

ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΠΑΡΕΜΒΥΣΜΑΤΩΝ ΙΠΤΑΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑΣ ΓΙΑ ΠΥΡΑΝΤΟΧΑ ΧΩΡΙΣΜΑΤΑ ΣΤΗΝ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ Η ΑΛΛΩΝ ΔΟΜΙΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ

Διονύσιος Μάτσας

Χημ. Μηχ/κος ΕΜΠ, Υ.Δ. ΕΜΠ, Σχολή Χημ. Μηχ/κων ΕΜΠ, ΑΧΑ Ασφαλιστική ΑΕ

Αγγελική Μουτσάτσου

Αναπλ. Καθ. ΕΜΠ, Σχολή Χημ. Μηχ/κων ΕΜΠ, Εργ. Ανόργανης & Αναλυτικής Χημείας

Ελένη Κατσίκια

Χημ. Μηχ/κος ΕΜΠ, Σχολή Χημ. Μηχ/κων ΕΜΠ, Εργ. Ανόργανης & Αναλυτικής Χημείας

Λέξεις κλειδιά: Ιπτάμενη Τέφρα, πυράντοχα χωρίσματα, παθητική πυροπροστασία

ΠΕΡΙΛΗΨΗ: Η παθητική πυροπροστασία έχει πρωταρχική σημασία στην εκτίμηση επικινδυνότητας των βιομηχανικών εγκαταστάσεων και αποθηκών. Έχει αποδειχθεί στην πράξη ότι η χρήση πυροδιαμερισμάτων είναι η πιο αξιόπιστη λύση για την προστασία ανθρώπων και περιουσίας καθώς και για τη διευκόλυνση του έργου της πυρόσβεσης. Στην παρούσα μελέτη η Ιπτάμενη Τέφρα (ΙΤ) Πτολεμαΐδας χρησιμοποιείται για την κατασκευή πλακιδίων ΙΤ – Τσιμέντου με περιεκτικότητα τέφρας 40 – 80% κ.β. για κατασκευή πυράντοχου υλικού. Τα δοκίμια εκτίθενται σε πρότυπη καμπύλη θερμοκρασίας σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο UNE 23093-1. Ακολούθως υποβάλλονται σε ανάλυση μέσω XRD, TG-DSC, και ηλεκτρονικού μικροσκοπίου SEM πριν και μετά την έκθεση σε υψηλή θερμοκρασία ούτως ώστε να διαπιστωθούν και να επαληθευτούν οι συνέπειες της έκθεσης αυτής.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ανακύκλωση παραπροϊόντων και αποβλήτων βιομηχανικών διεργασιών είναι στρατηγικής σημασίας τακτική για την προστασία του περιβάλλοντος. Ειδικότερα υπάρχουν περιπτώσεις που τα παραπροϊόντα, εξαιτίας της σύστασής τους, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για εφαρμογές υψηλής αξίας και να ανταποκριθούν επαρκώς συγκρινόμενα με υλικά τα οποία παράγονται από πρωτογενείς πρώτες ύλες. Άμεσες συνέπειες είναι η εξοικονόμηση φυσικών πόρων, η μείωση κόστους διαχείρισης και επεξεργασίας των αποβλήτων, η μείωση των ποσοτήτων των αποβλήτων και κατ' επέκταση η προστασία του περιβάλλοντος. (Matsas & al 2007)

Η ΙΤ, παραπροϊόν της καύσης του λιγνίτη στους ΑΗΣ, διαθέτει σύσταση και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά που την καθιστούν κατάλληλη ως υλικό για την κατασκευή πυράντοχου υλικού. Η ΙΤ μπορεί να χρησιμοποιηθεί με προσθήκη τσιμέντου Portland σε αναλογίες από 20-60% κ.β. για τη κατασκευή πυράντοχων παρεμβυσμάτων διαφόρων παχών.

