

ВЛИЯНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИОНООБМЕННОЙ ПЕРЕРАБОТКИ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

А.С. Чугунов, А.В. Румянцев, В.А. Винницкий, А.Ф. Нечаев

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет).

199013, Россия, г. Санкт-Петербург, Московский проспект, д. 26

Р

Жидкие радиоактивные отходы, как правило, содержат в своем составе соли минеральных кислот, концентрация которых может на несколько порядков превышать концентрацию полизарядных ионов радиоактивных металлов. При этом не исключена вероятность образования комплексов катионов металлов с анионами кислот. Для оценки влияния неорганических лигандов на сорбционные характеристики катионитов использовался метод элюирования милликоличеств ионов металла (кобальта, магния) из фазы сульфокатионита солями натрия. Изучены зависимости времени удержания полизарядных ионов металлов сульфокатионитом Dowex-50x8 как функции Ледена. Доказано, что лиганды минеральных кислот могут оказывать заметное влияние на эффективность катионообменной очистки растворов. Установлено, что формирующиеся монозарядные комплексы оказывают большее влияние на сорбционное поведение ионита, чем нейтральные комплексы, несмотря на то, что значение константы устойчивости монозарядных комплексов, как минимум, на порядок меньше константы устойчивости нейтральных комплексов.

Предложены практические методы минимизации влияния неорганических лигандов на коэффициент ионообменной дезактивации радиоактивных растворов.

Ключевые слова: жидкие радиоактивные отходы, ионный обмен, комплексообразование, неорганические лиганды.

Требование минимизации объема радиоактивных отходов диктуется соображениями радиационной безопасности и экономики. Значимость последнего фактора неизмеримо возросла с принятием в 2011 г. закона №190-ФЗ и соответствующих подзаконных актов [1]. В этом контексте особую актуальность приобретают задачи по повышению эффективности переработки жидких радиоактивных отходов (ЖРО) и, соответственно, сокращению объема вторичных отходов, подлежащих захоронению.

Одним из наиболее привлекательных путей решения задачи является применение ионообменных технологий, поскольку теоретически ионный обмен позволяет достигнуть любого, сколь угодно малого уровня остаточной концентрации извлекаемого из раствора вещества в фильтрате. На практике эффективность ионообменной очистки критическим образом зависит от химического состава жидких радиоактивных отходов и, в част-

© А.С. Чугунов, А.В. Румянцев, В.А. Винницкий, А.Ф. Нечаев, 2015

ности, от наличия в растворах лигандов, которые способны переводить целевые элементы (радионуклиды) из катионной формы в сорбционно-неактивную молекулярную.

В отношении таких «типичных» для ЖРО органических лигандов, как, например, ЭДТА, оксалаты, СПАВ, этот факт принимается в расчет при создании технологических комплексов переработки отходов [2 – 6]. Однако даже при использовании таких сильнодействующих методов, как окисление органических соединений озоном, показатели качества «дезактивированных» сред не всегда и не полностью соответствуют нормативно закрепленным уровням вывода ЖРО из-под радиационного контроля.

Отметим, что в составе ЖРО всегда присутствуют нерадиоактивные продукты коррозии конструкционных материалов, в основном, железа, хрома, марганца и никеля. Ионы этих металлов, концентрация которых несоизмеримо больше концентрации радионуклидов, способны связать в комплексные формы практически все органические лиганды. Кроме того, в состав ЖРО АЭС с реакторами типа ВВЭР комплексоны поступают уже в виде нерадиоактивных растворов комплексонов цветных металлов [7], устойчивость которых значительно превышает устойчивость CoЭДТА и CoCit [8]. При долговременном хранении ЖРО оксалат-ионы практически нацело окисляются кислородом воздуха, а в кубовых остатках даже ЭДТА могут окисляться нитрат- и нитрит-ионами, причем катализаторами окисления являются ионы железа и марганца [9].

