечания по работе:

1. В тексте диссертации нет объяснения факту одинаковой термостойкости синтезированных катализаторов при использовании полимерного (сополимер стирола с дивинилбензолом) и гидрофобизированного неорганического (оксид алюминия) носителей. Кроме того, заключение об их термостойкости сделано только на основании данных ДТА без дополнительной проверки активности подвергнутых термообработке катализаторов в реакции изотопного обмена водорода.
2. В работе не проводилась проверка возможного влияния раствора гексахлорплатиновой кислоты на гидрофобное покрытие носителя на основе оксида алюминия.
3. В экспериментах по гидродинамике противоточной колонны использовалась насадка, имеющая форму спирали из стальной проволоки (СПН). Именно такая форма гидрофильной насадки рассматривается в математической модели. Будет ли в общем случае влиять форма насадки на выводы, получаемые на основе анализа гидродинамики с помощью этой модели?
4. Не для всех экспериментальных данных в работе проведена оценка погрешности. В этой связи целесообразность приведения в табл. 7 значений объемного коэффициента массопередачи с указанием десятичного знака после запятой вызывает сомнения, поскольку исходные для их определения величины высоты единицы переноса экспериментально определяются с погрешностью не менее 3-5%.
5. Работа не свободна от погрешностей в оформлении. Так, например, на рис. 44 приведен для каждой из пяти точек символ «№», но вслед за ним есть только одна цифра «2». Кроме того, описание данных на рис. 46 и 47 в тексте диссертации приводит к заключению, что на оси ординат у них ошибочно приведена величина Δm .

Заключение по работе положительное. На основании проведенной экспертизы можно сделан вывод, что диссертационная работа Мосеевой Валерии Сергеевны является законченной научно-квалификационной работой на актуальную тему, имеющую новизну и практическую значимость, а ее автор – Мосеева Валерия Сергеевна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7 Технология неорганических веществ.

3. Отзыв на диссертацию официального оппонента, доктора химических наук (05.17.01 технология неорганических веществ), доцента кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов ФГБОУ ВО «РХТУ им. Д.И. Менделеева» **Либерман Елены Юрьевны**. В отзыве отражены актуальность темы, научная новизна, практическая значимость и теоретическая значимость.

Замечания по работе:

1. В работе не уделено внимания обоснованию выбора порообразователя - ортоксилола, также не аргументирован выбор содержания о-ксилола 2,6 %. Интересно было бы исследовать зависимость активности катализатора от количества вносимого порообразователя.
2. В таблице 3 диссертации (стр. 85) не ясно зачем приведены данные 2 идентичных образцов (№ 2 и № 3). В данном случае целесообразно ограничиться приведением ошибки эксперимента. Было бы также уместно, провести сопоставительный анализ образцов № 1 и № 4, демонстрирующий эффект применения о-ксилола на развитие пористой структуры и активность катализатора.
3. На стр. 9 автореферата диссертантом в качестве обоснования увеличения ВЕП приводится «уменьшение доли приповерхностной платины по отношению к объемной». Применение термина «доля приповерхностной платины» в данном контексте некорректно, так как для определения содержания платины на поверхности необходимо применение физико-химических методов анализа, например рентгенофотоэлектронной спектроскопии.

4. Не приведено объяснение, почему при использовании для гидрофобизации метилтриметоксисилана происходит формирование наиболее термостойкого покрытия по сравнению с другими реагентами.

5. В диссертации и автореферате имеются ошибки, неточности и неудачные формулировки, затрудняющие понимание работы. Например, стр. 85, рис. 44 отсутствует обозначение экспериментальных данных. Используемое обозначение катализатора Pt/Al_2O_3 не совсем корректно - необходимо применять $Pt/\gamma-Al_2O_3$, поясняющую, какая именно модификация Al_2O_3 была использована в качестве носителя.