Το μικρό μέγεθος κόκκων, η χημική και ορυκτολογική σύσταση της ΙΤ χαρίζουν στο υλικό εξαιρετική συμπεριφορά σε συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών με ελάχιστη μεταβολή διαστάσεων, σταθερότητα, χαμηλή θερμική αγωγιμότητα και υψηλή ανθεκτικότητα στις υψηλές θερμοκρασίες. Το νέο υλικό μπορεί είτε να χρησιμοποιηθεί για τη κατασκευή πυράντοχων χωρισμάτων είτε για την ενίσχυση της παθητικής πυροπροστασίας υφιστάμενων δομικών στοιχείων συμβατικών ή μεταλλικών κατασκευών. (Vilches & al 2003)

Η παθητική πυροπροστασία αποτελεί το πλέον αποτελεσματικό μέσο για τη διασφάλιση της ανθρώπινης ζωής και της περιουσίας. Στατιστικά ζημιών ασφαλιστικών εταιρειών αποδεικνύουν ότι βιομηχανικές εγκαταστάσεις και αποθήκες με ελλιπή ή ανεπαρκή παθητική πυροπροστασία οδηγήθηκαν σε ζημιές ολικής καταστροφής κατά τη διάρκεια πυρκαγιών που ξέσπασαν σε αυτές. Η σωστή παθητική πυροπροστασία (πυροδιαμερίσματα, προστασία μεταλλικών στοιχείων υποστρωμάτων και δοκών) έχει ως αποτέλεσμα η κατασκευή να διατηρεί το άρτιό της για παρατεταμένο χρονικό διάστημα και κατά συνέπεια ευνοείται η ασφαλής εκκένωσή της, ο περιορισμός της εξάπλωσης σε όλη την επιφάνεια της εγκατάστασης, ο περιορισμός εξάπλωσης σε ιδιοκτησίες τρίτων ενώ εξασφαλίζεται και πολύτιμος χρόνος για την έγκαιρη επέμβαση της Πυροσβεστικής Υπηρεσίας. (Μάτσας 2006)

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Υλικά

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή των πλακιδίων ήταν Ιπτάμενη Τέφρα Πτολεμαΐδας και τσιμέντο Portland. Η ΙΤ προέρχεται από τον Ατμοηλεκτρικό Σταθμό (ΑΗΣ) παραγωγής ενέργειας Πτολεμαΐδας και αποτελεί παραπροϊόν της καύσης του ορυκτού λιγνίτη. Κατατάσσεται σύμφωνα με ASTM C 618-05 στις τέφρες τύπου C με υψηλή περιεκτικότητα CaO. (ASTM 2005).

Οι πίνακες 1 και 2 περιγράφουν την ορυκτολογική και χημική ανάλυση της ΙΤ αντίστοιχα. Περιέχει σημαντικό ποσοστό υαλώδους φάσης (~20-40%), που έχει άμεση σχέση με την δραστητικότητα και την συμπεριφορά της, ενώ η υψηλή περιεκτικότητα σε CaO της προσδίδει επιπλέον και καλές υδραυλικές ιδιότητες. (Karamberi & al 2006)

Πίνακας 1. Ορυκτολογική ανάλυση ΙΤ Πτολεμαΐδας

ΙΤ Πτολεμαΐδας	
SiO ₂	*
CaSO ₄	*
CaO	*
Ca(OH) ₂	*
(Na, Ca)AlSiO ₃	*
Ca ₂ Al(Al, Si) ₂ O ₈	*
CaAl ₂ Si ₂ O ₈ ×4H ₂ O	*
MgOAl ₂ O ₃ SiO ₂	-
CaCO ₃	-
K ₂ SO ₄ ×H ₂ O	-
Ca ₃ Mg(SiO ₄) ₂	*

Πίνακας 2. Επί % κ.β. χημική σύσταση ΙΤ

ΙΤ Πτολεμαΐδας	
SiO ₂	30.16
Al ₂ O ₃	14.93
Fe ₂ O ₃	5.10
CaO	34.99
MgO	2.69
SO ₃	6.28
Na ₂ O	1.01
K ₂ O	0.42
Απώλεια πύρωσης	3.95

