

ДНІПРОПЕТРОВСЬКИЙ ІНЖЕНЕРНО-БУДІВЕЛЬНИЙ ІНСТИТУТ

На правах рукопису



НЕВГОМОННИЙ Григорій Ульянович

**ВАНКІ БЕТОНІ З ВИКОРИСТАННЯМ ЗОЛИ-ВИНОСУ ТЕС,  
ЗБАГАЧЕНИХ ФЛОТАЦІЄЮ**

05.23.05 - Будівельні матеріали та вироби

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Дніпропетровськ 1993

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Дніпропетровському інженерно-будівельному інституті

Наукові керівники - кандидат технічних наук,  
професор Приходько Анатолій Петрович  
кандидат технічних наук  
доцент Мнушкін Ілля Йосипович

Офіційні опоненти - доктор технічних наук,  
професор Сергеев Аврор Михайлович  
кандидат технічних наук,  
старший науковий співробітник  
Нікіфоров Олексій Петрович

Провідна організація - науково-виробниче об'єднання  
"Композит" м.Дніпропетровськ

Захист відбудеться "27" січня 1994 р. на засіданні спеціалізованої вченої ради К 068.32.02 в Дніпропетровському інженерно-будівельному інституті за адресою: 320600, м.Дніпропетровськ, вул.Чернишевського, 24а.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці ДІБІ за адресою: 320600, м.Дніпропетровськ, вул.Чернишевського, 24а.

Автореферат розіслано "27" грудня 1993 р.

Вчений секретар спеціалізованої ради,  
кандидат технічних наук, доцент

А.К.Карпуніна

ЛНБ ім. В. Стефаніка  
АН України

ЛНБ України ім.В.Стефаніка



00801426 (L)

АВ - 29.025 - 3 -

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Відомі позитивні якості, які надає бетону добавка золи-виносу ТЕС. Проте, широка утилізація зол обмежена вимогами нормативних документів. Так, із 25 основних ТЕС України, що працюють на малореакційному вугіллі, зола тільки деяких з них відповідає вимогам ГОСТ 25818-83. До того ж, для регулювання та покращення властивостей бетону з золою, зниження витрат цементу (згідно ГОСТ 26633-85), потрібно застосовувати хімічні добавки. Зола малореакційного вугілля має надто обмежене використання в зв'язку з неоднорідністю складу, а також характеризується високою вмісткістю в ній негорілих вуглецевих часток (НВЧ). Зараз, в зв'язку з енергетичною кризою на теплових електростанціях спалюють в основному малореакційне вугілля низької якості, що призвело до значного погіршення якості золи-виносу як кондиційного матеріалу для будівельної індустрії.

Велике значення має спосіб транспортування або відбору - сухий, чи мокрий (гідровидалення). Золи мокрого видалення мають дуже збіднений хімічний склад по CaO, що робить їх практично інертними до самостійного твердіння. На Україні практично тільки одна Ладизенська ТЕС має досвід сухого відбору для утилізації золи-виносу.

Розроблена технологія збагачення зол ТЕС, що спалюють малореакційне вугілля дозволяє отримати бетонні суміші підвищеної рухомості для одержання бетонів з скороченням витрат цементу на 20-30%. Вирішення цих питань є актуальною темою дослідження.

Метою роботи стала розробка технології бетонних сумішей та бетонів з використанням золи-виносу, як вторинного продукту флотажі для забезпечення підвищеної економії цементу.

У відповідності з поставленою метою вирішувались такі задачі дослідження:

- визначення фізико-хімічних властивостей флотованої золи-виносу;
- оптимізація параметрів флотажі для задоволення потреб якості первинного продукту - вугільного концентрату, та вто-

ринного продукту збагачення - флотованої золи;

- визначення впливу НВЧ на реологічні та технологічні властивості золобетону;

- визначення впливу флотованої золи з метою економії частини цементу;

- розробка практичних рекомендацій щодо використання флотованої золи, як добавки в бетонні суміші.