Заключение по работе положительное. Диссертация Мосеевой Валерии Сергеевны является законченной научно-квалификационной работой, в которой проведен выбор условий и оптимизация изотопного обмена водорода с водой в противоточных колоннах с комбинированной загрузкой гидрофобного катализатора и гидрофильной насадки. Диссертация соответствует требованиям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», утвержденного приказом ректора № 1523 ст от 17 сентября 2021 г., предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук, ее автор – Мосеева Валерия Сергеевна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7 Технология неорганических веществ.

4. Отзыв на автореферат кандидата химических наук, главного эксперта АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара» (АО «ВНИИНМ») **Семенова Александра Александровича.**

В отзыве отмечена актуальность темы и практическая значимость работы. По работе имеется одно замечание: на рисунке 9 автореферата приведены зависимости объемного коэффициента массопередачи от температуры, которые для двух величин давлений имеют принципиально различный характер: при 0,2 МПа монотонно возрастающий, а при 0,1 МПа явно экстремальный. Диссертант не дает объяснений полученного им несколько противоречивого результата.

Сделанное замечание не снижает ценности диссертационной работы. На основании положений автореферата и списка опубликованных научных работ можно утверждать, что диссертация Мосеевой Валерии Сергеевны написана на высоком научном уровне, соответствует требованиям п. 9 постановления Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842 (ред. От 11.09.2021) «О порядке присуждения ученых степеней» (вместе с Положением о присуждении ученых степеней), а соискатель Мосеева В.С. заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7 Технология неорганических веществ. Отзыв положительный.

5. Отзыв на автореферат заместителя руководителя Курчатовского комплекса термоядерной энергетики и плазменных технологий НИЦ «Курчатовский институт» **Субботина Михаила Леонидовича.**

В отзыве на автореферат отмечена актуальность темы, а также наиболее важные результаты работы: разработка технологии синтеза на основе неорганического и органического и органического носителей гидрофобных платиновых катализаторов изотопного обмена водорода с водой и разработка метода исследования структуры потоков в противоточной колонне с комбинированными слоями гидрофобного катализатора и гидрофильной насадки.

В качестве замечания отмечается, что автор в тексте автореферата не вынес в отдельный абзац резюме о тех результатах работы, которые привели к достижению основной цели работы – повышению эффективности процесса изотопного обмена.

Сделанное замечание ни в коей мере не снижает общую высокую оценку работы В.С. Мосеевой. Представленная диссертационная работа соответствует всем требованиям ВАК, предъявляемым к квалификационным работам на соискание ученой степени кандидата технических наук, тематика исследования соответствует заявленной специальности 2.6.7

Технология неорганических веществ, а ее автор Мосеева В.С. заслуживает присуждения степени кандидата технических наук. Отзыв положительный.

6. Отзыв на автореферат заместителя директора ВНИИАЭС-НТП, директора отделения общестанционных технологий **Петрова Сергея Сильвесторовича**.

В отзыве на автореферат отмечена актуальность темы и практическая значимость работы. Отмечена значимость разработанной математической модели движения потока жидкости через насадочно-каталитический слой.

На основании положений автореферата и списка опубликованных научных работ можно утверждать, что диссертация Валерии Сергеевны Мосеевой на тему «Повышение эффективности противоточного процесса изотопного обмена водорода с водой» написана на высоком научном уровне и соответствует паспорту специальности 2.6.7 «Технология неорганических веществ», а соискатель Мосеева В.С. заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7 «Технология неорганических веществ». Отзыв положительный, без замечаний.

7. Отзыв на автореферат кандидата технических наук, руководителя Управления инновационного развития Акционерного общества «Концерн Росэнергоатом» **Корниенко Константина Арнольдовича**.

В отзыве на автореферат отмечены актуальность темы, научная новизна и практическая значимость. Отдельно отмечено подтверждение практической значимости работы на основе полученного патента и наработки опытной партии катализатора для промышленной установки извлечения трития из тяжеловодного отражателя реактора ПИК.

На основании положений автореферата и списка опубликованных научных работ можно утверждать, что диссертация Валерии Сергеевны Мосеевой написана на высоком научном уровне и соответствует паспорту специальности 2.6.7 «Технология неорганических веществ», а соискатель Мосеева В.С. заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7 «Технология неорганических веществ». Отзыв положительный, без замечаний.