2.2 Κατασκευή των δοκιμίων

Τα δοκίμια κατασκευάστηκαν με αναλογίες 40-80% κ.β. ΙΤ, με το υπολειπόμενο ποσοστό να συμπληρώνεται με την προσθήκη τσιμέντου Portland (60-20%κ.β). Ακολούθως τα υλικά τοποθετούνται σε δοχείο ανάμιξης με την αντίστοιχη ποσότητα νερού και αναμιγνύονται έως ότου δημιουργηθεί ένα ομογενές μίγμα. Μετά την ολοκλήρωση της ανάμιξης το μίγμα εγχύεται εντός καλουπιών διαστάσεων 14 × 11cm σε 3 διαφορετικά πάχη 15, 20 και 25mm. Ακολούθησε συντήρηση των δοκιμίων σε περιβάλλον υγρασίας 90%. Μετά το πέρας 24 ωρών τα καλούπια

απομακρύνονται και τα δοκίμια ενυδατώνονται για 28 ημέρες. Ακολουθεί διακοπή ενυδάτωσης με ακετόνη και διαιθυλαιθέρα αντίστοιχα.

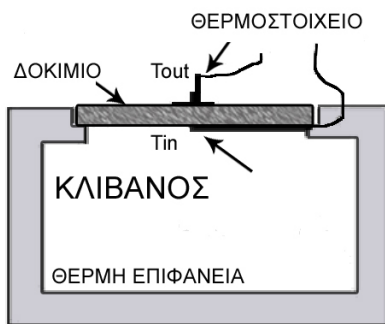
2.3 Ικανότητα Πυραντίστασης

Το ευρωπαϊκό πρότυπο τεστ πυραντίστασης όμοιο με αυτό των ισπανικών κανονισμών UNE 23093-1 αλλά και των γερμανικών DIN, προσομοιώνει πραγματικές συνθήκες πυρκαγιάς και έχει προκύψει από μελέτη και εμπειρία πραγματικών πυρκαγιών. Η προσομοίωση αυτή επιτυγχάνεται με την έκθεση της μιας πλευράς του πυράντοχου παρεμβύσματος σε θερμοκρασιακό προφίλ το οποίο διέπεται από την εξίσωση:

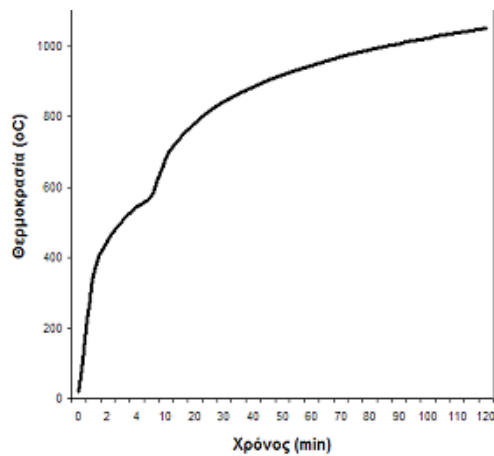
$$T = 20 + 345 \log(8t + 1) \quad (1)$$

όπου T η θερμοκρασία του κλιβάνου σε $^{\circ}\text{C}$ και t ο χρόνος σε sec από την έναρξη του τεστ (Σχ.2). (UNE 23093-1 1998)

Για τη διερεύνηση της ικανότητας πυραντίστασης τα δοκίμια τοποθετούνται επί κάθετου κλιβάνου στον οποίο θα εκτεθεί η μια πλευρά του δοκιμίου σε θερμοκρασία που ανταποκρίνεται στην εξίσωση (1) του πρότυπου τεστ. Δύο θερμοστοιχεία χρησιμοποιούνται για την καταγραφή της θερμοκρασίας εντός του κλιβάνου και της θερμοκρασίας επί της μη εκτεθειμένης πλευράς. Το θερμοστοιχείο εντός του κλιβάνου χρησιμοποιείται για τη κατάλληλη ρύθμιση της θερμοκρασίας του κλιβάνου ούτως ώστε να ανταποκρίνεται στην πρότυπη καμπύλη θερμοκρασίας του προτύπου (Σχ.1). (Vale & al 2005)



