

ДНІПРОПЕТРОВСЬКИЙ ІНЖЕНЕРНО-БУДІВЕЛЬНИЙ ІНСТИТУТ

На правах рукопису

БРИНЗІН Євген Вікторович

УДК 691.33

**ДОСЛІДЖЕННЯ ТА РОЗРОБКА ЖАРОСТІЙКОГО
КОМПОЗИЦІЙНОГО ТЕПЛОІЗОЛЯЦІЙНОГО
МАТЕРІАЛУ НА ОСНОВІ КРЕМНЕГЕЛЮ**

Спеціальність 05.23.05 — Будівельні матеріали та вироби

А в т о р е ф е р а т

**дисертації на здобуття вченого ступеня
кандидата технічних наук**

Робота виконана в науково-дослідній лабораторії кафедри будівельних матеріалів Дніпропетровського інженерно-будівельного інституту.

Наукові керівники: кандидат технічних наук, доцент
Шпирко Микола Васильович;
кандидат технічних наук, професор
Глуценко Валентин Матвійович.

Офіційні опоненти: доктор технічних наук
Савін Лев Сергійович,
кандидат технічних наук
Молчанов Олександр Володимирович.

Провідна установа: Дніпропетровське дочірнє середнє підприємство НДІБВ.

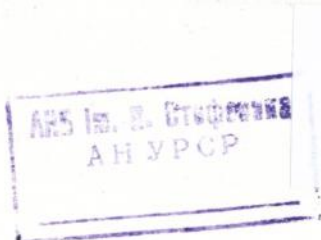
Захист відбудеться "17" грудня 1992 року
на засіданні спеціалізованої вченої ради К 068.82.02 Дніпропетровського інженерно-будівельного інституту у залі засідань.
Адреса: м. Дніпропетровськ, вул. Чернишевського, 24-а.

В дисертації можна ознайомитися у бібліотеці ДІЕІ.

Автореферат розісланий "13" листопада 1992 р.

Вчений секретар
спеціалізованої ради
кандидат технічних наук,
доцент

А.К.Карпуніна



ЛНБ України ім.В.Стефаніка



00816858 (-)

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. В сучасний період і в майбутній перспективі зростання ефективності виробництва повинно відбуватися за рахунок збереження енергоносіїв і більш доцільного їх використання.

Одним з перспективних напрямків зниження енергоспоживання виробництва у металургії, промисловості будівельних матеріалів, а також в інших галузях виробництва, пов'язаних з високотемпературними процесами, є заміна футеровки із цільних вогнетривів жаростійкими волокнистими матеріалами та виробами на їх основі. Найбільш прогресивний метод використання ефективних теплоізоляційних виробів – це застосування їх для внутрішньої футеровки теплових агрегатів. Найпоширеніша температура у нагрівальних печах, печах для випалювання керамічних виробів становить 1173...1573 К. Це обумовлює неможливість вживання теплоізоляційних матеріалів на основі азбесту та базальтових волокон у цих агрегатах. Найбільш придатні для такої температури виробу на основі муліто-кремнеземного волокна. Промисловістю виробляються вогнетривкі теплоізоляційні плити, де як в'язуче використовується полівінілацетатна емульсія та вогнетривка глина. Недоліком плит, що містять в собі вогнетривку глину та алюмосилікатні волокна є висока густина та теплопровідність, а також велика усадка при спіканні. У виробках, де в'язучим є полівінілацетатна емульсія, нецільний високий вміст волокон, ПВА емульсія дефіцитна, крім того, за теплотехнічними характеристиками композиційні матеріали кращі, ніж волокнисті. Тому створення нових теплоізоляційних матеріалів з використанням відходів промисловості, що мають кращі фізико-механічні характеристики, ніж у загально-відомих матеріалів, є актуальним завданням.

Метою роботи є створення жаростійкого теплоізоляційного композиційного матеріалу на основі кремнегелю з мінімальним вмістом вогнетривкого волокна, оптимальною поруватістю та мінімальною теплопровідністю.

Автор захищає:

– теоретичну модель мікропористого жаростійкого теплоізоляційного композиційного матеріалу на основі кремнегелю з

мінімальною теплопровідністю;

- результати оптимізації властивостей матеріалу методами математичного планування;

- результати дослідження структури та фізико-механічних характеристик розробленого матеріалу;

- результати експериментальних досліджень технології виготовлення жаростійкого теплоізоляційного композиційного матеріалу на основі кремнегелю;

- результати дослідно-промислового випробування розробленого матеріалу на основі кремнегелю.