Эти обстоятельства, а также анализ данных по устойчивости комплексных соединений [8] позволяют предположить, что ограничения технологии глубокой переработки ЖРО ионным обменом могут быть связаны с процессами инактивации сорбции катионов неорганическими лигандами, которые до недавнего времени в расчет не принимались.

Между тем, соединения, способные связывать ионы поливалентных металлов (^{60}Co , ^{90}Sr - ^{90}Y и др.) в комплексные формы различной степени устойчивости, присутствуют в ЖРО практически всегда. Эти лиганды могут поступать в радиоактивные среды

- с технической водой (сульфат-, гидрокарбонат-ионы);
- с отработанными дезактивационными композициями (орто- и полифосфаты, карбонат-ионы);
- за счет контакта с воздухом щелочных ЖРО (карбонат- и сульфид-ионы);
- в качестве компонентов технологических растворов (кислородные соединения бора) и др.

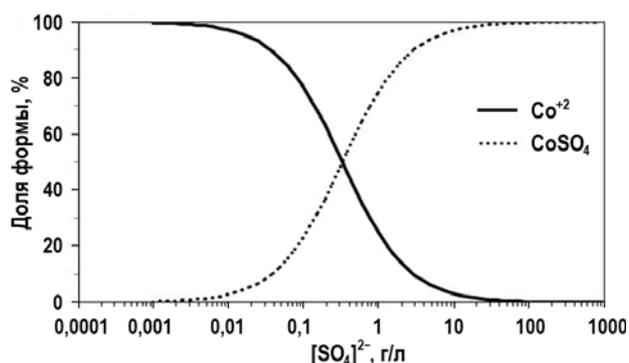


Рис. 1. Распределение форм существования кобальта в зависимости от концентрации сульфат-анионов. Аналитическая концентрация $\text{Co}^{+2} = 59 \text{ мг}\cdot\text{дм}^{-3}$

Обоснованность гипотезы о влиянии неорганических лигандов иллюстрируется рассчитанными нами с использованием справочных данных [8] соотношениями между формами существования кобальта (II) в сульфатных растворах (рис.1). Как видно, значимые количества комплексных форм образуются уже при концентрациях сульфат-ионов в растворе порядка 5 – 10 $\text{мг}\cdot\text{дм}^{-3}$, что ниже предельно допустимой

концентрации сульфатов в технической воде [10, 11].

Удельная активность ЖРО, образующихся на АЭС, обычно составляет величину порядка $1 \cdot 10^5$ Бк·дм⁻³. Установленный федеральными нормами уровень вмешательства для питьевой воды составляет 10 – 100 Бк·дм⁻³ (в зависимости от радионуклидного состава [12]). Таким образом, доля радионуклидов, находящихся в форме комплексных сорбционно-неактивных соединений, не может превышать 10^{-1} – $10^{-2}\%$. Этим условным критерием и определяется комплекс технологических мероприятий, направленный на обеспечение требуемой эффективности ионообменного метода переработки ЖРО.

Для проверки гипотезы о влиянии неорганических лигандов на возможность глубокой переработки ЖРО проведены исследования по влиянию природы и концентрации лигандов на удержание катионообменной смолой двухзарядных катионов при их элюировании растворами различных составов.

Образец ионита Dowex-50x8 объемом 25 см³ загружался в стеклянную колонку высотой 500 мм и диаметром 11 мм, кондиционировался по общеизвестной методике [13] и переводился в рабочую форму промывкой раствором хлорида натрия концентрацией 58,5 г·дм⁻³. Перед введением пробы надслойная вода дренировалась до верхнего уровня сорбента. 20 см³ раствора, содержащего 273,3 мг нитрата кобальта или 112,7 мг нитрата магния, мерной пипеткой вносилось в верхнюю часть колонки. Внесенный раствор дренировался до верхнего уровня слоя ионита, после чего сорбент отмывался от продуктов реакции 30 см³ деминерализованной воды.

