

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЖИДКОЙ И ТВЕРДОЙ ФАЗЫ НА ВЕЛИЧИНУ ОБЪЕМНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ И ПРОЧНОСТЬ СЛАНЦЕЗОЛЬНОГО ВЯЖУЩЕГО

Е. ГАЛИБИНА,
кандидат технических наук

Н. ДИЛАКТОРСКИЙ,
доктор геолого-минералогических наук

Л. ТАММ

Для получения высококачественного строительного материала, изготовленного на основе обычной извести-кипелки, большое значение, как известно, имеет скорость ее гашения [1]. Для увеличения интенсивности этого процесса в практике применяются различные ускорители-электролиты, действие которых в основном определяется повышением скорости растворения используемой извести.

Цель нашей работы, с одной стороны, заключалась в установлении влияния различных химических добавок на скорость гидратации присутствующих в негашеной сланцевой золе CaO , CaSO_4 , образования гидросульфоалюмината кальция, т. е. процессов, определяющих прочность первичного скелетного сrostка [2]. Помимо этого, изучалось влияние прочности первичного сrostка на марку вяжущего в зависимости от вида введенных в состав негашеной золы добавок, что давало возможность научно обосновать целесообразность применения отдельных из них в производстве сланце-зольных изделий. Исследования состава твердой фазы проходили в тесной связи с исследованиями химического состава растворов, образующихся в негашеной сланцевой золе, твердеющей в нормальных условиях.

Для изучения состава истинных растворов, возникающих в период схватывания и первоначального отвердевания негашеной сланцевой золы, применялся метод пресс-фильтрации, подробно описанный нами в 1960 г. [3].

В качестве исходного для исследований материала были использованы золы факельного сжигания сланца из ТЭЦ-2 г. Кохтла-Ярве, размолотые в шаровой мельнице до удельной поверхности $2500 \text{ см}^2/\text{г}$ (по Товарову). Химический состав этих зол представлен в табл. 1. Степень гидратации окиси кальция и ангидрита определялись термовесовым методом по количеству воды, связанной с этими минералами, а определения уменьшения содержания свободной окиси кальция давало возможность судить о скорости образования гидросульфоалюмината кальция*.

Пластическая прочность образцов исследовалась с помощью конического пластометра по методике, разработанной в МГУ на кафедре коллоидной химии [4].

Испытания механической прочности проводились на лабораторном прессе мощностью 5 тонн на кубиках, изготовленных из сланце-зольного теста нормальной консистенции, размером $2 \times 2 \times 2 \text{ см}$.

Объемные изменения в твердеющем в нормальных условиях вяжущем определяли с помощью специально сконструированного ртутного волюмометра [5].

* Образование гидросиликатов кальция в золе, твердеющей при 20° , происходит крайне медленно.

Химический состав пылевидных сланцевых зол

Таблица 1

№ п.п.	Вид золы	Содержание окислов в % (на сухое вещество)											
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O +Na ₂ O	CO ₂	SO ₃	Хим. связ. H ₂ O	Сумма	CaO своб.	SiO ₂ раств.
1.	Пылевидная сланцевая зола (К ₅₁)	31,37	8,60	5,65	41,44	3,47	2,54	1,98	4,84	0,88	100,77	13,35	17,16
2.	Пылевидная сланцевая зола (А ₂)	29,06	7,30	5,42	46,85	2,76	2,52	1,75	2,55	1,40	100,04	23,05	не опред.