Наукова новизна роботи:

- Запропоновані нові склади жаростійких теплоізоляційних композиційних матеріалів на основі кремнегелю з низькою кількістю вогнетривких волокон та мікропористов матриць густиною 250...350 кг/м³, теплопровідністю за 1873 К 0,25 Вт/м·К.

- Встановлено, що введення до кремнегелевої матриці сульфату алюмінію в кількості 2...12% дозволяє отримати матеріал алмосилікатного складу, до того ж у контактних зонах між частинками кремнегелю та мулітокремнеземними волокнами створюються кристали муліту, що веде до підвищення термостійкості та міцності матеріалу.

- Збільшення кількості кремнегелю дозволяє не лише знизити вміст вогнетривких волокон до 20...25%, але й знизити теплопровідність матеріалу за рахунок підвищення закритої поруватості та утворення мікроструктури матеріалу з оптимальним розміром пор.

- Запропонована технологія виготовлення жаростійкого теплоізоляційного композиційного матеріалу на основі кремнегелю, яка дозволяє отримати матеріал за мінімальною кількістю технологічних процесів.

- В'ясована закономірність між складами матеріалів та їх фізико-механічними властивостями.

Практична значимість роботи.

На підставі виконаних досліджень були отримані такі практичні результати:

- розроблені склади та технологія виготовлення жаростій-

ких теплоізоляційних композиційних матеріалів на основі кремнегелю густиною 250...350 кг/м³, з границею міцності при згині 0,2...0,4 МПа, теплопровідністю при 573 К 0,108 Вт/м·К, при 1873 К 0,25 Вт/м·К;

- вирішене завдання створення композиційного матеріалу з оптимальною поруватістю, низькою теплопровідністю та зниженням до 20...25% вмістом вогнетривких волокон;

- за рахунок використання супутніх продуктів промисловості знижена собівартість 1 м³ матеріалу порівняно з волокнистими вогнетривкими плитами на 85%.

Апробація роботи.

Основні положення роботи викладені та обговорені на Всеоб'язній конференції "Фундаментальні дослідження і нові технології в будівельному матеріалознавстві", Белгород, 1989 р., на науково-технічній конференції "Використання вторинних ресурсів та місцевих будівельних матеріалів на підприємствах будівельної індустрії", Челябінськ, 1987 р., на обласному конкурсі-виставці передового досвіду в будівельній індустрії, Лніпропетровськ, 1989 р.

Основні положення роботи висвітлені у 4 статтях, 1 авторському свідоцтві, 1 позитивному рішенні про видачу авторського свідоцтва.

Обсяг роботи. Дисертаційна робота складається із вступу, п'яти розділів, загальних висновків та додатку, викладена на 142 сторінках друкованого тексту, містить 52 малюнки, 7 таблиць та описок використаної літератури із 116 назв.

ВМІСТ РОБОТИ

Енергетична криза, яка все гостріше відчувається в нашій країні, а також забруднення навколишнього середовища потребують особливої уваги до розробки та використання ефективних жаростійких теплоізоляційних матеріалів. Найпоширеніша температура в різних нагрівальних та випалювальних печах у металургії, промисловості будівельних матеріалів 1173...1573 К. Найбільш придатні теплоізоляційні матеріали для цього температурного інтервалу мулітокремнеземні волокна та вироби з них. Заміна вогнетривкої цегли волокнистою теплоізоляцією може да-

ти річну економію палива у печах періодичної дії до 40%, а в печах постійної дії до 14%. Але кількість вироблених мулітокремнеземних волокон не забезпечує всієї потреби промисловості. Крім того ж, якщо знизити витрату волокна на 1 м³ виробів, можна досягти як збільшення обсягу виробленої продукції, так і зниження енергоємності виробництва.

У зв'язку з цим пропонується робота спрямована на дослідження та розробку жаростійкого теплоізоляційного композиційного матеріалу, який, маючи всі переваги волокнистих матеріалів, містить би значно меншу кількість вогнетривких волокон. Найбільш придатним компонентом матриці такого композиційного матеріалу є кремнегель – відхід виробництва металевого кремнію, представлений аморфним кремнеземом, що містить у середньому 88...90% SiO₂, має насичену густину 80...100 кг/м³ при вологості 8...10%.

