



Ю К. Л., Брауэрс Х. Дж. Х., Факультет гражданского строительства, Технологический университет Эйндховена, Нидерланды

НОВЕЙШИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ (ЧАСТЬ II)

Yu, Q. L., Brouwers, H. J. H., Department of the Building Environment, Eindhoven University of Technology, The Netherlands

RECENT RESEARCH DEVELOPMENTS IN CALCIUM SULFATE BASED BUILDING MATERIALS (PART II)

Часть I опубликована в выпуске № 1 (23), 2012

Part I was published in issue # 1 (23), 2012

3. Разработка легковесных композитов на основе $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$

3.1 Введение

При производстве гипсокартона для гидратации β -гемигидрата обычно требуется избыточное количество воды, в то время как для полной гидратации гемигидрата необходимо содержание воды на уровне всего лишь 0,186 от массы гемигидрата [1]. Присутствие излишков воды приводит к существенному увеличению потребления энергии при ее удалении и высокой конечной пористости продукта [1]. Кроме того, высокая пористость подразумевает низкую плотность и ухудшение механических свойств — снижение прочности и теплопроводности. Низкая прочность не только ограничивает возможности применения гипсокартона, но также приводит к быстрому снижению устойчивости во время пожара, что может вызвать обрушение конструкций. С другой стороны, низкая теплопроводность приводит к снижению скорости теплообмена между внутренней и внешней средой, что повышает уровень комфорта внутри помещения, а также повышает огнестойкость материала.

В настоящем разделе рассматривается вопрос разработки экологически безопасных легких композитов на основе CaSO_4 , обладающих высокой огнестойкостью, достаточной прочностью и способностью улучшать качество воздуха внутри помещений. Для получения низкой теплопроводности, в качестве заполнителя для этого нового композита использовался улучшенный легкий заполнитель, который состоит из закрытых полых сфер, и таким образом гарантирует низкую плотность и эффективную теплоизоляцию.

3.2 Проектирование смеси

Разработанные смеси основываются на модифицированной кривой Адreasена и Андерсена [2], которая описывается следующей формулой:

3. Development of $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ based light-weight composites

3.1 Introduction

A high amount of excess water is usually needed for the β -hemihydrate hydration to produce gypsum plasterboard, while for a full hemihydrate hydration only a water content of 0.186 by mass of hemihydrate is necessary [1]. The removal of the excess water leads to a large consumption of energy and a high porosity [1]. Moreover, a high porosity is strongly related to a low density and poor mechanical properties such as low strength, but also to a low thermal conductivity. The resulting low thermal conductivity contributes to a slow heat transfer between the indoor and outdoor environment, which leads to a better indoor thermal comfort, as well as a good fire resistance. However, a low strength causes not only a limitation of the application of the gypsum board but also very swift strength degradation during a fire, which then leads to a quick failure of the structure.

The present section aims at the development of environmentally friendly CaSO_4 -based light-weight composite with a good fire resistance, sufficient strength, and indoor air quality improvement properties. To obtain a low thermal conductivity, a regenerated light-weight material is used for this new composite as aggregates. The light-weight material consists of closed hollow spheres, therefore it assures a low density but also a good thermal insulation.

3.2 Mix design

The developed mixes are based on the modified Andreassen and Andersen curve [2], which reads as:

$$P(D) = \frac{D^q - D_{\min}^q}{D_{\max}^q - D_{\min}^q}, \quad (4)$$

where D_{\min} and D_{\max} are the maximum and minimum particle sizes, respectively, q is the distribution modulus.

Таблица 4. Составы четырех разработанных смесей (на 1 м³)
Table 4. Compositions of four designed mixes (per 1 m³)

Материал // Material	Смесь 1 // Mix 1		Смесь 2 // Mix 2		Смесь 3 // Mix 3		Смесь 4 // Mix 4	
	Масса (кг) // Mass (kg)	Объем (м ³) // Volume (m ³)	Масса (кг)	Объем (м ³)	Масса (кг)	Объем (м ³)	Масса (кг)	Объем (м ³)
β-гемигидрат // β-hemihydrate	665.8	0.254	593.8	0.227	532.6	0.203	474.0	0.181
LWA 0.1–0.3 мм // mm	65.8	0.081	102.9	0.127	97.5	0.121	94.8	0.117
LWA 0.25–0.5 мм // mm	16.4	0.031	15.8	0.029	52.5	0.097	42.1	0.078
LWA 0.5–1.0 мм // mm	57.5	0.128	39.6	0.088	26.3	0.058	35.1	0.078
LWA 1.0–2.0 мм // mm	16.4	0.047	39.6	0.113	41.3	0.118	56.2	0.160
Вода // Water	429.4	0.429	385.9	0.386	372.8	0.373	355.5	0.356
Воздух // Air	0.0	0.030	0.0	0.030	0.0	0.030	0.0	0.030
СП/гемигидрат (вес/вес, %) // SP/hemihydrate (wt./wt., %)	0.20		0.25		0.30		0.30	
Вода/гемигидрат (вес/вес) // Water/hemihydrate (wt./wt.)	0.60		0.65		0.70		0.75	
Модуль распределения (q) // Distribution modulus (q)	0.20		0.25		0.30		0.35	

$$P(D) = \frac{D^q - D_{\min}^q}{D_{\max}^q - D_{\min}^q}, \quad (4)$$

где D_{\min} и D_{\max} — максимальные и минимальные размеры частиц, а q — модуль распределения.

На основании требований к проектированию состава самоуплотняющихся бетонных смесей (SCC) для производства и эксплуатации [3], а также на основании работы [4] проводится подготовка смеси для самоуплотняющегося гипсового легкого композита (SGLC) [5], основанная на методологии проектирования бетонной смеси [6, 7]. В данном случае водопотребность твердых ингредиентов проектируемого композита определяется по осадке конуса Хагерманна. Подробное описание теста на растекание раствора и методика расчетов представлены в работе [1]. Дозировка суперпластификатора [8] определяется исходя из требуемой степени растекания раствора [5]. В табл. 4 представлено несколько смесей с различным значением модуля q .

3.3 Свойства разработанного SGLC

3.3.1 Пористость и плотность

Все образцы после выемки из пресс-формы выдерживались в естественных условиях в течение семи дней (выемка из пресс-форм обычно производится через два часа после формования образцов), а затем подвергались сушке в вентилируемом сушильном шкафу при 40 °С до получения постоянной массы. Результаты показаны в табл. 5.

На рис. 8 показано соотношение между экспериментальными данными по влагосодержанию и плотности. Плотность снижается линейным образом при повышении влагосодержания, в то время как

Using the self-compacting concrete mix design requirements given by [3] for SCC regarding specification, production and use, and [4] as references, a mix design procedure for self-compacting gypsum light-weight composite (SGLC) is applied [5], based on a concrete mix design methodology [6, 7]. Here, the water demand of the solid ingredients of the designed composite is determined by the mini-slump flow test employing a Hägermann cone. A detailed description of the mini-slump flow test and the calculation procedure is presented in [1]. The dosage of superplasticizer [8] is determined based on the desired slump flow value [5]. Several mixes developed using different moduli q are presented in table 4.