Σχήμα 1. Συσκευή δοκιμών



Σχήμα 2. Πρότυπη καμπύλη UNE 23093

Η ικανότητα πυραντίστασης προσδιορίζεται με την έκθεση των δοκιμίων στο θερμοκρασιακό προφίλ, αναφέρεται ως T_{in} , που ορίζει το πρότυπο UNE

23093-1. Σύμφωνα με αυτό η μια πλευρά του δοκιμίου υποβάλλεται σε υψηλές θερμοκρασίες σύμφωνα με την εξίσωση (1) ενώ την ίδια στιγμή, με τη διάταξη που περιγράφηκε παραπάνω, μετράται η εξέλιξη της θερμοκρασίας στην εξωτερική μη εκτεθειμένη πλευρά του δοκιμίου, θερμοκρασία που αναφέρεται ως T_{out} . Ως χρόνος πυραντίστασης του υλικού υπολογίζεται ο χρόνος που απαιτείται μέχρις ότου η μετρούμενη θερμοκρασία στην εξωτερική πλευρά T_{out} φτάσει στους 180°C. (Vilches & al 2003)

2.4 Ανάλυση Υλικών

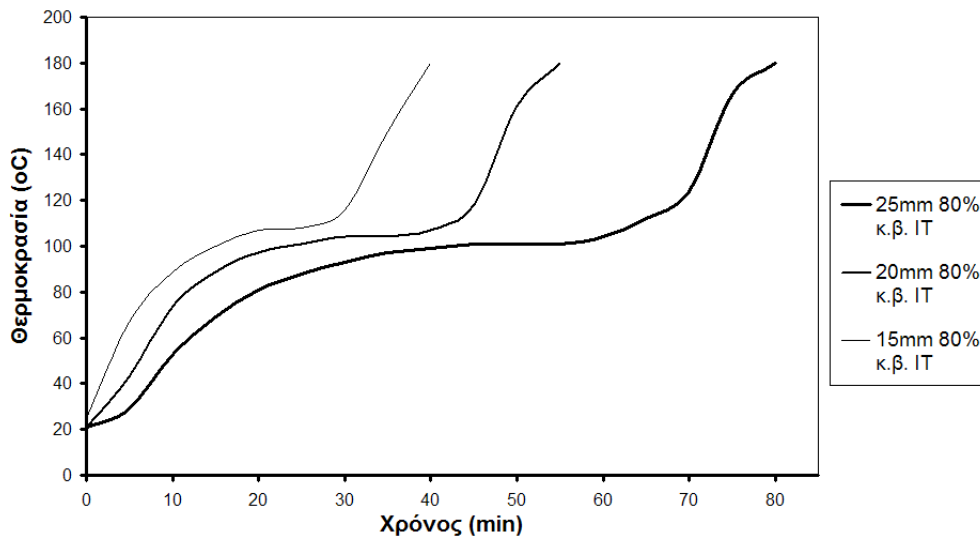
Τα δοκίμια υποβάλλονται σε ανάλυση περίθλασης ακτίνων X (XRD, Siemens D5000 diffractometer, Cu Ka radiation, Ni Filter), θερμοσταθμικής ανάλυσης (TG-DSC, Mettler TGA/SDTA851e) και η μικροδομή τους εξετάζεται σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM).

3. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Για την εξέταση του υλικού τα δοκίμια υποβάλλονται σε θερμική καταπόνηση, σύμφωνα με το πρότυπο UNE 23093-1 από το οποίο προκύπτει και ο χρόνος πυραντίστασής τους, θερμοσταθμική ανάλυση TG για παρακολούθηση της επίδρασης του θερμοκρασιακού προφίλ στο υλικό ανάλογα με το χρόνο παραμονής, XRD και SEM για τις διαφορές στη δομή προ της έκθεσης και κατόπιν αυτής. (Leiva & al 2005)