Як базовий об'єкт були вибрані штучні теплоізоляційні плити на основі мулітокремнеземного волокна. Технологія виготовлення цих плит містить в собі перемішування мулітокремнеземних волокон у гідрозбивачі, додавання органічного в'язучого або вогнетривкої глини. Готова маса подається у форму вакуум-преса, де формуються теплоізоляційні плити. Середня густина виробів з органічним в'язучим /ПВАЕ/ дорівнює 800850 кг/м³, з глинистим в'язучим – 400...500 кг/м³. Штучні вироби при середній густині близько 800 кг/м³ мають коефіцієнт теплопровідності при 873 К близько 0,282 Вт/м·К.

Аналіз літературних джерел та патентних досліджень показав, що використання таких мінеральних в'язучих як бентоніт, глина, колоїдний кремнезем підвищує температуру використання штучних волокнистих матеріалів у середньому на 200 К порівняно з матеріалами на органічних в'язучих: ПА, бустилат, с.с.б. і таке інше. Незважаючи на більш високі характеристики міцності у теплоізоляційних плит на органічному в'язучому, підвищений вміст вогнетривких волокон /більш як 90% за масою/ недоцільний через велику вартість останніх.

Теплопровідність легковагих виробів, у яких безперервна тверда фаза, на 200...250% вища, ніж у виробів з неперервними порами на рівню загальної поруватості. У волокнистих матеріалах неперервні як пори, так і тверді фази, до того ж підвищен-

ня розміру пор веде до збільшення конвективної та випромінюваної складових теплопровідності, що підвищує теплопровідність матеріалу взагалі. З метою зниження коефіцієнта теплопровідності матеріалу при зниженні вмісту волокна була запропонована гіпотеза про те, що найбільш ефективним теплоізоляційним матеріалом буде мікропоруватий композиційний матеріал, в якому неперервні як пори, так і тверді фази. Цим вимогам відповідає композит з мікропоруватом матрицею на основі кремнегелю з рівномірно розподіленими у ньому волокнами.

Однак міцність зразків, отриманих після регідратації сухого кремнегелю, низька, що пов'язано з малою густиною упаковки мікрочастинок і високою мікропоруватістю. Тому була висунута гіпотеза про те, що введення додаткового компонента, сприяючого зміцненню контактних зон, приведе до підвищення міцності матеріалу. Таким компонентом може бути сполука, яка утворює у контактних зонах кристалогідрати. У зв'язку з тим, що сульфат алюмінію як додаткове в'язуче разом із кремнегелевим в'язучим дає найбільшу міцність, ми використали його як додатковий компонент в'язучого матриці. Сульфат алюмінію – це хімічна речовина, яка добре розчиняється у воді. При додаванні насиченого розчину сульфату алюмінію до вогнетривкого наповнювача починається процес кристалотворення, при якому створюється $Al_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$.

Утворені кристали зв'язують окремі частинки кремнегелю. У майбутньому при підвищенні температури алюмосульфатне в'язуче поступово розпадеться /дегідратує та дисоціює/, залишається вільний Al_2O_3 , який разом з кремнегелем утворює алюмосилікатні сполуки. У межах високих температур кристалогідратний зв'язок замінюється керамічним.

Таким чином, жаростійкий теплоізоляційний композиційний матеріал на основі кремнегелю являє собою композицію з вогнетривкого мулітокремнеземного волокна, в'язучого на основі кремнегелю – відходу промисловості та сульфату алюмінію.

З метою скорочення кількості експериментів при виборі раціональних складів матриць на основі кремнегелю, а також раціональних складів теплоізоляційних матеріалів було застосовано планування експерименту на симплексі, а саме симплекс-решітчаті, призначене для визначення екстремуму у багатоконпонентних

системах за допомогою діаграм "склад-властивість".

Для зручності обчислювання був розроблений пакунок програм для розв'язання рівнянь будь-якого ступеня, що описують вплив складу матеріалу на його властивості та побудови діаграм "склад-властивість".

Спочатку були досліджені кремнегелеві матриці. Аналіз діаграм "склад-властивість" після сушіння та випалювання при 1878 К показав, що густина кремнегелевої матриці зменшується при зростанні В/Т співвідношення. Це пояснюється тим, що при високому водозамішуванні створюється більш поруватий, менш щільний каркас.