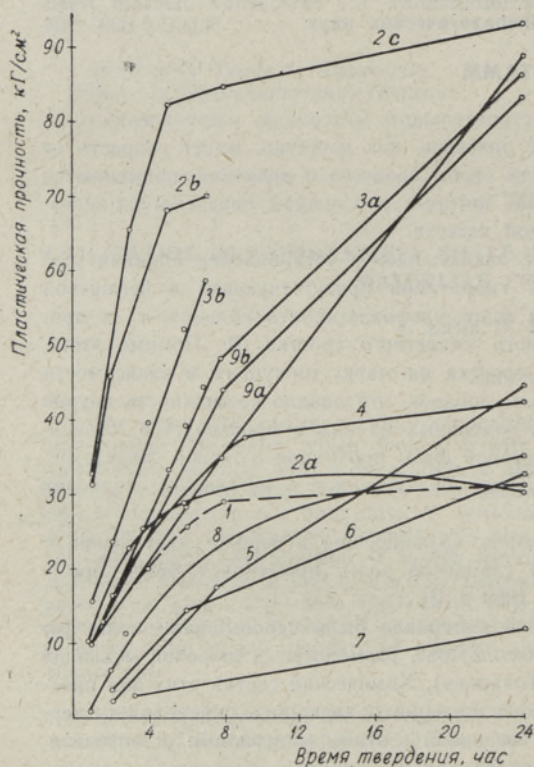


Рис. 1. Пластическая прочность твердеющей при 20° негашеной золы в зависимости от состава введенных добавок.

1 — сланцезольное тесто без добавок; 2(a-c) — тесто + 1, 2, 3% CaCl₂; 3(a-b) — тесто + 1, 3% NH₄Cl; 4 — тесто + 3% CaSO₄·2H₂O; 5 — тесто + 5% NaCl; 6 — зола затворена на 0,1%-ном растворе глюкозы; 7 — зола затворена на 1%-ном растворе глюкозы; 8 — сланцезольное тесто из смеси гашеной-негашеной золы в соотношении 3:7; 9 (a-b) — тесто + 1, 3% NaNO₃.

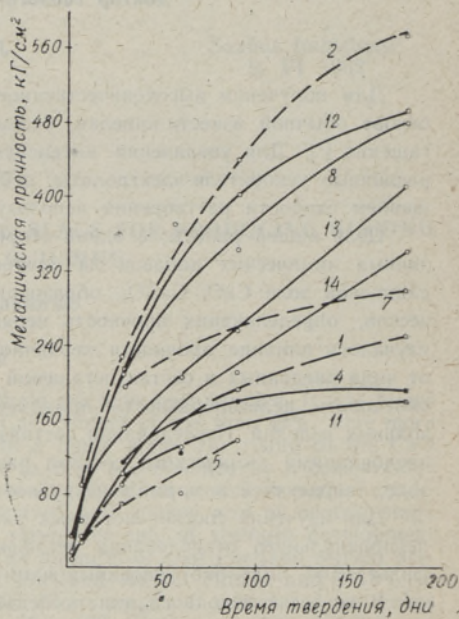


Рис. 2. Механическая прочность твердеющей при 20° негашеной золы в зависимости от состава введенных добавок.

1 — сланцезольное тесто золы А₂ без добавок; 2 — тесто + 3% CaCl₂; 4 — тесто + 3% CaSO₄·2H₂O; 5 — зола затворена на 0,5%-ном растворе жидкого стекла; 7 — зола затворена на 0,5%-ном растворе глюкозы; 8 — сланцезольное тесто из смеси гашеной-негашеной золы (1:1); 11 — тесто + 3% NaCl; 12, 13, 14 — сланцезольное тесто из смеси гашеной-негашеной золы в соотношении соответственно 4:6; 3:7; 1:9.

Растворимые в воде добавки вводились в золу вместе с водой затворения, нерастворимые предварительно смешивались с золой. Все исследованные нами добавки, в зависимости от их влияния на сроки схватывания негашеной сланцевой золы, могут быть разбиты на три группы. К первой относятся хлористые соли кальция, магния, аммония, сернистый кальций, алюминий и другие добавки, в значительной степени сокращающие сроки схватывания негашеной золы. В зависимости от их воздействия на структурно-механические свойства твердеющей в нормальных условиях негашеной сланцевой золы, эти добавки, в свою очередь, подразделяются на две подгруппы. К первой относятся хлористые соли кальция, магния, аммония, введение которых способствует значительному повышению прочности первичного и окончательного сростка (см. рис. 1, кривые 1, 2 (а—с), 3 (а—в) и рис. 2, кривые 1, 2).

Вторая подгруппа объединяет сернистые соли кальция, алюминия и др., в присутствии которых прочность первичного и окончательного сростка практически не увеличивается по сравнению с золой, твердеющей без добавок (см. рис. 1, 2, кривые 1, 4).

