

Министерство образования Украины
ХАРЬКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
СТРОИТЕЛЬСТВА И АРХИТЕКТУРЫ

На правах рукописи

ЭЛЬ МАСРИ АМАЛЬ (ЛИВАН)

СТЕНОВЫЕ И ОБЛИЦОВочНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ИЗ ГИПСА
ПОВЫШЕННОЙ ПРОЧНОСТИ В УСЛОВИЯХ ЛИВАНА

Специальность: 05.23.05 - Строительные материалы и изделия

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой
степени кандидата технических наук

Харьков - 1995

AB 33.828



00755357 (W)

Харьковского Государственного Технического университета
строительства и архитектуры (ХГТУСИА) "Строительные материалы и изделия"

Научный руководитель - Лауреат Государственной премии Украины, заслуженный деятель науки и техники Украины, академик ИА Украины, доктор технических наук, профессор БАБУШКИН В. И.

Официальные оппоненты: лауреат Государственной премии Украины, заслуженный деятель науки и техники Украины, член- корреспондент АН Грузии, доктор технических наук, профессор МЧЕДЛОВ-ПЕТРОСЯН О. П.

кандидат технических наук, старший научный сотрудник КОНДРАЩЕНКО В. И.

Ведущая организация: Украинский научно-исследовательский институт строительных материалов и изделий "НИИСМИ"

Защита состоится "23" января 1996 г. в 12 часов на заседании специализированного Совета Д 02.07.03 при Харьковском государственном техническом университете строительства и архитектуры по адресу 310002 г. Харьков, ул. Сумская, 40.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке университета.

Автореферат разослан "21" 12 1995 г.

Ученый секретарь специализированного Совета, д. т. н., проф. *Нашельнова* ЕМЕЛЬЯНОВА И. А.

Актуальность исследования заключается в необходимости развития строительной индустрии Ливана за счет расширения использования гипсовых вяжущих и изделий с улучшенными физико-механическими характеристиками - прочности и водостойкости с учетом климатических особенностей региона, к числу которых прежде всего относится повышенная - до 100%, влажность.

Требования конкурентноспособности, предъявляемые при решении материаловедческих задач, обуславливают целесообразность поиска доступных и эффективных методов и средств повышения прочности и водостойкости гипсовых материалов и изделий. К их числу можно отнести изыскание добавок и новых приемов формования изделий с улучшенными свойствами.

Научная новизна исследования заключается -

- в разработке физико-химических основ технологии гипсовых изделий с повышенными показателями прочности и водостойкости;

- в уточнении роли CaSO_4^0 в растворе $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, а также в установлении лимитирующей стадии гидратации - кристаллизации дугидрата;

- в технологическом обосновании возможностей повышения прочности и водостойкости за счет введения добавок и применения вакуумирования гипсовых изделий;

- в установлении факта предпочтительности накопления в растворе при достижении равновесия в системе β -полугидрат-вода недиссоциированного комплекса в виде CaSO_4^0 ($C_{\text{CaSO}_4^0} = 6,3 \cdot 10^{-2}$ гмоль/л) и SO_4^{2-} и Ca^{2+} ($C_{\text{Ca}^{2+}} = C_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,34 \cdot 10^{-2}$ гмоль/л).

Целью диссертационной работы является повышение прочности и водостойкости гипсовых изделий с учетом климатических особенностей Ливана путем введения химических и минеральных добавок и вакуумирования.

Задачи работы

- Разработка составов гипсовых композиций с введением в их состав воды затворения, насыщенной дугидратом сульфата кальция, и водостойких гипсовых смесей с добавкой доменного шлака;

- Изучение ионных равновесий и кинетики реакций в системах " $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ " и " $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ ";

- Исследование процессов твердения вяжущих композиций и свойств гипсового камня;

- Разработка технологии производства

стенных и облицовочных
АН Украины

изделий из гипсового камня с улучшенными физико-механическими показателями;

- Проведение промышленной апробации разработанных технологических решений.

Автор защищает:

-Способ повышения прочности гипсового камня за счет использования в качестве воды затворения насыщенного раствора дигидрата сульфата кальция и вакуумирования гипсового теста;

-Способ повышения водостойкости гипсового камня за счет введения наполнителей, имеющих знак заряда противоположный заряду поверхности гипсовых частиц;

-Уточненный механизм гидратации $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, предусматривающий протекание процессов растворения и гидролиза через промежуточные стадии с образованием недиссоциированных молекул $\text{CaSO}_4^{\text{aq}}$ с последующим их гидролизом на комплексные ионы $\text{Ca}(\text{OH})^{\text{aq}}$ и ионы H^{aq} .

Апробация работы: основные результаты работы и материалы исследований докладывались на пяти научно-технических конференциях ХГТУСА: 47⁰^а-1992 г., 48⁰^а-1993г., 49⁰^а-1994г. и 50⁰^а-1995г. и Международном семинаре "Теория и практика строительства и строительных материалов" в г. Сумы (1994г.).

Публикации: По материалам диссертации опубликовано 4 статьи и получено одно положительное решение на выдачу патента.

Реализация результатов работы - состоит в разработке основ технологии производства и выпуске опытно-промышленных партий гипсовых стеновых камней с добавкой в воду затворения двуводного гипса и облицовочных гипсовых плит в фирме "Постачбуд" завода ЖБИ агропромстроя г. Львова.

Структура и объем диссертации:

Работа состоит из введения, 7 глав, выводов, списка литературы из 109 наименований, двух приложений и включает 127 страниц основного текста, 25 таблиц и 21 рисунок.

Диссертационная работа выполнена на кафедре строительных материалов и изделий Харьковского государственного технического университета строительства и архитектуры.

Практическая ценность работы - состоит в том, что автором разработаны способы разжижения гипсового теста и повышения прочности и водостойкости гипсового камня за счет:

- введения в воду затворения добавки двуводрата сульфата кальция;
- введения в шихту минеральных добавок, имеющих знак заряда противоположный двуводрату;
- вакуумирования гипсового теста по оптимальному режиму, что позволило разработать технологические процессы получения гипсовых облицовочных плит и стеновых камней повышенной прочности.

