

## Właściwości hydrofobowego gipsu z odsiarczania spalin

## Properties of hydrophobized FGD gypsum

### 1. Wprowadzenie

Prażony gips jest historycznym materiałem wiążącym, który był już stosowany przed tysiącami lat. Gips był nazywany „gacz” w Persji, „gypros” w Grecji i gips po łacinie. Irańczycy, Egipcjanie, Babilończycy, Grecy i Rzymianie znali sztukę stosowania gipsu półwodnego; dekoracyjne ściany wewnętrzne znaleziono na przykład w Pompei. Gips został znaleziony w materiale wiążącym w budynkach z 7000 roku przed Chrystusem na terytorium dzisiejszej Syrii; był on także stosowany w piramidzie Cheopsa w 2650 r. p.n.e., w pałacu Knossosa i w innych budowlach. Obecnie prażony gips jest stosowany w wielu odmianach technologicznych, które poprawiają jego właściwości, w szczególności jako materiał wiążący w tynkach, w pracach sztukatorskich i także w zaprawach tynkarskich.

W drugiej połowie 20 wieku opracowano technologie odsiarczania gazów w elektrowniach i elektrociepłowniach. Metody te opierają się na reakcji tlenku siarki (II) powstałego w procesie spalania węgla brunatnego o dużej zawartości siarki, z wapniem  $\text{CaCO}_3$ . Aczkolwiek metody te wydają się dobre z punktu widzenia ochrony środowiska to obecnie są przeciwnicy tej technologii. Zwraca się uwagę, że koszt instalacji do odsiarczania jest zbyt wysoki, oraz że technologia ta zużywa duże ilości dobrej jakości wapienia, a równocześnie tworzą się duże ilości odpadowego gipsu z odsiarczania spalin (1).

Wykorzystanie gipsu z odsiarczania spalin jako wtórnego surowca jest do dzisiaj niewystarczające jeżeli weźmie się pod uwagę jego masowe powstawanie. W Czeskiej Republice z gipsu z odsiarczania spalin gips półwodny jest wytwarzany tylko w jednej elektrowni (Počerady), pozostałe ilości odpadów wykorzystane są tylko częściowo, jako gips do regulacji procesu wiązania cementu. Gips prażony jest przeważnie stosowany do produkcji płyt gipsowo-kartonowych (2). Ta część gipsu, która nie jest wykorzystywana, jest hałdowana jako odpad.

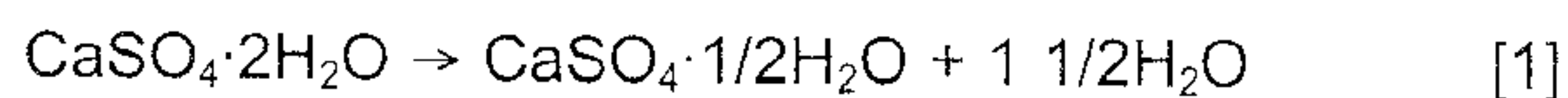
### 1. Introduction

Calcined gypsum is a historical binder which was used already several thousands years ago. Gypsum was called gatch in Persia, gypros in Greek, and gypsum in Latin. Iranians, Egyptians, Babylonians, Greeks, and Romans were familiar with the art of working with gypsum plasters; decorated interior walls were found for instance in Pompeii. Gypsum was found in the binder of buildings in the territory of today's Syria dated 7000 B.C.; it was also used in Cheops pyramid 2650 B.C, in the palace of Knossos etc. Nowadays, calcined gypsum is used in many technological modifications, which should improve its properties, in particular as binder of rendering mortars, for the production of stuccowork and also for plasters.

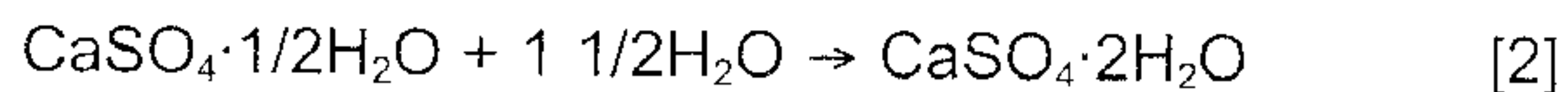
In the second half of the 20th century, there were developed technologies for desulfurization of flue gases in power stations and heating plants. These methods are based on the reaction of sulfur (II) oxide formed during combustion of brown coal with high content of sulfur with limestone  $\text{CaCO}_3$ . Although it seemed that these methods are suitable from the point of view of the protection of environment, there is currently an opposition against these technologies. It is pointed out that the price of desulfurization equipment is too high, and that there is consumed a high amount of high quality limestone while a huge amount of flue gas desulfurization (FGD) gypsum being waste in these technologies is formed (1).

The utilization of FGD gypsum as secondary raw material is insufficient considering the amount of its production, until now. In Czech Republic, calcined gypsum is produced from FGD gypsum only in one power station (Počerady), the remaining production ends with gypsum that is used only partially as additive retarding the setting of cement. Calcined gypsum is mostly used for the production of gypsum plasterboards (2). That part of produced gypsum, which is not utilized, is deposited as waste.

Technologia spoiw gipsowych opiera się na dehydratacji, po której następuje powtórna hydratacja:



Trwała struktura gipsu powstaje przy powtórnej hydratacji, w której tworzy się znów  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ :



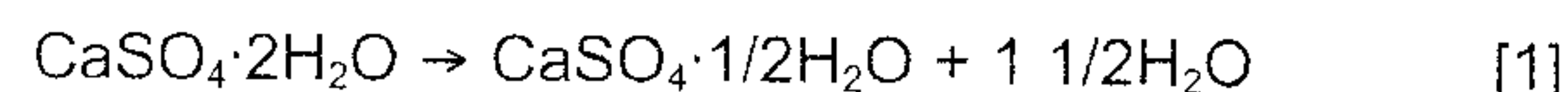
Tylko niektóre właściwości prażonego gipsu są bardzo korzystne, w związku z tym, gips z odsiarczania spalin nie może być w pełni wykorzystany. Šatava (3) wykazał zależność wytrzymałości stwardniałego gipsu od mikrostruktury, a w szczególności od powierzchni właściwej wzajemnego kontaktu kryształów gipsu. Coppola i inni (4) wykrył, że właściwości materiałów budowlanych opierających się na popiele lotnym, popiele ze złoża i gipsie z odsiarczania spalin są doskonałe. Jednak, obróbka cieplna tych materiałów wpływa niekorzystnie na ich wytrzymałość ponieważ tworzy się ettringit o różnych wymiarach kryształów w związku z oddziaływaniem wyższych temperatur.

Jedną z niezbyt korzystnych właściwości gipsu prażonego, ograniczającego jego wykorzystanie w praktyce budowlanej jest jego stosunkowo duża rozpuszczalność w wodzie, wynosząca 0,256 g w 100 g wody w 20°C. Z tego względu odporność stwardniałego gipsu na działanie wody (duża wilgotność względna, deszcz itd.) jest poważnym problemem. W celu umożliwienia stosowania elementów gipsowych na zewnątrz budynków, jest konieczna jego modyfikacja, tak aby posiadał on lepszą odporność na wodę i dłuższy czas pracy.

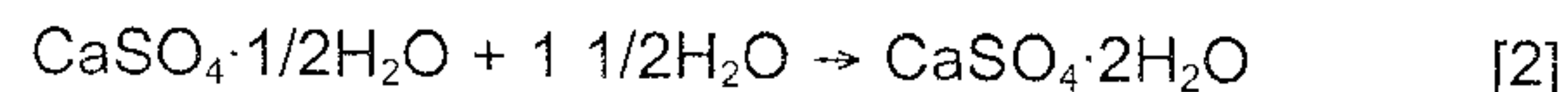
Modyfikację prażonego gipsu zmierzającą do poprawy jego odporności na wodę osiąga się za pomocą polimerów. Jedną możliwością jest stosowanie domieszek hydrofobizujących w trakcie wytwarzania elementów gipsowych. Drugą jest impregnacja powierzchni elementów. W literaturze naukowej można znaleźć przykłady praktycznego zastosowania domieszek hydrofobizujących w przypadku gipsu. Na przykład Colak (5) impregnował powierzchnię gipsu za pomocą różnych żywic epoksydowych i badał wpływ impregnacji na właściwości mechaniczne i sorpcję wody. Podczas gdy wytrzymałość na zginanie nie uległa zmianie w wyniku impregnacji, to niektóre żywice zabezpieczały całokowicie gips przed penetracją wody. Jednak, ogólnie można stwierdzić, że odporność stwardniałego gipsu na działanie wody nie jest rozwiązana w sposób zadowalający.