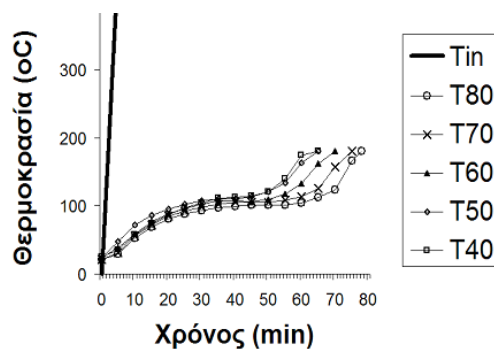
3.1 Ικανότητα πυραντίστασης

Τα δοκίμια που μετρήθηκαν είχαν περιεχόμενη IT 40-80% κ.β. και διατομές 15, 20 και 25mm. Στο Σχήμα 3 παρατίθεται η εξέλιξη της θερμοκρασίας στην εξωτερική πλευρά του δοκιμίου σε συνάρτηση με το χρόνο για δοκίμια της ίδιας σύστασης, 80% κ.β. IT, στις 3 διαφορετικές διατομές. Όπως φαίνεται η αύξηση της διατομής συντελεί και σε αύξηση του χρόνου πυραντίστασης που επιτυγχάνουν τα δοκίμια. Οι τιμές που επιτυγχάνονται είναι 40, 55 και 80 λεπτά για διατομές 15, 20 και 25mm αντίστοιχα.



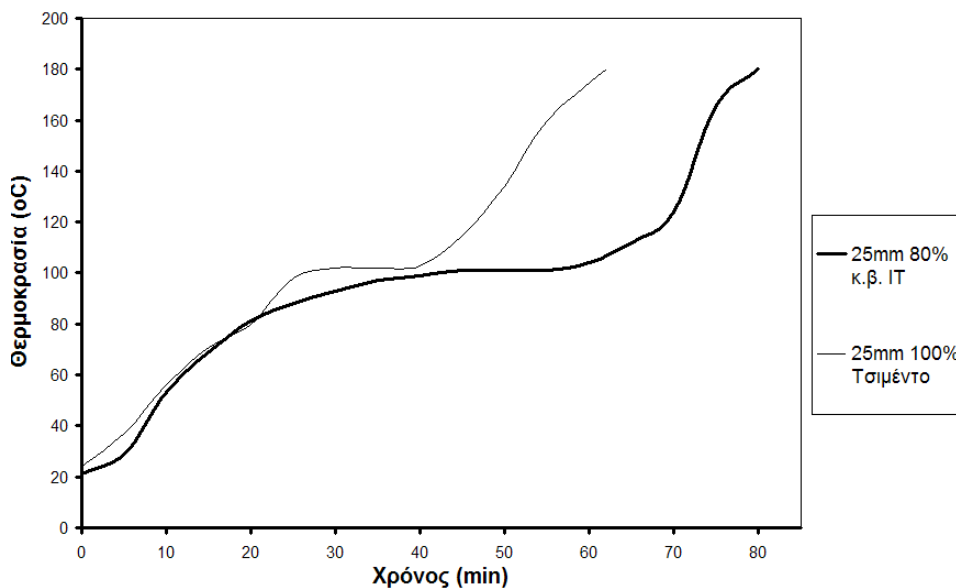
Σχήμα 3. Διάγραμμα χρόνου – θερμοκρασίας στις 3 διατομές δοκιμίων 80% κ.β. ΙΤ

Στο Σχήμα 4 φαίνεται η συμπεριφορά δοκιμίων 40 – 80% κ.β. ΙΤ για την ίδια διατομή των 25mm. Γίνεται αντιληπτό από την καμπύλη θερμοκρασίας – χρόνου ότι καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα της ΙΤ ενισχύεται και η αντίσταση του υλικού στην αύξηση της θερμοκρασίας γεγονός που επιβεβαιώνεται από τη μορφή της καμπύλης θερμοκρασίας – χρόνου. Άμεση συνέπεια της συμπεριφοράς που καταγράφεται στο διάγραμμα είναι η αύξηση χρόνου πυραντίστασής του υλικού συνεπεία της αύξησης της περιεχόμενης ΙΤ.



