Д. т. н. **И. Пундиене** (⊠), д. т. н. **И. Пранцкевичене**, д. т. н. **М. Клигис**, д. т. н. **А. Кайрите**, д. т. н. **Г. Гирскас**

Научный институт термоизоляции Вильнюсского технического университета им. Гедиминаса, г. Вильнюс, Литва

УПК 666.974.2:666.762.1.002.68

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ЦЕНОСФЕР НА СВОЙСТВА ЖАРОСТОЙКОГО ЛЕГКОВЕСНОГО БЕТОНА

Приведены результаты исследований влияния ценосфер (отходов сжигания угля) на процесс гидратации глиноземистого цемента и параметры экзотермической реакции. Установлено, что увеличение содержания добавки ценосфер тормозит гидратацию цемента, снижает плотность образцов после обжига при 1200 °C до 40 %, прочность до 60 %, усадку до 95 % по сравнению с контрольными образцами. По параметрам соотношения прочности образцов и их плотности количество ценосфер 5–10 % в составе является оптимальным.

Ключевые слова: ценосферы (ЦС), алюминатный цемент, жаростойкий легковесный бетон, электропроводность (ЭП), ультразвуковой импульс (УЗИ).

ВВЕДЕНИЕ

одификация свойств жаростойких бетонов подходящими по химическому составу заполнителями на основе отходов наравне с экологическими позволяет решать различные задачи технологии бетонов, такие как регулирование реологических свойств бетонной смеси, снижение расхода цемента, улучшение физико-механических характеристик бетонов. Одним из малоосвоенных заполнителей в производстве жаростойких бетонов являются алюмосиликатные микросферы-ценосферы (ЦС), образующиеся наряду с золой в процессе сжигания угля, нефти, древесины, бытовых отходов. ЦС получаются в результате грануляции расплава минеральной части углей и раздува раздробленных мелких капель внутренними газами. Существуют две основные категории ЦС — пустотелые сферы, полости которых заполнены только газом (так называемые ценосферы), и плеросферы, полости которых заполнены мелкими минеральными частицами, пеной или другими пористыми структурами. Оба типа ЦС формируются из аморфного стеклообразного вещества, содержащего 50-65 % аморфного SiO_2 , 20–30 % Al_2O_3 , 1–8 % Fe_2O_3 , а также примеси Ca, Mg, фосфатов, хлоридов, сульфатов и т. д. Конкретный тип ЦС (состав и микроструктура) зависит от состава угля, условий сжигания в камере сгорания котла и от температуры, которая

> ⊠ И. Пундиене E-mail: ina.pundiene@gmail.com

может варьироваться в пределах 1400-1700 °C [1, 2]. Улавливаемые золы накапливаются на свалках и загрязняют окружающую среду. Самые легкие фракции алюмосиликатных ЦС, как правило, имеют очень низкую насыпную плотность (0,3-0,5 г/см3), поэтому накапливаются на поверхности слоя золы в отстойниках [3-5]. Известно, что ЦС успешно используются в качестве добавки в производстве бетона на основе портландцемента. В последнее время ЦС добавляют в состав портландцемента на стадии производства, получая портландцемент с новыми свойствами и более низкой себестоимостью [6]. Сферическая форма ЦС способствует снижению водопотребности, тепла гидратации, увеличивает прочность бетона [7-9]. ЦС обладают уникальными особенностями, позволяющими использовать их в современных технологиях [10]. Установлено, что ЦС обладают низкой теплопроводностью [0,1-0,2 Вт/(м·К)], высоким пределом прочности при сжатии (20-35 МПа), термической стабильностью (спекание обычно проходит в интервале 1000-1450 °C), устойчивостью к воздействию кислот, агрессивных веществ и т. д. [11, 12]. Такие свойства открывают широкие возможности применения ЦС в высокотемпературной керамике, композитных материалах и жаростойких бетонах [13]. ЦС могут быть использованы в производстве керамической композитной пены, в качестве материала огнеупорного покрытия [14, 15]. Экономически обоснованной оказалась замена промышленно производимых стеклянных микросфер на ЦС [16]. Большой интерес представляет использование ЦС в производстве жаростойких бетонов для улучшения прочностных, термоизоляционных и эксплуатационных свойств. Поэтому цель настоящей работы — оценка возможности использования ЦС в жаростойких бетонах, изучение влияния разного количества ЦС на ход гидратации цемента, изменения плотности, прочности, усадки и определение оптимального количества ЦС в составе бетона.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