Элюирование металла проводилось раствором индивидуальных или смешанных солей натрия, приготовленным так, что общая концентрация натрия в каждом растворе составляла 9,2 г·дм⁻³. Смешанные растворы содержали комплексообразующий агент NaL и нитрат натрия в различных соотношениях. Анализ ионов металла в фильтрате проводили по стандартной методике [14].

На рисунке 2 приведены характерные зависимости десорбции кобальта смешанным раствором нитрата и сульфата натрия с постоянной концентрацией натрия и с различной концентрацией сульфат-ионов в элюенте.

На рисунке 3 представлены данные по изменению времени удержания ионов металлов сульфокатионитом Dowex-50x8 в зависимости от рассчитанных по литературным данным значений Φ для соответствующих комплексных форм, где Φ – функция закомплексованности, определяемая как [15]

$$\Phi = 1 + \sum \beta_i [L]^i,$$

где β – ступенчатая константа устойчивости; $[L]$ – равновесная концентрация лиганда.

Полученные данные показывают, что время удержания ионов сорбентом определяется, в первую очередь, природой лиганда и составом формирующихся комплексных форм. Так двухзарядные сульфат-ионы, образующие молекулярные формы с катионами металлов, оказывают меньшее влияние на селективные свойства катионита, чем однозарядные анионы, комплексные формы с которыми только понижают заряд существующего в растворе иона по сравнению с зарядом центрального атома.

Этот феномен может быть объяснен с точки зрения общих законов ионообменных процессов. Принимаем, что в межфазном распределении участвуют все существующие в растворе компоненты. На неионогенные формы не распространяются закон Никольского и распределение Доннана, и их концентрация в фазе ионита практически равна концентрации в межгранульном растворе. Попадая во внутренний раствор, обедненный анионами, эти соединения диссоциируют с образованием двухвалентного катиона, в отношении которого действует эффект электроселективности, приводящий к закреплению значительной части двухзарядных катионов на

ионогенных группах. Десорбция из этого слоя возможна только свежими порциями элюата, свободными от этих катионов. Таким образом, совокупность процессов распределения неионогенных компонентов и диссоциации их достаточно слабых комплексных форм приводит к замедлению движения фронта.