W pracy przedstawiono wyniki badań właściwości termicznych, mechanicznych oraz odporność na wodę prażonego gipsu, wytwarzanego z odpadowego gipsu z odsiarczania spalin, do którego dodano domieszek hydrofobizujących. Gęstość nasypowa, gęstość właściwa, porowatość otwarta, przewodnictwo cieplne, ciepło właściwe, współczynnik absorpcji wody, pozorna dyfuzyjność wilgoci, izotermy sorpcji i desorpcji, wytrzymałość na zginanie i ścislenie zostały zbadane i porównane z właściwościami stwardniałego gipsu bez domieszek (6, 7).

The gypsum technology is based on dehydration followed by reverse hydration. The dehydration of gypsum is done at the temperatures of 110 to 150°C. Then,  $\beta$ -form of calcined gypsum is formed according to equation:



The solid structure of calcined gypsum is created by reverse hydration when gypsum  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  is formed again:



Some properties of calcined gypsum are very favorable but the material should be utilized guardedly, in general. Šatava (3) showed the dependence of the strength of hardened gypsum on the microstructure, in particular on the surface area of the mutual contacts of the gypsum crystals. Coppola et al (4) discovered that the properties of building materials based on fly ash, bed ash and FGD gypsum are admirable. However, thermal treatment of these materials negatively affects their strength because ettringite with various crystal sizes is formed due to the exposure to higher temperatures.

One of the not very favorable properties of calcined gypsum limiting its application in building practice is its relatively high solubility in water, 0.256 g in 100 g of water at 20°C. Therefore, the resistance of hardened gypsum against water (high relative humidity, rain etc.) is a serious problem. For the possible utilization of gypsum elements in the exterior, it is necessary to modify it so that it would exhibit more suitable hydric properties and longer service life.

Modifications of calcined gypsum aimed at the improvement of water resistance are usually performed using polymer materials. The first possibility is to use a hydrophobization admixture in the course of sample production. The second one is impregnation of specimen surfaces. In the scientific literature can be found some examples of the practical application of hydrophobization admixtures to gypsum. For instance, Colak (5) impregnated the gypsum surface by various epoxy resins and studied the effect of impregnation on mechanical properties and water sorption. While the flexural strength was not changed due to the impregnation, some resins were found to protect gypsum completely from water penetration. However, generally it can be stated that the resistance of hardened gypsum against water is not yet resolved in a satisfactory way.

In this paper, measurements of basic thermal, mechanical and hydric parameters of calcined gypsum produced from waste FGD gypsum and modified by the addition of hydrophobization substances are carried out. Bulk density, matrix density, open porosity, thermal conductivity, volumetric heat capacity, water absorption coefficient, apparent moisture diffusivity, sorption and desorption isotherms, bending and compressive strength are determined and compared to the properties of hardened gypsum without any admixtures which were measured in (6, 7).



## 2. Metody badań

### 2.1. Właściwości podstawowe

Do podstawowych właściwości materiału należą następujące: gęstość nasypowa, gęstość właściwa i porowatość. Oznaczenia tych właściwości są zwykle wykonywane za pomocą nasycania wodą w próżni (6). Jednak dla materiałów hydrofobizowanych ta metoda nie jest odpowiednia. Z tego względu gęstość nasypową oznaczono w oparciu o wymiary liniowe i masę suchej próbki. Założono, że gęstość właściwa jest taka sama jak dla nie hydrofobizowanego materiału, co pozwalało na obliczenie porowatości.

### 2.2. Właściwości mechaniczne

Pomiary wytrzymałości na zginanie przeprowadzono zgodnie z normą Czeską ČSN 72 2301 (8) dla serii trzech próbek w formie beleczek o wymiarach 40 x 40 x 160 mm. Próbki rozformowano 15 minut po osiągnięciu końca czasu wiązania i przechowywano w pokoju laboratoryjnym. Każdą próbkę układano w taki sposób, że boki, które były poziome w czasie ich wykonywania, były w pozycji prostopadłej w czasie pomiaru. Pomiar wykonywano jako trzy punktowe zginanie, za pomocą urządzenia WPM o nacisku maksymalnym 50 kN. Odległość podpór walcowych wynosiła 100 mm. Wytrzymałość na zginanie obliczano według standardowej metody. Pomiary wykonywano dwie godziny po zarobieniu.

Wytrzymałość na ściskanie oznaczano zgodnie z tą samą normą czeską wykorzystując połówki próbek pozostałe po badaniu zginania. Próbki umieszczono pomiędzy dwoma podkładkami w prasie o nacisku 100 kN w ten sposób, że ich boczne powierzchnie przylegające w czasie wykonywania próbek do pionowych boków formy zostały obłożone płytkami. W ten sposób nieprecyzyjna geometria górnego odcięcia boku próbki nie wpłynęła niekorzystnie na pomiar. Pomiary wykonano po tym samym czasie od zarobienia.

### 2.3. Odporność na działanie wody

Pozorną dyfuzyjność wilgoci oznaczono mierząc sorpcję wody. Izolowano cztery boki próbki materiałem wodoszczelnym i paroszczelnym, natomiast bok czołowy zanurzono na głębokość 2 mm w wodzie. Stały poziom wody w zbiorniku osiągnięto stosując butelkę odwróconą dnem do góry. Znana ilość wody, która wniknęła do próbki w trakcie procesu „zasysania”, była wykorzystywana do oznaczenia współczynnika absorpcji wody. Do obliczenia względnej dyfuzyjności wilgoci  $D_w$  [ $m^2 \cdot s^{-1}$ ] wykorzystywano następującą przybliżoną zależność (9):

$$D_w \approx \left( \frac{A}{w_c} \right)^2 \quad [3]$$

gdzie:  $A$  – współczynnik absorpcji wody [ $kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1/2}$ ], a  $w_c$  – zawartość wody odpowiadającej nasyceniu [ $kg \cdot m^{-3}$ ].

## 2. Experimental methods

### 2.1. Basic characterization

Basic characterization of the material was done using the measurements of bulk density, matrix density and porosity. These measurements are commonly performed by water vacuum saturation method (6). However, for hydrophobized materials this technique is not suitable. Therefore, the bulk density was determined from the measurements of linear dimensions and the mass of dry sample. The matrix density was assumed to be the same as for the non-hydrophobized material, which made then possible the calculation of porosity.

### 2.2. Mechanical properties

The measurement of bending strength was performed according to the Czech standard ČSN 72 2301 (8) on the set, which consisted of three prisms with the dimensions of 40 x 40 x 160 mm. The specimens were demolded 15 minutes after the final setting time and stored in the testing room. Every specimen was positioned in such a way that the sides which were horizontal during the preparation were in the vertical position during the test. The experiment was performed as a common three-point bending test using the WPM 50 kN device. The distance of the supporting cylinders was 100 mm. The bending strength was calculated according to the standard evaluation procedure. The measurements were done at the time of 2 hours after mixing.

Compressive strength was determined in accordance with the same Czech standard on the halves of the specimens left over after the bending tests. The specimens were placed between the two plates of the WPM 100 kN device in such a way that their lateral sides adjoining during the preparation to the vertical sides of the molds were in contact with the plates. In this way, the imprecision of the geometry on the upper cut off side was not affecting negatively the experiment. The measurements were done at the same time after mixing.