Состояние и перспективы применения гипса в строительстве и задачи исследования

Гипс, как строительный материал, в Ливане приобретает все большее значение. Спрос на него в настоящее время значительно увеличен, его применение перспективно как для строительства новых домов и зданий, так и для тех, которые возводятся на месте разрушенных во время войны.

Гипсовые изделия в Ливане, как и в других странах Ближнего Востока, применяют в основном внутри зданий в связи с их невысокой водостойкостью, что связано с тем, что относительная влажность воздуха в указанных регионах большую часть года превышает 75%.

Вместе с тем в последнее десятилетие в значительной мере повысился интерес к гипсу как конструкционному материалу для изготовления несущих и ненесущих наружных стен малоэтажных зданий. Но, к сожалению, эти конструкции предназначены также только для работы в условиях сухого климата, как например регион Сахары, где можно ограничиться только архитектурными приемами защиты гипса от намокания. Поэтому вопросы повышения водостойкости гипсового камня являются весьма актуальными для Ливана.

Отечественный и зарубежный опыт применения гипсовых вяжущих в строительстве, показывает, что на его основе можно изготавливать широкую номенклатуру изделий.

Основными и широко применяемыми видами изделий как в Ливане, так и на Украине, являются:

- гипсокартонные плиты;
- элементы перегородочных стен, плиты для потолков и полов;
- декоративные, звукоизоляционные и другие мелкие кирпичи и блоки.

Требуемые показатели прочности строительного гипса на сжатие в соответствии с применяемыми стандартами находятся в пределах 5...15

МПа, в связи с этим, повышение прочности и обеспечение эффективности новых материалов является актуальным и требует проведения дополнительных исследований.

С целью повышения прочности и плотности гипсового камня в последнее время практикуется введение полимеров в исходную шихту и пропитка гипсовой матрицы мономером с последующей термической или радиационной полимеризацией. При этом полученные изделия по своей художественной выразительности становятся сравнимы с природным мрамором или гранитом.

Анализ приведенных в литературном обзоре материалов показывает, что для улучшения строительно-технических свойств гипсового камня имеется достаточно широкий спектр приемов. Однако большинство из предложенных способов не имеет должного научного обоснования, а поэтому нельзя считать, что уже все потенциальные возможности полуводного гипса, как вяжущего, полностью исчерпаны. По нашему мнению, в научном плане для решения задачи повышения прочности, водостойкости и долговечности материалов и изделий на основе строительного гипса, необходимо более детально изучить процессы твердения и дополнить существующие представления по механизму процессов гидратации и гидролиза и особенно процессов формирования структуры гипсового камня новыми данными по каждой стадии в отдельности и процесса в целом с тем, чтобы обосновать возможность повышения прочности и водостойкости гипсового камня за счет использования внутреннего потенциал самого гипсового вяжущего.

Большой вклад в разработку теории твердения гипсовых вяжущих веществ внесли Ле-Шателье, В. Михаэлис, А. А. Байков, П. А. Ребиндер, П. П. Будников, Ю. М. Бутт, О. П. Мчедлов-Петросян, А. Ф. Полак, В. Б. Ратинов, М. М. Сычев, В. И. Бабушкин, Ф. Лохер, Х. Тейлор и др.

Анализ литературных данных показывает, что на сегодняшний день еще нет полной ясности какие виды частиц и ионов и молекул образуются при растворении как исходного полугидрата, так и дугидрата, образующегося при сквозьрастворном или тспохимическом процессах. Не выяснена роль процессов гидролиза, что требует дополнительных исследований по расчету ионных равновесий реакций в данных системах и обоснованию применения эффективных и дешевых видов химических добавок. С учетом вида частиц, участвующих в элементарных актах процесса твердения, необходимо уточнить кинетику их протекания и выявить наиболее медленные из них с тем, чтобы по возможности научно обосновать способ управления ими.

Анализ известных технологических приемов, обеспечивающих увеличение прочности гипсового камня, показал, что одним из наиболее эффективных является способ прессования. Но поскольку он одновременно приводит к увеличению плотности, что не всегда полезно, то нам представляется, что одним из технологических приемов формирования изделий является вакуумирование, которое помимо повышения прочности может обеспечить быстрый отток влаги с образованием регулируемой пористости, позволяющий улучшить тепло- и звукопоглощающие свойства гипсового камня.

Применение вакуумирования требует более детального изучения процессов консолидации гипсового камня и оптимизации его параметров методами технологической механики.

Обзор состояния вопроса по повышению прочности и улучшению других свойств гипсового камня позволяет сформулировать следующие задачи исследований:

1. Исследовать термодинамику и кинетику реакций гидратации гидролиза полуводного и двухводного гипса.
2. Разработать методологию и провести расчеты процессов консолидации в гипсовом камне при вакуумировании.
3. Разработать методику учета коллоидно-химических явлений при формировании структуры гипсового камня повышенной водостойкости.
4. Выполнить экспериментальные исследования по оптимизации:
 - а) влияние некоторых видов химических добавок;
 - б) влияние некоторых видов минеральных добавок;
 - в) процессов вакуумирования.
5. Изучить физико-технические свойства оптимальных составов.
6. Разработать технологические основы производства облицовочных плит и стеновых материалов с использованием вакуумирования.
7. Внедрить разработанные технологии и составы в производство и дать технико-экономическую оценку их эффективности.

Характеристика исходных материалов

В нашей работе все исследования были проведены только на β -полугидрате, который является основной составной частью строительного гипса.

В качестве гипсового вяжущего в наших исследованиях был применен строительный гипс Харьковского гипсового комбината марок Г-3 и Г-4, полученных варкой гипсового камня Артемовского

месторождения. Их испытания по ГОСТ 23789-79 показали, что прочность на сжатие составила соответственно 3,1 и 4,1 МПа, а сроки схватывания: начало - 5 мин, конец - 12 мин. Сравнение этих показателей с типовыми для строительных гипсов, используемых в Ливане, показало их практическую идентичность.