Ко второй группе относятся добавки, удлиняющие сроки схватывания сланцевой золы. Среди них добавки, содержащие в своем составе ионы Na^+ или K^+ (NaCl , KCl , NaSO_4 , K_2SO_4 , KOH , NaOH , жидкое стекло), которые не повышают и растворы глюкозы, несколько увеличивающие марку вяжущего (см. рис. 1, 2, кривые 1, 5, 7, 11). Наконец, третью группу представляют собой добавки гашеной золы. Введение их в малых количествах (10—20%) практически не изменяет, а в больших (до 50%) — несколько удлиняет сроки схватывания по сравнению с теми, которые имеют место в негашеной золе. Однако как те, так и другие, не повышая прочность первичного сростка, значительно увеличивают марку вяжущего (см. рис. 1, кривые 1, 8 и рис. 2, кривые 1, 8, 12, 13, 14).

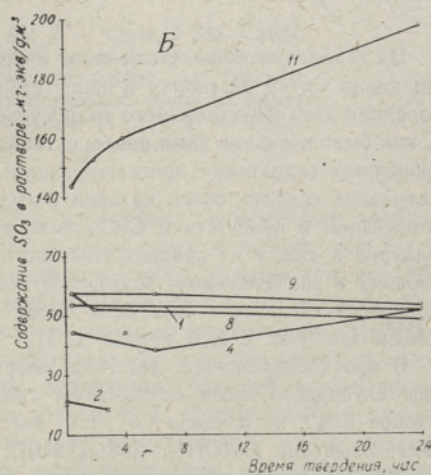
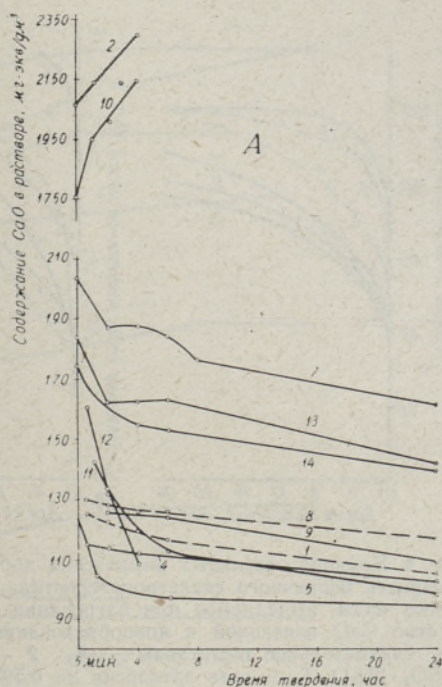


Рис. 3. Содержание ионов Ca^{++} и SO_4^{--} в растворах, образующихся в твердеющей при 20° золе в зависимости от условий твердения и вида введенных добавок.

А — содержание ионов Ca^{++} в растворе в пересчете на CaO ;

Б — содержание анионов SO_4^{--} в растворе в пересчете на SO_3 .

1 — сланцевольное тесто золы A_2 ; 2 — тесто +3% CaCl_2 ; 3 — тесто +3% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 4 — зола A_2 затворена на 0,5%-ном растворе жидкого стекла; 5 — зола K_c затворена на 0,5%-ном растворе глюкозы; 6 — сланцевольное тесто из смеси гашеной-негашеной золы (1:1); 7 — сланцевольное тесто на гашеной золе A_2 ; 8 — тесто +3% NH_4Cl ; 9 — тесто +3% NaCl ; 10 — тесто пропарено при 80° .

В чем же заключается механизм твердения негашеной золы и каким образом те или иные добавки, оказывая влияние на прочность первичной структуры, изменяют прочность вяжущего в дальнейшем?

Наши исследования показали, что в присутствии добавок первой группы, например CaCl_2 , концентрация ионов Ca^{++} в растворе возрастает, а анионов SO_4^{--} уменьшается по сравнению с той, которая имеет место в твердеющем без добавок вяжущем (см. рис. 3 (А, Б), кривые 1, 2).

Скорость же выкристаллизовывания гидрата окиси кальция и связывания CaO в новообразования типа гидросульфоалюмината кальция в этих условиях значительно увеличивается. К 30 минутам твердения это ускорение достигает соответственно 1,5—2,5 раза по сравнению с твердеющей без добавок золой (см. рис. 4 (А—В), кривые 1, 2).