3.3 Properties of developed SGLC

3.3.1 Porosity and density

All the samples are cured at ambient conditions for seven days after demolding (here demolding is performed

Таблица 5. Сопоставление значений плотностей, полученных по результатам моделирования и эксперимента

Table 5. Density comparison between the model predictions and experimental results

Модуль распределения (q) // Distribution modulus (q)	Плотность (г/см ³) // Density(g/cm ³)	
	Моделирование // Computed	Эксперимент // Measured
0.20	0.98	0.97
0.25	0.93	0.93
0.30	0.88	0.89
0.35	0.81	0.82

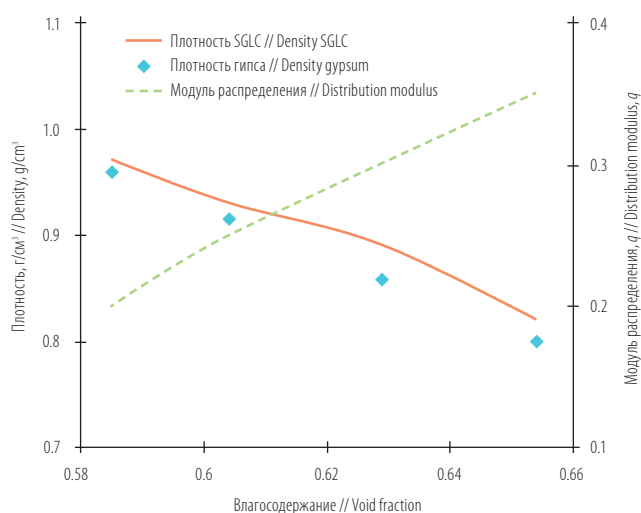


Рис. 8. Сопоставление плотности, влагосодержания и использованного модуля распределения для SGLC и для гипсокартона (значения взяты из работы [1])

Fig. 8. The comparison of the density, void fraction and the used distribution modulus of SGLC and gypsum board (values taken from [1])

влагосодержание линейно повышается с увеличением модуля распределения. Рис. 8 показывает также, что зависимость между плотностью и влагосодержанием нового композита аналогична и для гипсокартона, что было детально изучено в работе [1].

В работе [1] проводилось сравнение плотности SGLC и обычного гипсокартона относительно содержания воды (рис. 9). При всех значениях B/H плотность нового композита явно ниже, чем плотность традиционного гипсокартона. Например, при отношении $B/H = 0,60$ было получено снижение плотности на 20 %. Это дает возможность производить более легкий строительный материал, используя данную концепцию подбора смеси.

3.3.2 Прочность

Прочность материалов на основе вяжущих веществ, таких как бетон или гипс, связана с их плотностью. В данном случае требовалось получить достаточную прочность при сохранении низкой плотности. В настоящем разделе представлены результаты исследования механических показателей нового композита, включая пределы прочности при сжатии и изгибе, а также влияния на них модуля распределения.

Предел прочности при изгибе определяется на образце с размерами $160 \times 40 \times 40$ мм методом трехточечного изгиба. Режим выдерживания образцов такой же, как в разделе 3.3.1. Для обеспечения надежных результатов размер образца строго контролируется [9]. Нагрузка подается вертикально с помощью цилиндра на заднюю сторону образца-балочки при скорости увеличения нагрузки (50 ± 10) Н/с до

usually two hours after casting the samples), and then dried in a ventilated oven at 40°C until the mass is constant. The results are shown in table 5.

Fig. 8 shows the relation between the measured void fraction and density. The density decreases linearly with the increase of the void fraction, while the void fraction increases linearly with the distribution modulus. Fig. 8 shows another interesting finding, i.e. that the relation between the density and the void fraction of the new composite is in line with the gypsum board, which is investigated in detail by [1].

The density of the SGLC is compared to the traditional gypsum board [1]. The comparison is carried out based on the initial water content, as shown in fig. 9. It is shown that, under all the water content conditions, the density of the new composite is clearly lower than that of the traditional gypsum board, for instance, a reduction of 20 % is obtained at a W_0/H_0 of 0.60. This provides a possibility to produce a lighter building material using the employed mix design concept.

3.3.2 Strength

The strength of the cementitious materials such as concrete or gypsum is linked with its density. The objective here is to achieve a sufficient strength while keeping a low density. In this section, the mechanical properties of the new developed composite are investigated, including the compressive and flexural strengths. The effect of the distribution modulus is investigated as well.

The flexural strength is measured on the sample with a dimensions of $160 \text{ mm} \times 40 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$ using again the three-point bending method. The curing condition of the test samples is the same as discussed before. The size of the sample is again strictly controlled to assure a representative

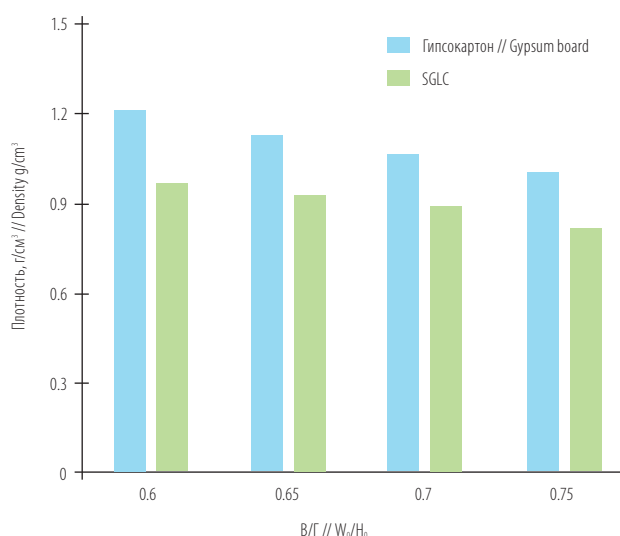


Рис. 9. Сопоставление плотности SGLC и гипсокартона (значения взяты из работы [1])

Fig. 9. The density comparison between the SGLC and gypsum board (values taken from [1])

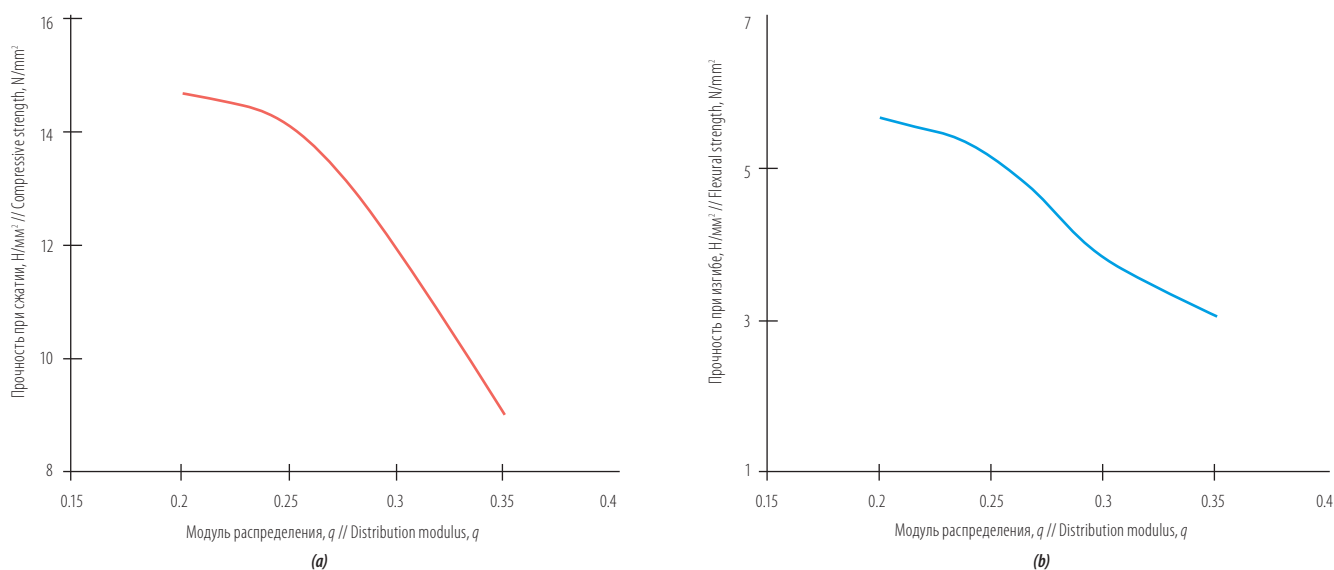


Рис. 10. Зависимость предела прочности от модуля распределения: (а) прочность при сжатии; (б) прочность при изгибе
 Fig. 10. The strength versus the distribution modulus (a) compressive strength; (b) flexural strength

разрушения образца. Прочность при сжатии определялась на половинках образцов-балочек, оставшихся после тестов на изгиб.

Результаты испытаний представлены на рис. 10. Пределы прочности при сжатии и изгибе снижаются при увеличении модуля распределения. При этом прочность снижается более значительно при более высоких значениях модуля распределения.