Рентгенофазовый анализ (РФА) ЦС проводили с применением рентгенодифрактометра ДРОН-7 (антикатод — медный, фильтр — никелевый, анодное напряжение 30 кВ, анодный ток 8 мА). Фазовый состав идентифицировали при помощи эталонных данных картотеки ASTM. Структуру ЦС исследовали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JSM-7600F фирмы JEOL (разрешение 1,5 нм).

Было определено влияние количества ЦС на электропроводность (ЭП) и рН водной суспензии и цементных суспензий с добавкой ЦС. Для приготовления водной суспензии 20 г ЦС смешивали с 100 г дистиллированной воды, для приготовления цементных суспензий твердые компоненты и воду брали в соотношении 1 : 5. Соотношение цемент : ЦС в составе Π -0 составляло 1:0, в составе Π -1:0,33, в составе Π -2:01:0,66, в составе Π -3 1:1, в составе Π -4 1:1,33. Бетонную смесь готовили в специальном смесителе принудительного смешивания типа Хобарта (56 об/мин) вместимостью 20 л. Температура помещения и компонентов бетона составляла (20±1) °C. Сухие компоненты смеси смешивали в течение 3 мин, затем доливали воду (75 % общего содержания воды) и перемешивали в течение 3 мин, затем доливали оставшуюся воду и смесь снова перемешивали в течение 3 мин. Смесь была уложена в формы в виде кубов с ребром 70 мм. Параметры экзотермической реакции цементных паст с разными заполнителями определяли по известной методике [17, 18].

Обработку образцов бетона, оценку основных физико-механических свойств осуществляли в соответствии с ГОСТ 20910 и ЕN 1402. Скорость ультразвукового импульса (УЗИ) в образцах определяли на приборе Pundit 7, предел прочности при сжатии жаростойкого бетона после 3-сут твердения, сушки и обжига при 800, 1000, 1200 °С — на гидравлическом прессе ALPHA 3-3000S по EN 12390-3:2009.

Для исследований были использованы следующие материалы: глиноземистый цемент Gorkal-70 — Г70 (Al_2O_3 не менее 70 %, насыпная плотность 1100 кг/м³, удельная поверхность частиц 0,40 м²/г, минимальное количество фракции мельче 63 мкм не менее 88 %, огнеупорность не ниже 1630 °С); крупный шамотный (ШК) заполнитель (<5 мм), который изготавливали из шамотного кирпича ША ($Al_2O_3 \ge 30$ %) путем

дробления и рассева на ситах; молотый шамот (ШМ), который готовили помолом в лабораторной шаровой мельнице. Насыпная плотность молотого шамота 1120 кг/м³, удельная поверхность частиц 0,37 м²/г. Для снижения В/Ц в бетонах применяли дефлокулянт Castament FS20 (F20), относящийся к группе поликарбоксилатных эфиров.