Σχήμα 4. Συμπεριφορά δοκιμίων 40-80%κ.β. ΙΤ

Στο Σχήμα 5 εμφανίζεται η σύγκριση μεταξύ ενός δοκιμίου 80% κ.β. ΙΤ και ενός δοκιμίου τσιμέντου ίδιας διατομής 25mm. Τονίζεται με αυτό τον τρόπο η διαφοροποίηση της συμπεριφοράς του δοκιμίου σε υψηλές θερμοκρασίες εξαιτίας της παρουσίας ΙΤ. Ο χρόνος που καταγράφεται για το τσιμέντο είναι 62 λεπτά ενώ αντίστοιχα το δοκίμιο της ΙΤ καταγράφει χρόνο πυραντίστασης 80 λεπτών. Είναι χαρακτηριστική η διαφορά που παρατηρείται μετά τα 35 λεπτά χρόνου παραμονής για τα 2 υλικά όπου το υλικό με την ΙΤ εμφανίζει σημαντική αντίσταση στην εξέλιξη της θερμοκρασίας.

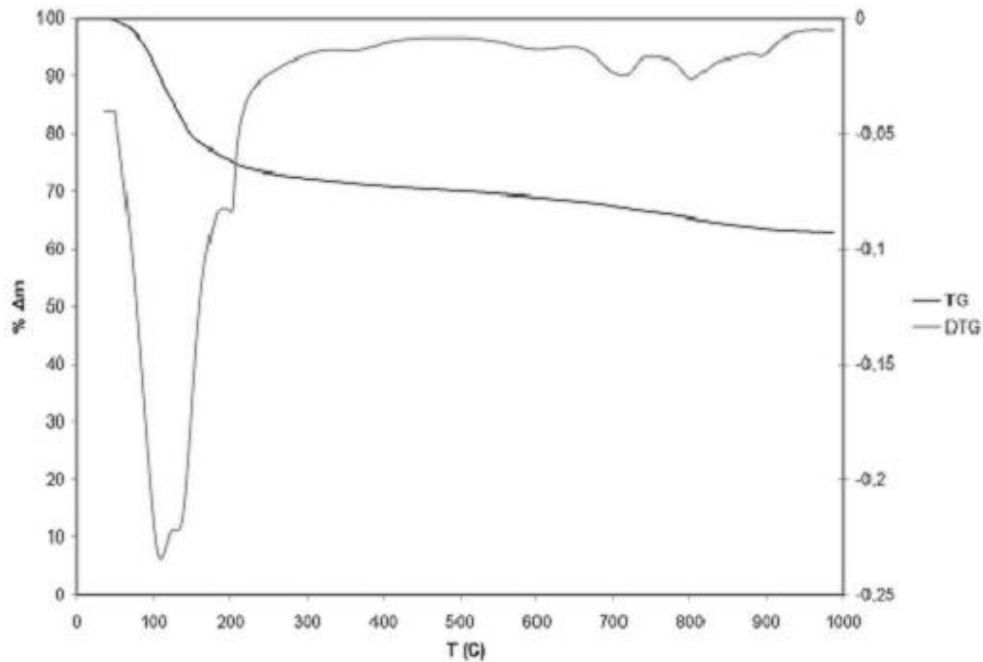


Σχήμα 5. Σύγκριση δοκιμίων 80% ΙΤ και 100% τσιμέντου 25mm.

Συνοψίζοντας η ικανότητα πυραντίστασης του υλικού αυξάνεται αυξανόμενης της % κ.β. περιεκτικότητας σε ΙΤ με τη μέγιστη τιμή να επιτυγχάνεται στην μέγιστη τιμή περιεκτικότητας 80% κ.β. σε ΙΤ. Επιπλέον ο χρόνος πυραντίστασης σε κάθε περίπτωση άνω του 60% ΙΤ είναι μεγαλύτερος από αυτόν που επιτυγχάνεται στην ίδια διατομή με 100% δοκίμιο τσιμέντου. Η αύξηση της διατομής αυξάνει περαιτέρω το χρόνο πυραντίστασης σε κάθε περίπτωση. (Matsas & al 2007)

3.4 Θερμοβαρτομετρική Ανάλυση (TG)

Στο Σχήμα 6 φαίνεται το διάγραμμα TG ενδεικτικά για δοκίμιο 80% κ.β. ΙΤ και αναλύεται η συμπεριφορά υπό την επίδραση της θερμοκρασίας.