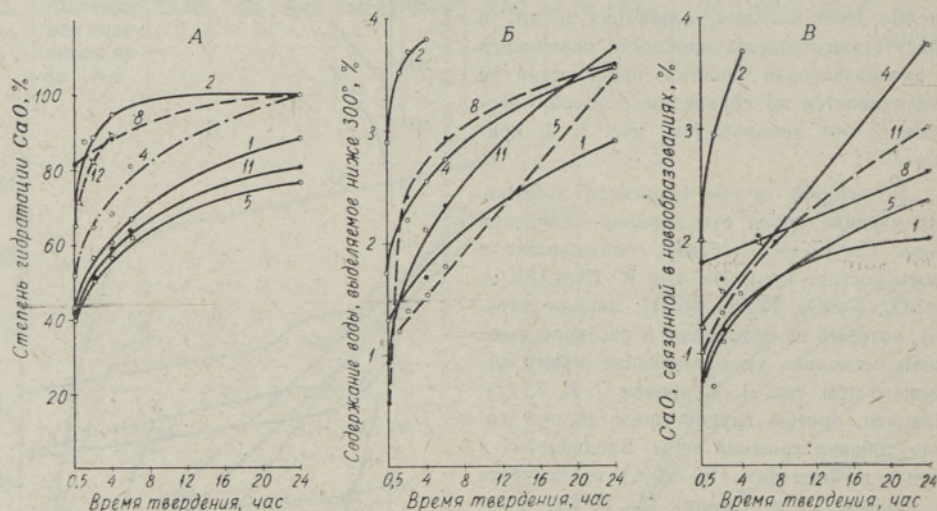


Рис. 4. Влияние отдельных химических добавок на скорость процессов, определяющих прочность первичного скелетного сростка. А — степень гидратации CaO ; Б — количество воды, выделяемое при нагревании пробы в интервале 20—300°; В — количество CaO связанной в новообразования типа гидросульфоалюмината кальция. 1 — сланцевозольное тесто золы; А₂; 2 — тесто + 3% CaCl_2 ; 4 — тесто + 3% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 5 — зола затворена на 0,5%-ном растворе жидкого стекла; 8 — сланцевозольное тесто из смеси гашеной-негашеной золы в соотношении 1:1; 11 — тесто + 3% NaCl ; 12 — тесто пропарено при 80°.

На основании вышеизложенного можно говорить о том, что увеличение концентрации ионов Ca^{++} в растворах в присутствии CaCl_2 происходит за счет ускоренного образования труднорастворимого гидросульфоалюмината кальция, в образовании которого, как было показано нами ранее, активное участие принимает гидрат окиси кальция [2]. Ускоренная гидратация присутствующих в золе извести, ангидрита, а также быстрое связывание гидрата окиси кальция в гидросульфоалюминат способствует тому, что в твердеющем в присутствии CaCl_2 вяжущем величина объемных изменений снижается примерно в два, а их продолжительность почти в четыре раза, что и приводит в этих условиях к значительному повышению механической прочности в момент образования первичного скелетного сростка и способствует увеличению марки вяжущего в дальнейшем (см. рис. 1, 2, 5, кривые 1, 2).

В противоположность действию хлористого кальция введение в состав негашеной золы двуводного гипса способствует снижению в растворах концентрации не только анионов SO_4^{--} , но и ионов Ca^{++} (см. рис. 3 (А, Б), кривые 1, 4). Скорость же выкристаллизовывания $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и образование гидросульфоалюмината кальция повышается в присутствии гипса по сравнению с твердеющим без добавок, но

значительно меньше, чем в вяжущем, отвердевающем в присутствии хлористого кальция. Так, например, к 30 минутам твердения в присутствии хлористого кальция и гипса скорость гидратации извести возрастает соответственно в 1,6 и 1,3 раза, а скорость связывания ее в гидросульфаталюминат кальция — в 2,7 и 1,6 раза, по сравнению с золой, отвердевающей без добавок (см. рис. 4 (А, В), кривые 1, 2, 4). Ускоренная гидратация соединений, определяющих прочность первичной структуры твердения в присутствии добавок гипса, приводит к некоторому уменьшению величины объемных изменений по сравнению с твердеющей без добавок негашеной золой (см. рис. 5, кривые 3, 4) и некоторому увеличению прочности первичного сростка. Однако продолжительные по времени объемные изменения, развивающиеся в вяжущем в присутствии гипса снижают марку вяжущего (см. рис. 1, 2, 5, кривые 1, 4).