В качестве химических добавок в работе использовался $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Артемовского месторождения для получения насыщенного раствора используемого в качестве воды затворения. В качестве воды затворения использовалась также обычная питьевая вода, обработанная природным кремнем Краматорского месторождения в течение 7 сут на рассеянном свете до получения величины Eh воды $\approx -0,7\text{В}$.

В качестве минеральных добавок использовался тонкомолотый основной доменный гранулированный шлак Запорожского металлургического комбината. Помол шлака произведен на Харьковском опытном заводе института УкрНИИЦемент до удельной поверхности $3000 \text{ см}^2/\text{г}$. Истинная плотность шлака по ГОСТ 25094-82 составила $\rho_{\text{ш}} = 2,810 \text{ г/см}^3$. Химический состав шлака в %: SiO_2 - 36,5; Fe_2O_3 - 5,1; Al_2O_3 - 6,7; CaO - 45,6; MgO - 5,9; SO_3 - 4,2; модуль основности - 1,19.

Содержание диссертационной работы

Экспериментальным исследованиям в нашей работе предшествовали термодинамические и кинетические исследования реакций гидратации β -полугидрата сульфата кальция.

1. Термодинамические расчеты реакций гидратации β -полугидрата сульфата кальция

Анализ литературных данных показал, что при контакте β -полугидрата и двугидрата с водой в равновесии с ними в зависимости от условий гидратации могут находиться следующие виды частиц: Ca^{2+} ; $\text{Ca}(\text{OH})_{2\text{aq}}^0$; $\text{Ca}(\text{OH})_{\text{aq}}^+$; SO_4^{2-} ; $\text{HSO}_4^{\text{aq}}^-$; $\text{H}_2\text{SO}_4^{\text{aq}0}$ и $\text{CaSO}_4^{\text{aq}}$. Исходя из этого, нами были составлены соответствующие стехиометрические уравнения возможных реакций в системах $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ (табл. 1,2) и выполнены соответствующие термодинамические расчеты ионных равновесий с учетом стабильности их протекания.

Анализ результатов термодинамических расчетов позволил прийти к

выводу о том, что схема 3 из табл.1 является наиболее термодинамически предпочтительной, поскольку равновесная концентрация CaSO_4^0 по этой реакции, равная $6,3 \cdot 10^{-2}$ г/моль CaSO_4 /л, довольно близка к экспериментально определенной величине $5,44 \cdot 10^{-2}$ г/моль/л. В то время как 2 и 4-ая схема дают соответственно $1,55 \cdot 10^{-2}$ и $0,34 \cdot 10^{-5}$ г иона CaSO_4 /л, что в несколько раз ниже $5,44 \cdot 10^{-2}$ г/моль CaSO_4 /л.

Таблица 1

Уравнение реакций гидратации, растворения и гидролиза в системе β-полугидратный гипс-вода

N° п/п	Уравнение реакции
1	$\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}_{\text{кр}} + 1,5\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} = \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$
2	$\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}_{\text{кр}} + 1,5\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} = \text{Ca}^{2+}_{\text{aq}} + \text{SO}_4^{2-}_{\text{aq}} + 2\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$
3	$\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}_{\text{кр}} + 1,5\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} = \text{CaSO}_4^0_{\text{aq}} + 2\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$
4	$\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}_{\text{кр}} + 1,5\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} = \text{Ca}(\text{OH})^+_{\text{aq}} + \text{SO}_4^{2-}_{\text{aq}} + \text{H}^+_{\text{aq}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$
5	$\text{CaSO}_4^0_{\text{aq}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} = \text{Ca}(\text{OH})^+_{\text{aq}} + \text{SO}_4^{2-}_{\text{aq}} + \text{H}^+_{\text{aq}}$
6	$\text{Ca}(\text{OH})^+_{\text{aq}} + \text{H}^+_{\text{aq}} = \text{Ca}^{2+}_{\text{aq}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$

Таблица 2

Уравнение возможных реакций растворения и гидролиза системы двугидрат гипса - вода

N° п/п	Уравнение реакции
1	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{\text{кр}} \overset{\text{aq}}{=} \text{CaSO}_4^0_{\text{aq}} + 2\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$
2	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{\text{кр}} \overset{\text{aq}}{=} \text{Ca}^{2+}_{\text{aq}} + \text{SO}_4^{2-}_{\text{aq}} + 2\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$
3	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{\text{кр}} \overset{\text{aq}}{=} \text{Ca}(\text{OH})^+_{\text{aq}} + \text{SO}_4^{2-}_{\text{aq}} + \text{H}^+_{\text{aq}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$
4	$\text{CaSO}_4^0_{\text{aq}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} \overset{\text{aq}}{=} \text{Ca}(\text{OH})^+_{\text{aq}} + \text{SO}_4^{2-}_{\text{aq}} + \text{H}^+_{\text{aq}}$
5	$\text{Ca}(\text{OH})^+_{\text{aq}} + \text{H}^+_{\text{aq}} \overset{\text{aq}}{=} \text{Ca}^{2+}_{\text{aq}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$

Анализ данных по схеме 4, характеризующих вероятность протека-

ния реакции прямого гидролиза полугидрата (схема 4, табл.1), и реакции гидролиза первичного продукта растворения - недиссоциированной CaSO_4^0 на те же ионы (схема 5, табл.1), показывает их идентичность как по величине pH (5,47 и 5,47 единиц), так и по концентрации ионов $\text{Ca}(\text{OH})_{\text{aq}}^+$ ($0,34 \cdot 10^{-5}$ г моль/л) и SO_4^{2-} ($0,34 \cdot 10^{-5}$ г моль/л), но схема 5 (табл.1) позволяет выявить еще одну особенность, а именно тот факт, что гидролиз CaSO_4^0 при ее исходной равновесной с полугидратом концентрации $6,3 \cdot 10^{-2}$ гидролизуется очень в малой степени ($K_{\text{гидролиза}} = 0,62 \cdot 10^{-15}$), что предопределяет содержание в растворе в контакте с полугидратом в основном недиссоциированных молекул CaSO_4^0 с концентрацией $6,2999 \cdot 10^{-2}$ г моль/л и очень незначительное количество ионов: $\text{Ca}(\text{OH})_{\text{aq}}^+$, SO_4^{2-} и H_{aq}^+ с концентрацией $0,34 \cdot 10^{-5}$ г иона/л каждого из них.