### 2.3. Hygric properties

The apparent moisture diffusivity was determined from a water sorption experiment. The specimen was water and vapor-proof insulated on four lateral sides and its face side was immersed 2 mm in the water. Constant water level in the tank was achieved using a bottle placed upside down. The known water flux into the specimen during the suction process was then employed to the determination of the water absorption coefficient. For the calculation of the apparent moisture diffusivity [ $m^2 \cdot s^{-1}$ ], the following approximate relation was employed (9):

$$D_w \approx \left( \frac{A}{w_c} \right)^2 \quad [3]$$

where  $A$  is the water absorption coefficient [ $kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1/2}$ ], and  $w_c$  is



Współczynnik dyfuzji pary wodnej określano stosując standardową metodę suchego pojemnika. Szczelny pojemnik zawierający żel krzemionkowy umieszczano w szafie klimatyzacyjnej utrzymującej względną wilgotność wynoszącą 50% i okresowo ważono. Pomiary wykonywano w 25°C przez dwa tygodnie. Wartości wzrostu masy w stanie ustalonym, wyznaczone za pomocą regresji liniowej przy wykorzystaniu czterech ostatnich odczytów, służyły do obliczenia współczynnika dyfuzji pary wodnej z równania:

$$D = \frac{\Delta m \cdot d \cdot R \cdot T}{S \cdot \tau \cdot M \cdot \Delta p_p}, \quad [4]$$

gdzie:  $D$  – współczynnik dyfuzji pary wodnej [ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ],  $\Delta m$  – ilość pary wodnej, która przedyfundowała przez próbkę [kg],  $d$  – grubość próbki [m],  $S$  – powierzchnia próbki, która miała kontakt z parą wodną [ $\text{m}^2$ ],  $\tau$  – czas odpowiadający transportowi masy pary wodnej  $\Delta m$  [s],  $\Delta p_p$  – różnica cząstkowej prężności pary wodnej w powietrzu pod i nad próbką [Pa],  $R$  – stała gazowa [ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ],  $M$  – masa mola wody [ $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ],  $T$  – temperatura [K].

W oparciu o współczynnik dyfuzji  $D$ , wyznaczono wskaźnik odporności na dyfuzję pary wodnej  $\mu$ :

$$\mu = \frac{D_a}{D}, \quad [5]$$

gdzie:  $D_a$  jest współczynnikiem dyfuzji pary wodnej w powietrzu [ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ].

Izotermy adsorpcji i desorpcji wyznaczono stosując klasyczną metodę ekzykatorową. Próbki umieszczano w ekzykatorach zawierających różne roztwory w celu uzyskania różnych względnych wilgotności (10). W celu uzyskania izotermy adsorpcji stosowaliśmy wilgotności względne wynoszące kolejno 11, 33, 44,4, 75,5 i 78,5%, a w przypadku desorpcji 11,1, 44,4 i 78,5%. Pomiary przeprowadzono w warunkach laboratoryjnych w  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ . Punkt początkowy izotermy adsorpcji stanowił suchy materiał, a w przypadku izotermy desorpcji próbka zawierała maksimum wilgoci higroskopijnej osiągniętą w wyniku sorpcji wody w środowisku o 97,5% wilgotności względnej. Doświadczenie prowadzono równocześnie we wszystkich ekzykatorach. Pomiary masy próbek przeprowadzano w określonych okresach, po osiągnięciu przez próbki stałej masy. Dla tego stanu obliczano zawartość wilgoci w kg/kg.

## 2.4. Właściwości cieplne

Właściwości cieplne mierzono za pomocą urządzenia ISOMET 2104 (Applied Precision, Ltd., SK). Jest to wielofunkcyjny aparat do pomiaru przewodnictwa cieplnego  $\lambda$  [ $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ], objętościowego ciepła właściwego  $c_p$  [ $\text{J} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$ ] i temperatury [ $^\circ\text{C}$ ], w różnych materiałach. Pomiary opierają się na zmianach temperatury badanego materiału pod wpływem impulsów cieplnych. Impulsy cieplne wywoływano elektryczną podgrzewarką oporową, posiadającą bezpośredni kontakt cieplny z powierzchnią próbki. Pomiary wykonywano za pomocą powierzchniowych czujników umieszczonych na próbkach przechowywanych w warunkach laboratoryjnych w  $25^\circ\text{C}$  i 50% wilgotności względnej. Wilgotność

the saturated moisture content [ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ].

The water vapor diffusion coefficient was measured using the standard dry cup method. A sealed cup containing silica gel was placed in a controlled climate chamber with 50% relative humidity and weighed periodically. The measurements were done at  $25^\circ\text{C}$  in a period of two weeks. The steady state values of mass gain determined by linear regression for the last five readings were used for the calculation of water vapor diffusion coefficient according to the equation:

$$D = \frac{\Delta m \cdot d \cdot R \cdot T}{S \cdot \tau \cdot M \cdot \Delta p_p}, \quad [4]$$

where:  $D$  is the water vapor diffusion coefficient [ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ],  $\Delta m$  the amount of water vapor diffused through the sample [kg],  $d$  the sample thickness [m],  $S$  the specimen surface being in contact with the water vapor [ $\text{m}^2$ ],  $\tau$  the period of time corresponding to the transport of mass of water vapor  $\Delta m$  [s],  $\Delta p_p$  the difference between partial water vapor pressure in the air under and above the specimen [Pa],  $R$  the universal gas constant [ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ],  $M$  the molar mass of water [ $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ],  $T$  the absolute temperature [K].

On the basis of the diffusion coefficient  $D$ , the water vapor diffusion resistance factor  $\mu$  was determined:

$$\mu = \frac{D_a}{D}, \quad [5]$$

where  $D_a$  is the diffusion coefficient of water vapor in the air [ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ].

Adsorption and desorption isotherms were measured by the classical desiccator's method. The samples were placed in desiccators with different solutions to simulate different values of relative humidity [10]. For adsorption we used the values of 11, 33, 44.4, 75.5 and 78.5% of relative humidity, for desorption 11.1, 44.4 and 78.5%. The measurements were performed in laboratory conditions, at  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ . The initial state for the adsorption isotherm was dry material, for desorption isotherm the specimens were at the maximum hygroscopic moisture content achieved by water vapor sorption in the environment with 97.5% relative humidity. The experiment was performed in parallel in all desiccators. The mass of samples was measured in specified time periods until the steady state value of mass was achieved. Then, the moisture contents by mass (in kg/kg) were calculated.

## 2.4. Thermal properties

Thermal properties were measured using the ISOMET 2104 device (Applied Precision, Ltd., SK). It is a multifunctional instrument for measuring thermal conductivity  $\lambda$  [ $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ], volumetric heat capacity  $c_p$  [ $\text{J} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$ ] and temperature [ $^\circ\text{C}$ ] of a wide range of materials. The measurement is based on the analysis of the temperature response of the analyzed material to heat flow impulses. The heat flow is induced by electrical heating using a resistor heater having a direct thermal contact with the surface of the sample. The measurements were done using surface probes with sam-

masowa próbek wynosiła 20%.

### 3. Materiały i próbki

Materiał, który stosowano do pomiarów porównawczych (nie hydrofobizowany materiał oznaczany S0), a także pomiarów wpływu hydrofobizacji, był fazą  $\beta$  półwodzianu o czystości większej od 98%, otrzymany z gipsu z odsiarczania spalin w elektrowni Počerady w Czechach. Materiał wzorcowy sklasyfikowano na podstawie Czeskiej normy ČSN 72 2301 (8) jako G-13 B III (11).

Domieszki hydrofobizujące stosowane w naszych badaniach były handlowo dostępnymi materiałami. Pierwsza próbka gipsu z domieszką (oznaczona jako S3) zawierała dodatek IMESTA IBS 47 (stopowy proszek hydrofobizujący przeznaczony dla gipsu) wytwarzany przez firmę Imesta Inc., Dubá u České Lípy, Czechy. Druga i trzecia próbka modyfikowanego gipsu (oznaczona jako S4 i S5) zawierała domieszki ZONYL 9027 i ZONYL 301 (roztwór fluorowego odczynnika, który wytwarza trwałą, przezroczystą, położoną pod porowatą powierzchnią warstwę ochronną przed olejami i wodą. Obie domieszki są wytwarzane przez firmę Du Pont w USA.

Próbki zostały zmieszane z wodą zgodnie z czeską normą ČSN 72 2301 (8). Stosunek wodno-gipsowy, rodzaj domieszki hydrofobizującej i jej zawartość w próbkach pokazano w Tablicy 1.

W celu przeprowadzenia poszczególnych pomiarów stosowano

ples, which were placed at laboratory conditions of 25°C and 50% relative humidity. The moisture content by mass of the samples was 20%.

### 3. Materials and samples

The material, which was used for reference measurements (non-hydrophobized material – denoted as S0) and the measurements of the effect of hydrophobization, was  $\beta$ -form of calcined gypsum with purity higher than 98% of FGD gypsum, produced at the power station Počerady, CZ. The basic reference material was classified according to the Czech standard ČSN 72 2301 (8) as G-13 B III (11).