Химический состав ЦС, мас. %: SiO₂ 53,8, Al₂O₃ 40,7, Fe₂O₃ 1,0, CaO 1,4, MgO 0,6, Na₂O 0,5, K₂O 0,4, гранулометрический состав — остаток на сите, %, с размером ячейки 0,250 мм 15,6, 0,125 мм 15,5, 0,09 мм 56,5, 0,063 мм 17,0, 0,045 мм 4,5, 0,025 мм 1,8, <0,025 мм 0,2. Удельная поверхность ЦС 0,45 M^2/Γ , $\Delta m_{\text{прк}}$ при 400 °C 0,57 %, при 1000 °C 0,9 %, насыпная плотность 413 кг/м3. Основную массу ЦС составляют сферы диаметром 5-250 мкм; результаты СЭМ-исследования подтверждают это (рис. 1, а). Кроме того, ЦС меньшего размера обладают более гладкой поверхностью. Видно, что ЦС полые внутри, поверхность крупных ЦС неровная, дефектная с множеством пор и различных отверстий (рис. 1, б). На срезе оболочки ЦС видно (рис. 1, в), что ЦС полая, толщина стенки 4-6 мкм, в ней также присутствуют сферические пустоты. Внутренность наблюдаемой пустоты образуют

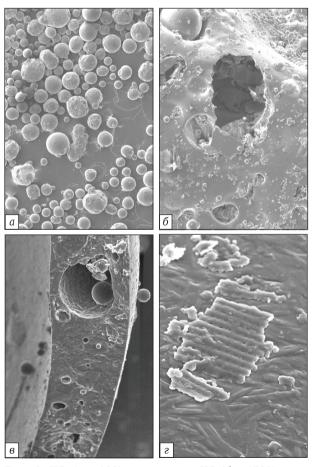


Рис. 1. ЦС, $(a, \times 100)$, поверхность ЦС $(6, \times 1500)$, срез оболочки ЦС $(6, \times 10000)$ и поверхность среза оболочки $(2, \times 35000)$

иглообразные частицы муллита $Al_6Si_2O_{23}$ (рис. 1, z), что подтверждают результаты $P\Phi A$ (рис. 2). Обнаружено также присутствие аморфной фазы. Хотя муллит является инертным соединением, аморфная фаза может обладать пуццоланической активностью, т. е. способностью вступать в реакцию с продуктами гидратации цемента.

Для исследования влияния добавки различного количества ЦС на процесс гидратации цемента и физико-механические свойства бетона было приготовлено пять составов с различным количеством ЦС (табл. 1). В контрольном составе A-0 применяли только шамотный заполнитель, в составах A5—A20 количество ЦС менялось от 5 до 20 %. Увеличение количества ЦС достигалось снижением содержания ШМ. Содержание воды в составах было постоянным и составляло 14,4 % (сверх 100 % сухих компонентов).

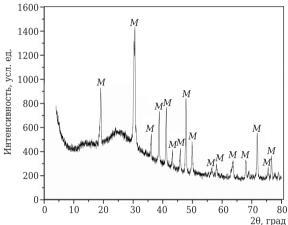


Рис. 2. Рентгенограмма ЦС; М — муллит

Таблица 1. Состав бетонов с разным количеством ЦС

Состав	Содержание компонента, %				
бетона	Γ70	ЦС	ШМ	ШК	F20
A-0	15	_	35	50	0,1
A-5	15	5	30	50	0,1
A-10	15	10	25	50	0,1
A-15	15	15	20	50	0,1
A-20	15	20	15	50	0,1

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Зола, образующаяся при сжигании каменного угля, имеет преимущественно алюмосиликатный состав. По соотношению суммы оксидов $Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O$ к сумме оксидов $SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2$ зола каменного угля разделяется на кислую (<1) и основную (>1). Зола каменного угля в основном кислая, при сжигании горючих сланцев и дерева — основная, что может влиять на ход гидратации цемента, поэтому исследовали влияние ЦС на ЭП и рН водной суспензии и цементных суспензий с добавкой ЦС.