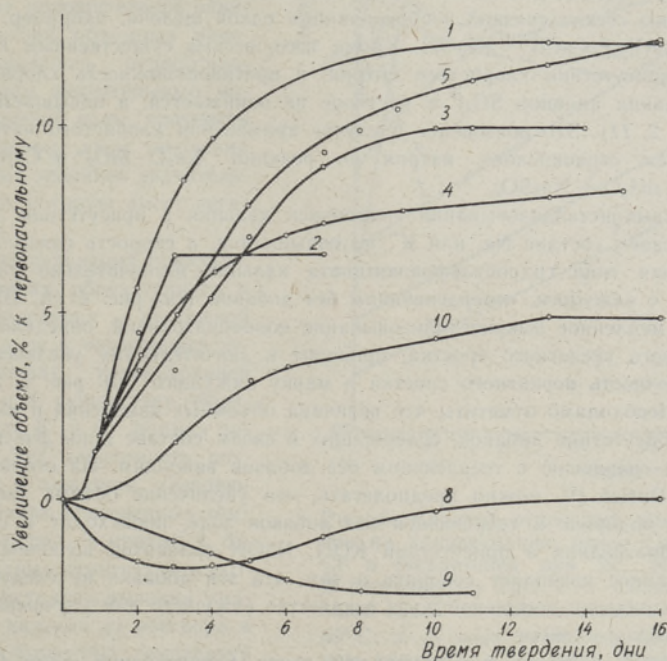


Рис. 5. Влияние химических добавок на величину объемных изменений твердой фазы, в твердеющей при 20° негашеной золе.

1 — сланцезольное тесто из золы A_2 ; 2 — тесто + 3% $CaCl_2$; 3 — сланцезольное тесто из негашеной золы K_{51} ; 4 — тесто + 3% $CaSO_4 \cdot 2H_2O$; 5 — зола K_{51} затворена на 5%-ном растворе жидкого стекла; 8 — сланцезольное тесто из смеси гашеной-негашеной золы в соотношении (1:1); 9 — сланцезольное тесто на гашеной золе; 10 — сланцезольное тесто из золы K_{51} .

Таким образом, гипс, обычно применяемый для улучшения механических свойств известки-кипелки, не улучшает их в твердеющей в нормальных условиях негашеной золе, в состав которой входит медленно-гидратирующаяся окись кальция (см. рис. 4А, кривая 1). Наконец, рассматривая влияние концентрации ионов Ca^{++} , существующей в растворе при добавках $CaCl_2$ и гипса, на скорость выкристаллизовывания $Ca(OH)_2$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, можно говорить о том, что переход гидратных новообразований в твердую фазу в присутствии $CaCl_2$ происходит при значительно большей концентрации ионов Ca^{++} , чем в присутствии гипса. Исходя из данных Е. Е. Сегаловой [7], в первом случае создаются более благоприятные условия для возникновения новых зародышей (кристаллизационных контактов), чем для роста кристаллов, а в случае приме-

нения гипса — наоборот, чем и объясняется значительное понижение прочности кристаллизационной структуры в присутствии гипса по сравнению с CaCl_2 (см. рис. 1, 2, кривые 1, 2).

Из добавок второй группы, т. е. добавок, замедляющих сроки схватывания негашеной золы, нами исследовалось влияние хлористого натрия, жидкого стекла и растворов глюкозы на прочность первичного и окончательного сростка в твердеющей при 20° негашеной золе.

В этом случае, в присутствии добавок, содержащих в своем составе ионы Na^+ и K^+ , отмечалось понижение, а в присутствии глюкозы повышение концентрации ионов Ca^{++} в растворах по сравнению с той, которая имеет место в вяжущем, отвердевающем без добавок (см. рис. 2, 3А, кривые 1, 5, 7, 11).