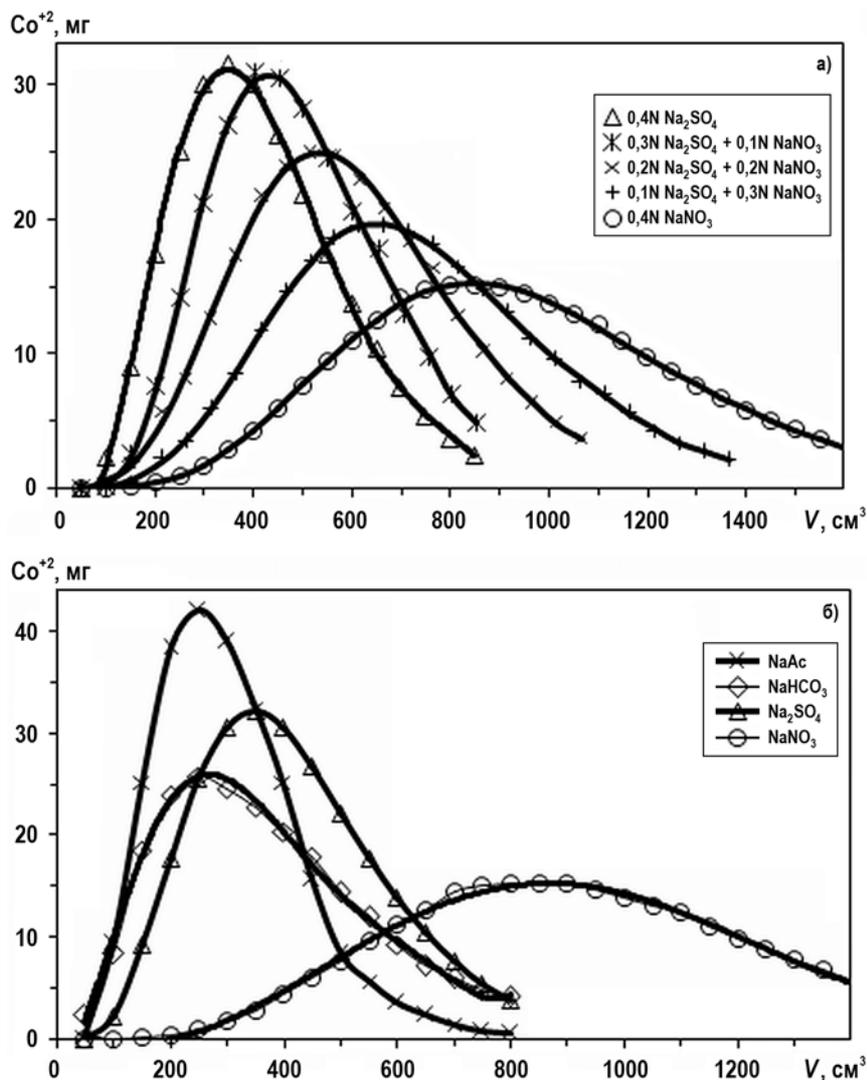


Рис. 2. Выходные кривые элюирования Co^{+2} из сульфокатионита Dowex-50x8 смешанными (а) и индивидуальными (б) солями натрия

Распределение заряженных форм происходит в соответствии с рядами селективности, положение ионов в которых определяется ионным радиусом компонента. Для сульфокатионитов при обмене равнозаряженных ионов определяющим является размер гидратированного иона, который у комплексной формы выше. Кроме того, ионная доля комплексной формы в растворе значительно ниже, чем элюирующего компонента – ионов натрия. Совокупность этих факторов и приводит к резкому снижению времени удержания двухзарядных катионов ионообменной смолой.

На практике ионы щелочных металлов практически всегда являются основными макрокомпонентами ЖРО, и именно их конкурирующее влияние будет определять эксплуатационные характеристики сорбента. Поэтому корректировка состава ЖРО с использо-

ванием наиболее распространенных в технологиях натриевых и, тем более, калийных солей должна быть сведена к минимуму.

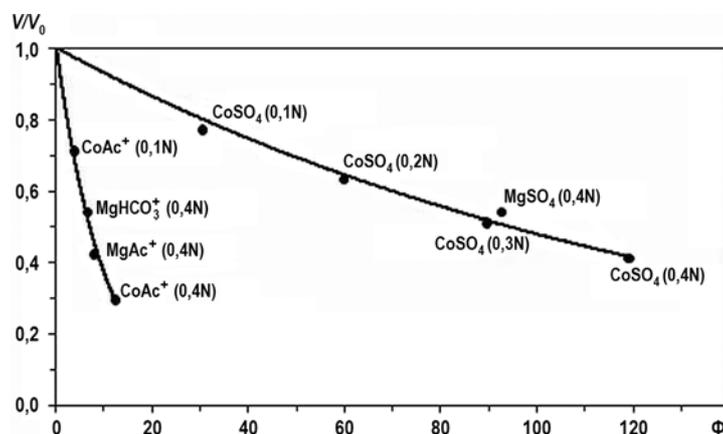


Рис. 3. Зависимость относительного положения концентрационных пиков от функции закомплексованности (V и V_0 – положения максимумов хроматографических пиков для лиганда L и NO_3^- соответственно): $K_{\text{уст}}(\text{CoSO}_4)=10^{2,47}$; $K_{\text{уст}}(\text{MgSO}_4)=10^{2,23}$; $K_{\text{уст}}(\text{CoAc}^+)=10^{1,46}$; $K_{\text{уст}}(\text{MgAc}^+)=10^{1,27}$; $K_{\text{уст}}(\text{MgHCO}_3^+)=10^{1,16}$ [8]

Отметим, что все рассматриваемые и потенциальные лиганды, способные к образованию комплексных форм с ионами полизарядных металлов, могут быть разделены на две группы – инактивируемые за счет изменения формы существования и за счет разрушения (выведения).