Результаты исследований показали, что водная суспензия ЦС обладает кислотным рН (4,7) и ЭП 654 мкСм/см. В цементных суспензиях добавка ЦС в начальном периоде способствует увеличению их ЭП по сравнению с ЭП суспензии Π -0 (рис. 3). По-видимому. ЦС увеличивают значения ЭП цементной суспензии, однако при высоком содержании ЦС переход ионов в суспензию замедляется и ЭП возрастает. Через 15-20 мин ЭП суспензии Π -0 выше, чем у суспензий с добавкой ЦС. Темпы роста ЭП суспензий с ЦС тем ниже, чем выше содержание в них ЦС. Значения рН суспензий снижаются в тем большей мере, чем выше содержание в них ЦС. Темпы роста рН также уменьшаются с увеличением количества ЦС в суспензии. Проведенные исследования показывают, что ЦС снижает рост ЭП и рН суспензий и, возможно, тормозит переход в суспензию минералов цемента.

Кроме того, установлено, что увеличение количества ЦС ведет к уменьшению диаметра расплыва смеси от 15,5 до 11 см, т. е. от 3 до 29 %. Очевидно, что количество ЦС в составе, превышающее 20 %, потребует значительного увеличения содержания воды затворения, поскольку при диаметре расплыва 11 см бетонную смесь еще можно уложить. Исследования температуры и времени экзомаксимумов образцов показали (рис. 4), что в контрольном составе A-0 экзомак-

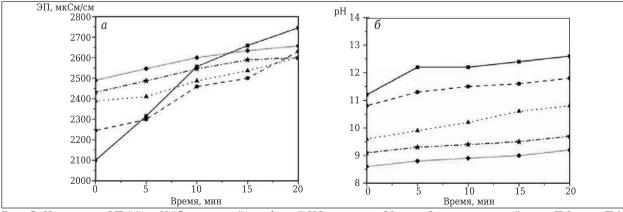


Рис. 3. Изменения ЭП (*a*) и рН (*б*) суспензий с добавкой ЦС в течение 20 мин. Состав суспензий: $\blacksquare - \Pi$ -0; $\bullet - \Pi$ -1; $\bullet - \Pi$ -2; $\bigstar - \Pi$ -3; $\bullet - \Pi$ -4

симум достигается через 1160 мин, а температура экзоэффекта составляет 31,1 °C. Увеличение количества ЦС до 10 % в составе бетона, не влияя на температуру экзоэффекта, продлевает процесс гидратации цемента до 1575 мин, а дальнейшее увеличение количества ЦС до 20 % продлевает процесс гидратации цемента до 2100 мин и снижает температуру экзоэффекта до 25,6 °C. Основываясь на известной методике [18], можно оценить тормозящее действие добавки ЦС по снижению температуры экзоэффекта (Т), увеличению времени экзоэффекта (Н) и уменьшению скорости подъема температуры (С) (табл. 2). По сравнению с контрольным образцом количество ЦС 5 и 10 % не снижает температуру экзоэффекта, что, возможно, связано с пуццоланической активностью аморфной фазы ЦС, вступающей в реакцию с продуктами гидратации цемента. Однако эти количества ЦС на 19,83 и 35,77 % продлевают время экзоэффекта, причем уменьшение скорости подъема температуры составляет при этом 36 и 40,8 %. Содержание ЦС 15 и 20 % уже значительно (до 63,3 и 77,8 %) уменьшает скорость подъема температуры и до 63,8 и 81 % увеличивает время экзоэффекта, однако температура экзоэффекта снижается незначительно на 6,75 и 17,7 %. Очевидно, что тормозящее влияние ЦС связано с кислотным рН (4,7) и, возможно, с самой поверхностью ЦС: поры и пустоты (см. рис. 1, в, г) поглощают воду, ограничивая количество воды, поступающей к цементу.

Исследования показали (рис. 5, a), что увеличение количества ЦС ведет к значительному снижению плотности ρ образцов. После твердения разность в плотности образцов A-0 (2015 кг/м³) и A-20 (1220 кг/м³) составляет 40 %. В процессе сушки и обжига при 800 °C ρ образцов снижается. При 1000 и 1200 °C наблюдается небольшое увеличение ρ образцов, связанное с процессами спекания. Можно заключить, что добавка ЦС снижает ρ образцов во всем интервале температур. Введение 5, 10 и 15 % ЦС уменьшает ρ на 7, 19 и 29,5 %. Разность в плотности образцов ρ -0 (1895 кг/м³) и ρ -20 (1115 кг/м³) после обжига при 1200 °C сохраняется и составляет 41,2 %.