Прочность при сжатии снизилась лишь на 3,6 % при увеличении модуля распределения с 0,20 до 0,25 и на 18,5 % при повышении модуля распределения от 0,25 до 0,30, при этом прочность при изгибе снижается на 8,8 % и 32,2 %, соответственно. Таким образом, для обеспечения более высокой прочности рекомендуется более низкий модуль распределения.

Авторы работы [1] изучали влияние влагосодержания гипса на его прочность и обнаружили степенную зависимость между ними. Было показано, что влагосодержание оказывает большое влияние также и на новый композит. Поэтому были проведены исследования, результаты которых представлены на рис. 11. Видно, что прочность (как при сжатии, так и изгибе) находится в степенной зависимости от общего влагосодержания в гипсовом камне и легком заполнителе. Эти данные соответствуют зависимости прочности гипса от влагосодержания, которые представлены в работе [1].

Было также проведено сравнение пределов прочности нового композита и гипсокартона (рис. 11). В данном случае значение прочности для гипсокартона взято из степенной модели, представленной в работе [1]. Можно отметить, например, что при влагосодержании на уровне 0,60 у нового композита (который изготовлен с модулем распределения 0,25 и плотностью, как у обычного гипсокартона, 0,93 г/см³) прочность

value [9]. The load is applied vertically by means of a loading roller to the opposite side face of the prism with a rate of (50 ± 10) N/s until fracture. The compressive strength is measured with the half prisms remaining after the flexural strength test.

The measured compressive and flexural strength are shown in fig. 10. Both compressive and flexural strength decreases with the increase of the distribution modulus. But the strength is influenced more significantly at a bigger distribution modulus range.

The compressive strength decreases only 3.6 % when the distribution modulus increases from 0.20 to 0.25, but it decreases another 18.5 % when the distribution modulus increased to 0.30, while the related flexural strength decrease is 8.8 % and 32.2 %, respectively. This finding indicates from the point of strength that a smaller distribution modulus is more suitable and recommended.

The effect of the void fraction of gypsum on its strength was investigated and a power relation between them was found in [1]. It is indicated that the effect of the void fraction on the developed composite is also significant. It is the reason why it is investigated here. The results are plotted in fig. 11. It is shown that the strength (both compressive and flexural strength) has a exponent law relation with the total void fraction of gypsum paste and of lightweight aggregates. This is in line with the finding of the void fraction and the strength of gypsum [1].

The strength of the new developed composite and the gypsum board is also compared, and the results are also shown in fig. 11. Here the strength value for gypsum board is taken from the power model derived from [1]. It can be seen, for instance, that with a void fraction of 0.60, the new developed composite (designed with the distribution modulus of 0.25, which has a similar density as the traditional gypsum board of 0.93 g/cm³), has obtained

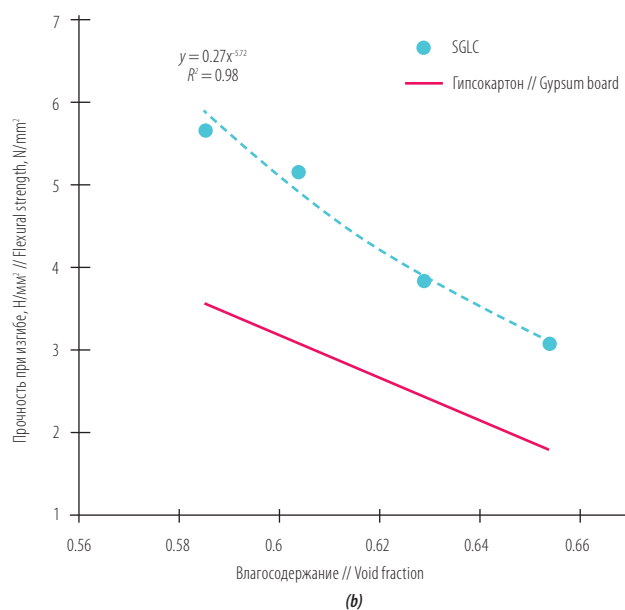
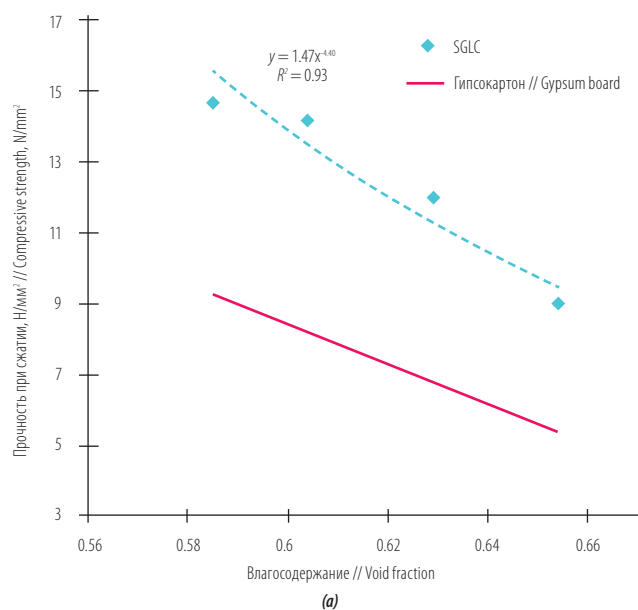


Рис. 11. Зависимость предела прочности нового композита и гипсокартона от расчетного значения влагосодержанию: (а) прочность при сжатии; (б) прочность при изгибе

Fig. 11. The strength comparison of the new composite and gypsum board versus the computed void fraction (а) compressive strength; (б) flexural strength

при сжатии и изгибе увеличилась на 73,3 % и 70,0 % соответственно.

Таким образом, показано, что, хотя прочность нового композита и подчиняется тому же правилу (т. е. прочность и влагосодержание находятся в степенной зависимости), для нового композита можно получить намного более высокую прочность при сохранении идентичной плотности/пористости.

3.3.3 Теплофизические свойства

В исследованиях, посвященных строительным технологиям, особое внимание всегда уделяется огнестойкости материалов, так как это свойство играет решающую роль в обеспечении противопожарной безопасности. Во избежание преждевременного обрушения при нагревании основные конструкции сооружения должны иметь эффективную противопожарную защиту. Для обеспечения высокой огнестойкости конструкций зданий очень важно добиться оптимальных теплофизических показателей, таких как, например, низкая теплопроводность. С другой стороны, низкая теплопроводность строительных конструкций также способствует улучшению теплового комфорта в помещении благодаря низкому теплообмену между внутренними помещениями и наружным воздухом.

Удельная теплоемкость — это количество энергии, которое требуется для повышения температуры единицы количества вещества на определенную величину, в то время как теплопроводность является свойством материала, которое определяет его способность проводить тепло. Поэтому оба эти показателя очень важны для обеспечения противопожарной безопасности и высокого уровня теплового комфорта внутри

improvement of 73.3 % and 70.0 % in compressive and flexural strength, respectively.

Hence it is demonstrated here that although the strength of the new composite has the same rule, i.e. the relation of the strength and the void fraction is a power law, a much higher strength can be reached while keeping a similar density/porosity in this newly developed composite.

3.3.3 Thermal properties

Being one of the key topics in building technology research, fire resistance is always receiving the special attention due to its very important role in the fire safety. To prevent the premature collapse when heated, the main building structures should have good fire separations. To assure an excellent fire resistance of a building structure, good thermal properties like low thermal conductivity is very important to be obtained. On the other hand, the low thermal conductivity of the applied building structure also contributes to a good thermal comfort due to the low heat transfer through it between the indoor and outdoor conditions.

The specific heat capacity is the measure of the energy required to increase the temperature of a unit quantity of a substance by a certain temperature interval, while the thermal conductivity is the property of a material that indicates its ability to conduct heat. Hence both properties are very important to assure a good fire safety as well as a high indoor thermal comfort. The thermal conductivity of one material is related with its density and composition, which is already extensively studied [10–13]. Here, the thermal conductivity and the volumetric specific heat capacity of the newly developed SGLC are investigated.

здания. Теплопроводность материала зависит от его плотности и состава, что уже было исследовано достаточно широко [10–13]. В данной статье изучается теплопроводность и объемная теплоемкость только что разработанного SGLC.