Учитывая, что ион $\text{Ca}(\text{OH})_{\text{aq}}^+$ в кислой среде является неустойчивым, то по схеме 6 (табл.1) он весь перейдет в ион $\text{Ca}_{\text{aq}}^{2+}$, если допустить, что в контакте с полугидратом в растворе достигается равновесие (до момента начала кристаллизации $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), то равновесный состав этого раствора будет следующим:

$$[\text{CaSO}_4^0] = 6,2999 \cdot 10^{-2} \text{ г моль/л}$$

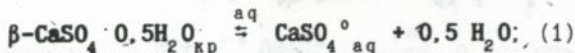
$$[\text{SO}_4^{2-}] = 0,34 \cdot 10^{-5} \text{ г иона/л}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0,34 \cdot 10^{-5} \text{ г иона/л}$$

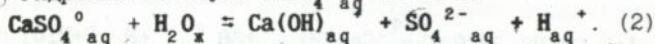
Этот состав, по-видимому, и должен предопределять условия кристаллизации $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Исходя из этого могут быть намечены следующие стадии процесса растворения и гидролиза полугидрата сульфата кальция:

-Растворение полугидрата с образованием недиссоциированной молекулы сульфата кальция (CaSO_4^0):



-Гидролиз молекулы CaSO_4^0 на ионы:



Основным же выводом из вышеприведенных расчетов является вывод о том, что для управления процессами растворения и гидролиза $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, т.е. управление смещением равновесия в ту или иную сторону, необходимо использовать растворы таких веществ в воде, которые образуют в ней необходимый набор таких же частиц, которые характерны для равновесного раствора с $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, а именно: в основном недиссоциированные молекулы CaSO_4^0 (более 99,99%) и ионы $\text{Ca}_{\text{aq}}^{2+}$ и SO_4^{2-} (менее 0,001%). В связи с этим, нами было

предложено, что таким веществом может быть дигидрат сульфата кальция или природный гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{\text{кр}}$) или любые другие гипсосодержащие вещества.

2. Кинетика реакций гидратации и твердения



2.1. Кинетика реакций растворения

Скорость химических гетерогенных реакций вяжущих зависит, по-видимому, от соотношения скоростей растворения и гидролиза исходного $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и кристаллизации $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В случае, если химическая реакция не осложняется явлениями диффузии, сорбции и т.д., то ее скорость описывается уравнением, которое для реакции 1-го порядка будет иметь следующий вид:

$$dx/dt = k_1 (A_0 - x), \quad (3)$$

где A_0 - исходная концентрация одного из веществ; $A_0 - x$ - концентрация через промежуток времени t ; k_1 - константа скорости реакции.

О скорости реакции растворения можно судить по убыли исходного гидрата (x) к моменту времени t .

В литературе имеются данные по изменению степени гидратации $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ во времени (А.Ф.Щуров и др.) результаты этих исследований приведены в табл.3.

Принимая, что реакция гидратации - первого порядка, расчет константы скорости реакции ведем по уравнению (4), полученному путем интегрирования уравнения (3):

$$k = (2,3/(t_2 - t_1)) \cdot \lg ((a - x')/(a - x'')) \quad (4)$$

где t_2 - время, протекающее от начала реакции; t_1 - время, с которого началось растворение; a - начальная концентрация $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$; x' - количество вещества, которое прореагировало ко времени t_1 ; x'' - количество вещества, которое прореагировало ко времени t_2 .

Таблица 3
Данные по скорости гидратации $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$

Время от начала затвердения в мин	Количество полугидрата, которое прореагировало ко времени t в граммах
3	8,5
5	40
10	80
15	90
20	98

Таким образом, константа реакции растворения на участке от 2 до 10 мин $K_{\text{ср}} = 0,215$. Поскольку она достаточно велика, то это говорит о том, что диффузионные процессы его не лимитируют.

2.2. Расчет константы реакции гидролиза

Константу скорости гидролиза можно рассчитать, исходя из данных по экспериментальным значениям pH (табл. 4). Принимая, что реакция гидролиза тоже имеет первый порядок, расчет константы скорости гидролиза ведем по уравнению:

$$K = (2,3/t) \cdot \lg(C_0 / (C_0 - C_x)), \quad (5)$$

где C_0 - pH в исходном растворе; C_x - pH через время t ; t - время от начала реакции до момента измерения.

По формуле (5) и табл. 4 определяем $K_1, K_2, K_3, K_4, \dots$ и $K_{\text{ср}}$.

$$K_{\text{ср}} = 2,51$$

Сравнивая $K_{\text{ср}}$ реакций гидролиза с таковой для реакции растворения находим, что она была на порядок выше ее и ни в какой мере не может лимитировать процесс растворения полугидрата сульфата кальция.

Таблица 4

Изменение величины рН в твердеющего
гипсового теста с В/Г=0,54

Время t, мин	Величина рН
0	6,4
0,5	6,1
1,0	6,0
1,5	5,9
2,0	5,8
2,5	5,5
3,0	5,2
3,5	5,2
4,0	5,2

2.3. Расчет константы скорости кристаллизации двугидрата сульфатат кальция

Для расчета константы скорости кристаллизации используем данные В.Б. Ратинова и др. по изменению убыли концентрации $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ во времени (табл. 3).

Подставляя в формулу (4) данные табл. 3, получим $K_{ср} = 0,048$.

Анализ результатов расчета дает возможность сделать вывод о том, что при гидратации $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ лимитирующим процессом является кристаллизация $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, поскольку его константа скорости в 4,47 и 52,3 раза меньше соответственно константы скорости растворения и гидролиза.