Испытания образцов на предел прочности при сжатии $\sigma_{\rm cж}$ после твердения (рис. 5, 6) показали, что увеличение количества ЦС до 5 % повышает прочность образцов, до 10 % снижает прочность на 13,6 %, а до 15 и 20 % — на 66,8 и 79 % по сравнению с контрольным образцом A-0. После сушки прочность образцов A-0, A-5 и A-10 снижается, однако в образцах A-5 она выше, чем в образцах A-0. В образцах A-15 и A-20 прочность после сушки незначительно возрастает. После обжига при 800 °С $\sigma_{\rm cж}$ образцов A-0-A-20 снижается соответственно на 9,4, 23,3, 31,5, 26,3 и 47,4 % по сравнению с прочностью после сушки, но дальнейший обжиг при 1000 и 1200 °С сни-

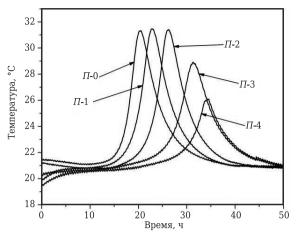


Рис. 4. Процесс гидратации в бетонной смеси в зависимости от количества ЦС в составе (указан на кривых)

Таблица 2. Параметры оценки тормозящего действия ЦС Образец Снижение Т, % Увеличение Н, % Уменьшение С, % *A*-0 36,00 A-5 19,83 Не снижает A - 1035.77 40.80 6,75 A - 1563,80 63,30 A - 2017,70 81,00 77,80

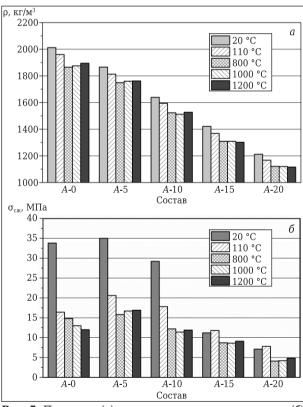


Рис. 5. Плотность (a) и предел прочности при сжатии (δ) образцов бетона в зависимости от количества ЦС в составе

жает прочность только в образцах A-0; в остальных образцах прочность немного увеличивается. Вычисленное соотношение прочности образцов A-0-A-20 и их плотности после обжига при 1200 °C (6,33, 9,6, 7,8, 7,0 и 4,3) показывает, что наиболее выигрышными являются составы A-5 и A-10.

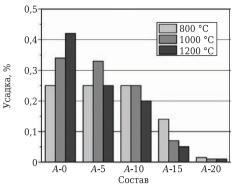


Рис. 6. Усадка образцов бетона в зависимости от количества ЦС в составе

Исследования показали, что по сравнению с образцом А-0, усадка которого увеличивается по мере роста температуры обжига, повышение количества ЦС пропорционально количеству в составе бетона снижает усадку образцов после обжига при 800, 1000 и 1200 °C (рис. 6). В образце A-15 после обжига при 1000 и 1200 °C усадка снижается до 0,6 и 0,4 %, а в А-20 до 0,1 %. Таким образом, после обжига при 1200 °C добавка 5 и 10 % ЦС снижает усадку на 40 и 52 %, а добавка 15 и 20 % ЦС практически компенсирует усадочные процессы. То, что в составе ЦС доминирует минерал муллит, также имеет позитивное влияние на прочность и усадку образцов [19]. Наряду с низкой плотностью и усадкой образцы с ЦС демонстрируют достаточно высокие значения предела прочности при сжатии.