Hydrophobization admixtures used for our investigation were commercially available materials. The first modification (the modified material denoted as S3) contained the admixture IMESTA IBS 47 (an alloyed hydrophobization powder for gypsum compounds) produced by Imesta Inc., Dubá u České Lípy, CZ. The second and third modifications (the modified gypsum denoted as S4 and S5) contained the admixtures ZONYL 9027 and ZONYL 301 (a fluorochemical solution which provides a durable, subsurface, transparent, protective barrier against oil and water on porous surfaces). Both additives were produced by Du Pont, USA.

The samples were mixed according to the Czech standard ČSN 72 2301 (8). The water/gypsum ratio, the type of the hydrophobization admixture and the concentration of the admixture in the

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD BADANYCH PRÓBEK  
COMPOSITION OF MEASURED MATERIALS

Materiał Material	Stosunek w/g Water/gypsum ratio	Rodzaj domieszki Hydroph. admixtures	Zawartość Concentration
S0	0,627	bez none	bez none
S3	0,627	Imesta IBS 47	0,5% masowe/by mass
S4	0,627	Zonyl 9027	5% roztwór/solution
S5	0,627	Zonyl 301	5% roztwór/solution

Tablica 2 / Table 2

PODSTAWOWE WŁAŚCIWOŚCI BADANYCH PRÓBEK  
BASIC CHARACTERIZATION PROPERTIES OF MEASURED MATERIALS

Rodzaj próbki Material	Gęstość nasypowa Bulk density kgm <sup>-3</sup>	Gęstość właściwa Matrix density kgm <sup>-3</sup>	Porowatość otwarta % objętościowy Open porosity % by volume
S0	1019	2530	60
S3	998	2530	61
S4	962	2530	62
S5	930	2530	63



następujące próbki: pozorna dyfuzyjność wilgoci – 6 próbek 50 x 50 x 25 mm, współczynnik dyfuzji pary wodnej – 6 walców o średnicy 120 mm i wysokości 22 mm, izotermy adsorpcji i desorpcji – 6 próbek 30 x 30 x 10 mm dla każdej wilgotności względnej, przewodnictwo cieplne i objętościowe ciepło właściwe – 6 próbek 70 x 70 x 70 mm, właściwości mechaniczne - 6 próbek 40 x 40 x 160 mm. W przypadku próbek, które służyły do pomiaru pozornej dyfuzyjności wilgoci izolowano wszystkie boczne ściany przed wodą i parą wodną za pomocą pasty lateksowej, a w przypadku pomiaru współczynnika dyfuzji pary wodnej za pomocą żywicy epoksydowej.

#### 4. Wyniki badań i dyskusja

Podstawowe właściwości, a mianowicie gęstość nasypowa i właściwa, porowatość otwarta próbek nie modyfikowanego i modyfikowanego gipsu podano w Tabelicy 2. Wartości gęstości nasypowej były bardzo zbliżone w przypadku wszystkich badanych próbek. Można to wytłumaczyć tym samym współczynnikiem wodnogipsowym dla wszystkich próbek (patrz Tablica 1). Niewielkie różnice w porowatości otwartej korelują z różnicami w gęstości nasypowej.

Wytrzymałość na zginanie i ściskanie określano na próbkach po dwóch godzinach od zarobienia (ten czas podaje czeska norma 73 2301 (8)), a wyniki pokazano na rysunku 1. Oczekiwany niekorzystny wpływ domieszek hydrofobizujących był znaczny w przypadku wszystkich trzech rodzajów próbek. Wytrzymałość na ściskanie była niższa o około 40%, a na zginanie o 30%, niż w przypadku nie hydrofobizowanego materiału. Natomiast różnice we właściwościach materiałów hydrofobizowanych były bardzo małe i znajdowały się w granicach błędów pomiarowych.

Na rysunkach 2 i 3 pokazano wpływ wilgotności na wytrzymałość na ściskanie i zginanie próbek gipsu nie modyfikowanego S0 i modyfikowanego S3 po 300 dniach od zarobienia. Dostarcza to pożytecznych informacji dla praktycznego stosowania tych materiałów w konstrukcjach budowlanych ponieważ zawartość wilgoci odpowiada warunkom na budowach i obejmuje szeroki zakres od wilgoci higroskopijnej poczynając, a na warunkach odpowiadających nasyceniu kapilar wodą kończąc. Otrzymane wyniki pokazują, że wpływ hydrofobizacji na mechaniczne właściwości jest po długim okresie zupełnie inny niż po 2 godzinach. Różnice wytrzymałości na ściskanie i zginanie pomiędzy próbkami odniesienia z gipsu S0, a hydrofobizowanym materiałem S3 są bardzo małe, w granicach błędów metody pomiarowej. Z drugiej strony oczekiwany wpływ

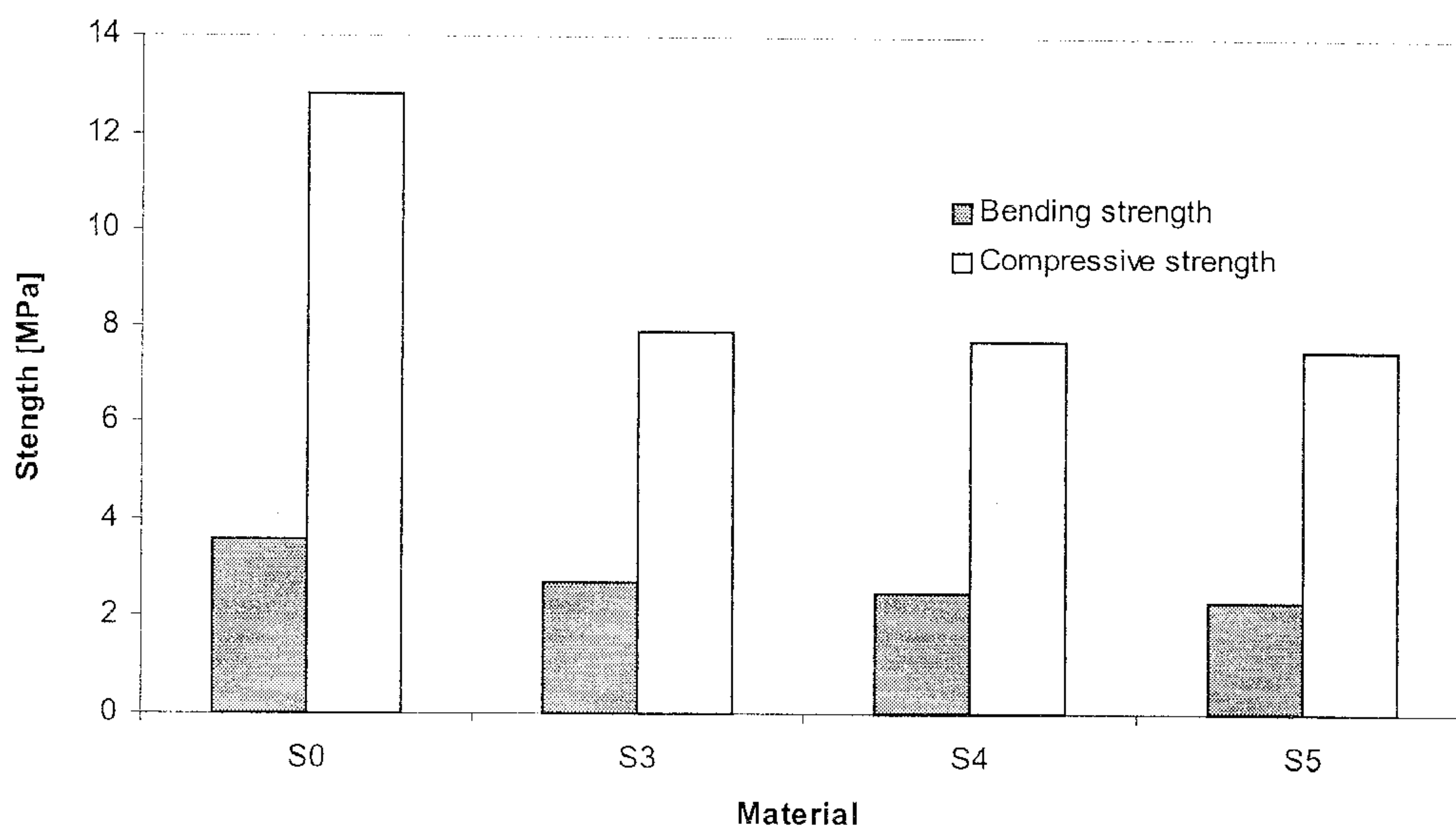
measured materials are shown in Table 1.