#### Наукова новизна роботи:

Доведено, що - вторинний продукт збагачення золи-виносу модифікованої флотореагентами (ВПЗМФ) є основою вискоефективних бетонних сумішей підвищеної рухомості;

- встановлена залежність між введенням в склад цементного тіста ВПЗМФ та кількістю води затворення;

- виявлена умовно доцільна межа насичення цементного тіста ВПЗМФ;

- розроблено нову методику визначення ефективності та пластифікуючої здатності мікронаповнювача;

- запропоновано оптимальні склади бетонів з добавкою ВПЗМФ;

- досліджені основні фізико-технічні характеристики бетону з використанням техногенного продукту ВПЗМФ.

Практична значимість роботи полягає в утилізації некондиційних зол-виносів ТЕС в технології бетону, розширення сировинної бази будівельної індустрії, покращення екології навколишнього середовища.

Реалізація результатів досліджень. По розробленій технології бетону з використанням ВПЗМФ випущена дослідно-промислова партія плит перекриття на Придніпровському заводі ЗББ.

#### Автор захищає:

- результати дослідження впливу продуктів та агентів флотаційного збагачення на основні фізико-технічні властивості та довговічність бетону з використанням ВПЗМФ;

- методи призначення бетонних сумішей з використанням ВПЗМФ;

- технологію способу приготування бетонних сумішей з використанням ВПЗМФ.

Апробація роботи. По темі дисертації опубліковано 15 робіт, в тому числі 4 авторських свідоцтва на винахід. Основні результати досліджень доповідались на:

- республіканській науково-технічній конференції "Розробка ресурсозберігаючих технологій, ефективних технологій виробництва будівельних матеріалів та конструкцій і ведення будівельно-монтажних робіт", Дніпропетровськ, 1988 р.;

- нараді "Комплексне використання зол вугілля СРСР в народному господарстві", Академія наук СРСР, Сибірське відділення, інститут геохімії ім. А. Г. Виноградова, Іркутськ, 1989 р.;

- I-й Міжнародній конференції "Матеріали для конструкцій XXI століття", Дніпропетровськ, 1992 р.;

- II-й Міжнародній конференції ІСВМ "Матеріали для будівництва", Дніпропетровськ, 1993 р.

Обсяг роботи. Дисертаційна робота складається з вступу, п'яти розділів, основних висновків, списку літератури та додатків. Зміст роботи викладений на 150 сторінках друкованого тексту, 50 малюнках та 16 таблицях. Список використаної літератури становить 140 найменувань.

#### ЗМІСТ РОБОТИ

Проблемам використання зол-виносу ТЕС в технології бетону присвячено праці багатьох вчених, таких як В. І. Бабушкін, П. І. Боженів, А. В. Волженський, Л. І. Дворкін, І. А. Іванов, П. В. Кривенко, В. К. Коалова, Р. Ф. Рунова, А. М. Сергєєв, В. В. Стольников та інших.

Золи ТЕС - це складні полімерні системи, що відзначається нерівномірністю складу. Це і призводить до труднощів впровадження їх в технологію виробництва бетону. Важливими характеристиками складу золи-виносу для призначення її в технології бетону є дисперсність, хімічний склад (гідралічна активність), наявність НВЧ. На якість золи-виносу впливає й спосіб вилучення (сухий чи мокрий). Відомо, що при сухому відборі гідралічна активність її значно більша, але практично всі ТЕС, крім Ладиженської, обладнані гідрозоловидаленням. На золозвалищах зола-виносу взагалі перестає бути кондиційною сировиною.