Здесь снова применяется промышленный анализатор теплопередачи (ISOMET модели 2104). Для исследования был изготовлен образец размерами $200 \times 100 \times 30$ мм, который сначала выдерживался в условиях окружающей среды на протяжении семи суток после распалубки, а затем высушивался в вентилируемом сушильном шкафу при 40°C до постоянной массы.

Зависимость коэффициента теплопроводности от модуля распределения показана на **рис. 12a**. При увеличении модуля распределения теплопроводность сначала снижается, а затем остается стабильной, при этом минимальное значение $0,19 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ достигается при модуле распределения $0,30$. На **рис. 12b** показана зависимость между плотностью композита и коэффициентом теплопроводности. Очевидно, что теплопроводность остается стабильной при низкой плотности материала, а затем быстро повышается при ее увеличении. Эти выводы соответствуют результатам исследований авторов работ [10, 12], которые пришли к заключению, что теплопроводность зависит не только от плотности, но и довольно сильно — от состава материала.

Следует отметить, что низкая теплопроводность достигается не только за счет снижения плотности. В данном случае коэффициент теплопроводности $0,21 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ был получен при влагосодержании $0,604$ (с плотностью $0,93 \text{ г}/\text{см}^3$), в то время как при том же влагосодержании для обычного гипсокартона теплопроводность составляет $0,30 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ (см. раздел 2.2.2 в №1 (23), 2012) [12]. Таким образом, мы видим, что

The commercial heat transfer analyzer (ISOMET Model 2104) is again deployed here. For the measurement, a sample is produced with a unified size of $200 \text{ mm} \times 100 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$, and the sample is always first cured at ambient conditions for seven days after demolding, and then dried in a ventilated oven at 40°C until the mass is constant.

The measured thermal conductivity versus the applied distribution modulus is shown in **fig. 12a**. The thermal conductivity first decreases and then remains stable with the increase of the distribution modulus, whereas a minimum value of $0.19 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ is reached at a distribution modulus of 0.30 . **Fig. 12b** shows the relation between the density of the composite and the relevant thermal conductivity. It is clear that the thermal conductivity remains stable at a lower density and then increases quickly with the increase of the density. This is in line with [10, 12], who reported that the thermal conductivity is related not only with the density, but also strongly with the composition.

It should also be pointed out that to reach a lower thermal conductivity, it is not enough only to consider the reduction of the density. Here, a thermal conductivity of $0.21 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ is obtained at a void fraction of 0.604 (with the density of $0.93 \text{ g}/\text{cm}^3$), while in the previous section the thermal conductivity of $0.30 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ is obtained at the same void fraction for normal gypsum board [13]. Hence, it can be seen that a 30 % reduction of the thermal conductivity is reached with the new developed SGLC.

The measured volumetric specific heat capacity is listed in **table 6**. It can be noticed that the density is again not linked linearly with the volumetric specific heat capacity, and an optimal value is obtained at the distribution modulus of 0.25 . Compared to the normal gypsum board, the

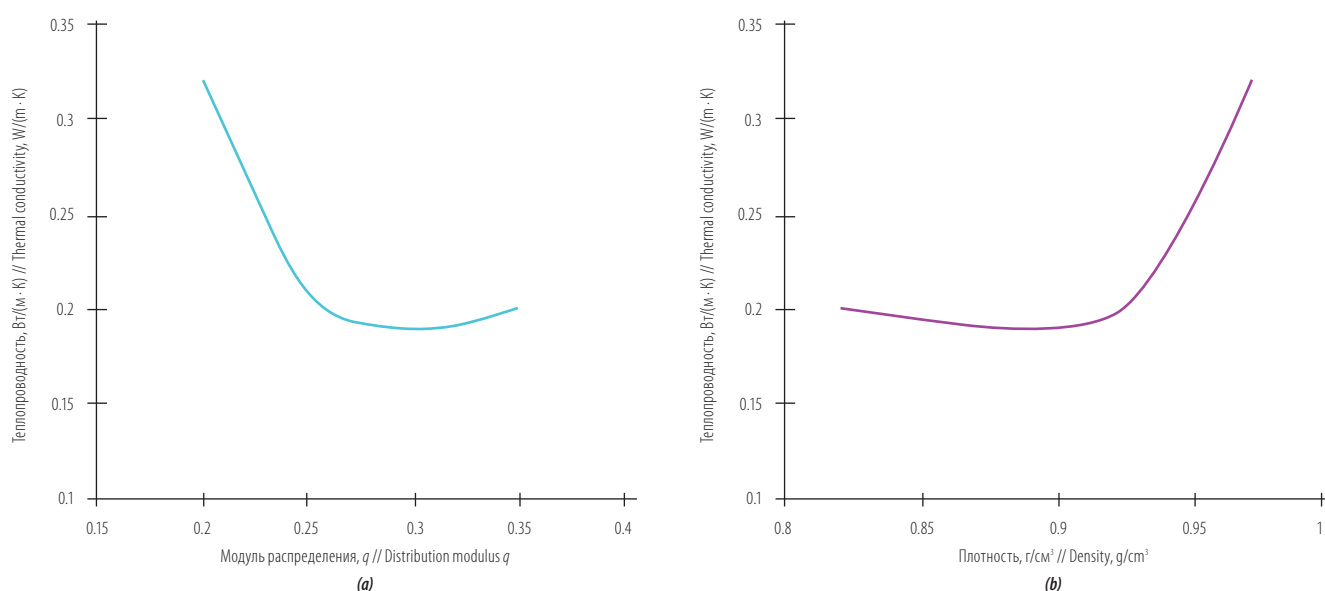


Рис. 12. Зависимость коэффициента теплопроводности от модуля распределения композита (a) и плотности (b)
Fig. 12. The measured thermal conductivity (a) versus the used distribution modulus of composite; (b) versus the density

Таблица 6. Теплофизические свойства SGLC при комнатной температуре

Table 6. The thermal-physical properties of the SGLC at room temperature

Модуль распределения (q) // Distribution modulus (q)	Плотность (г/см ³) // Density (g/cm ³)		Объемная теплоемкость (Дж/(м ³ ·К)) // Volumetric heat capacity (J/(m ³ ·K))
	Расчетная // Computed	Экспериментальная // Measured	
0.20	0.98	0.97	1.04 × 10 ⁶
0.25	0.93	0.93	1.05 × 10 ⁶
0.30	0.88	0.89	0.89 × 10 ⁶
0.35	0.81	0.82	0.73 × 10 ⁶

при использовании нового композита SGLC теплопроводность снижается до 30 %.

Результаты исследования объемной теплоемкости приведены в табл. 6. Можно отметить, что здесь снова нет линейной зависимости между плотностью и объемной теплоемкостью, при этом оптимальное значение достигается при модуле распределения 0,25. По сравнению с обычным гипсокартоном объемная теплоемкость нового материала SGLG немного ниже при том же влагосодержании (плотности). Например, объемная теплоемкость композита SGLG составляет $1,05 \times 10^6$ Дж/(м³·К) при плотности 0,93 г/см³, в то время как у обычного гипсокартона отмечается теплоемкость $1,20 \times 10^6$ Дж/(м³·К) при практически такой же плотности (0,96 г/см³). Это, вероятно, можно объяснить различием составов обычного гипсокартона и SGLC, учитывая наличие в последнем легкого заполнителя.

4. Разработка гипсового раствора, очищающего воздух

В данном разделе представлены разработки гипсового раствора, способного очищать воздух. Для получения такой возможности применяется технология окисления при гетерогенном фотокатализе (PCO).

4.1 Разработка материалов

Фотокатализатор играет важную роль при применении технологии PCO, но традиционно используемый TiO₂ невозможно активировать в диапазоне видимого света по причине более широкой запрещенной зоны [14]. Так как внутри помещений практически не бывает ультрафиолетового излучения, в настоящем исследовании в качестве фотокатализатора использовался модифицированный оксид титана TiO₂.