Таким образом, кинетические исследования тоже подтвердили полезность введения с водой затворения частиц, которые являются исходными для образования и роста зародышей $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а именно комплексы $\text{CaSO}_4^{\circ}_{ақ}$, образующихся при растворении $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в воде, что и предопределило выбор в качестве основного вида добавки для регулирования процессов гидратации $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ - добавки в воду затворения $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ до получения насыщенного раствора.

Поскольку процессы кристаллизации $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ лимитируют скорость процессов твердения, то важным выводом является изыскание

путей быстрого повышения концентрации составных частей раствора, образующегося в результате растворения и гидролиза $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ за счет удаления части воды сразу после укладки гипсовой массы в формы или вакуумированием или прессованием с последующей фильтрацией. Нам представляется, что первый способ более рационален и ему было уделено основное внимание в данной работе.

Поскольку в литературе отсутствуют какие-либо сведения о процессах консолидации гипсового камня при вакуумировании нами была сделана попытка восполнить указанный пробел.

3. Экспериментально-теоретические исследования процессов вакуумирования гипсовых смесей

Процессы вакуумирования гипсовых смесей характеризуются изменением соотношения фаз в единице объема. Ввиду малого влияния собственного веса и сил трения на боковых стенках формы, рассматриваются тонкостенные изделия, у которых высота много меньше ширины, можно ограничиться классической моделью Терцаги, принятой в механике грунтов, либо модифицированной формулой, предложенной А.С.Файвусовичем. В связи с этим, исходное уравнение консолидации для гипса можно записать в следующем виде:

$$dP/dt = C_k (d^2 P / dx^2), \quad (6)$$

где P - поровое давление; t - время; x - координата; C_k - коэффициент консолидации, который определяется из следующего соотношения:

$$C_k = K_\phi / (a_0 \gamma_B), \quad (6a)$$

где K_ϕ - коэффициент фильтрации; a_0 - коэффициент относительной сжимаемости; γ_B - объемная масса воды.

Принципиальное отличие процессов вакуумирования гипсовых смесей от обычных заключается в том, что в них процессы вакуумирования и гидратации вяжущего протекают практически одновременно. Указанное должно учитываться при построении математической модели процесса.

С учетом начальных условий интенсивность связывания свободной воды $Q(t)$ определяется как:

$$Q(t) = Q_0 \cdot e^{-kt}. \quad (7)$$

Выбор такого вида кинетического уравнения в отличие от (4) необходим для удобства вычисления количества воды Q_0 в момент времени $t=0$, которое входит в уравнение консолидации.

Результирующее уравнение консолидации запишется в виде:

$$dP/dt = C_k \cdot d^2 P/dx^2 + Q(t)/a_0 \gamma_b ; \quad (8)$$

Для решения вопроса проверки влияния скорости связывания воды в результате протекания химической реакции, воспользовались данными по степени гидратации $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (А.Ф.Щуров). Используя обработанные экспериментальные данные можно определить константу скорости реакции K и Q_0 : $Q_0 = 1,73974$ г и $K = 0,21418$ г/мин, что совпадает с величиной константы скорости вычисленной по формуле (4), и уравнение (7) приобретает вид:

$$Q(t) = 1,73974 \cdot e^{-0,21418t} \quad (9)$$

Поскольку в момент времени $t = 5$ мин связывается около 50% воды, то нет никакого смысла вакуумировать позднее 5 мин после затворения гипса водой.

В исходное уравнение консолидации (6) входят две неизвестных константы a_0 и C_k , которые необходимо определить из экспериментов. Расчетная схема прибора должна в точности соответствовать решению модельной задачи. В данном случае принимается решение задачи консолидации с односторонней фильтрацией (рис.1).

Для определения коэффициента относительной деформации, весь диапазон разрежения в системе разбивается на 4 интервала.

Коэффициент относительной деформации определяется по формуле:

$$a_0 = \Delta S_1 / (h_0 \cdot \Delta P_1) ; \quad (10)$$

где h_0 - начальная (до консолидации) высота слоя; $\Delta S_1/h_0$ - относительная осадка слоя, определяемая как среднее из показаний трех индикаторов; P_1 - величина давления каждой ступени.

Результаты измерений оформляются в табличной форме (табл.5).

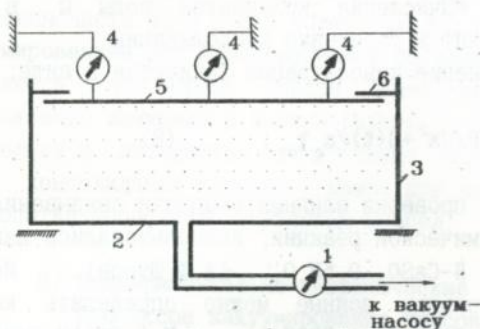


Рис.1. Схема консолидационного прибора

- 1 - манометр; 2 - вакуумцит;
- 3 - форма; 4 - индикаторы;
- 5 - непроницаемый лист;
- 6 - рама по контуру

Таблица 5

Результаты расчета коэффициента
относительной сжимаемости

N° п/п	P_1	полные осадки по индикатору S_1	$\Delta S_1/h_0$	a_0
1	0,2	0,2	0,06	0,3
2	0,4	0,4	0,02	0,1
3	0,6	0,42	0,004	0,02
4	0,8	0,44	0,004	0,02

Для обработки результатов по вакуумированию расшифруем значения a_0 на основании коэффициентов пористости, как это принято в механике грунтов.

$$v = n/m,$$

(11)

где n - объем пор в единице объема смеси; m - объем частиц вяжущего.

Вычисленные расчетные значения a_0 оказались весьма близки к экспериментальным (табл. 1), что характеризует высокую степень достоверности полученных результатов - $a_{0\text{ср}} = 0,0219$.