Аналіз літературних даних та проведених досліджень дозволив висунути таку робочу гіпотезу:

Стандартні золи представлені спікшимися, а то й злиплимися агрегатами, а тому використані в технології бетону ство-

рюють слабкі структури. Золи, що пройшли флотаційне збагачення по виділенню НВЧ, проходять також дезагрегацію та вилучення пустотілих мікросфер. В процесі змішування з флотореагентами, представленими ПАР, золи адсорбують їх на своїй поверхні. Процес механічного змішування золи обтирає її гладку поверхню спричиняючи активацію адгезії золоцементних сумішей. Аналіз хімічного складу вихідної золи та флотованої показує, що флотована зола гідравлічноінертна, але за рахунок високої дисперсності, однорідності хімічного і мінерального складу, а також обтертої поверхні, активованої ПАР, може бути пластифікуючою добавкою. За рахунок зниження водопотреби можлива економія цементу. Ущільнення структури бетонних композицій з використанням ВПЗМФ повинне покращити фізикотехнічні характеристики бетону.

Для проведення експериментів використовували золу-виносу сухого та мокрого видалення та ВПЗМФ, табл. 1.

Таблиця 1

Хім.склад Зола	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O	НВЧ
Гідровидалення								
Придніпровської ГРЕС	57,46	0,48	6,46	26,73	2,76	1,63	3,2	14
Сухого видалення ПДГРЕС	52,46	1,1	10,54	22,34	7,43	1,38	2,4	14
ВПЗМФ	55,6	0,1	12,5	22,1	2,7	1,6	4,5	0,9
Ладженської								
ГРЕС сухого видалення	56,0	1,4	10,0	22,0	3,0	1,5	5,0	2,0

портландцемент марки 400 Балаклівського цементно-шиферного заводу; Дніпродзержинський шлакопортландцемент марки 300; щебінь Чаплинського кар'єру фракції 5-20 та 20-40 мм; пісок кварцевий річний (Мкр 1,52).

Для флотації використовували піноутворювач Т-66 (залишок виробництва діметилдіоксану, розчинений у воді).

Для розуміння процесів, які відбуваються в період флота-

ційного збагачення, нами були застосовані основні положення теорії флотації та досліджені її основні параметри: згущення пульпи, час флотації, витрата флотореагентів (ПАР).

Оскільки флотація золи має економічну доцільність тільки для вилучення вуглецевого концентрату, а хвості флотації є відходом, вирішувалась комплексна задача отримання двох кондиційних продуктів з максимальним економічним ефектом.

Для отримання золи-виносу, що збагачена флотореагентами, заданої якості використовували лабораторну флотомашину, змонтовану на Придніпровській ГРЕС. Збільшення виділення горючої маси неминуче призведе і до підвищення зольності концентрату - погіршує його якість, з другого боку зростає якість вторинного продукту - активація поверхні золи поверхневоактивними речовинами. В результаті проведених досліджень отримано штучний вторинний продукт збагачення золи-виносу з заданими якостями.

Далі були проведені досліді по формуванню властивостей золоцементних композицій з застосуванням ВПЗМФ на основі положень фізики рідини та твердого тіла - реології.

Відомо, що цементні пасти в свіжеприготовленому стані містять дисперсну (тверду) фазу та дисперсійне (рідке) середовище. Вони утворюють вільно-дисперсні системи, в яких частки дисперсної фази не взаємодіють одна з одною. Їх деформативні властивості описуються рівнянням

$$\tau = \eta \left( \frac{dV}{dx} \right) \quad /1/$$

Специфічні властивості цементних паст обмежують місткість в них дисперсної фази, так як після визначення її концентрації порушується суцільність системи. При розгляді якостей золоцементних композицій доцільно розглядати зміни її деформативних властивостей від граничної концентрації дисперсної фази в системі -  $\varphi_n$ . При  $\varphi = \varphi_n$  дійсна вимога

$$\eta_n = k_1 \cdot \varphi_n \quad /2/$$

Мінімальну в'язкість можна подати у вигляді

$$\eta_m = \eta / \eta_n = f \left( \varphi / k_1 \cdot \varphi_n \right) \quad /3/$$

$$\rho_h \eta_m = -c \left( 1 - \psi / \psi_n \right) \quad /4/$$

Поданий в дужках вираз являє собою ступінь розрідження системи "золцементна композиція".