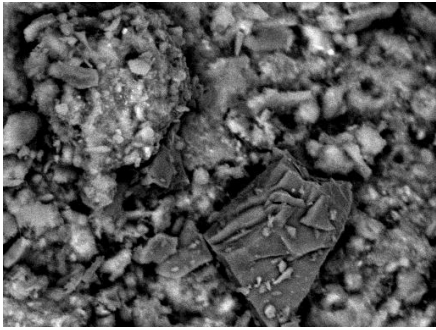
Σχήμα 6. Θερμοβαρτομετρική ανάλυση δοκιμίου 80% κ.β. ΙΤ

Όπως παρατηρήθηκε συνολικά στην ανάλυση όλων των δοκιμίων των διαφόρων συστάσεων :

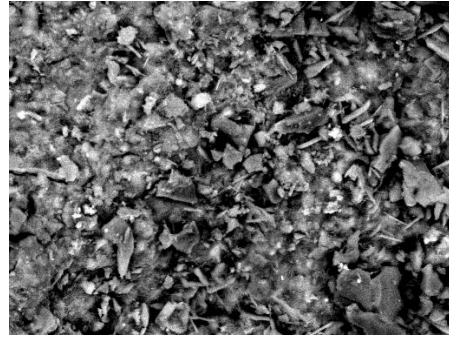
- Από 70 – 180⁰C, απομακρύνονται το H₂O και τα νερά της γύψου
- Από 420 – 480⁰C, διασπάται το Ca(OH)₂
- Από 700 – 900⁰C, απομακρύνονται τα πτητικά αλκάλια, διασπάται το CaCO₃ και MgCO₃
- Από 900⁰C και άνω, αναπτύσσεται ο κρυσταλλικός χαρακτήρας του SiO₂.

3.4 SEM & XRD

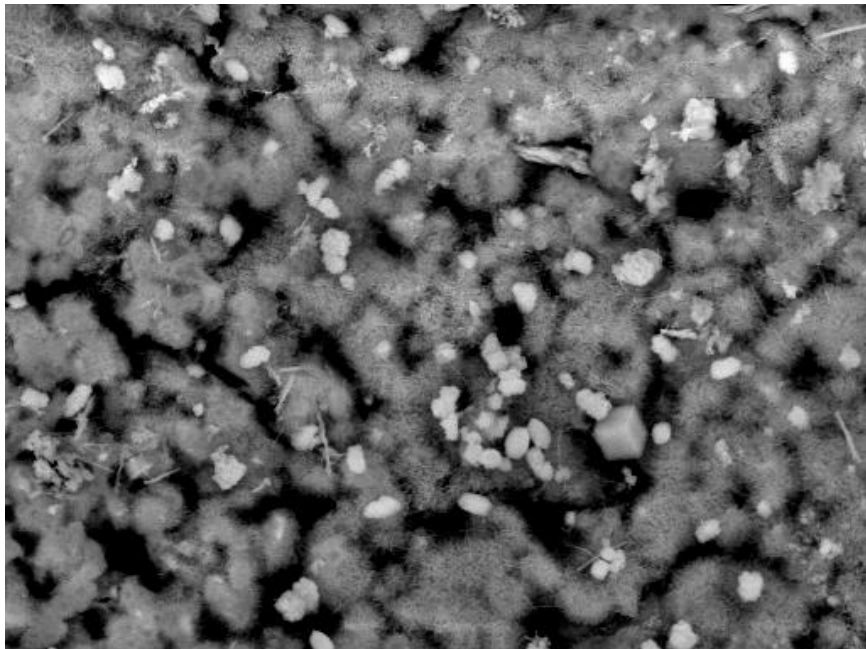
Στις Εικόνες 1-2 απεικονίζονται ενδεικτικά δοκίμια 80% κ.β. και 60% κ.β. ΙΤ αντίστοιχα. Πρόκειται για φωτογραφίες που έχουν ληφθεί σε μεγέθυνση × 1000 πριν την έκθεση σε θερμοκρασία.