8. Отзыв на автореферат доктора технических наук, заместителя начальника НИО-19 по НИР ФГУП «Российского федерального ядерного центра – Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики» **Юхимчука Аркадия Аркадиевича** и кандидата физико-математических наук, ведущего научного сотрудника ФГУП «Российского федерального ядерного центра – Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики» **Мусяева Рафаэля Камиловича**.

В отзыве на автореферат отмечена актуальность работы, а также ее научная новизна. Отмечено, что в ходе изучения различных стадий фазового и каталитического изотопного обмена, а также суммарного процесса химического изотопного обмена с наиболее оптимальными катализатором и типом его загрузки получены параметры процесса с максимальным коэффициентом массопередачи.

Замечания по работе:

1. В тексте автореферата присутствует несколько характеристик в виде аббревиатур (например, ВЕП и ВЭТС) без определений, что затрудняет понимание их роли в исследованиях.
2. В работе упоминается математическая модель процесса перколяции «Column», но в тексте отсутствуют какие-либо формулы и примеры расчетов по данной модели в сравнении с экспериментами.
3. На рисунке 7 автореферата сверху указана температура в единицах [K], что является, скорее всего, опечаткой, так как указанный диапазон измерений соответствует шкале температуры в градусах Цельсия.
4. Не раскрыты результаты оптимизации (и соответствующие выводы) для опытов при повышенных давлениях, которые представлены на рисунке 9.

Сделанные замечание не снижают значимость представленных исследований. Диссертация Мосеевой Валерии Сергеевны представляет собой квалификационную работу,

выполненную на высоком уровне. Работа Мосеевой Валерии Сергеевны полностью отвечает требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а автор заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7 Технология неорганических веществ. Отзыв положительный.

9. Отзыв на автореферат кандидата химических наук, начальника группы ЦЗЛ ФГУП «Производственное объединение «Маяк» **Волковой Татьяны Сергеевны**.

В отзыве на автореферат отмечена актуальность темы, практическая значимость работы и основные теоретические результаты. Отмечена широкая апробация работы на международных конференциях и конгрессах, а также наличие большого количества публикаций.

В то же время при знакомстве с авторефератом возникают следующие вопросы:

1. В тексте автореферата отсутствует описание методик проведения экспериментов на экспериментальных установках (как и их основных характеристик, такие как диаметр колонны, высота слоя, температура эксплуатации и др.), что затрудняет трактовку представленных результатов (например, испытание образцов катализаторов в процессе ХИО между водородом и водой проводилось без предварительного затопления, что можно выяснить только из текста диссертации).
2. Исследование каталитической активности синтезированных катализаторов проводилось в реакции изотопного обмена водорода с парами воды на экспериментальной установке на модельной смеси протий-третий. В методике проведения эксперимента указывается, что определялись концентрации трития в исходной воде, конденсате и рекуперате, полученном при сжигании водорода. Представляет научный интерес какие же значения достигнуты?
3. В рамках выполненной диссертационной работы исследовано влияние значительного количества параметров на характеристики процесса изотопного обмена водорода с водой. Можно ли рекомендовать оптимальные параметры для разработки промышленной установки с адекватными размерами колонны?
4. В тексте диссертации, размещенном на сайте РХТУ, на рисунке 44 (стр. 85) отсутствуют подписи экспериментальных данных, что затрудняет интерпретацию полученных результатов. Также в тексте диссертации неудачно представлен рисунок 50 (экспериментальные линии и маркеры сливаются, в легенде отсутствует расшифровка круглых маркеров черного цвета).

Указанные замечания не снижают высокого научного уровня и практической значимости работы. Диссертация соответствует паспорту специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ, а ее автор, Мосеева Валерия Сергеевна, достойна присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7 Технология неорганических веществ. Отзыв положительный.

10. Отзыв на автореферат доктора медицинских наук, профессора, заслуженного деятеля науки РФ, заведующего лабораторией Радиационной безопасности персонала ФГБУ ГНЦ ФМБЦ им. А.И. Бурназяна ФМБА России **Барчукова Валерия Гавриловича**.