$$z^* = 1 - \psi / \psi_n \quad /5/$$

В'язкість системи з урахуванням розрідження цементної пасти золою  $z^*$  подаємо у вигляді

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp(-c \cdot z^*) \quad /6/$$

де  $c$  - коефіцієнт якості (кваліметр) цементу

$\eta_0$  - в'язкість цементного тіста нормальної густоти.

Експериментальні дані в'язкості золоцементних композицій знаходили по методичці Реб'ю, за допомогою кулькового віскозіметра. Залежність в'язкості цементного та золоцементного тіста від цементно-водного фактору відображена на графіку рис.1.

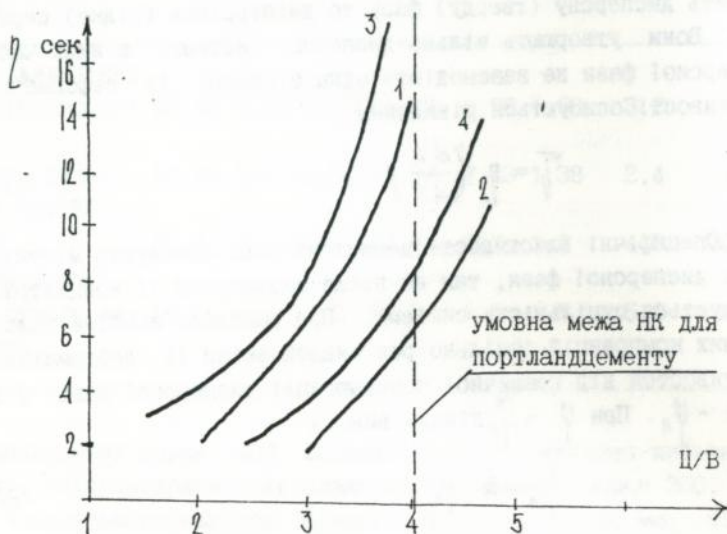


Рис.1

- Криві: 1. Балакліівський ПЩ; 2. Балакліівський ПЩ+ВПЗМФ;  
3. Дніпродзержинський ШПЩ; 4. Дніпродзержинський ШПЩ+ВПЗМФ.

Як видно з графіку, з підвищенням Ц/В в'язкість дисперсної системи збільшується. Це характерно для всіх видів цементів, однак добавка ВПЗМФ в дисперсну систему зменшує структурну в'язкість.

Зниження структурної в'язкості ВПЗМФ, одна з основних позитивних якостей - її пластифікуюча здатність. Відомо, що пластифікуючу здатність погіршують негорілі вуглецеві частки (НВЧ), так як вони збільшують водопотребу. Була поставлена задача вивчення меж, при яких проявляються пластифікуючі якості золи з різним насиченням НВЧ. Для рішення цієї задачі з допомогою лабораторної флотомашини була отримана зола з різним вмістом НВЧ. Визначали нормальну крутість цементного тіста для даного цементу. Заміняли частину цементу золою з різним вмістом НВЧ і визначали нормальну густоту цементно-зольної пасти для кожної проби. Будували графік залежності водопотреби золоцементних композицій від процентного вмісту НВЧ в золі, рис.2.