По нашему мнению, понижение в растворе концентрации ионов Ca^{++} в присутствии NaCl и жидкого стекла связано с образованием едкой щелочи, например, по реакции $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{NaCl} \rightleftharpoons \text{CaCl}_2 + 2\text{NaOH}$. Кроме того, весьма существенным является тот факт, что в присутствии хлористого натрия, в противоположность хлористому кальцию, концентрация анионов SO_4^{--} в растворе не понижается, а повышается (см. рис. 3В, кривые 1, 2, 11). Это повышение в случае применения хлористого натрия связано с образованием сернокислого натрия по реакции $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2^* + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$.

Скорость выкристаллизовывания гидроокиси кальция в присутствии добавок, содержащих в своем составе Na^+ или K^+ , не повышается, а скорость связывания CaO в новообразования типа гидросульфоалюмината кальция незначительно увеличивается по сравнению с вяжущим, отвердевающим без добавок (см. рис. 4 (А, В), кривые 1, 5, 11). Такое медленное выкристаллизовывание новообразований, определяющих прочность первичного скелетного сростка, приводит к значительному увеличению объема и снижает прочность первичного сростка и марку вяжущего (см. рис. 1, 2, 5, кривые 1, 5, 10, 11). Необходимо отметить, что величина объемных изменений и их продолжительность в присутствии добавок, содержащих в своем составе ионы Na^+ или K^+ , увеличивается по сравнению с твердеющим без добавок вяжущим. На основании работ, проведенных Duriez [8], можно предполагать, что увеличение объема твердой фазы, превышающее подобное в твердеющей без добавок золе, происходит в связи с возможностью образования в присутствии KOH , NaOH силикатов щелочных металлов. Все вышесказанное позволяет говорить о том, что эти добавки не следует рекомендовать при применении негашеной золы в качестве вяжущего для улучшения ее структурно-механических свойств.

В присутствии глюкозы, как отмечалось выше, концентрация ионов Ca^{++} в растворе повышается за счет того, что скорость выкристаллизовывания гидрата окиси кальция в этих условиях по сравнению с вяжущим, твердеющим без добавок, чрезвычайно мала (см. рис. 2, 3А, 4А, кривые 1, 7). Однако благодаря повышенной концентрации ионов кальция в растворе в присутствии глюкозы создаются благоприятные условия для возникновения мелких зародышей, а не для роста кристаллов, что способствует снижению величины объемных изменений и повышению марки вяжущего (см. рис. 2, кривые 1, 7).

Наконец, при введении добавок гашеной золы к негашеной (в количестве от 10 до 50%), по мере повышения содержания первой, концентрация ионов кальция в растворе повышается, величина объемных изменений снижается, а марка вяжущего растет (см. рис. 2, кривые 1, 8, 12—14 и рис. 5, кривые 1, 8). Максимальное увеличение марки вяжущего в изученных нами смесях, при твердении негашеной сланцевой золы в нормальных условиях, достигалось при содержании в них 40—50% предварительно гашеной золы (230 кг/см^2). В этом случае наблюдалось ускорение процесса гидратации присутствующей в золе окиси кальция и ангидрита, что приводило к значительному уменьшению объема (см. рис. 4 (А, В), 5, кривые 1, 8). Так, например, в смеси, содержащей 50% гашеной золы, скорость гидратации извести была практи-

* Образование силиката натрия возможно в связи с присутствием в золе растворимого кремнезема.

чески такой же, как и в присутствии CaCl_2 , величина же объемных изменений была значительно ниже, а в первые семь дней твердения в смеси наблюдалась незначительная усадка, около 2% от первоначального объема (см. рис. 5, кривые 1, 2, 8). Наши исследования показали, что усадка была связана с присутствием в смеси гашеной золы (см. рис. 5, кривые 1, 8, 9). По этой же причине прочность первичного скелетного сростка в присутствии 50% гашеной золы не превышала прочности его в золе, твердеющей без добавок, т. к. в этом интервале твердения положительное влияние уменьшения объемных изменений тормозилось отрицательным влиянием значительного количества гашеной золы, прочность которой в первые часы твердения в нормальных условиях значительно ниже той, которую имеет негашеная зола.