К последним относятся анионы аминокислотных (за исключением НТА), аминокислотных, фосфоновых кислот и сульфат-ионы, анионы которых существуют в умеренно кислых растворах.

Комплексообразующие способности большинства других неорганических лигандов, а также органических кислот могут быть подавлены их протонированием. Степень кислотной инактивации зависит от значения константы диссоциации соответствующей кислоты. Протонизация лигандов (при $pK > 3$) приводит к потере комплексообразующей способности ацетат-, оксалат-, цитрат-, гидрокарбонат-, фосфат-ионов. Инактивация лигандов может осуществляться

- умеренным подкислением растворов азотной кислотой;
- в процессе переработки ЖРО на водородных формах некоторых типов катионитов.

Перспективность второго подхода демонстрируется экспериментальными данными по ионообменной переработке низкосолевых радиоактивных отходов, содержащих преимущественно гидрокарбонат и фосфат-ионы (рис. 4). Представленные данные показывают, что время защитного действия катионита по радионуклидам цезия, которые не способны к комплексообразованию, при переходе от натрий-катионирования к сорбции на водородной форме увеличивается примерно в 1,5 раза, что согласуется с изменением константы обмена ионов цезия на противоионы [16]. В то же время по радионуклидам стронция изменение рабочей формы ионита на протонированную приводит к возрастанию времени защитного действия катионита примерно в четыре раза (рис. 4), что невозможно объяснить только изменением величины константы обмена $k^{1/2}_{\text{Sr, Na}}$. Для ^{60}Co натриевая форма катионита не обеспечивает требуемого уровня очистки (рис. 4а). При использовании катионита в H^+ -форме длительность фильтроцикла и коэффициент очистки ЖРО по ^{60}Co резко возрастают, что может быть связано только с инактивацией лигандов за счет перехода моногидрофосфат-ионов в дигидрофосфат-ионы и карбонат-ионов в гидрокарбонаты.

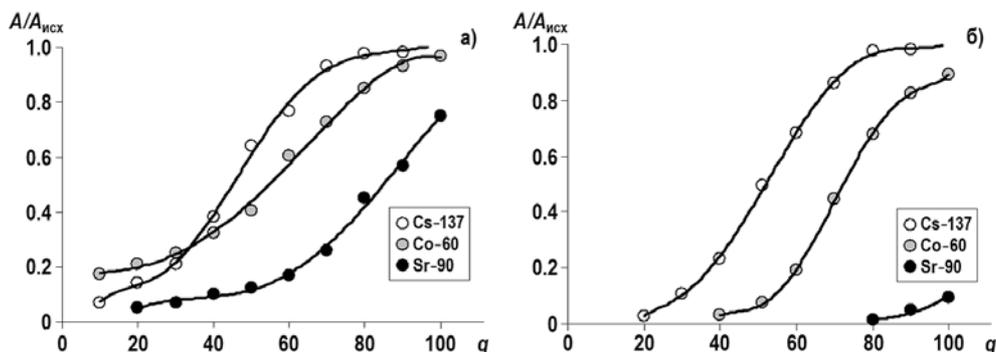


Рис. 4. Изменение удельной активности фильтрата при фильтрации ЖРО: а) – через Na⁺-форму; б) – через H⁺-форму катионита КУ-2; q – удельный расход, дм³·(дм⁻³ смолы)

ВЫВОДЫ

По результатам феноменологического анализа эксплуатационных данных и экспериментальных исследований показано, что критическим фактором, ограничивающим эффективность (коэффициент очистки) ионообменной технологии переработки радиоактивных отходов, может быть наличие в растворах неорганических лигандов как природного, так и техногенного происхождения. Образуя с радионуклидами – катионами металлов соединения молекулярной природы, анионы неорганических кислот снижают концентрацию частиц, способных участвовать в ионном обмене и, соответственно, коэффициент очистки радиоактивных сред. При формировании низкозарядных катионных комплексов коэффициент ионообменной очистки также снижается, но за счет конкурирующего воздействия присутствующих в растворе щелочных металлов.