For the measurements of particular parameters, we used the following samples: apparent moisture diffusivity – 6 specimens 50 x 50 x 25 mm, water vapor diffusion coefficient – 6 cylinders with the diameter of 120 mm and thickness 22 mm, adsorption and desorption isotherms – 6 samples 30 x 30 x 10 mm for each relative humidity, thermal conductivity and volumetric heat capacity – 6 specimens 70 x 70 x 70 mm, mechanical properties – 6 specimens 40 x 40 x 160 mm. The samples for determination of apparent moisture diffusivity were water- and vapor-proof insulated on all lateral sides by Latex paste, the samples for measuring water vapor diffusion coefficient by Epoxy resin.

#### 4. Experimental results and discussion

The basic characterization properties – bulk density, matrix density and open porosity of the non-modified and modified gypsum are shown in Table 2. The values of bulk density were very similar for all three studied materials. This can be explained by the fact that water/gypsum ratio was the same for all materials (see details in Table 1). The minor differences in open porosity corresponded to the differences in bulk density.

Bending and compressive strength of the studied materials for the time of 2 hours after mixing (this time was chosen according to the Czech standard 73 23 01 (8)) are shown in Fig. 1. The expected negative effect of hydrophobization admixtures was significant for all three modified materials. The values of compressive strength were about 40% lower and of bending strength 30% lower than for the basic non-hydrophobized material. The differences in mechanical parameters between the particular hydrophobized materials were very low, within the error range of the measuring method.



Rys. 1. Podstawowe właściwości mechaniczne badanych próbek, po 2 godzinach od zarobienia.

Fig.1. Basic mechanical properties of studied materials after 2 hours.

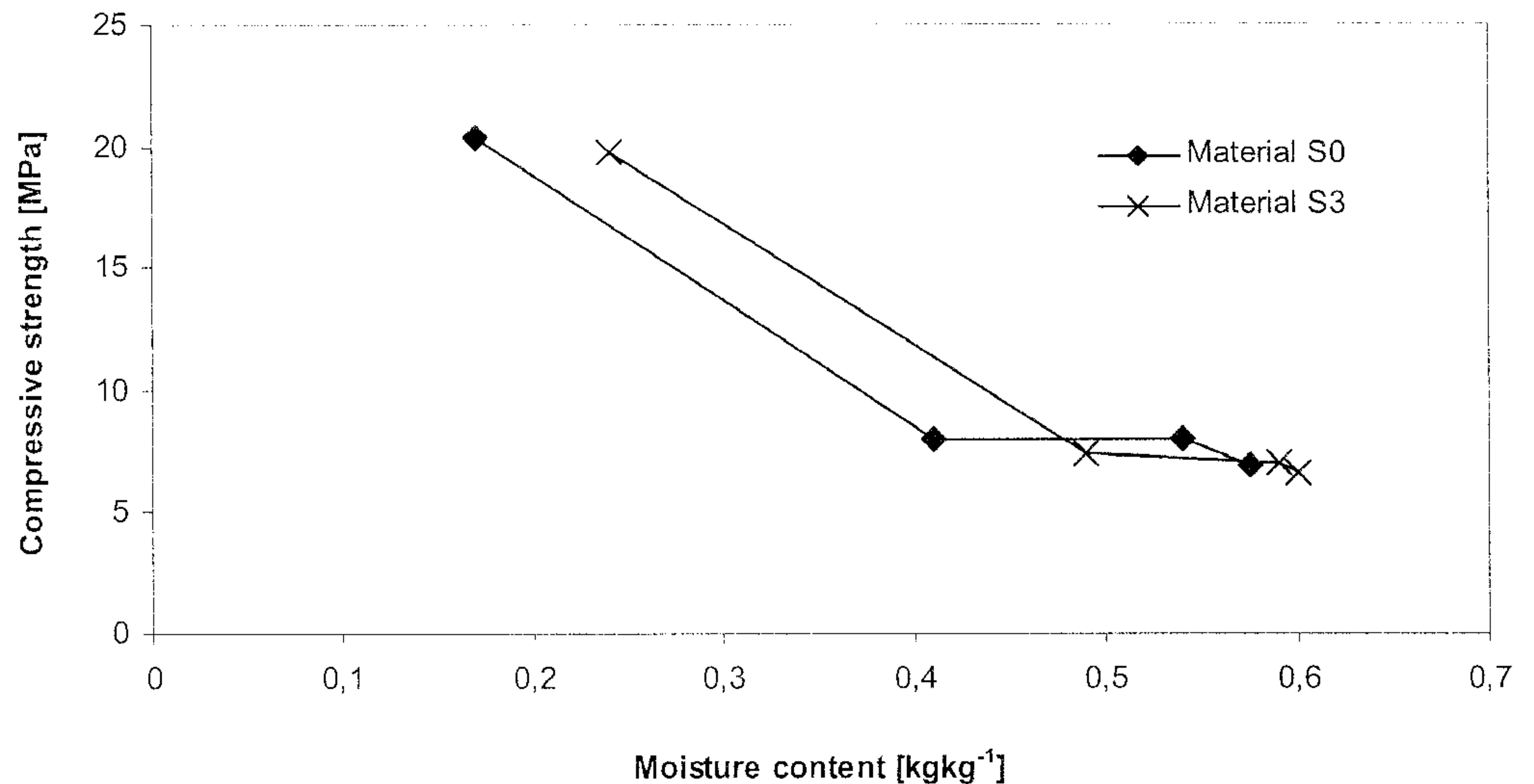
negatywny zawartości wilgoci na właściwości mechaniczne był bardzo znaczny. Oba rodzaje wytrzymałości na zginanie i na ściskanie próbek, w których zawartość wilgoci była bliska stanowi nasycenia wodą kapilar były dwukrotnie mniejsze w porównaniu do próbek zawierających wilgoć higroskopijną.

Na rysunku 4 pokazano zależność absorpcji wody [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}$ ] w funkcji pierwiastka z czasu [ $\text{s}^{1/2}$ ]. Widać wyraźnie, że wpływ hydrofobizacji w przypadku próbek S4 i S5 jest bardzo znaczny, natomiast gips S3 nie wykazuje znaczniejszych różnic w porównaniu do materiału wzorcowego S0.

W tabelicy 3 podano ilościowe wyniki pomiarowe absorpcji wody przez próbki pokazane na rysunku 4, określających współczynnik absorpcji wody i pozorną dyfuzyjność wilgoci. Jak widać próbki gipsu S4 i S5 wykazują znacznie niższy współczynnik absorpcji wody i pozorną dyfuzyjność pary wodnej niż materiał porównawczy S0 i gips modyfikowany S3. Szczególnie zmniejszenie pozornej dyfuzyjności wilgoci próbki S4 o dwa rzędy wielkości w porównaniu z próbką wzorcową S0, jest bardzo obiecujące z punktu widzenia zabezpieczenia materiału przed penetracją wody.