Наши исследования показали, что в растворах, образующихся в период твердения негашеной сланцевой золы в нормальных условиях, между концентрацией ионов Ca^{++} и K^+ существует обратная, а между K^+ и Cl^- прямая зависимость. Эта зависимость сохраняется и в вязущем, твердеющем в условиях повышенных температур (см. рис. 6, кривые 4, 8).

Необходимо отметить, что скорость выкристаллизовывания гидрата окиси кальция из раствора в условиях повышенных температур примерно такая же, как и в твердеющем в нормальных условиях вязущем в присутствии CaCl_2 (см. рис. 4А, кривые 1, 2, 12). Принципиальное же отличие в этом случае заключается в том, что при пропарке (80°) этот процесс идет не при повышенной, а при пониженной концентрации ионов кальция (см. рис. 3А, кривые 1, 2 и рис. 6, кривую 4). Последняя улучшает условия для роста кристаллов и способствует значительному увеличению объема твердеющей при повышенной температуре негашеной золы [2].

На основании вышеизложенного материала можно сделать следующие выводы:

1. Концентрация ионов кальция в растворе и скорость выкристаллизовывания новообразований: $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и гидросульфалоюмината кальция, определяющих прочность первичной структуры, изменяется в широких пределах в зависимости от состава введенных в золу добавок.

2. Между концентрацией ионов кальция в растворе и прочностью первичного сростка существует прямая зависимость, выражающаяся в том, что все добавки, повы-

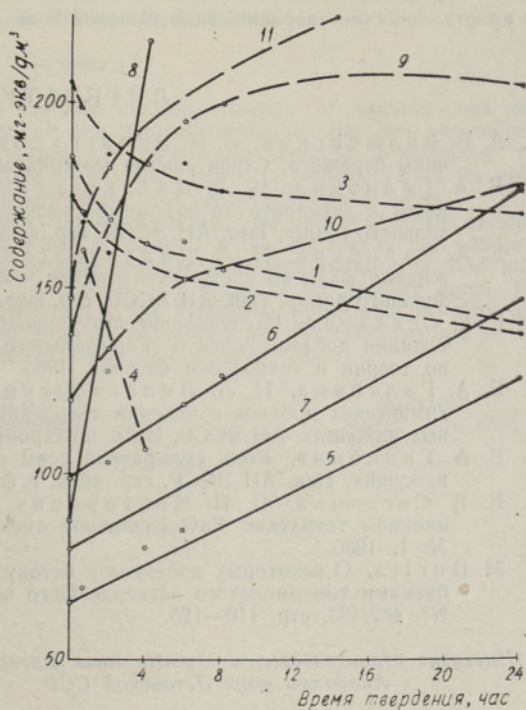


Рис. 6. Влияние отдельных химических добавок на концентрацию ионов Ca^{++} , K^+ , анионов Cl^- в твердеющей при 20° негашеной золе. В пересчете на CaO : 1 — сланцевольное тесто золы K_c ; 2 — зола затворена горячей водой 65°C ; 3 — зола затворена 0,5%-ным раствором глюкозы; 4 — тесто пропарено при 80° . В пересчете на K_2O : 5 — сланцевольное тесто золы K_c ; 6 — зола затворена горячей водой 65° ; 7 — зола затворена 0,5%-ным раствором глюкозы; 8 — зола пропарена при 80° . В пересчете на Cl_2 : 9 — сланцевольное тесто золы K_c ; 10 — зола затворена на 0,5%-ном растворе глюкозы; 11 — зола затворена горячей водой 65°C .

шающие концентрацию ионов кальция, уменьшая величину объемных изменений, увеличивают прочность первичной структуры и марку вяжущего.