Для определения коэффициента фильтрации используем величину степени консолидации смесей, т.е. степени ее уплотнения. Для данного случая:

$$U_0 = 1 - (8e^{-N}/\Pi^2), \quad (12)$$

$$\text{где } N = \Pi^2 C_k t / 4h^2, \quad (13)$$

$$U_0 = S_t / S, \quad (14)$$

где S_t - осадка слоя за данное время t при данной величине нагрузки; S - полная величина стабилизированной осадки при этой нагрузке.

После установления основных факторов которые влияют на процесс вакуумирования, а именно:

$P_B = 0,75$ атм, t - не позднее 5 мин, а длительность вакуумирования $t_B = 1,5$ мин, то подставляя в уравнение консолидации

$$U_0 = 1 - \frac{8}{\Pi^2} \cdot \frac{1}{9} \cdot (e^{-N} + e^{-9N}) \quad (15)$$

откуда после подстановки соответствующих данных получаем:

$$N = \frac{\Pi^2 C_k}{4h^2} t; \quad C_k = 0,325; \quad t_B = 1,5 \text{ мин}$$

Определяем толщину изделия h , например облицовочной плитки. Если мы задаемся любой толщиной менее 5 см, то осадку слоя или степень консолидации (уплотнения) можно вычислить по вышеприведенной формуле.

И так методика исследования процессов консолидации при вакуумировании гипсовых смесей дает возможность установить оптимальные параметры - давление вакуумного насоса P_B , продолжительность вакуумирования t_B и лимитирующие его величины (не позднее 5 мин) для тонкостенных изделий типа облицовочных плиток. Этим мы получаем максимальную прочность при минимальной затрате энергии.

ЛНБ им. В. Стефанив
АН України

Результаты исследования различных способов повышения прочности гипсового камня

Применение вакуумирования гипсовых смесей по сравнению с прессованием имеет то преимущество, что исходное гипсовое тесто можно готовить как литьевым способом с водогипсовым отношением близким к нормальной густоте ($V/\Gamma=0,5 \dots 0,6$), что обеспечивает возможность тщательного премшивания теста и быструю гидратацию полугидрата, так и дает возможность его заливки перед вакуумированием в формы практически любой конфигурации. Вакуумирование позволяет к моменту достижения стесненных условий обеспечить создание из основной массы гидратных новообразований прочного каркаса.

При вакуумировании гипсовых образцов $40 \times 40 \times 160$ по оптимальному режиму $P=0,85$ атм и $t=2 \dots 3$ мин, через 2 ч твердения достигается прочность на сжатие на 50% выше чем у контрольных образцов и примерно на столько же выше на изгиб (58%) (см. рис. 2, состав 2).

При исследовании влияния воды затворения насыщенной двугидратом гипса на свойства гипсового камня (состав 2, рис.3) установлено, что такой состав обеспечивает более быстрый набор прочности и через два часа твердения имеет прочность на сжатие и изгиб выше на 40 и 46% соответственно чем контрольный образец (рис.3, состав 1). Предварительные опыты показали, что затворение $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ водой, насыщенной $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($2,5 \dots 3$ г/л), обеспечивает получение нормальной густоты гипсового теста при $V/\Gamma=0,476$. В то время как контрольный состав обеспечивает получение нормальной густоты только при $V/\Gamma=0,54$. Эти результаты подтверждены термокинетическими исследованиями.

Исследование влияния на прочность гипсовых образцов воды, активированной обработкой кремнем (состав 3, рис.3), показало, что в этом случае через 2 ч твердения наблюдается рост прочности на сжатие на 31% на изгиб на 37% выше, чем у контрольного образца.

При исследовании изменения прочности гипсовых образцов при вакуумировании состава 3 и состава 2 (рис.2) наблюдается идентичный рост прочности.

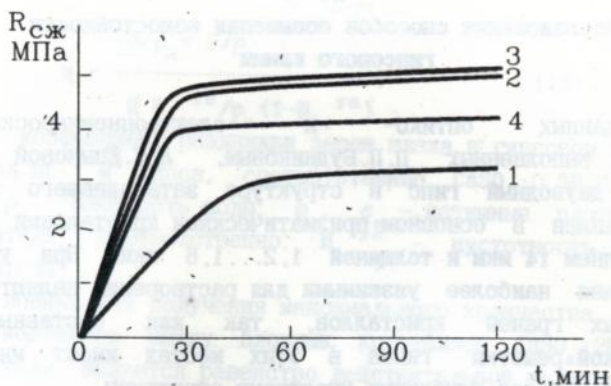


Рис.2. Кинетика роста прочности на сжатие гипсовых образцов при вакуумировании: 1- контрольный образец; 2- вакуумированный образец; 3- насыщенный раствор двугидрата; 4- кремневая вода.

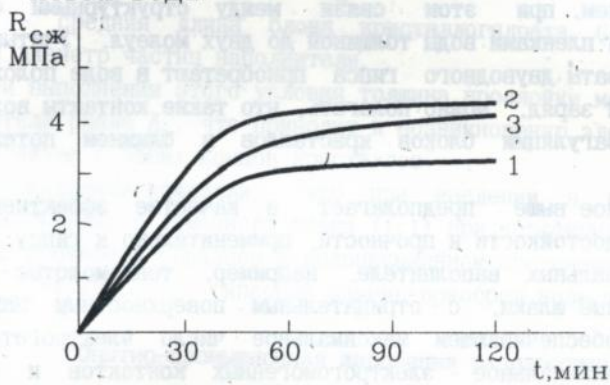


Рис.3. Кинетика роста прочности на сжатие гипсовых образцов: 1- контрольный образец; 2- насыщенный раствор двугидрата; 3- кремневая вода

Исследование способов повышения водостойкости гипсового камня

Анализ данных оптико- и электронномикроскопических исследований, выполненных П. П. Будниковым, Л. Г. Шпыновой и др. показал, что двуводный гипс в структуре затвердевшего гипсового камня представлен в основном призматическими кристаллами (блоками) длиной в среднем 14 мкм и толщиной 1,2...1,6 мкм. При увлажнении гипсового камня наиболее уязвимыми для растворения являются углы и ребра торцевых граней кристаллов, так как составные части кристаллической решетки гипса в этих местах имеют минимальную энергию связи с более глубокими участками структуры.