Таким фотокатализатором является легированный углеродом TiO₂, под названием KRONOClean 7000 (Kronos, Германия), который производится путем смешивания измельченного титана с органическим

volumetric specific heat capacity of the new SGLC is slightly lower at the same void fraction (density), for instance, the volumetric specific heat capacity is 1.05×10^6 J/(m³·K) with a density of 0.93 g/cm³, whereas it is 1.20×10^6 J/(m³·K) with a similar density (0.96 g/cm³) in case of normal gypsum board. This probably can be explained from the difference between the composition of normal gypsum board and the developed SGLC, especially considering the applied light-weight aggregates.

4. Development of air purifying gypsum plaster

In this section the development of a gypsum plaster with air purifying ability is presented. This is achieved by applying the technology of heterogeneous photocatalysis oxidation (PCO).

4.1 Materials development

Photocatalyst plays an important role in the PCO application, but traditional TiO₂ cannot be activated under visible light range due to its larger band gap [14]. Accordingly, a modified TiO₂ is used as the photocatalyst in the present study since there is almost no UV light available in indoor conditions.

This photocatalyst is a carbon-doped TiO₂ named KRONOClean 7000 (Kronos, Germany), which is produced by mixing a fine grained titanium compound with an organic carbon compound and subsequent thermal treatment at temperatures up to 350 °C [15]. The cut-off wavelength is shifted from 388 nm (band gap of 3.20 eV) to 535 nm (band gap of 2.32eV) after this process which corresponds to bluish green light [16].

The modification indicates that only 2.32 eV waves to be absorbed which means the visible light can be used to activate the powder as photocatalyst. The basic physical properties of the employed photocatalyst are shown in table 7 (values are taken from Kronos).

Таблица 7. Физические показатели использованного фотокатализатора

Table 7. The physical properties of the used photocatalyst

Параметр // Parameter	Фотокатализатор // Photocatalyst
Содержание TiO ₂ (ISO 591) // TiO ₂ content (ISO 591)	> 87.5 % // > 87.5 %
Модификация кристалла // Crystal modification	анатазная форма // anatase
Плотность (ISO 787, Часть 10) // Density (ISO 787, Part 10)	3.9 г/см ³ // 3.9 g/cm ³
Размер кристаллита // Crystallite size	прибл. 15 нм // approx. 15 nm
Удельная площадь поверхности (BET) // Specific surface area (BET)	> 225 м ² / г // > 225 m ² / g
Объемная плотность // Bulk density	350 г / л // 350 g / l
Макс. температура обработки // Max. processing temperature	150 °C
Уровень pH при применении // Application pH-range	4–9

Таблица 8. Состав смеси гипсового раствора со свойствами PCO
Table 8. Mix design for the PCO gypsum plaster

Материалы // Materials	β -геми- гидрат (г) // β -hemi- hydrate (g)	Фотоката- лизатор (г) // Photocata- lyst (g)	Вода (г) // Water (g)	Активатор (г) // Accelerator (g)
Смесь 1 // Mix 1	255.9	7.68	166.3	0
Смесь 2 // Mix 2	255.9	12.8	166.3	0
Смесь 3 // Mix 3	224.1	6.73	190.4	1.68
Смесь 4 // Mix 4	224.1	11.21	190.4	1.68
Эталон // Ref	255.9	0.0	166.3	0

углеродным составом и последующей тепловой обработкой при температурах, достигающих 350 °C [15]. После этого процесса критическая длина волны смещается с 388 нм (запрещенная зона 3,20 эВ) до 535 нм (запрещенная зона 2,32 эВ), что соответствует голубовато-зеленому свету [16].

Модификация приводит к тому, что поглощаются только волны с энергией 2,32 эВ, что означает возможность использования видимого света для активации порошка в качестве фотокатализатора. Базовые физические свойства использованного фотокатализатора представлены в табл. 7 (данные компании Kronos).

Фотокатализатор добавляется к гипсовой смеси при перемешивании с другими твердыми ингредиентами. Дозировка фотокатализатора рассчитывается как доля от вяжущего (в данном случае β -гемигидрата). Приготавливалось два вида состава гипсовой смеси, с водогипсовым соотношением $B/\Gamma = 0,65$ и $0,80$ по массе. Технология перемешивания, как и методика выдержки такие же, как в работе [1]. Состав смеси и количество фотокатализатора представлены в табл. 8.

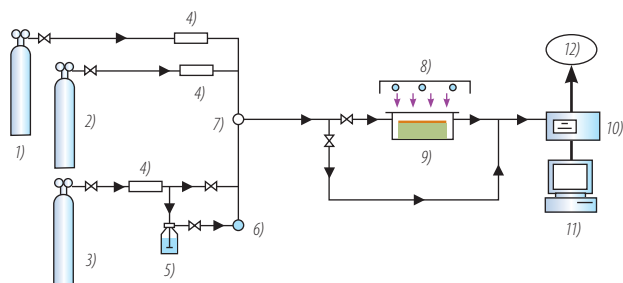


Рис. 13. Схема установки фотокаталитического разложения: 1. — Поддача газа NO. 2. — Поддача газа NO₂. 3. — Синтетический воздух. 4. — Прибор для измерения массы. 5. — Увлажнитель. 6. — Регулятор влажности. 7. — Датчик для определения температуры и относительной влажности. 8. — Источник света. 9. — Реактор. 10. — Анализатор NO_x. 11. — Компьютер. 12. — Газоотвод

Fig. 13. Schematic diagram of photocatalytic degradation set-up. 1. — NO gas supply. 2. — NO₂ gas supply. 3. — Synthetic air. 4. — Mass controller meter. 5. — Humidifier. 6. — Humidity controller. 7. — Temperature and relative humidity sensor. 8. — Light source. 9. — Reactor. 10. — NO_x analyzer. 11. — Computer. 12. — Vent

Here, the used photocatalyst is applied to the gypsum plaster by mixing it with the other solid ingredients in the mixing process. The dosage of the photocatalyst is calculated based on the proportion of the used binder (i.e. β -hemihydrate here). Two types of gypsum plaster are prepared with different water/hemihydrate ratio by mass (W_0/H_0), namely 0.65 and 0.80. The mixing procedure as well as the curing method is the same as introduced in [1]. The mixes and the dosage of the photocatalyst are listed in table 8.

4.2 Experimental set-up

A test set-up is developed based on ISO standard 22197-1: 2007. The experimental set-up is composed of the reactor, visible light source, target gas pollutant supply, transport gas supply, analyzer, mass controller meters, relative humidity valve, and parameter measurement apparatus such as temperature and relative humidity. The schematic diagram of the set-up is shown in fig. 13. The reactor is made from non-adsorbing plastic materials with a size of 100 × 200 mm² (W × L) which allows a planar sample to be embedded, as shown in fig. 14.

After placing the testing sample in it, the top of the reactor will be tightly covered with a glass plate made from borosilicate allowing the UV or visible light to pass through with almost no resistance. A more detailed description is presented in [14]. The reactor height, the distance between the paralleled surface of the testing sample and the covering glass plate, can be adjusted by the screws in the bottom of the reactor. In the present experiments, the height of 3 mm is used as the standard height. The target pollutant gas can only pass through the reactor along the longitudinal direction by means of appropriate sealing. Visible light is used here. The applied light source consists of three cool day light lamps of each 25 W (Philips, The Netherlands), emitting a visible radiation in the range of 400–700 nm. The irradiance can be adjusted by a light intensity controller. The light intensity is measured with a VIS-BG radiometer (Dr. Gröbel UV-Elektronik GmbH, Germany). The VIS-BG radiometer measures a wavelength range of 400–600 nm with the maximum relative sensitivity at around 460 nm.

The reason that the VIS-BG radiometer with this measurement range is chosen lies in the characteristics of the photocatalyst used in the experiment. The developed carbon-doped TiO₂ can be activated in the bluish green light region which is the same as the measurement range that the radiometer has. The VIS-BG radiometer has a measuring range up to 2000 W/m² with the resolution of 0.1 W/m².

NO is used as target pollutant, the used gas consists of a certain amount of NO (10–50 ppm) stabilized in nitrogen (N₂). Because of the final target NO concentration ranges in the orders of ppb, as transport fluid synthetic air is used, which is composed of 20.5 vol. % of oxygen (O₂) and 79.5 vol. % of N₂, which is humidified by flowing through a demineralized water filled bottle. The target concentration of NO is adjusted by the mass controller meters.