3. Наилучшими добавками, повышающими марку вяжущего в условиях нормального твердения негашеной сланцевой золы, являются добавки 3% CaCl_2 или NH_4Cl и кристаллические затравки типа гашеной золы.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Волженский, Б. Н. Виноградов, Состав пережженной извести и причины пережога, Строительные материалы, № 6, 1961.
2. Е. А. Галибина, Н. Л. Дилакторский, Влияние скорости гидратации извести и ангидрита на объемные изменения и пластическую прочность сланцевольного камня, Изв. АН ЭССР, сер. физ.-матем. и техн. наук, т. X, № 4, 1961.
3. Е. А. Галибина, Н. Л. Дилакторский, Исследование изменений состава жидкой фазы во время схватывания и первоначального отвердевания сланцевольного камня, Изв. АН ЭССР, сер. физ. матем. и техн. наук, т. IX, № 3, 1960.
4. Е. Е. Сегалова, Исследование структурообразования в цементных суспензиях и влияния добавок гипса и гидрофильного пластификатора (С.С.Б.), Тр. совещ. по теории и технологии бетонов, 1956.
5. Е. А. Галибина, Н. Л. Дилакторский, И. А. Веретевская, Влияние химических добавок и условий твердения на объемные изменения сланцевольных вяжущих, АН ЭССР, Иссл. по строит., 3, 1962.
6. Е. А. Галибина, Роль сульфатной серы в процессе твердения сланцевольных вяжущих, Изв. АН ЭССР, сер. техн. и физ.-матем. наук, т. VI, № 1, 1957.
7. Е. Е. Сегалова, С. И. Конторович, Структурообразование при гидратационном твердении CaO различной дисперсности. Коллоидный журнал, т. 22, № 1, 1960.
8. M. Duriez, О некоторых добавках к бетону и об ускорении твердения бетона добавками тонкомолотого затвердевшего цемента, Revue les matériaux 1955. Nr. 482/483, стр. 110—125.

Институт строительства и строительных материалов
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
13. III 1962

VEDELA JA TAHKE FAASI KOOSTISE MÕJU KIVINEVA PÕLEVKIVITUHK- SIDEAINE MAHU MUUTUSTELE

Е. Galibina,
tehnikateaduste kandidaat

N. Dilaktorski,
geoloogia-mineraloogiateaduste doktor

L. Tamm

Resümee

Käesoleva uurimusega näidatakse, et nii Ca^{++} - ja SO_4^{--} -iooni kontsentratsioonist valmistatud lahuses kui ka kaltsiumhüdroksiidist, kipsist ja hüdrosulfoalumiinaatidest uusmoodustistes määrab väljakristallumise kiirus tekkiva struktuuri tugevuse, mis muutub laiadest piirides, olenevalt kustutatamata põlevkivituhale lisandatud ainete koosseisust.

Lahuses olevate ionide (Ca^{++} ja SO_4^{--}) kontsentratsioon ja tugevus on vastastikusel sõltuvuses: kõik lisandid, mis suurendavad Ca^{++} ja vähendavad SO_4^{--} kontsentratsiooni, vähendavad ka mahumuutusi. Mahumuutuste vähendamine suurendab esialgselt tekkiva struktuuri tugevust ja tõstab sideaine marki.

Parimaiks lisandeiks kustutatamata põlevkivituhale normaalse kivinemise tingimustes on kaltsium- ja ammoniumkloriidid, mida võetakse 3%, ja kustutatud tuhk ise.

Eesti NSV Teaduste Akadeemia
Ehituse ja Ehitusmaterjalide Instituut

Saabus toimetusse
13. III 1962

ON THE INFLUENCE OF THE COMPOSITION OF THE LIQUID AND SOLID PHASES ON THE VOLUMINAL CHANGES AND STRENGTH OF THE BINDING AGENT

E. Galibina, N. Dilaktorski, L. Tamm

Summary

In the paper it has been pointed out that the concentration of calcium ions and SO_4^{2-} in the solution and the velocity of the crystallization of the new formations of the hydrates of calcium oxide, gypsum and hydrosulfoaluminate determining the strength of the initial structure, fluctuate within wide limits in dependence on the composition of the additional materials introduced into the unslaked oil-shale ashes.

There is a relation between the concentration of calcium ions and SO_4^{2-} in the solution and the strength of the initial structure, which is revealed in the fact that all the additions increasing the concentration of calcium ions and decreasing the concentration of SO_4^{2-} ions, reducing voluminal changes, improve the strength and brand of the binding agent. The best of these ingredients, in normal conditions of the hardening of unslaked oil-shale ash are chloride salts of calcium and ammonium in an amount of 3% of the weight of the binding agent, and crystallized ingredients of the type of slaked ash.

*Academy of Sciences of the Estonian S.S.R.,
Institute of Building and Building Materials*

Received
March 13th, 1962