Результаты исследований скорости УЗИ в образцах после твердения, сушки и обжига показывают, что увеличение количества ЦС (за исключением состава с 5 % ЦС) способствует значительному снижению значений скорости УЗИ — до 25 % по сравнению с контрольным образцом. Возможно, физические свойства (развитая поверхность, наличие пор на поверхности) самих ЦС влияют на скорость УЗИ в образцах (рис. 7). Следует отметить, что результаты ис-

Библиографический список

- 1. $\it Raask, E.$ Mineral impurities in coal combustion: behavior, problems, and remedial measures / $\it E. Raask.$ Springer, 1985. P. 484.
- 2. **Fisher, G. L.** Fly ash collected from electrostatic precipitators: microcrystalline structures and the mystery of the spheres / G. L. Fisher, D. P. Chang, M. Brummer // Science. 1976. Vol. 192, N 4239. P. 553–555.
- 3. **Зырянов, В. В.** Зола уноса. Техногенное сырье / В. В. Зырянов, Д. В. Зырянов. М. : Маска, 2009. 320 с.
- 4.Sear, L. K. The properties and use of coal fly ash / L. K. Sear. London : Thomas Telford Ltd., 2001. $220~\rm p$.
- 5. **Drozhzhin, V. S.** Technical monitoring of microspheres from fly ashes of electric power stations / V. S. Drozhzhin, I. V. Piculin, M. D. Kuvaev // World of Coal Ash Conference. 2005. P. 113, 114.

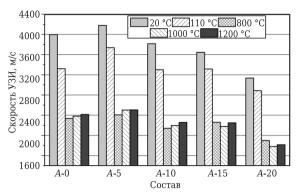


Рис. 7. Скорость УЗИ в образцах бетона в зависимости от количества UC в составе

следования скорости УЗИ хорошо корреллируют с данными по плотности, прочности и усадке образцов бетона.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- 1. Установлено, что водная суспензия ЦС обладает кислотным pH, поэтому в цементных суспензиях увеличение добавки ЦС способствует снижению темпов роста ЭП и pH и торможению гидратации цемента. По сравнению с контрольным образцом увеличение количества ЦС в составе до 20 % продлевает время экзоэффекта от 19,8 до 81 %. Содержание 5 и 10 % ЦС не снижает температуру экзоэффекта образцов, а 15 и 20 % ЦС снижает ее на 6,75 и 17,7 %.
- 2. Увеличение количества ЦС в составе (до 20 %) снижает плотность образцов в процессе термообработки. По сравнению с контрольным образцом после обжига при 1200 °С плотность снижается на 40 %, а прочность на 60 %. Полученные пористые структуры образцов с 15 и 20 % ЦС хорошо релаксируют напряжения, возникающие при обжиге, и практически компенсируют усадочные процессы. По параметрам соотношения прочности и плотности образцов содержание ценосфер 5–10 % в составе является оптимальным.
- 6. *Jozic, D.* The effect of fly ash on cement hydration in aqueous suspensions / *D. Jozic, J. Zelic //* Ceram. Silik. 2006. Vol. 50, № 2. P. 98-105.
- 7. **Barbare**, **N.** Uptake and loss of water in a cenosphere concrete composite material / N. Barbare, A. Shukla, A. Bose // Cement and Concrete Research. 2003. Vol. 33. P. 1681–1686.
- 8. *Bickley, J. A.* Some characteristics of highstrength structural concrete: Part 2 / *J. A. Bickley, J. Ryell, C. Rogers* [et al.] // Canadian Journal of Civil Engineering. 1994. Vol. 21, № 6. P. 1084–1087.
- 9. **Tiwari, V.** Acoustic properties of cenosphere reinforced cement and asphalt concrete / V. Tiwari, A. Shukla, A. Bose // Appl. Acoustics. 2004. Vol. 65, N_2 3. P. 263–275.