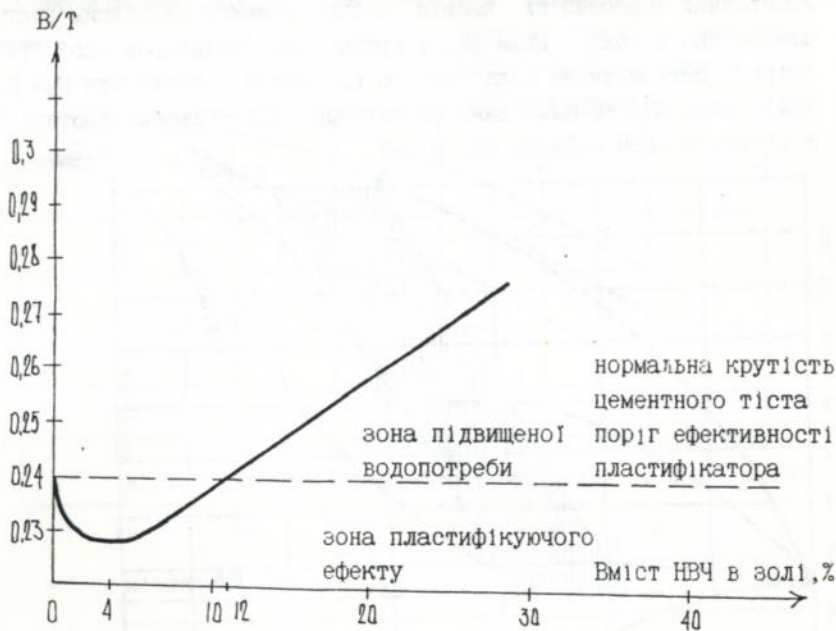


Рис.2

Лінію нормальної крутості використаного цементу на графіку визначили як поріг ефективності використання пластифікатора. Експериментально визначили оптимальну дозу введення ВПЗМФ - 20% взамін цементу. Таку ж дозу використовували і для визначення пластифікуючого ефекту.

В даному випадку для портландцементу марки 400 Балакліївського цементного заводу нормальна крутість В/Ц = 0,24. Ця розмірність визначена як поріг ефективності золи-пластифікатора. Прогін графіка характеризує пластифікуючу якість золи. По зоні прогину можна зробити висновок, що при призначенні складу золоцементної композиції при заміні 20% цементу золою-виносу концентрація НВЧ не повинна перевищувати 12%.

Доцільно в подальших експериментах була поставлена задача визначити пластифікуючий ефект з різним насиченням золи в золобетонних композиціях взамін частки цементу та різним насиченням НВЧ в золі. Були взяті проби золи Придніпровської ГРЕС (середньостатистична зола сухого вилучення з місткістю НВЧ до 12%); зола ПДГРЕС флотована по методиці ДГА - хвості флотациї, з місткістю НВЧ 0,98 та 4%, рис.3.

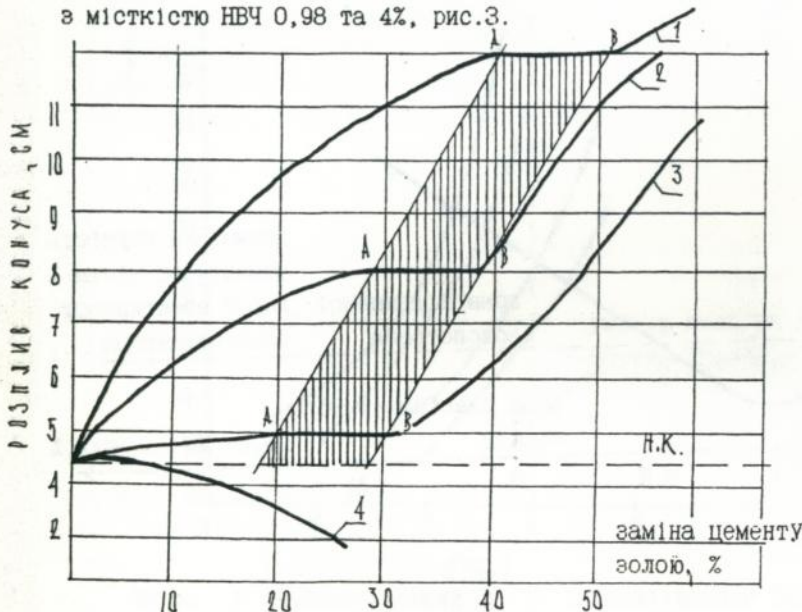


Рис.3

Найбільший пластифікуючий ефект на бетонну суміш має зола з мінімальним вмістом НВЧ. По мірі збільшення концентрації золи в цементі при постійній місткості НВЧ спостерігається ріст рухливості бетонної суміші, потім стабілізація, а далі знову рухливість бетонної суміші різко зростає.