Исследованиями, выполненными В. В. Капрановым, А. Н. Плугиным, А. А. Плугиным, В. И. Бабушкиным, показано, что прочность межчастичных контактов между блоками кристаллов двуводрата в затвердевшем полуводном гипсе определяется в основном диполь-дипольным взаимодействием, при этом связи между структурными единицами обеспечиваются пленками воды толщиной до двух молекул. Учитывая, что кристаллогидраты двуводного гипса приобретают в воде положительный поверхностный заряд, можно полагать, что такие контакты возникают в результате коагуляции блоков кристаллов в ближнем потенциальном минимуме.

Изложенное выше предполагает в качестве эффективной меры повышения водостойкости и прочности, применительно к гипсу, введение в него минеральных наполнителей, например, тонкомолотые доменные гранулированные шлаки, с отрицательным поверхностным зарядом в количестве, обеспечивающем максимальное число электрогетерогенных контактов и минимальное - электрогомогенных контактов и свободных торцов кристаллов двуводрата. Количество наполнителя должно быть таким, чтобы среднее расстояние между его частицами соответствовало средней длине блока кристаллов гипса.

Для обеспечения максимального содержания электрогетерогенных контактов расчет состава рассматриваемой композиции по нашим совместно с А. А. Плугиным данным необходимо проводить с учетом коэффициента раздвижки зерен в гипсовом тесте. В качестве такого коэффициента следует принять отношение объема гипсового теста к объему пустот в Н:

$$\eta = \frac{B/\rho_B + \Gamma/\rho_T}{\Pi_{ус}^{уП} / \rho_n (1 - \Pi_{ус}^{уП})} \quad (16)$$

где η - коэффициент раздвижки зерен шлака в гипсовом тесте; Γ , Π , B - расход на 1 м^3 гипса, соответственно, $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, наполнителя и воды; ρ_B - плотность воды; ρ_T , ρ_n - истинные плотности гипса и наполнителя; соответственно; $\Pi_{ус}^{уП}$ - пустотность упаковки зерен наполнителя.

Условием для получения максимального количества электрогетерогенных контактов между блоками кристаллов $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и зернами наполнителя является равенство действительной величины коэффициента раздвижки η величине оптимального коэффициента раздвижки $\eta_{опт}$. Для его определения можно принять следующее выражение:

$$\eta_{опт} = \frac{1}{\Pi_{ус}^{уП}} \left(1 + \frac{\delta_k^3}{D_n} \right) - \frac{1}{\Pi_{ус}^{уП}} + 1 \quad (17)$$

где δ_k - средняя длина блока кристаллогидрата $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; D_n - средний диаметр частиц наполнителя.

При выполнении этого условия толщина прослойки между частицами наполнителя равна δ_k , что приводит к возникновению электрогетерогенных контактов с обоих концов кристаллов.

исследования показали, что при введении в гипсовые смеси тонкоизмельченного доменного шлака (1:1) при коэффициенте раздвижки $\eta_{опт} = 4,2$ прочность образцов в водонасыщенном состоянии повышается на 29% ($K_{разм} = 1,29$), т.е. гипсовый камень приобрел водостойкость.

Опытно-промышленная апробация разработанных рекомендаций

На основе проведенных исследований автором были разработаны основы технологии производства гипсовых стеновых и облицовочных изделий повышенной прочности и осуществлено опытно-промышленное внедрение разработанных рекомендаций на технологической линии фирмы "Постачбуд" Львовского завода ЖБИ. За счет уменьшения толщины плит с 20 мм до 12 мм получена экономия до 40% строительного гипса.

ВЫВОДЫ

1. В результате исследований термодинамики и кинетики реакций гидратации β -полуhydrата установлено:

а - Растворение и гидролиз β - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ протекает через промежуточные стадии с образованием недиссоциированных молекул CaSO_4^0 с последующим их гидролизом на комплексные ионы $\text{Ca}(\text{OH})_{\text{aq}}^+$ и ионы H_{aq}^+ .

При этом равновесные концентрации равны : $[\text{CaSO}_4^0] = 0,62 \cdot 10^{-2} \text{ г моля CaSO}_4 / \text{л}$, $[\text{Ca}(\text{OH})_{\text{aq}}^+] = 0,34 \cdot 10^{-5} \text{ г ион} / \text{л}$ и $\text{pH} = 5,47$.

б - Растворение и гидролиз двуhydrата сульфата кальция протекают по такой же схеме причем равновесные концентрации равны: $[\text{CaSO}_4^0] = 0,62 \cdot 10^{-2} \text{ г моля CaSO}_4 / \text{л}$, $[\text{H}_{\text{aq}}^+]$ и $[\text{Ca}(\text{OH})_{\text{aq}}^+] = 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ г ион} / \text{л}$.

в - Для β - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ предпочтителен сквозьрастворный механизм гидратации, при этом растворение начинается с перехода в раствор комплексных молекул в виде CaSO_4^0 с минимальной перестройкой структурных элементов кристаллической решетки β - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$.

г - Рассчитанные по экспериментальным данным константы растворения и гидролиза β - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и кристаллизации $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ оказались соответственно равны - $K_p = 0,22$; $K_{\text{гид}} = 2,5$; $K_{\text{кр}} = 0,042$. Лимитирующей стадией процесса гидратации является процесс кристаллизации.

2. Для управления процессами твердения предложена новая добавка в виде насыщенного раствора двуhydrата сульфата кальция, что обеспечивает разжижение теста и повышение прочности гипсового камня.

3. Экспериментально-практические исследования процессов вакуумирования гипсовых смесей позволили установить:

а - консолидационные характеристики гипсового теста: коэффициент относительной сжимаемости $a_0 = 0,02$; коэффициент фильтрации $K_{\text{ср}} = 7,08 \cdot 10^{-6}$; коэффициент консолидации $C_k = 0,325$.