Εικόνα 1. Δοκίμο 80% κ.β. ΙΤ



Εικόνα 2. Δοκίμο 60% κ.β. ΙΤ



Εικόνα 3. Δοκίμο 60% κ.β. ΙΤ κατόπιν της έκθεσής του σε θερμοκρασία

Η Εικόνα 3 απεικονίζει δοκίμο 60% κ.β. ΙΤ κατόπιν της έκθεσής του σε θερμοκρασία στο οποίο παρατηρείται και έναρξη πυροσυσσωμάτωσης.

Τα δείγματα υποβλήθηκαν σε ανάλυση με περίθλαση ακτίνων Χ (XRD). Παρατηρείται σε όλα τα δείγματα ότι λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας απομειώνεται η ποσότητα του εντριγκίτη, ενώ αν τα δοκίμια εκτεθούν για παρατεταμένο χρονικό διάστημα και η θερμοκρασία προσεγγίσει τους 1100⁰C δημιουργείται γκελενίτης ο οποίος ευθύνεται για ορισμένες ρωγμές που εμφανίζουν τα δοκίμια και αποδίδονται στον υψηλό συντελεστή διαστολής του. (Matsas 2007)

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Με βάση τα πειραματικά δεδομένα που αναλύονται στην παρούσα μελέτη προκύπτει ότι η ΙΤ έχει τη δυνατότητα και τα χαρακτηριστικά ώστε να αποτελέσει βασικό συστατικό για την κατασκευή πυράντοχων υλικών για την προστασία μεταλλικών και συμβατικών δομικών στοιχείων. Το παραγόμενο υλικό εμφανίζει πολύ καλή συμπεριφορά στη θερμική καταπόνηση, η οποία ενισχύεται όσο αυξάνεται η % κ.β. περιεκτικότητα σε ΙΤ, είναι ιδιαίτερα σταθερό ακόμη και στις υψηλές περιεκτικότητες ΙΤ (70%, 80%), δεν παρουσιάζει μεταβολή διαστάσεων με τη θερμοκρασία, ενώ πολύ σημαντικό είναι το γεγονός ότι ουσιαστικά για την κατασκευή του αξιοποιούνται αυξημένες ποσότητες του παραπροϊόντος αυτού συμβάλλοντας έτσι σε χαμηλό κόστος.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Vilches, L.F., Fernandez-Pereira, C., Olivares del Vale, J. & Vale, J. "Recycling potential of coal fly ash and titanium waste as new fireproof products". *Chemical Engineering Journal*, 95 (2003) 155-161.

Vale, J., Vilches, L.F., Fernandez-Pereira, C. & Leiva, C. "Insulating capacity of fly ash plates used for passive fire protection against fire". *Cement & Concrete Composites*, 27 (2005) 776-781.

Leiva, C., Vilches, L.F., Fernandez-Pereira, C. & Vale, J., "Influence of the type of ash on the fire resistance characteristics of ash-enriched mortars". *Fuel*, 84 (2005) 1433-1439.

Karamberi, A., Moutsatsou, A., "Vitrification of lignite fly ash and metal slags for the production of glass and glass ceramics", *China Particuology*, Volume 4, Issue 5, October 2006, Pages 250-253

Matsas, D., Moutsatsou, A. & Katsika, H., "Investigation of fly ash blocks behavior during thermal exposure and their fire insulating capacity", in *Proceedings R'07 World Congress Recovery of Materials and Energy for Resource Efficiency* (Davos Switzerland September 3-5, 2007), Switzerland (2007)

UNE Spanish Standard 23093-1, Fire resistance tests. Part 1. General requirements, 1998 (1998)

ASTM C 618 – 05 Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use as a Mineral Admixture in Concrete (2005)

Μάτσας, Δ., “Επιθεώρηση & Εκτίμηση Κινδύνων Πυρός”, Βιβλιοθήκη Γενικών Ασφαλίσεων, ΑΧΑ Ασφαλιστική, Αθήνα, (2006), Τεχνική Έκθεση