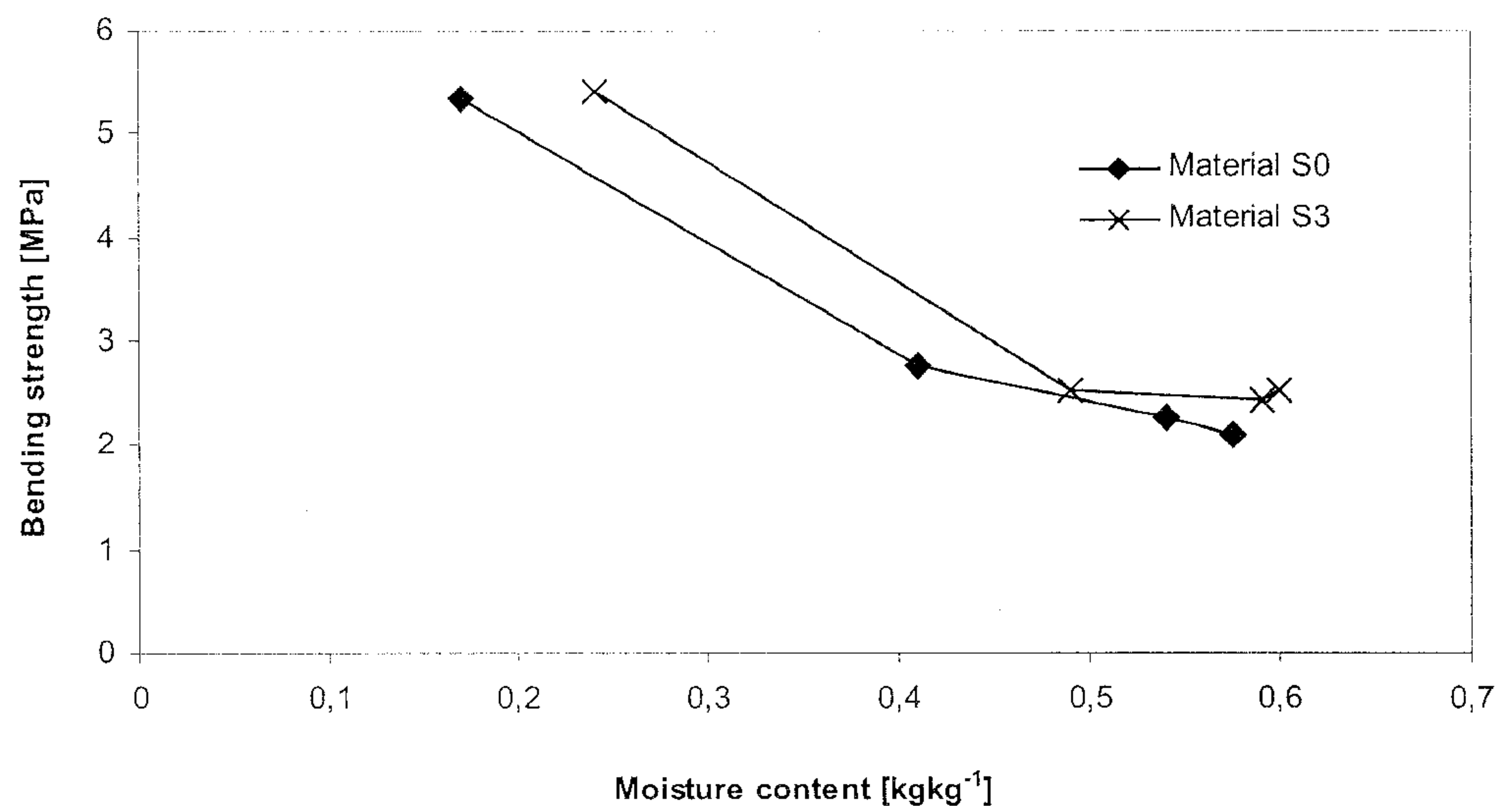
Wyniki pomiarów dyfuzji pary wodnej pokazano także w Tabelicy 3. W tym przypadku wpływ hydrofobizacji nie jest zbyt duży dla wszystkich modyfikowanych gipsów. Oporność na dyfuzję pary wodnej dla modyfikowanych materiałów S4 i S5 jest tylko o około 20% większa niż porównawczego materiału S0. Jednak przypuszcza się, że hydrofobizacja nie ma znacznego wpływu na dyfuzję pary wodnej i z tego względu wyniki znajdują się w oczekiwanym zakresie.

Na rysunku 5 pokazano porównanie izotermy sorpcji nie modyfikowanej i modyfikowanej próbki gipsu. W tym przypadku wpływ hydrofobizacji jest znaczny, szczególnie w zakresie dużej wilgotności względnej, w której duży spadek w zakresie 20–30% występował dla wszystkich trzech materiałów modyfikowanych. Jednak, najbardziej znaczący efekt w przebiegu krzywych to bardzo duża histereza sorpcji dla próbki wzorcowej S0 i trzech hydrofobizowanych materiałów S3, S4 i S5. Może to mieć bardzo duże znaczenie przy stosowaniu tych materiałów. Ze względu na to, że ich



Rys. 2. Zależność wytrzymałości na ściskanie po 300 dniach, od zawartości wilgoci.

Fig. 2. Dependence of compressive strength after 300 days on moisture content.

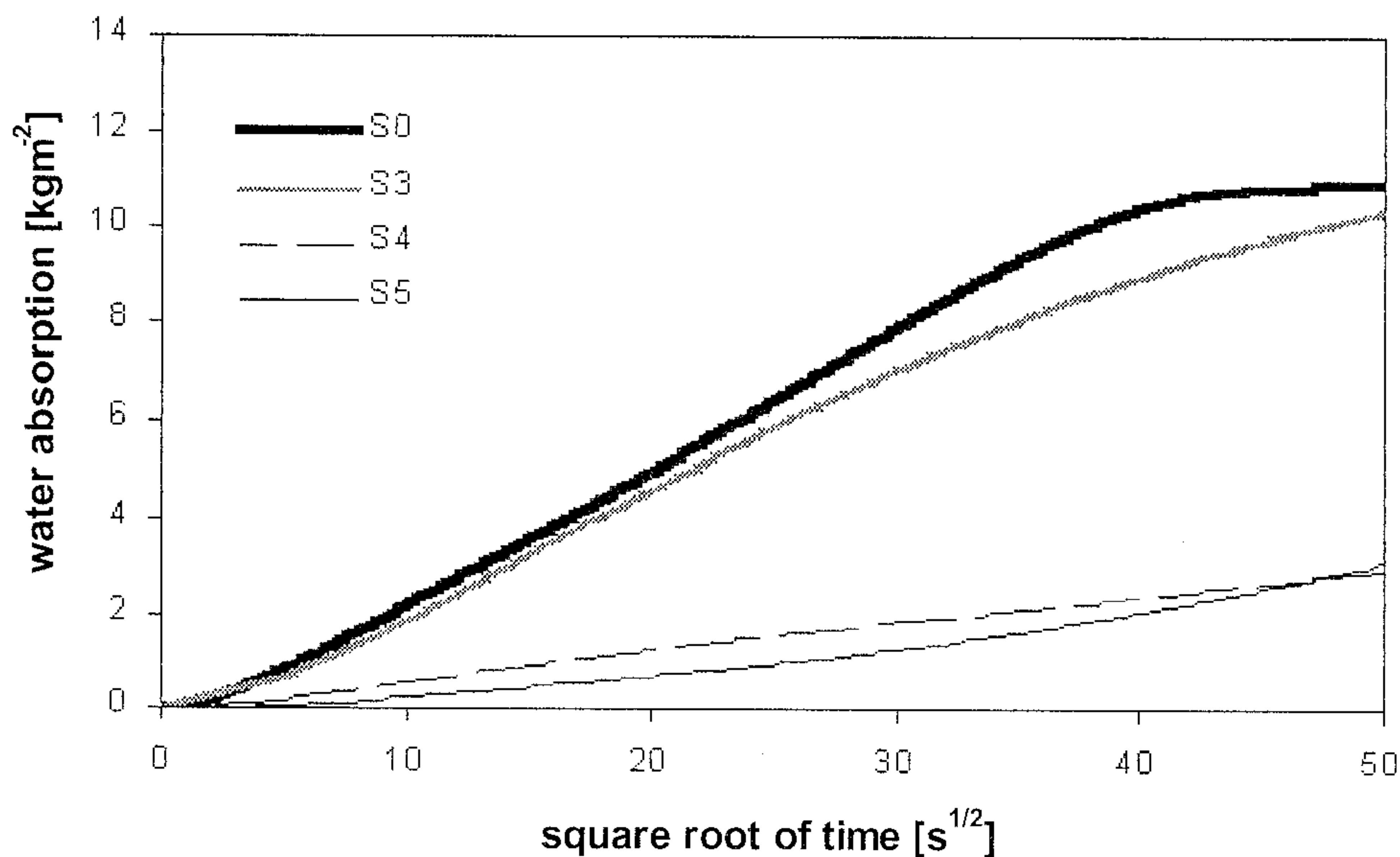


Rys. 3. Zależność wytrzymałości na zginanie po 300 dniach, od zawartości wilgoci.