б - величину разрежения $P_{\text{в}} = 0,75 \text{ атм}$ и время вакуумирования $t_{\text{в}} = 1,5 \text{ мин}$. Применительно к тонкостенным изделиям в виде облицовочных плит, а также для блоков толщиной до 5 см - $P_{\text{в}} = 0,85 \text{ атм}$, время вакуумирования $t_{\text{в}} = 3 \text{ мин}$ с повышением прочности при изгибе и сжатии на 50-60%.

4. Показано, что:

а - затворение β - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ марки Г-3 водой насыщенной двуhydrатом сульфата кальция уменьшает В/Г с 0,54 до 0,476 при

повышении прочности гипсового камня на 40-48%.

б - затворение β -CaSO₄ · 0,5H₂O марки Г-3 водой активированной кремнием уменьшает В/Г с 0,54 до 0,49 и увеличивает прочность на 30-37%.

5. Уточнены параметры производства облицовочных и стеновых блоков с использованием вакуумирования:

- сохраняется стадия литьевой технологии при обычном В/Г-отношении.

- предусмотрена форма с перфорированным дном и тканевым фильтром.

6. В результате разработаны и внедрены:

- технология изготовления гипсовых облицовочных плит методом вакуумирования на технологической линии фирмы "Постачбуд" Львовского завода ЖБИ с экономией до 40% строительного гипса за счет уменьшения толщины плиты с 20 мм до 12 мм;

- опытно-промышленная партия гипсовых стеновых плит с добавкой двугидрата сульфата кальция в виде насыщенного раствора. Получено положительное решение на выдачу патента "Способ получения гипсового камня и гипсобетона" (решение по заявке № 95062839 Госпатента Украины от 26.10.95 г.).

СПИСОК РАБОТ АВТОРА ПО ТЕМЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

1. Бабушкин В.И., Плугин А.А., Эль-Масри А. Повышение прочности и водостойкости гипсошлаковых композиций. / Тезисы докладов научно-практической конференции. Харьков: Союз орг-ций стройкомплекса Харьковской обл., 1992. - с. 32-33.

2. Бабушкин В.И., Плугин А.А., Эль-Масри А. Повышение водостойкости материалов на основе строительного гипса. / Тезисы докл. 48 научно-техн. конф. - Харьков: ХИСИ, 1993. - с. 104.

3. Бабушкин В.И., Эль-Масри А., Казимагомедов И.Э., Плугин А.А. Теоретические основы получения вакуумированного гипсобетона. / Тезисы докл. 49 научно-техн. конф. - Харьков: ХГТУСА, 1994. - с. 37.

4. Бабушкин В.И., Эль-Масри А., Казимагомедов И.Э. Эффективные облицовочные и стеновые изделия из гипса. / Труды межд. семинара "Теория и практика строительства и строительных материалов" - Сумы: ССХИ, 1994. - с. 19-20.

5. В.И.Бабушкин, Эль Масри А.О., В.П.Сопов Термодинамические и термокинетические исследования реакции гидратации β -полугидрата сульфата кальция. (в печати).

6. Способ получения гипсового камня и гипсобетона.
Положительное решение по заявке № 95062839 Госпатента Украины от
26.10.95г.

А Н О Т А Ц І Я

Эль Масри Амаль "Стінові і облицовальні матеріали з гіпсу підвищеної міцності в умовах Лівана".

Дисертація на спожукання вченого ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.23.05, Харківський Державний технічний університет будівництва та архітектури, Харків, 1996.

Робота присвячена дослідженню процесів гідратації та твердіння будівельного гіпсу і, розробці на цій основі способу отримання облицовальних і стінових матеріалів підвищеної міцності. В наслідок проведених термодинамічних і кінетичних досліджень установлена переважність накопичення у системі $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ недисоційованих молекул у вигляді $\text{CaSO}_4^{\circ}_{\text{aq}}$ і показано, що лімітуючою стадією процесу гідратації є кристалізація двугідрата сульфата кальція. Це дало можливість науково обґрунтувати спосіб керування процесами гідратації шляхом введення додатка тонкомеленого двугідрата у воду замішування будівельного гіпсу. Наведена математична модель процесу твердіння гіпсового тіста при вакуумуванні і визначені оптимальні технологічні параметри процесів вакуумування.

Розроблені основи технології отримання гіпсових облицовальних плит і гіпсового каміння підвищеної міцності.

Результати роботи опубліковані у 4-х наукових статтях та захищені позитивним рішенням патентної експертизи Держпатенту України.

Ключеві слова: гідратація, твердіння, рівновага, кінетика, міцність, технологія.

A B S T R A C T

El Masry Amal "Wall and facing materials made from higtend gypsum under Lebanon conditions".

Thesis for "Master of Technical Science" academic degree on specialities 05.23.05, Kharkov State Technical University of Building and Architecture, Kharkov, 1996.

This work is devoted to the investigation of the hydration and hardening processes of building gypsum and developing on this base the way of obtaining of the facing and wall materials with higher strength. As the result of thermodynamic and kinetic investigations the accumulation preference in the system $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ undissociated molecules as $\text{CaSO}_4^0_{\text{aq}}$ has been established. It is shown that the crystallization of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is the limiting stage of the hydration process. These results make it possible to ground scientifically the way of controlling hydration process by inputing additions of finely divided $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ into the mixing water of the building gypsum. It is presented the mathematicion model of the hardening process of gypsum paste by vacuumizing and it is established optimum technological parameters of vacuummizing processes.

Technological basises of obtaining gypsum facing plates and stones are developed.

Results of this work were published in 4 scientific articles and were defended by the positiv decision of the patent comission of experts of statepatent of Ukraine.

Key words: hydration, hardening, equilibrium, kinetics, strength, technology.

Подп.к печати 14.ХП.95г. Формат 60x84 1/16
Бумага писч.№ 3 Печать офсетная
Тираж 100 экз. зак. № 4 бесплатно
Услов.печат.листов 0,96

Харьковский Промстройниипроект
310022, Харьков, пл.Свободы,8

443080

Ab 33.828

AB 33.828