В проведених серіях дослідів зола справляє властивості мікронаповнювача і не виявляє властивостей в'язучого. Збільшення концентрації мікронаповнювача призводить до того, що на визначеному етапі суцільність цементного покритву на частках золи порушується, тобто виникає розрив структурного зв'язку в системі зола-цементне тісто. Ділянка А-В на рис.3 характеризує межу насичення цементного тіста мікронаповнювачем без порушення суцільності цементного покритву на частках золи. В результаті міцність золоцементного каменю падає, що підтверджують дані експерименту міцності на стиснення, рис.4



Рис.4

Зі зменшенням вуглецевої складової в мікронаповнювачі (до порушення структурно-механічних зв'язків між цементом та золою) ступінь насичення системи золою значно збільшується,

табл.2. Чим менше вуглецевих часток містить зола, тим вищою може бути її вміст в золю-цементній композиції. В'язкість золю-цементного тіста значно знижується зі зменшенням концентрації НВЧ в золі, що призводить до суттєвого підвищення пластифікуючого ефекту від вживання зольної добавки.

Експериментально встановлено, що заміщення 20% цементу ВПЗМФ знижує водопотребу бетонних сумішей на 15%-30%.

Таблиця 2

NN складу	Склад бетону, % мас.					Щіль- ність, кг/м <sup>3</sup>	ОК, см	Рст, МПа	
	Ц	П	Щ	ВПЗМФ	В			д16	
								14	28
0	15,2	25,54	51,95	-	7,31	2420	6	21,0	30,0
1	10,64	25,54	51,95	4,56	7,31	2480	6	21,4	30,5
2	12,6	25,54	51,94	2,6	7,31	2450	6	21,3	30,1
3	13,68	25,54	51,95	1,52	7,31	2430	6	21,2	30,0
4	14,4	25,54	51,95	0,8	7,31	2410	6	20,7	29,8

Експерименти по виявленню фізико-технічних та технологічних параметрів бетонів з ВПЗМФ проводились стандартними методами.

Після виявлення технологічних характеристик бетонів з використанням ВПЗМФ та встановлення показників міцності, були проведені експерименти на довговічність золобетону. Характерним показником довговічності бетону є його щільність. Крім стандартних випробувань був застосований метод виявлення щільності бетону по водопоглинанню  $P_1 O_5 - H_2O$ . Метод полягає в прирощенні маси колб, що закупорені бетонними корками, в яких міститься  $P_1 O_5$ . Колби знаходились в скляній ванні з водою, рис.5.

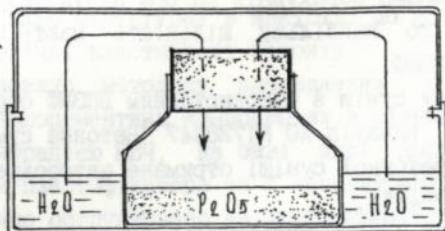
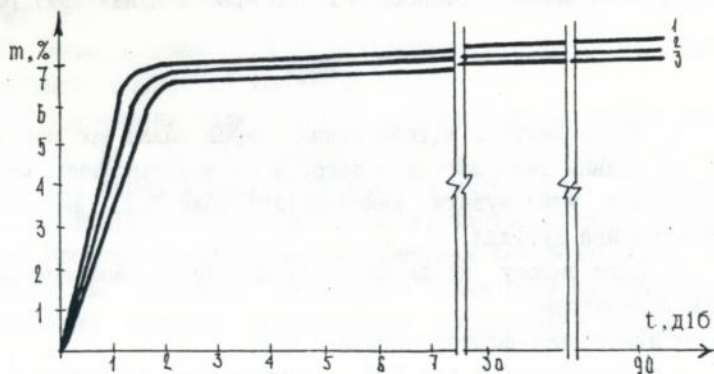