Fig. 3. Dependence of bending strength after 300 days on moisture content.

Figs. 2 and 3 show the dependence of compressive and bending strength of the non-modified material S0 and the modified material S3 for the time of 300 days after mixing on moisture content. This should provide useful information for the practical application of the materials in a building structure because the moisture content corresponds to the conditions on building site and covers a wide area from the hygroscopic moisture range to capillary water saturation. The measured results show that the effect of hydrophobization on mechanical properties was in a long-term view quite different than for the 2-hours values. The differences in compressive and bending strength between the reference material S0 and the hydrophobized material S3 were very low, within the error range of the measuring method. On the other hand, the expected negative effect of moisture content on mechanical properties was very pronounced. Both compressive strength and bending strength of materials having moisture content close to the capillary water saturation value decreased more than two times compared to the





Rys. 4. Wyniki pomiarów absorpcji wody.

Fig. 4 Results of the water absorption experiment.

proces suszenia jest bardzo trudny można przewidywać, że przy stosowaniu w konstrukcjach budowlanych, będą one z reguły zawierać znaczną ilość wilgoci, co powinno być wzięte pod uwagę przy szacowaniu spadku wytrzymałości w trakcie projektowania. Jednak, jak to wynika z rysunków 2 i 3 oba rodzaje wytrzymałości na zginanie i ściszenie badanych materiałów są, w całym zakresie wilgotności higroskopijnej, raczej wysokie, a znaczniejszy spadek właściwości mechanicznych jest typowy dla zakresów wilgotności bliskich nasyceniu wodą kapilar.

Podsumowując wyniki pomiarów transportu i magazynowania wody w gipsie możemy stwierdzić, że hydrofobizacja tego materiału, w próbkach S4 (ZONYL 9027) i S5 (ZONYL 301) dała dobre wyniki. Wpływ hydrofobizacji domieszką IMESTA IBS 47 (S3) nie dała wyraźnych wyników, szczególnie w odniesieniu do transportu wody.

W tabelicy 4 podano podstawowe właściwości cieplne badanych materiałów. Przewodnictwo cieplne wszystkich trzech modyfikowanych materiałów było nieco mniejsze (około 15%) w porównaniu do wzorcowego S0. Jest to zgodne jakościowo z wynikami otwartej porowatości, podanymi w Tabelicy 2. Różnice w objętościowym cieple właściwym wszystkich materiałów były bardzo małe, w zakresie błędów pomiarowych i z tego względu wpływ hydrofobizacji nie został zanotowany. Dyfuzyjność cieplna także wy-

values corresponding to the hygroscopic moisture content.

Figure 4 shows the dependence of water absorption [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}$ ] on the square root of time [ $\text{s}^{1/2}$ ]. Clearly, the effect of hydrophobization was remarkable in the materials S4 and S5, but for the material S3 no significant changes compared to the reference material S0 were observed.

Table 3 shows the quantification of experimental results of the water absorption experiment in Fig. 4 in the form of water absorption coefficient and apparent moisture diffusivity. We can see that for the materials S4 and S5 the water absorption coefficient and the apparent moisture diffusivity were significantly lower than for the reference material S0 and the modified material S3. Particularly, the decrease of

apparent moisture diffusivity of the material S4 by two orders of magnitude compared to the basic material S0 looks very promising from the point of view of the protection of gypsum against water penetration.

The results of measurements of water vapor diffusion are shown in Table 3 as well. Here, the effect of hydrophobization was not very pronounced for all modified materials. The water vapor diffusion resistance factor of the modified gypsum S4 and S5 was only about 20% higher compared to the reference material S0. However, water vapor diffusion is not supposed to be affected by hydrophobization in very high extent in general so that the results are within the expected range.

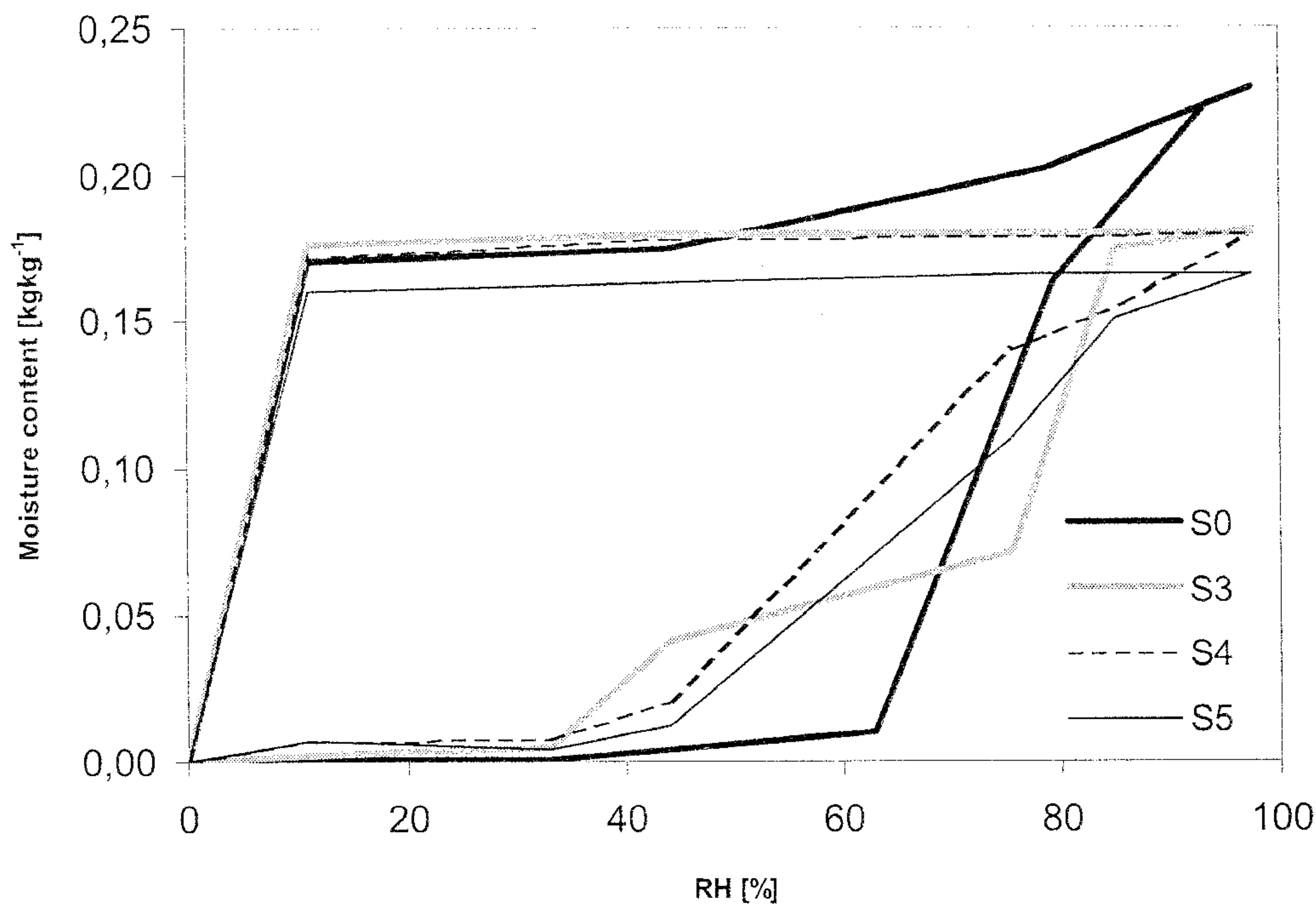
Fig. 5 shows a comparison of the sorption isotherms of non-modified and modified gypsum samples. In this case, the effect of hydrophobization was pronounced particularly in the range of high relative humidity where a decrease as high as 20-30% was observed for all three modifications. However, the most remarkable feature in Fig. 5 is the very high sorption hysteresis for both the reference gypsum S0 and the hydrophobized materials S3, S4, S5. This may have very significant consequences for the application of the gypsum. As their drying-out process is very difficult, it

Tablica 3 / Table 3

WŁAŚCIWOŚCI PRÓBEK GIPSU W STOSUNKU DO WODY  
HYGRIC PROPERTIES OF MEASURED MATERIALS

Próbka Material	Współczynnik absorpcji wody Water absorption coefficient $\text{kgm}^{-2}\text{s}^{-1/2}$	Pozorna dyfuzyjność wilgoci Apparent moisture diffusivity $\text{m}^2\text{s}^{-1}$	Oporność na dyfuzję pary wodnej Water vapor diffusion resistance factor -
S0	0,31	2,63E-7	14,3
S3	0,25	1,47E-7	15,1
S4	0,06	7,32E-9	17,3
S5	0,11	2,61E-8	17,5





Rys. 5. Izotermi adsorpcji i desorpcji badanych próbek.