- 10. **Vereshchagina**, **T. A.** One-step fabrication of hollow aluminosilicate microspheres with a composite zeolite/glass crystalline shell / *T. A. Vereshchagina*, *S. N. Vereshchagin*, *N. N. Shishkina* [et al.] // Microporous Mesoporous Mater. 2013. Vol. 169. P. 207–211.
- 11. Саградян, А. А. Изучение фазового состава новообразований в системе зольные микросферы цементная матрица / А. А. Саградян, Г. А. Зимакова // Вестник Тюменского государственного университета. 2012. № 5. С. 102-106.
- 12. **Fenelonov, V. B.** The properties of cenospheres and the mechanism of their formation during high-temperature coal combustion at thermal power plants / V. B. Fenelonov, M. S. Mel'gunov, V. N. Parmon // KONA Powder and Particle Journal. 2010. Vol. 28. P. 189–208
- 13. **Wang, C.** Effect of fly ash cenospheres on the microstructure and properties of silica-based composites / C. Wang, J. Liu, H. Du [et al.] // Ceram. Int. 2012. Vol. 38. P. 4395-4400.
- 14. *Ozcivici, E.* Fabrication and characterization of ceramic foams based on silicon carbide matrix and hollow alumino-silicate spheres / *E. Ozcivici, R. P. Singh* // J. Am. Ceram. Soc. 2005. Vol. 88, & 12. P. 3338–3345.

- 15. Arizmendi-Morquecho, A. High temperature thermal barrier coatings from recycled fly ash cenospheres / A. Arizmendi-Morquecho, A. Chávez-Valdez, J. Alvarez-Quintana // Appl. Therm. Eng. 2012. Vol. 48. P. 117–121.
- 16. *Anshits, A. G.* Detonation velocity of emulsion explosives containing cenospheres / *A. G. Anshits, N. N. Anshits, A. A. Deribas* [et al.] // Combustion, Explosion, and Shock Waves. 2005. Vol. 41, № 5. P. 591–598.
- 17. Alcoa calcium aluminate cement test methods brochure. Revision 5. Frankfurt : Available through Alcoa Industrial Chemicals, 1999. 16 p.
- 18. *Okino, E. Y.* Cement-bonded wood particleboard with a mixture of eucalypt and rubberwood / *E. Y. Okino, M. R. Souza, M. D. E. Santana* [et al.] // Cem. Concr. Compos. 2004. Vol. 26, № 6. P. 729–734.
- 19. **Koc, S.** Effects of mechanical activation on the non-isothermal kinetics of mullite formation from kaolinite / S. Koc, N. Toplan, K. Yildiz [et al.] // J. Therm. Anal. Calorim. 2001. Vol. 103, № 3. P. 791–796. ■

Получено 06.11.17 © И. Пундиене, И. Пранцкевичене, М. Клигис, А. Кайрите, Г. Гирскас, 2018 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



Ассоциация производителей и потребителей огнеупоров "Санкт-Петербургский научно-технический центр" Ассоциация "СПб НТЦ"

IX Научно-практическая конференция

Актуальные проблемы огнеупорного производства

Санкт-Петербург, 8-9 ноября 2018 г.

Тематика конференции:

- современные разработки в области огнеупоров
- стандартизация и информационное обеспечение в области огнеупоров
- метрологическое обеспечение производства и деятельности лабораторий, а также другие вопросы по этой тематике
- обеспечение повышения квалификации специалистов
- технологическое и лабораторное оборудование
- проблемы производства огнеупоров и оценка качества огнеупоров у потребителей и производителей

В конференции примут участие:

- директор Департамента распространения информационной продукции и услуг
 ФГУП «Стандартинформ» Е. К. Кузина с докладом «Политика распространения стандартов»
- представитель ФСА «Росаккредитация» Е. А. Быкова с докладом
 «Современные требования при аккредитации лаборатории. Обзор последних нормативных актов»

Сведения об Ассоциации можно получить на сайте www.ogneupor-spb.ru, по телефону (812) 310-42-00 или e-mail: refinfo@mail.ru

№ 9 2018 **Hobbie Otheynopbi** ISSN 1683-4518 **57**