Рис.5

По прирості маси побудували графіки, рис.6



Зразок 1 - бетон з ВПЗМФ

2 - бетон з стандартною золю

3 - бетон без золи

Рис.5

Встановлено, що бетони з золю мають більшу щільність, ніж бетон без золи, що дуже важливо на вплив довговічності бетону. Методом математичного планування по розробках В.О.Вознесенського був змодельований поліном для визначення фізико-технічних властивостей золобетону. На ЕОМ розраховані коефіцієнти кореляції для визначення щільності бетонів:

без золи:

$$y = 48,35 - 21,4x_1 + 53,12x_2 - 68,8x_1x_2 + 82,0x_1^2 + 14,3x_2^2$$

з добавкою 20% замість цементу стандартної золи:

$$y = 62,102 - 75,0x_1 + 58,06x_2 - 44,7x_1x_2 + 32,89x_1^2 + 47,61x_2^2$$

з добавкою 20% замість цементу ВПЗМФ:

$$y = 73,14 - 10,14x_1 + 78,53x_2 - 68,2x_1x_2 + 44,6x_1^2 + 97,14x_2^2$$

За підсумками обрахунків на ЕОМ побудовані графіки, які встановлюють, що найбільшу щільність мають бетони з заміною 20% цементу ВПЗМФ.

На бетонну суміш з використанням ВПЗМФ отримане авторське свідоцтво про винахід АС N1728847 "Бетонна суміш". На спосіб приготування бетонної суміші отримане авторське свідоцтво про винахід АС N1784614.

Результати роботи впроваджені на Придніпровському заводі ЗБВ показали принципову можливість застосування золи-виносу, що модифікована флотореагентами в технології бетонів. Річний економічний ефект від впровадження перерахунку на 1 куб.м залізобетонних виробів становить 27,50 крб. в цінах 1991 року.

### ВИСНОВКИ

1. З розглянутих літературних джерел можна зробити висновок, що жодним технологічним засобом та комплексними методами не вдається утилізувати некондиційні золи ТЕС, які спалюють малореакційне вугілля.

2. Золи-виносу після флотації активують свою поверхню по таким параметрам:

- адсорбують флотореагенти - ПАР;
- дезагрегуються від НВЧ, спікшихся та злиплихся агрегатів, пустотілих та пошкоджених мікросфер;
- після згущення маси вихідної золи під час флотації гладка поверхня золи обтирається, що призводить до покращення її адгезійної здатності.

3. Збагачення золи-виносу економічно доцільне тільки при вилученні з неї цінних компонентів - наприклад вуглецевого концентрату, тому зола-виносу, модифікована флотореагентами (ВПЗМФ) може розглядатись тільки як вторинний продукт збагачення.

4. Після флотації, як і після гідровидалення, зола-виносу збіднюється по СаО і не спроможна до самостійного твердіння.

5. Дослідники зол одностайні, що навіть активна гідратація цементу в присутності золи, залученої до пуццоланової реакції, не може подолати негативного впливу підвищення В/Ц.

ВПЗМФ на 15-30% знижує В/Ц.

6. ВПЗМФ знижує структурну в'язкість, що позитивно відбивається на реологічні властивості бетонів.

7. Запропоновано методику знаходження пластифікуючого ефекту золи в золоцементних композиціях з різним вмістом золи та різною концентрацією НВЧ, на базі якої досліджено ефективність золи як пластифікатора та % концентрації НВЧ.