4.2 Подготовка эксперимента

Установка для теста собиралась в соответствии со стандартом ISO 22197-1: 2007. Она состояла из реактора, источника видимого света, источника конечного газа-загрязнителя, источника газа-носителя, анализатора, прибора для контроля массы, клапана относительной влажности и аппарата для измерения температуры и относительной влажности. Схема установки показана на **рис. 13**. Реактор изготовлен из неабсорбирующих пластмасс и имеет размеры $100 \times 200 \text{ мм}^2$ (Ш \times Д), что позволяет установить внутри плоский образец, как показано на **рис. 14**.

После установки образца в реактор его верхняя часть плотно закрывается стеклянной пластиной из боросиликата, которая пропускает УФ-лучи или видимую часть света практически без каких-либо ограничений. Более подробное описание методики испытания представлено в работе [14]. Высота реактора, расстояние между верхней поверхностью испытуемого образца и пластиной защитного стекла регулируются при помощи винтов в нижней части реактора. В данном эксперименте в качестве стандарта использовалась высота 3 мм. Газ-загрязнитель мог проходить через реактор только в продольном направлении ввиду соответствующих ограничений. Для эксперимента использовался видимый свет. Источник света представлял собой три лампы холодного дневного света, по 25 Вт каждая (Philips, Нидерланды), которые излучали свет в видимом спектре 400–700 нм. Интенсивность излучения настраивалась при помощи контроллера интенсивности света. Интенсивность света измерялась радиометром VIS-BG (Dr. Gröbel UV-Elektronik GmbH, Германия), который используется для измерения длины волны в диапазоне 400–600 нм при максимальной относительной чувствительности около 460 нм.

Причина использования радиометра VIS-BG с таким диапазоном измерений заключается в характеристиках фотокатализатора, который применялся во время эксперимента. Легированный углеродом TiO_2 может быть активирован в зоне голубовато-зеленого света, которая соответствует диапазону измерений радиометра (до 2000 Вт/м^2 с разрешением $0,1 \text{ Вт/м}^2$).

В качестве загрязнителя использовался NO , который состоял из NO (10–50 миллионной доли),

Таблица 9. Условия проведения экспериментов

Table 9. The experimental conditions employed in the tests

Параметры // Parameters	Условия испытаний // Test conditions
Высота реактора (мм) // Reactor Height (mm)	3.0
Изначальная концентрация NO (миллионные доли на единицу объема) // Initial NO concentration (ppmv)	0.5
Объемный расход (л / мин) // Volumetric flow rate (L / min)	3.0
Относительная влажность (%) // Relative humidity (%)	50.0
Интенсивность света E ($\text{Вт} / \text{м}^2$) // Light intensity E (W / m^2)	10.0

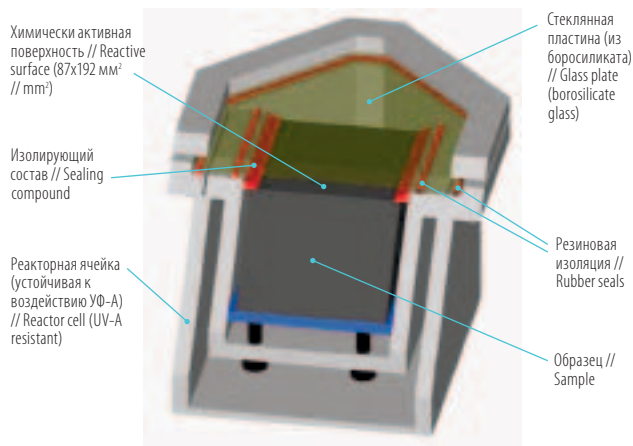


Рис. 14. Схема реактора [17]

Fig. 14. Schematic diagram of the reactor [17]

Pollutant (NO) and total NO_x are measured using a chemiluminescent NO_x analyzer (HORIBA 370, Japan). The analyzer, with a detection limit of 0.5 ppbv, measures the concentration in steps of 5 seconds while the corresponding NO_x concentration is computed by the difference of NO_x and NO . During the measurement, the analyzer constantly samples gas with a rate of 0.8 l/min.

4.3 Results

The standard test conditions are based on ISO 22197-1 (2007), to measure the performance of photocatalytic gypsum plaster, as listed in **table 9**.

Fig. 15 shows a typical concentration change of NO_x during the PCO reaction.

The photocatalytic oxidation efficiency of NO is calculated from

$$\text{NO}_{\text{con}}(\%) = \frac{C_{\text{NO},\text{in}} - C_{\text{NO},\text{out}}}{C_{\text{NO},\text{in}}} \times 100\%, \quad (5)$$

where $C_{\text{NO},\text{out}}$ is defined as the average NO concentration of the last five minutes in the measurement time.

However, NO_2 is generated during the oxidation reaction of NO (**fig. 15**). Not all the produced NO_2 can be oxidized to HNO_3 because a small part of it is released into the air due to desorption. So in case of even NO as single pollutant, the exit pollutant is composed of undegraded NO and the formed intermediate NO_2 .

The overall PCO efficiency of NO_x removal is calculated by

$$\text{NO}_{x,\text{con}}(\%) = \frac{C_{\text{NO}_x,\text{in}} - C_{\text{NO}_x,\text{out}}}{C_{\text{NO}_x,\text{in}}} \times 100\%, \quad (6)$$

where $C_{\text{NO}_x,\text{out}}$ is defined as the average NO_x concentration at exit of the last five minutes in the measurement time.

стабилизированного в азоте (N_2). Из-за колебаний измеряемой концентрации NO на уровне миллиардной доли в качестве газа-носителя использовался синтетический воздух, который на 20,5 об. % состоял из кислорода (O_2) и на 79,5 об. % из N_2 и увлажнялся путем прокачки через емкость с деминерализованной водой. Необходимая концентрация NO регулировалась приборами измерения массы.

Количество загрязнителя (NO) и общего объема NO_x определялось при помощи анализатора хемилюминесценции NO_x (HORIBA 370, Япония). Анализатор с пределом точности в 0,5 миллиардных долей на единицу объема измеряет концентрацию с интервалом пять секунд. Соответствующая концентрация NO_x определялась как разница NO и NO_x . Во время измерений анализатор постоянно берет пробы газа с показателем 0,8 л/мин.

4.3 Результаты

Стандартные условия эксперимента основываются на требованиях стандарта ISO 22197-1 (2007) для измерения эффективности фотокаталитического гипсового раствора, как указано в **табл. 9**.

На **рис. 15** показано типичное изменение концентрации NO_x во время реакции PCO .

Эффективность фотокаталитического окисления NO рассчитывается по формуле

$$NO_{con}(\%) = \frac{C_{NO,in} - C_{NO,out}}{C_{NO,in}} \times 100\%, \quad (5)$$

где $C_{NO,out}$ определяется как средняя концентрация NO в последние пять минут снятия измерений.