Для подавления процессов комплексообразования предлагается использовать в качестве фильтроматериалов протонированные формы катионообменных смол, что приводит к снижению денатности лигандов за счет коррекции pH и, как следствие, к повышению эффективности массообмена в системе «раствор-ионит».

Тот же результат можно получить, подвергая ионообменной переработке растворы, разбавленные настолько, насколько это оправданно технологическими и экономическими соображениями.

Работа №651 выполнена в рамках базовой части государственного задания в сфере научной деятельности по заданию №2014/191.

Литература

1. *Nechaev A.F., Chugunov A.S.* Motivation and possibility for reducing the volume of radwastes. // Atomic energy. – 2014. – Vol. 115. – Iss. 6. – PP. 386-390.
2. *Стахов М.Р.* Комплекс переработки жидких радиоактивных отходов (КП ЖРО) Кольской АЭС. Основные итоги эксплуатации. / Сборник тезисов МНТК-2010, Москва, 2010. С. 287-289.
3. *Чугунов А.С., Нечаев А.Ф., Дмитриев С.А., Лифанов Ф.А., Шибков С.Н.* Переработка высокосолевых борсодержащих жидких радиоактивных отходов. // Вопросы материаловедения, 1997, 5(11). С.15-21.
4. *Tchugunov A.S., Nechaev A.F.* Treatment of liquid radwaste with enhanced concentrations of organics. Proc. of the 8th Intern. Conf. ICEM'01. N.Y., – 2001. – PP.34.
5. *Tchugunov A.S., Nechaev A.F., Shibkov S.N., Dmitriev S.A., Lifanov F.A.* Processing of high-salted low and intermediate levels liquid radioactive waste: first principles of technology organization and experimental substantiation. Proc. Intern. Conf. on radioactive waste management and environmental remediation ICEM'97. N.Y., 1997. – PP. 503-505.
6. *Чугунов А.С., Нечаев А.Ф.* Электростимулированная деструкция органических компонентов ЖРО: мотивация работы и суть метода. / Сб. трудов НТК «Научно-инновационное сотрудничество», Москва, 2002. – С. 32-33.

7. *Архипов О.П., Брыков С.И., Сиряпина Л.А., Каширин Р.А., Петров А.Ю., Сальников А.А., Хромовских Е.В., Жуков А.Г., Вавер Г.А., Кутдюсов Ю.Ф., Будько И.О., Макарецев А.Н., Русакова М.В., Козлов В.Я.* Результаты химических промывок парогенераторов на Волгодонской АЭС перед ППР-2005 и ППР-2006. / Сб. трудов VII Международного семинара по горизонтальным парогенераторам, Подольск, 2006.
8. *Martell A.E., Smith R.M.* Critical Stability Constants. Vol. 4 – 6; New York: Plenum, 1976, 1982, 1989.
9. *Чугунов А.С., Нечаев А.Ф.* Особенности проблемы «обезвреживания» радиоактивных концентратов атомных электростанций и пути ее решения. // Известия СПбГТИ(ТУ), 2011, №10 (36). С.32-38.
10. *Кострикин Ю.М., Мещерский Н.А., Коровина О.В.* Водоподготовка и водный режим энергообъектов низкого и среднего давления. Справочник. – М.: Энергоатомиздат, 1990.
11. *Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф.* Краткий справочник по химии. К.: Наукова думка, 1987.
12. СанПиН 2.6.1.2523-09 «Нормы радиационной безопасности (НРБ-99/2009)».
13. *Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л.* Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976.
14. ГОСТ 10398-76. Реактивы и особо чистые вещества. Комплексонометрический метод определения содержания основного вещества. Введ.01.07.1977. – М.: Стандартинформ, 2008.
15. *Васильев В.П.* Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высшая школа, 1982.
16. *Мархол М.* Ионообменники в аналитической химии. В 2-х т. – М.: Мир, 1985.