При нагріванні та випалюванні густина матриці знижується, що відбувається за рахунок вилучення кристалізаційної води з гідросульфату алюмінію, а також через наступне розкладення сульфату алюмінію на оксид алюмінію та SO_2 . Діаграми "склад-границя міцності при стиску" після сушіння та випалювання показують, що, як і передбачалося, границя міцності при стиску пропорційна густині матеріалу, і при густині матриці після сушіння 200...210 kg/m^3 , міцність дорівнює 0,18...0,2 МПа, а при густині 150...170 kg/m^3 міцність низька і дорівнює 0,06...0,08 МПа. Також простежується залежність: границя міцності при стиску після сушіння збільшується при збільшенні кількості сульфату алюмінію, що пояснюється утворенням кристалогідратів. Зріст міцності після випалювання у матрицях з підвищеним вмістом сульфату алюмінію пояснюється утворенням у контактній зоні між частинками кремнегелю кристалів муліту. Діаграма "склад-лінійна усадка" показує, що при В/Т > 8 лінійна усадка після сушіння швидко зростає. Лінійна усадка після випалювання зразків кремнегелевих матриць різко підвищується, коли кількість сульфату алюмінію вища 6...7%.

Дослідження кремнегелевих матриць показали, що їх термостійкість невелика і знаходиться в межах 8...12 повітряних теплотмін від 1878 К. Але при армуванні кремнегелевої матриці волокнами цей недолік можна усунути за рахунок утворення неоднорідностей у матеріалі, які перешкоджають розвитку та розповсюдженню тріщин у матеріалі.

Рентгенофазовий аналіз показав, що кремнегель являє собою аморфний кремнезем, який при тривалому прожарюванні перетворю-

ється в α -кристобаліт. У в'язучому з аморфного кремнезему та сульфату алюмінію інтенсифікується процес новоутворень в інтервалі до 778 К – силіконових зв'язків, а в інтервалі 1468 К – голчатих кристалів муліту, що підтверджує рентгенофазовий і термографічний аналіз, а також фотографію під електронним мікроскопом.

Після проведення попередніх експериментів, де варіювався склад матриць та кількість волокна, було визначено, що найповніше відповідають призначеним вимогам до теплоізоляційних матеріалів склади, які містять 20...30% волокна та 70...80% за масою займає кремнегелева матриця. За допомогою діаграм "склад-властивість" були вивчені залежності границі міцності при згині та стиску, густини, лінійної усадки, термостійкості та теплопровідності від складу матеріалу.

Дослідження термічних властивостей композиції показали, що термостійкість жаростійкого теплоізоляційного композиційного матеріалу дорівнює 20...30 повітряних тепловмінів від 1878 К, що значно вище, ніж у кремнегелевих матрицях.

Приріст термостійкості здійснений, по-перше, за рахунок утворення фрагментарної структури матеріалу як наслідок армування кремнегелевої матриці мулітокремнеземними волокнами, що в процесі впливу високих температур призводило до виникнення мікротріщинуватої структури матриць, мікротріщини якої були перешкодою для розповсюдження термічних тріщин.

По-друге, приріст термостійкості пояснюється високою поруватістю матеріалу, досягнутою внаслідок використання надмірної кількості води, яка хімічно не прореагувала із в'язучим.

По-третє, за рахунок армування матеріалу товкими і дуже довгими вогнетривкими волокнами, що частично розподілені у ньому.

По-четверте, за рахунок того, що аморфний кремнезем мало схильний до поліморфних перетворень.

З метою прогнозування теплопровідності матеріалів в експлуатаційному інтервалі температур були проведені дослідження впливу температури на теплопровідність для матеріалів різної густини.

Виявилось, що в матеріалах при температурі до 578 К густина знаходиться у межах 260...380 кг/м³, а теплопровідність

0,104...0,112 Вт/м·К. При температурі 1978 К густина матеріалу дорівнює 240...260 кг/м³, а теплопровідність 0,22...0,26 Вт/м·К. На підставі порівняльного аналізу діаграм "склад-густина" та "склад-теплопровідність" було виявлено, що прямої залежності між густиною матеріалу та теплопровідністю немає. Це пояснюється тим, що в матеріалах з більш низькою густиною коефіцієнт теплопровідності підвищується за рахунок збільшення теплопередачі конвекцією та тепловим випромінюванням. В матеріалах з більш високою густиною внесок конвекції та теплового випромінювання у підвищення теплопровідності буде меншим, але зростає частка, яка припадає на кондуктивну теплопередачу. Таким чином, виходячи із залежності теплопровідності від температури експлуатації та густини теплоізоляційного матеріалу, найбільш оптимальним є матеріал, що має середнє значення густини 300 кг/м³.