Между тем во время реакции окисления NO образуется NO_2 (**рис. 15**), при этом не весь получаемый диоксид азота может окисляться до HNO_3 , так как небольшая его часть выбрасывается в воздух по причине десорбции. Таким образом, даже в случае подачи NO

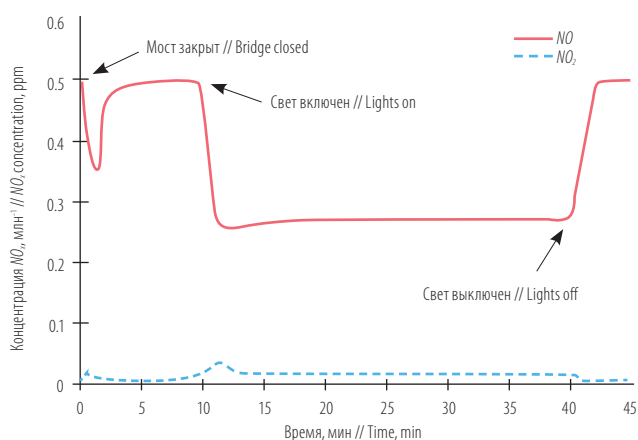


Рис. 15. Схема изменения концентрации NO_x в процессе эксперимента

Fig. 15. Diagram of the NO_x concentration change during a measurement

Таблица 10. Результаты испытаний PCO с фотокаталитическим гипсовым раствором

Table 10. PCO test results with the photocatalytic gypsum plaster

Образец // Sample №	NO_{con} (%)	NO_{xcon} (%)
Смесь 1 // Mix 1	15.0	8.9
Смесь 2 // Mix 2	33.2	23.7
Смесь 3 // Mix 3	22.0	14.9
Смесь 4 // Mix 4	32.5	22.7
Эталон // Ref	0.0	0.0

Таблица 11. Дозировка фотокатализатора

Table 11. The dosage of the photocatalyst

Образец № // Sample No.	В/Г // W_g/H_0	Фотокатализатор // Photocatalyst	
		Дозировка // Dosage (%)	Объемное соотношение // Volumetric proportion (%)
Смесь 1 // Mix 1	0.65	3	0.74
Смесь 2 // Mix 2	0.65	5	1.23
Смесь 3 // Mix 3	0.85	3	0.62
Смесь 4 // Mix 4	0.85	5	1.03

The NO_x conversion is used to study the influence of the different reaction conditions since the NO_2 is an undesired intermediate pollutant and it is considered too.

The experimental results are listed in **table 10**. It can be clearly seen that firstly the idea of usage photocatalyst to degrade the indoor air pollutant is working. With a dosage of only 3 % by mass of the β -hemihydrate, samples of Mix 1 and Mix 3 already show a considerable NO and NO_x conversion. This indicates that the photocatalytic oxidation technique can be a promising technology for the indoor air quality improvement.

[14] studied the effect of the volumetric flow rate on the PCO effect and reported the relation between NO_x conversion and the volumetric flow rate follows an exponential law, reading

$$NO_x(\%) = a \times e^{(-b \cdot Q)}, \quad (7)$$

where a and b are parameters with positive values.

In the present study, a flow rate value of 3.0 L/min is used, while in normal indoor air conditions the flow rate is much lower, which will result in a much higher NO and NO_x conversion according to the expression presented above.

The photocatalytic oxidation reaction is a surface reaction, i.e. the reaction only occurs at the surface of the photocatalyst. Therefore the PCO performance would

как единственного загрязнителя, общий состав загрязнителя на выходе представляет собой неокислившийся NO и образовавшееся промежуточное соединение NO_x .

Общая эффективность PCO в плане удаления NO_x рассчитывается по формуле

$$NO_{x,con}(\%) = \frac{C_{NO_x,in} - C_{NO_x,out}}{C_{NO_x,in}} \times 100\%, \quad (6)$$

где $C_{NO_x,out}$ определяется как средняя концентрация NO_x на выходе в последние пять минут снятия измерений.

Преобразование NO_x используется для определения влияния различных условий реакции, поскольку также следует учитывать, что NO_2 является нежелательным промежуточным загрязняющим веществом.

Результаты эксперимента приведены в **табл. 10**. Очевидно, что первоначальная идея применения фотокатализатора для разложения загрязнителя воздуха внутри помещений работает. В случае, когда присутствие фотокатализатора составляет всего 3 % от массы β -гемигидрата (смеси 1 и 3), значительное преобразование NO и NO_x уже заметно. Это говорит о том, что технология фотокаталитического окисления может быть весьма многообещающей для очистки воздуха внутри помещений.

В работе [14] изучено влияние объемного расхода на результаты PCO и сделан вывод, что показатель преобразования NO_x находится в экспоненциальной зависимости от объемного расхода, что можно выразить формулой

$$NO_x(\%) = a \times e^{(-b \cdot Q)}, \quad (7)$$

где a и b — параметры с положительными значениями.

В настоящем исследовании значение расхода составляет 3,0 л/мин, в то время как при нормальных условиях внутри помещений расход воздуха значительно ниже, что приводит к более высоким показателям преобразования NO и NO_x , согласно представленному выше уравнению.

Реакция фотокаталитического окисления является исключительно поверхностной реакцией, т. е. протекает только на поверхности фотокатализатора. Таким образом, эффективность PCO будет выше при увеличении дозировки фотокатализатора, что подтверждается сопоставлением результатов для смесей 1 и 2, а также 3 и 4, соответственно. Впрочем, это не означает, что чем больше фотокатализатора, тем выше эффективность PCO . Процесс фотокатализа также зависит от многих других факторов, включая площадь поверхности фотокатализатора, пористость подложки, шероховатость ее поверхности и т. д.

В **табл. 11** показана дозировка использованного фотокатализатора в матрице изготовленного гипсового раствора, которая рассчитывается по объемной

increase if the dosage of the photocatalyst increases, which is confirmed by the present data (results of Mix 1 and Mix 2, and of Mix 3 and Mix 4, respectively). However, this does not mean that the more photocatalyst is used, the higher PCO efficiency is followed. PCO is also related with many other factors including the photocatalyst surface area, the porosity of the substrate, and surface roughness of the substrate, etc.

Table 11 shows the dosage of the used photocatalyst in the matrix of the produced gypsum plaster, which is calculated from the volumetric proportion (VP) of the photocatalyst. It can be seen that although the VP of Mix 3 is lower than that of Mix 1, the PCO efficiency of Mix 3 is higher. This probably can be explained by the larger porosity of the gypsum plaster produced from Mix 3 (a higher w_0/h_0), which contributes a higher pollutant absorption which in turn leads to a higher degradation rate of NO_x .

5. Conclusions

The present paper addresses the (de-)hydration of $CaSO_4-H_2O$ systems, the development of $CaSO_4$ -based light-weight composites, and of air purifying of $CaSO_4$ -based materials. The following conclusions can be drawn:

- ▷ The hydration of the β -hemihydrate is studied using an ultrasonic sound velocity method, and the hydration process of the β -hemihydrate is analyzed;
- ▷ The heat evolution during the hydration of the β -hemihydrate is studied and a relation between the temperature and microstructure change is found, and the effect of the initial water content on the hydration behaviour is analyzed;
- ▷ A link between the volumetric specific heat capacity of the dihydrate and the initial water content is found. A model is derived to describe the thermal conductivity of the gypsum boards and the void fraction, considering both the particle shape and the free moisture, and it is validated by experiments;
- ▷ The change of the thermal properties of gypsum board is caused not only by the void fraction, but also considerably by the particle shape in the system. The thermal conductivity value for both nonporous dihydrate and nonporous anhydrite were derived. Also, the derived particle shape factors (C) are in line with *SEM* observations and values presented by [10];
- ▷ A mix design methodology, originally developed for concrete mix design, is employed; and several mixes of light-weight aggregates are designed using different distribution moduli q ;
- ▷ The density as well as the void fraction of the developed composite in its hardened state is studied by both modelling and experiments; a relation between the void fraction and the density is found;

пропорции фотокатализатора. Можно видеть, что, хотя объемная пропорция смеси 3 ниже, чем объемная пропорция смеси 1, эффективность *PCO* смеси 3 выше. Вероятно, это можно объяснить более высокой пористостью гипсового раствора из смеси 3 (более высокое отношение V/G), что приводит к более высокому поглощению загрязнителя, и далее — к повышению степени разложения NO_x .