В отзыве на автореферат отмечена актуальность темы, практическая значимость работы и основные теоретические результаты. Отмечено, что работа выполнена на хорошем научном уровне с применением современных методов исследования, а также высокий уровень и большое количество опубликованных по теме диссертации работ.

По работе имеется одно замечание: приведенные на рисунке 1 схемы экспериментальных установок изображены слишком мелко, подписи потоков на схемах не читаемы в данном исполнении, что затрудняет восприятие материала.

Сделанное замечание не снижает ценности диссертационной работы. По актуальности темы, теоретической и практической значимости диссертационная работа В. С. Мосеевой соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г. (с изменениями от 26.05.2020 г.), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата технических наук, а автор Мосеева В. С., заслуживает присуждения степени

кандидата технических наук по специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ. Отзыв положительный.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации основывается на компетентности оппонентов в соответствующей отрасли науки, наличия у них публикаций по научной специальности и тематике защищаемой диссертационной работы. В качестве ведущей организации выбрана организация, широко известная своими достижениями в соответствующей отрасли науки и способная определить научную и практическую ценность диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработана методика приготовления гидрофобного платинового катализатора на основе СДВБ применительно к реакции изотопного обмена водорода. Показано, что активность платинового катализатора на основе СДВБ зависит от способа подготовки носителя и возрастает с увеличением объема пор;

предложен метод оценки влияния объемного отношения гидрофобных и гидрофильных элементов и условий эксплуатации разделительных колонн на сплошность движения потока жидкости на основе гидродинамических исследований комбинированных загрузок в колонну гидрофобных и гидрофильных контактных элементов путем анализа кривых отклика при импульсном вводе трассера предложена.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказано существенное влияние конкурентной адсорбции паров воды и водорода на активных центрах катализатора на скорость каталитической составляющей процесса, а также показано, что снижение отношения потоков водяной пар/водород приводит к падению коэффициента массопередачи.

Применительно к проблематике диссертации результативно использовано математическое описание движения потока жидкости через смешанный насадочно-каталитический слой по методу случайных блужданий.

Изучено влияние способа запуска колонны на характер движения жидкости в комбинированном слое гидрофобного катализатора и гидрофильной насадки.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработана методика для наработки опытной партии гидрофобного катализатора для системы нормализации изотопного состава тяжеловодного замедлителя реактора ПИК;

представлены методические рекомендации исследования структуры потоков в колонне, позволяющие определять оптимальное соотношение гидрофобной и гидрофильной составляющей для загрузки противоточной колонны изотопного обмена.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

экспериментальные данные получены с использованием современного оборудования и стандартизированных аналитических средств;

использованы классические методики обработки данных и литературные данные, свидетельствующие об преимуществах разработанного катализатора на основе СДВБ.

Личный вклад автора состоит в непосредственном выполнении диссертационного исследования, включая планирование его этапов, монтаж и отладку экспериментальных установок, проведение опытов, обработку и интерпретацию полученных данных, анализ, обсуждение и обобщение итоговых результатов.

На заседании диссертационного совета РХТУ.2.6.06 17 ноября 2022 г. принято решение о присуждении ученой степени кандидата технических наук Мосеевой Валерии Сергеевне.

Присутствовало на заседании 12 членов диссертационного совета. Докторов наук по научной специальности, отрасли науки рассматриваемой диссертации 6.

При проведении голосования члены диссертационного совета по вопросу присуждения ученой степени проголосовали:

Результаты тайного голосования:

«за» - 11,

«против» - 0,

недействительные бюллетени - 1.

Проголосовало 0 членов диссертационного совета, присутствовавшие на заседании в режиме видеоконференции:

«за» - 0,

«против» - 0,

не проголосовало - 0.

Итоги голосования:

«за» - 11,

«против» - 0,

не проголосовало / недействительных бюллетеней – 1.

Председатель диссертационного совета



д.т.н, проф. Грунский В.Н.

Ученый секретарь
диссертационного совета



к.т.н. Стоянова А.Д.

Дата «17» ноября 2022 г.