Fig. 5. Adsorption and desorption isotherms of the measured materials.

kazała bardzo małe zmiany pod wpływem hydrofobizacji ponieważ wpływ mniejszego przewodnictwa cieplnego i mniejszej gęstości nasypowej materiałów hydrofobizowanych częściowo się wzajemnie równoważyły.

## 5. Wnioski

Pomiary podstawowych właściwości w stosunku do wody i cieplnych trzech modyfikowanych gipsów uzyskanych z odpadów z odsiarczania spalin przedstawione w tym artykule wykazały, że hydrofobizacja domieszką ZONYL 9027 i ZONYL 301 (próbki gipsów S4 i S5) może być z powodzeniem stosowana w praktyce. Te domieszki zmniejszają pozorną dyfuzyjność gipsu uzyskanego z materiału powstającego w procesie odsiarczania spalin o około dwa rzędy wielkości. Jest to bardzo dobry wynik ponieważ modyfikowany gips wykazuje właściwości transportu wody na zbliżonym poziomie do powszechnie stosowanych materiałów opierających się na cemencie. Z drugiej jednak strony właściwości w stosunku do wody próbki gipsu S3, która była hydrofobizowana domieszką IMESTA IBS 47, a dodatek wynosił 0,5%, nie uległy znaczącej poprawie. Transport wody w tym materiale pozostał praktycznie na tym samym poziomie co w materiale porównawczym.

Ujemny wpływ zastosowanych domieszek hydrofobizujących na mechaniczne właściwości stwardniałego gipsu uzyskane-

can be anticipated that in applications in building structures they will regularly contain a significant amount of moisture which should be taken into account in considering the decrease of mechanical strength in a design process. However, as it is shown in Figs. 2, 3, both compressive strength and bending strength of the studied materials is within the whole hygroscopic moisture range still rather high, the most significant decrease in mechanical parameters is characteristic for the moisture range close to capillary water saturation.

Summarizing the results of measurements of water transport and water storage properties, we can state that the hydrophobization of the materials S4 (ZONYL 9027) and S5 (ZONYL 301) was successful. The effect of the hydrophobization admixture IMESTA IBS 47 (S3) was found to be not very distinct, particularly in a relation to liquid water transport.

Tablica 4 / Table 4

WŁAŚCIWOŚCI CIEPLNE BADANYCH MATERIAŁÓW  
THERMAL PROPERTIES OF MEASURED MATERIALS

Materiał Material	Przewodnictwo cieplne Thermal conductivity $Wm^{-1}K^{-1}$	Objętościowe ciepło właściwe Volumetric heat capacity $Jm^{-3}K^{-1}$	Dyfuzyjność cieplna Thermal diffusivity $m^2s^{-1}$
S0	0,47	1,60E+6	0,29E-6
S3	0,41	1,51E+6	0,28E-6
S4	0,38	1,50E+6	0,23E-6
S5	0,39	1,50E+6	0,26E-6

go z materiału z odsiarczania spalin występuje jedynie w krótkim okresie. Pomiar wytrzymałości na ściskanie i zginanie po okresie 300 dni od zarobienia nie wykazują jakiegóż znaczącego zmniejszenia tych właściwości pod wpływem hydrofobizacji. Z drugiej strony oczekiwany niekorzystny wpływ zawartości wilgoci na mechaniczne właściwości był bardzo znaczny. Oba rodzaje wytrzymałości na ściskanie i na zginanie, w przypadku materiału o wilgotności bliskiej nasyceniu wodą kapilar, uległy dwukrotnemu zmniejszeniu w porównaniu z wartościami odpowiadającymi wilgotności higroskopijnej.

## Podziękowanie

Te badania były finansowane przez Czeską Fundację Nauki w ramach Grantu nr 103/03/0006.

## Literatura / References

1. F. Wirsching, Calcium Sulfate. In: Ullmanns Encyklopedia of Industrial Chemistry, Weinheim, 1985, pp. 555-583.
2. H. Hanusch, Übersicht über Eigenschaften und Anwendung von Gipskartonplatten. Zement-Kalk-Gips, No. 5, 1974, 245-251.
3. V. Šatava, Strength and Microstructure of Cast Gypsum, Ceramics-Silikáty, Vol. 40, 1996, pp. 72-76.
4. L. Coppola, et al. Prefabricated building elements based on FGD gypsum and ashes from coal-fired electric generating plants. Materials and Structures, Vol. 29, 1996, pp. 305-311.
5. A. Colak, Characteristics of Acrylic Latex Modified and Partially Epoxy-Impregnated Gypsum. Cement and Concrete Research, Vol. 31, 2001, pp. 1539-1547.
6. P. Tesárek, R. Černý, J. Drchalová, P. Rovnaníková, J. Kolísko, Mechanical, thermal and hygric properties of hardened flue gas desulfurization gypsum - Part I. Stavební obzor, Vol. 13, 2004, pp. 138-142.
7. P. Tesárek, R. Černý, J. Drchalová, P. Rovnaníková, Thermal and Hygric Properties of Gypsum: Reference Measurements. In: Proceedings of Thermophysics 2003, Slovak Academy of Sciences, Bratislava, 2003, pp. 52-57.
8. ČSN 72 2301 Gypsum binding materials, Czech standard. Vydavatelství Úřadu pro normalizaci a měření, Praha 1979.
9. M. K. Kumaran, Moisture Diffusivity of Building Materials from Water Absorption Measurements. IEA Annex 24 Report T3-CA-94/01, Ottawa 1994.
10. C. Arai, S. Hosaka, K. Murase, Y. Sano, Measurements of the Relative Humidity of Saturated Aqueous Salt Solutions, J. Chem. Eng. Jap. Vol. 9, 1976, pp. 328-330.
11. P. Tesárek, R. Černý, J. Drchalová, P. Rovnaníková, J. Kolísko, Mechanical, thermal and hygric properties of hardened flue gas desulfurization gypsum - Part II. Stavební obzor, Vol. 13, 2004, pp. 242-245.

Table 4 shows the basic thermal properties of the studied materials. The thermal conductivity of all three modified materials was slightly lower (down to about 15%) compared to the reference material S0. This is in a qualitative agreement with the open porosity results in Table 2. The differences in volumetric heat capacity of all materials were very low, within the error range of the measuring method, so that the effect of hydrophobization was not evidenced. The thermal diffusivity was also affected by hydrophobization in a very low extent because the effects of lower thermal conductivity and lower bulk density of the hydrophobized materials partially compensated each other.

## 5. Conclusions

The measurements of basic hygric and thermal properties of three modified FGD gypsum materials in this paper have shown that the hydrophobization admixtures ZONYL 9027 and ZONYL 301 (materials S4 and S5) have a good potential for practical applications. These admixtures decreased the apparent moisture diffusivity of FGD gypsum by about two orders of magnitude. This is a very good result because the modified materials exhibited liquid water transport properties somewhere on the level of common cement based materials. On the other hand, the hygric properties of the material S3 with the hydrophobization admixture IMESTA IBS 47 in the concentration of 0.5% by mass were not significantly improved. The liquid water transport in this material remained practically the same as in the reference material.

The negative effect of applied hydrophobization admixtures on the mechanical properties of hardened FGD gypsum was clearly evidenced for the short-time measurements only. The measurements of compressive and bending strengths for the time of 300 days after mixing did not show any significant decrease of these parameters due to the hydrophobization. On the other hand, the expected negative effect of moisture content on mechanical properties was very pronounced. Both compressive strength and bending strength of materials having moisture content close to the capillary water saturation value decreased more than two times compared to the values corresponding to the hygroscopic moisture content.

## Acknowledgement

This research has been supported by the Czech Science Foundation, under Grant No. 103/03/0006.