5. Заключение

В данной статье рассматриваются вопросы дегидрирования и гидратации систем $CaSO_4-H_2O$, разработка легковесных композитов на основе $CaSO_4$, а также способность материалов на основе $CaSO_4$ к очистке воздуха. Можно сделать следующие выводы:

- ▷ Гидратация β -гемигидрата изучается с использованием метода определения скорости распространения ультразвуковых волн, а процесс гидратации β -гемигидрата подвергается анализу;
- ▷ В рамках исследования было изучено выделение тепла во время гидратации β -гемигидрата, обнаружена зависимость между изменениями температуры и микроструктуры, а также проанализировано влияние начального содержания воды на поведение гидратации;
- ▷ Обнаружена связь между объемной удельной теплоемкостью дигидрата и начальным содержанием воды. Выведена модель для описания теплопроводности гипсокартона и влагосодержания с учетом как формы частиц, так и содержания влаги, модель подтверждена экспериментальным путем;
- ▷ Изменение тепловых свойств гипсокартона связано не только с влагосодержанием, но также в значительной степени с формой частиц в системе. Получено значение теплопроводности для непористого дигидрата и непористого ангидрида. Кроме того, полученные факторы формы частицы (C) соответствуют наблюдениям *SEM* и значениям, которые представлены в работе [10];
- ▷ Была использована методология подготовки смеси, которая изначально разрабатывалась для подготовки бетонной смеси; подготовлены некоторые смеси с легковесными наполнителями с различными показателями модуля распределения q ;
- ▷ Плотность, равно как и влагосодержание полученного композита в затвердевшем состоянии, изучалась путем моделирования и проведения экспериментов; обнаружена зависимость между влагосодержанием и плотностью;
- ▷ Изучены механические свойства нового композита, выполнено сравнительное исследование прочности композита и обычного гипсокартона;

- ▷ The mechanical properties of the new composite are investigated, a comparative study on strength is performed on the composite and traditional gypsum board; and the effect of the applied distribution moduli on the strength is discussed;
- ▷ The thermal physical properties of the new composite are investigated. The effect of the used distribution moduli is analyzed; a link between the density and the thermal properties is derived;
- ▷ The distribution modulus q of 0.25 seems to provide a material with optimum mechanical and thermal properties;
- ▷ The gypsum with air purifying properties is developed. The test results indicate that the photocatalytic oxidation (PCO) technology can be successfully used in gypsum plaster to improve indoor air quality. The comparative study also shows the effect of the used substrate on the pollutant degradation rate.

Acknowledgements

The authors wish to express their appreciations to Prof. Dr. H. U. Hummel and Mrs. K. Engelhardt from Knauf Gips KG (Germany) and Dr. S. P. Blöss and Dr. L. Elfenthal from Kronos (Germany) for providing materials. They furthermore express their gratitude to the European Commission (I-SSB Project, Proposal No. 026661-2) for funding this research, as well as to the following sponsors of the Building Materials research group at TU Eindhoven: Bouwdienst Rijkswaterstaat, Graniet-Import Benelux, Kijlstra Betonmortel, Struyk Verwo, Attero, Enci, Provincie Overijssel, Rijkswaterstaat Directie Zeeland, A&G Maasvlakte, BTE, Alvon Bouwsystemen, V.d. Bosch Beton, Selor, Twee "R" Recycling, GMB, Schenk Concrete Consultancy, Intron, Geochem Research, Icopal, BN International, APP All Remove, Consensor, Eltomation, Knauf Gips, Hess ACC Systems and Kronos (in chronological order of joining). ◀

Литература // References

- [1] Yu, Q. L., Brouwers, H. J. H. Microstructure and mechanical properties of β -hemihydrate produced gypsum: an insight from its hydration process. *Construction and Building Materials* 25, 2011. P. 3149–3157.
- [2] Andreasen, A. H. M., Andersen, J. Ueber die Beziehungen zwischen Kornabstufungen und Zwischenraum in Produkten aus losen Körnern (mit einigen Experimenten). *Kolloid-Zeitschrift* 50, 1930 (In German). P. 217–228.
- [3] EFNARC. Specification and Guidelines for Self-Compacting Concrete. EFNARC, 2002.
- [4] Hunger, M. An integral design concept for ecological self-compacting concrete. PhD thesis. Eindhoven University of Technology, Eindhoven, The Netherlands, 2010.
- [5] Yu, Q. L., Brouwers, H. J. H. The development of self-compacting gypsum based light-weight composite: a theoretical and experimental investigation. *Cement and Concrete Composite*, under review, 2011.

проанализировано влияние использованных модулей распределения на прочность;

- ▷ Изучены термофизические свойства нового композита. Проанализировано влияние использованных модулей распределения; выявлена связь между плотностью и тепловыми свойствами;
- ▷ Модуль распределения $q = 0,25$, очевидно, обеспечивает оптимальные механические и тепловые свойства для материала;
- ▷ Разработан гипс, способный очищать воздух. Результаты испытаний показали, что технологии фотокаталитического окисления (PCO) можно успешно использовать при производстве гипсового раствора для повышения качества воздуха в помещениях. Сравнительные исследования также демонстрируют влияние использованной подложки на скорость разложения загрязняющего вещества. ◀

Благодарность

Авторы хотели бы выразить свою признательность профессору, доктору Х. У. Хаммелю и г-же К. Энгельгардт из компании Knauf Gips KG (Германия), а также доктору С. П. Блоссу и доктору Л. Эльфенталю из компании Kronos (Германия) за предоставление материалов. Они также выражают благодарность Европейской Комиссии (Проект I-SSB, Предложение № 026661-2) за финансирование настоящего исследования, а также благодарят следующих спонсоров группы по исследованию строительных материалов в Технологическом Университете Эйнховена: Bouwdienst Rijkswaterstaat, Graniet Import Benelux B. V., Kijlstra Betonmortel B. V., Struyk Verwo, Attero, Enci, провинцию Overijssel, региональную службу Rijkswaterstaat в провинции Zeeland, A&G Maasvlakte, BTE, Alvon Bouwsystemen B. V., v. d. Bosch Beton, Selor, Twee "R" Recycling, GMB, Schenk Concrete Consultancy, Intron, Geochem Research, Icopal, BN International, APP All Remove, Consensor, Eltomation, Knauf Gips, Hess ACC Systems и Kronos (в хронологическом порядке по времени вступления в проект).

- [6] Hüsken, G., Brouwers, H. J. H. A new mix design concept for earth-moist concrete: A theoretical and experimental study. *Cement and Concrete Research* 38, 2008. P. 1246–1259.
- [7] Hüsken, G. A multifunctional design approach for sustainable concrete, with application to concrete mass products. PhD thesis, Eindhoven University of Technology, Eindhoven, The Netherlands, 2010.
- [8] Hampel, C. Polymer 1* or 2* produced in full production scale (about 3 tons) for extended production tests of gypsum plasterboards. EU Project I-SSB report, 2010.
- [9] Coquard, P., Boistelle, R., Amathieu, L., Barriac, P. Hardness, elasticity modulus and flexion strength of dry set plaster. *Journal of Materials Science* 29, 1994. P. 4611–4617.
- [10] Zehner, P., Schlunder, E. U. Thermal conductivity of granular materials at moderate temperatures. *Chemie Ingenieur Technik* 42 (14), 1970. P. 933–941.
- [11] Somerton, W. H., Chu, S. L., Keese, J. A. Thermal behavior of unconsolidated oil sands. *Society of Petroleum Engineers of AIME Journal* 14, 1974. P. 513–521.
- [12] De Korte, A. C. J., Brouwers, H. J. H. Calculation of thermal conductivity of gypsum plasterboards at ambient and elevated temperature. *Fire and Materials* 34, 2010. P. 55–75.
- [13] Yu, Q. L., Brouwers, H. J. H. Thermal properties and microstructure of gypsum board and its dehydration products: a theoretical and experimental investigation. Accepted by *Fire and Materials*, DOI: 10.1002/fam.1117, 2011.
- [14] Yu, Q. L., Brouwers, H. J. H. Indoor air purification using heterogeneous photocatalytic oxidation. Part I: experimental study. *Applied Catalysis B: Environmental* 92, 2009. P. 454–461.
- [15] Orth-Gerber, J., Kisch, H. Patent US 2005/0227857 A1, October 2005.
- [16] Blöß, S. P., Elfenthal, L. Doped Titanium Dioxide as a Photocatalyst for UV and Visible Light. *International RILEM Symposium on Photocatalysis, Environment and Construction Materials*, Florence, Italy, Eds. P. Baglioni and L. Cassar, RILEM Publications, Bagneux, France, 2007. P. 31–38.
- [17] Hüsken, G., Hunger, M., Brouwers, H. J. H. Proceedings International RILEM Symposium on photocatalysis environment and construction materials-TDP, RILEM Publications, Bagneux, France, 2007. P. 147–154.