Поступила в редакцию 09.07.2014 г.

Авторы

Чугунов Александр Сергеевич, старший научный сотрудник,

E-mail: tchugunov@mail.ru

Румянцев Алексей Вадимович, доцент,

E-mail: [8\(812\)3151036_rumny@yandex.ru](mailto:8(812)3151036_rumny@yandex.ru)

Винницкий Вадим Александрович, инженер,

E-mail: ivinnicciy@gmail.com

Нечаев Александр Федорович, профессор,

E-mail: anechaev@lti-gti.ru

UDC 621.039.735

INFLUENCE OF INORGANIC LIGANDS ON EFFECTIVENESS OF RADIOACTIVE WASTE ION-EXCHANGE PROCESSING

Chugunov A.S., Rumyantsev A.V., Vinnitskiy V.A., Nechaev A.F.

Saint-Petersburg State Institute of Technology (Technical University).

26, Moskovskij prospekt, Saint-Petersburg, 199013 Russia

ABSTRACT

Liquid radioactive wastes generated in various fields of nuclear science and technology, generally contain salts of mineral acids, which concentration can exceed by several orders of magnitude the concentration of radioactive polyvalent metal ions. Thus, formation of metal cations and acid anions complexes is possible. To evaluate the effect of inorganic ligands on the cation's sorption characteristics, the method of elution of metal ions (cobalt, magnesium) from cation exchanger with sodium was applied. The dependence of the retention time of polyvalent metal ions

by Dowex-50x8 on the Leden's function has been investigated. It is proved that the ligands of mineral acids can have a noticeable effect on the cation exchange efficiency. It is established that the forming multivalent complexes have larger impact to the ion exchanger sorption behavior, as compared to the neutral complexes, despite the stability value of the multivalent complexes is at least the order of magnitude less than that of the neutral complexes.

Some practical methods to minimize the impact of inorganic ligands on the ion-exchange effectiveness are suggested.

Key words: liquid radwaste, ion exchange, complexation, inorganic ligands.