8. Теоретично обгрунтовано та експериментально визначено поріг насичення ВПЗМФ після якого порушується суцільність покриття цементу на частках золи і виникає розрив структурних зв'язків.

9. Запропоновано склад бетону з використанням ВПЗМФ, АС N1728847.

10. Запропоновано спосіб приготування бетонної суміші з використанням ВПЗМФ, АС N1784614.

11. Збагачення золи-виносу в промислових масштабах шляхом вилучення з неї методом флотації НВЧ дає можливість отримати сировину для промисловості будівельних матеріалів. Введення в процесі флотаційної золи ПАР в якості флотореагентів дозволяє отримати продукт з найкращими параметрами без додаткових витрат звести до мінімуму негативний вплив золи на властивості золоцементних сумішей (включається підвищення водопотреби і т.д.).

12. Реалізація запропонованої технології видалення НВЧ із золи-виносу та покращення якості вторинного продукту флотації (цінної сировини для виготовлення будівельних матеріалів) шляхом підбору флотореагентів дозволяє комплексно вирішити проблему утилізації відходів ТЕС, що працюють на малореакційному вугіллі.

#### ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ ДИСЕРТАЦІЇ ОПУБЛІКОВАНО В ТАКИХ РОБОТАХ

1. Продукт флотації золи-уноса - комплексная пластифицирующая добавка в бетон. - Тез. докл. республиканской научно-технической конференции "Разработка ресурсосберегающих технологий, эффективных технологий производства строительных материалов и конструкций и ведения строительно-монтажных работ", Днепропетровск, ДИСИ, 1988 г. (Соавт. А.П.Приходько, И.И.Мнушкин).

2. Влияние концентрации несоревших углеродистых частиц золо-бетона на пластифицирующие свойства золо-бетона. - Сборник научных трудов "Повышение эффективности строительства", Киев, УМКВО, 1988 г. (Соавт. А.П.Приходько, И.И.Мнушкин).

3. Использование продуктов сепарации зол.- Тез. докл. Совещание "Комплексное использование зол углей СССР в народном хозяйстве", Академия наук СССР, Сибирское отделение, институт геохимии им.А.Н.Виноградова СОАН СССР, Лимнологический институт СОАН СССР Иркутск, 1989 г. (Соавт. И.И.Мнушкин, О.И.Темченко).

4. Влияние концентрации углерода на реологические и физико-механические свойства золобетона.- там же (Соавт. А.П.Приходько и др.).

5. К вопросу применения продуктов флотации при изготовлении бетона.- там же (Соавт. А.П.Приходько).

6. Сырьевая смесь для изготовления пенобетона. АС N1544747, 1989 г. (Соавт. Н.В.Близнак и др.).

7. Использование модифицированной золы-уноса взамен части цемента в бетоне. - Тез. докл. "Энергосберегающие технологии, эффективные строительные материалы и конструкции для промышленного и гражданского строительства", Днепропетровск, 1990 г. (Соавт. И.И.Мнушкин).

8. Регулирование технологических свойств зол-уноса в производстве строительных материалов. - там же (Соавт. А.П.Приходько).

9. Влияние содержания несгоревших углеродистых частиц в золе ТЭС на основе золоцементных композиций // Энергетическое строительство. - 1990 N9. - с.38-39 (Соавт. В.Н.Пунагин, А.П.Приходько, И.И.Мнушкин).

10. Бетонная смесь. АС N1728847, 1991 г. (Соавт. А.П.Приходько и др.).

11. Способ приготовления бетонной смеси АС N1784614, 1992г. (Соавт. А.П.Приходько и др.).

12. Перспектива использования золы-уноса ТЭС, сжигающих малореакционные угли. - Тез. докл. II международной научно-технической конференции "Материалы для строительства", Днепропетровск, ДИСИ, 1993 г. (Соавт. А.П.Приходько и др.).