Термічний аналіз показав, що при температурі вище як 1978 К починаються твердофазові реакції, які ведуть до утворення алюмосилікатів у контактних зонах між частинками кремнезему, мулітокремнеземними волокнами, а також активним глиноземом, який утворився внаслідок розкладання сульфату алюмінію. Наявність муліту також підтверджено рентгенофазовим аналізом dÅ (5,87; 3,38; 2,20).

Однією з особливостей кремнегелевого в'язучого є розклинююча дія на мулітокремнеземні волокна. За діючим у промисловості засобом перемішування волокна необхідно брати кількість води, яка у 20 разів перевищує масу волокна, і далі цю надмірну воду необхідно виводити вакуум-пресуванням. За нашою технологією вода входить до складу кремнегелевої матриці і адсорбується мікроскопічними частинками кремнегелю, а потім, після сушіння, залишки води зв'язуються сульфатом алюмінію, який утворює кристалогідрат $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$.

Завдяки розклинюючій дії кремнегелю на волокна через 15... ..20 хвилин перемішування композиції у змішувачі примусової дії уся маса являє собою однорідну волокнисту суспензію. Після формування виробів їх розміщують у сушильній камері разом із формою.

Дослідження процесу сушіння показали, що найміцніший матеріал можна одержати при температурі сушіння 428 К.

Для перевірки отриманих результатів у промислових умовах була виготовлена дослідна партія плит розміром 500x500x50 мм. Як сировинні матеріали були використані: кремнегель - відхід виробництва металевого кремнію Донецького хіміко-металургійного заводу, технічний сульфат алюмінію, мулітокремнеземне волокно МКРВ-300 Сіверського доломітного комбінату. Для перевірки експлуатаційних властивостей матеріалу була вироблена часткова теплоізоляція заслонок печей у ковальському цеху Дніпропетровського заводу металургійного обладнання. Промислові випробування підтвердили високу ефективність жаростійкого теплоізоляційного композиційного матеріалу на основі кремнегелю. Річний економічний ефект від впровадження матеріалу дорівнює 17,5 тис. крб. у цінах 1990 року.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Ефективні теплоізоляційні композиційні матеріали на основі кремнегелю густиною 250...290 кг/м³ з температуров використання до 1478 К можливо отримати шляхом наповнення кремнегелевої матриці мулітокремнеземними волокнами з додаванням сульфату алюмінію.

2. Методом математичного планування експерименту визначені оптимальні склади матриці і матеріалу на її основі, який містить такі компоненти: кремнегель - 70...75%, сульфат алюмінію - 5...10%, мулітокремнеземні волокна - 20...25%.

3. Розроблено пакунок програм для побудови діаграм "склад-властивість" будь-якого порядку та використано їх для аналізу властивостей жаростійкого композиційного теплоізоляційного матеріалу на основі кремнегелю.

4. За допомогою діаграм "склад-властивість" визначені склади, оптимальні за міцністю при згині та стиску, лінійною усадкою, термостійкістю і теплопровідністю. З використанням симплекс-решітчатого методу планування експерименту отримані математичні моделі, які описують залежність властивостей матеріалу від його складу.

5. Використання методів фізико-хімічних досліджень: рентгенофазового аналізу, ДТА, електронної мікроскопії визначено фазовий склад матриць і контактних зон в матеріалі.

6. Рентгенофазовий аналіз довів, що кремнегель являє собою аморфний кремнезем, який при тривалому нагріванні переходить у α -кристобаліт. У в'язучому з аморфного кремнезему і сульфату алюмінію прискорюється процес новоутворень в інтервалі до 773 К – силоксанових зв'язків, а в інтервалі до 1463 К – голчастих кристалів муліту, що підтверджує рентгенофазовий і термографічний аналіз, а також фотографію під електронним мікроскопом.

7. Встановлено, що введення до кремнегелевої матриці сульфату алюмінію в кількості 2...12% веде до створення в контактних зонах матеріалу кристалів муліту, що призводить до підвищення термостійкості та міцності матеріалу.