REFERENCES

1. Nechaev A.F., Chugunov A.S. Motivation and possibility for reducing the volume of radwastes. *Atomic energy*. 2014, v. l. 115, iss. 6, pp. 386-390.
2. Stahiv M.R. Kompleks pererabotki zhidkih radioaktivnyh othodov (KP ZhRO) Kol'skoj AJeS. Osnovnye itogi ekspluatatsii [Complex for processing of liquid radioactive waste (LRW TC) Kola NPP. Main results of operation]. *Sbornik tezisov MNTK-2010* [Book of abstracts IRTC-2010]. Moscow, 2010, pp. 287-289 (in Russian).
3. Chugunov A.S., Nechaev A.F., Dmitriev S.A., Lifanov F.A., Shibkov S.N. Pererabotka vysokosolevyh borsoderzhaschih zhidkih radioaktivnyh othodov [Processing of high-salted boron liquid radwaste]. *Voprosy materialovedenija*, 1997, 5(11), pp.15-21 (in Russian).
4. Tchugunov A.S., Nechaev A.F. Treatment of liquid radwaste with enhanced concentrations of organics. Proc. of the 8th Intern. Conf. ICEM'01. N.Y., 2001, pp.34.
5. Tchugunov A.S., Nechaev A.F., Shibkov S.N., Dmitriev S.A., Lifanov F.A. Processing of high-salted low and intermediate levels liquid radioactive waste: first principles of technology organization and experimental substantiation. Proc. Intern. Conf. on radioactive waste management and environmental remediation ICEM'97. N.Y., 1997, pp. 503-505.
6. Tchugunov A.S., Nechaev A.F. Jelektrostimulirovannaja destrukcija organicheskikh komponentov ZhRO: motivacija raboty i sut' metoda [Electro-stimulated destruction of the organic components of liquid radioactive waste: the motivation of the work and the essence of the method]. *Sb. trudov NTK «Nauchno-innovacionnoe sotrudnichestvo»* [Coll. STC works «Scientific innovation cooperation»]. Moscow, 2002, pp.32-33 (in Russian).
7. Arhipov O.P., Brykov S.I., Sirjapina L.A., Kashirin R.A., Petrov A.Ju., Sal'nikov A.A., Hromovskih E.V., Zhukov A.G., Vaver G.A., Kutdjusov Ju.F., Bud'ko I.O., Makarcev A.N., Rusakova M.V., Kozlov V.Ja. Rezul'taty himicheskikh promyvok parogeneratorov na Volgodonskoj AES pered PPR-2005 i PPR-2006 [The results of chemical cleaning of steam generators at the Volgodonsk nuclear power plant before PPM-2005 and PPM-2006]. *Sbornik trudov VII Mezhdunarodnogo seminarf po gorizontol'nym parogeneratoram* [Collection of works. 7th International Workshop on horizontal steam generators]. Podol'sk, 2006. (in Russian).
8. Martell A.E., Smith R.M. Critical Stability Constants. Vol. 4 –6; New York: Plenum, 1976, 1982, 1989.
9. Tchugunov A.S., Nechaev A.F. Osobennosti problemy «obezvrezhivaniya» radioaktivnyh koncentratov atomnyh jelektrostancij i puti ee reshenija [Features of the problem of «decontamination» of nuclear power plants radioactive concentrates and its solutions]. *Izvestiya SPbGTI(TU)*, 2011, no.10 (36), pp. 32-38 (in Russian).
10. Kostrikin Ju.M., Meshherskij N.A., Korovina O.V. *Vodopodgotovka i vodnyj rezhim jenergo-ob'ektov nizkogo i srednego davlenija. Spravochnik* [Water and water regime of power facilities low and medium pressure. Directory]. Moscow, Jenergoatomizdat. 1990. 248 p.
11. Goronovskij I.T., Nazarenko Ju.P., Nekrjach E.F. *Kratkij spravochnik po himii* [A brief guide to chemistry]. Kiev. Naukova Dumka Publ., 1987. 828 p. (in Russian).
12. SanPiN 2.6.1.2523-09 «Normy radiacionnoj bezopasnosti (NRB-99/2009)» [Radiation Safety Standards (RSS-99/2009)].
13. Poljanskij N.G., Gorbunov G.V., Poljanskaja N.L. *Metody issledovanija ionitov*

[Methods of investigation of ion exchangers]. Moscow. Chemistry Publ., 1976. 208 p. (in Russian).

14. GOST 10398-76. Reagents and super pure substances. Complexometric method for determination of basic matter content. Moscow. Standartinform Publ., 2008 (in Russian).

15. Vasil'ev V. P. Termodinamicheskie svojstva rastvorov elektrolitov [Thermodynamic properties of electrolyte solutions]. Moscow. Vysshaja shkola Publ., 1982. 320 p. (in Russian).

16. Marhol M. Ionoobmenniki v analiticheskoj himii [Ion exchangers in analytical chemistry]. Moscow. Mir Publ., 1985 (in Russian).

Authors

Chugunov Aleksandr Sergeevich, Senior Researcher

E-mail: tchugunov@mail.ru

Rumyanцев Aleksej Vadimovich, Associate Professor

E-mail: ryummy@yandex.ru

Vinnitskij Vadim Aleksandrovich, Engineer

E-mail: ivinniccij@gmail.com

Nechaev Aleksandr Fyodorovich, Professor

E-mail: anechaev@lti-gti.ru