8. Методом електронної мікроскопії підтверджена мікротріщинувата фрагментарна структура кремнегелевої матриці, армованої вогнетривкими волокнами, за рахунок якої підвищується загальна термостійкість матеріалу в порівнянні з неармованою матрицею.

9. Результати термічного і рентгенофазового аналізу підтвердили гіпотезу про те, що кремнегелева матриця захищає мулітокремнеземні волокна від кристалізації, що веде до підвищення температури служіння жаростійкого матеріалу.

10. Підвищення вмісту кремнегелю дозволяє не тільки зменшити кількість вогнетривких волокон до 20...25%, але й знизити теплопровідність матеріалу за рахунок підвищення закритої поруватості та утворення мікроструктури матеріалу з оптимальним розміром пор.

11. Приймаючи до уваги розклинаючу дію кремнегелю на мулітокремнеземні волокна, запропонована спрощена технологія виготовлення теплоізоляційного матеріалу, яка виключає вакуумпресування. Визначені оптимальні температура та тривалість сушіння матеріалу.

12. Розроблені склади та технологія виготовлення жаростійких теплоізоляційних композиційних матеріалів на основі кремнегелю густиною 250...350 кг/м³, з границею міцності при згині 0,2...0,4 МПа, теплопровідність при 573 К – 0,108 Вт/м·К, при 1273 К – 0,25 Вт/м·К.

13. За рахунок використання супутних продуктів промисловості знижена собівартість 1 м³ матеріалу порівняно з волокнистими вогнетривкими плитами на 85%.

14. Дослідно-промислова перевірка результатів досліджень була проведена на Дніпропетровському заводі металургійного обладнання. Для перевірки експлуатаційних властивостей матеріалу була вироблена часткова теплоізоляція заслонок печей у ковальському цеху заводу. Випробування підтвердили високу ефективність матеріалу. Річний економічний ефект від впровадження матеріалу дорівнює 17,5 тис. крб. у цінах 1990 р.

Основні положення дисертації були опубліковані в таких роботах:

1. Еринзин Е.В., Шпирько Н.В. Применение симплекс-решетчатого метода планирования эксперимента с использованием ЭВМ при анализе свойств жаростойких материалов. Повышение эффективности строительства: Сборник научных трудов.- К.- УМК ВО, 1988.- 192 с.

2. Еринзин Е.В., Глуценко В.М., Козубов В.Г., Шпирько Н.В. Жаростойкие бетоны на основе отходов промышленности. Тезисы докладов конференции "Исследование вторичных ресурсов и местных строительных материалов на предприятиях стройиндустрии", 14-15 мая 1987 г.- Челябинск.

3. Еринзин Е.В., Шпирько Н.В. Комплексное использование сырья при производстве жаростойкой теплоизоляции. В сб. "Энергосберегающие технологии, эффективные строительные материалы и конструкции для промышленного и гражданского строительства" /аннотации работ областного конкурса-выставки передового опыта в строительной индустрии/.- Днепропетровск, 1989.

4. Шпирько Н.В., Еринзин Е.В., Марон И.И., Полтавцев А.П. Жаростойкий безобжиговый волокнистый теплоизоляционный материал алумосиликатного состава. Тезисы докладов Всесоюзной конференции "Фундаментальные исследования и новые технологии в строительном материаловедении".- Белгород: 23-25 мая 1989 г., Часть 2. Химия и технология неорганической керамики.

АНС Ім. В. Стефаніва
АН УРСР

5. А.с. № 1315415 /СССР/ Жаростойкое вяжущее / Шпирько Н.В., Чумаков Л.И., Гринзин Е.В. 1987 г.

6. Положительное решение по заявке № 4805053/23/032641 от 29.01.91. /Композиция для изготовления теплоизоляционного огнеупорного материала / Н.В.Шпирько, Е.В.Гринзин, В.М.Глуценко.

Автореферат

Дослідження та розробки...

Відповідальний за випуск: А.К.Карпухіна.

Здано до набору 9.11.92. Підписано до друку 9.11.92. Формат 60x84/16. Папір офсетний. Друк офсетний. Умовн. друк. арк. 0,93.

Умовн. фарб. відб. 0,93. Тираж 100. Замовлення 101.

Видавничо-поліграфічне орендне підприємство "Дніпро" ВПОП "Дніпро": 320070, м. Дніпропетровськ, вул. Серова, 7.

100072

AB 26.073

AB 26.073