

بررسی، تولید آزمایشگاهی و مطالعه عملکرد گرمایی ترکیبات ورمیکولیت جهت ضدحریق کردن سازه های فلزی

کمیل کیهانی¹، علی اصغر حمیدی²

دانشکده مهندسی شیمی دانشکده فنی دانشگاه تهران

komeil.keyhani@gmail.com

چکیده

دو نوع پوشش ضد حریق برای محافظت در مقابل انواع حریق در صنعت وجود دارد. پوشش های ساخته شده بر پایه مواد آلی متورم شونده که غالباً برای آتش سوزی های سلولزی و در منازل مسکونی استفاده می گردد و تا درجه حرارتهای زیر 1000 درجه سانتی گراد مناسب است و پوشش های ساخته شده بر پایه مواد معدنی بویژه میکا و ورمیکولیت که غالباً برای آتش سوزی های هیدروکربنی و در صنایع استفاده می گردد و برای درجه حرارتهای بالای 1000 درجه سانتی گراد مناسب می باشند. در این تحقیق ضمن مطالعه عملکرد گرمایی پوشش های ساخته شده بر پایه مواد معدنی، تلاشی در جهت ساخت و تعیین فرمولاسیون این ترکیبات صورت می گیرد. در این مقاله با توجه به نتایج حاصل از آزمایشات و مقایسه آن ها با نتایج آزمایش بر روی یک نمونه استاندارد، فرمولاسیون اولیه جهت تهیه یک نوع پوشش ضد حریق بدست آمده است.

واژه های کلیدی: ورمیکولیت - میکا - پوشش ضد حریق - حریق.

1- مقدمه

در صنایع نفت، گاز، پتروشیمی و صنایع وابسته همواره خطر ایجاد حریق و گسترش آن به صورت بالقوه وجود دارد، به ویژه اینکه ایجاد حریق موجب تخریب سازه های موجود که اکثراً فولادی هستند، گشته و می تواند خسارات زیادی به بار آورد. وقفه های زمانی بین ایجاد حریق و اطفاء آن ممکن است چند ساعتی به طول بیانجامد که در این زمان سازه به کلی تخریب می شود. پس برای مقابله با شوک اولیه حریق و به تعویق انداختن زمان اثرگذاری آتش بر سازه (زمان رسیدن به دمای 450 درجه سانتی گراد که دمای نرم شدن فولاد تحت بار است) ایجاد راه کارهای اساسی و قابل اجرا ضروری به نظر می رسد. در مورد تاریخچه پوشش های ضد حریق می توان به آغاز ورود پوشش های ضد حریق و انواع آن اشاره کرد. همانطور که بیان شد دو نوع پوشش ضد حریق وجود دارد. نوع اول پوشش های ضد حریق بر پایه مواد آلی متورم شونده (Intumescences) می باشند که در اثر حرارت متورم گشته و با به تله انداختن هوا در بین لایه های خود موجب تاخیر در انتقال گرما می شود. نوع دوم پوشش های ضد حریق بر پایه مواد معدنی به ویژه ورمیکولیت است در این تحقیق ساخت و تهیه نوعی از این پوشش ها که در نهایت به صورت اسپری و توسط فشار هوا روی سازه ها اجرا می شوند و توانایی ایجاد مقاومت حدود چهار ساعت در مقابل حریق هیدروکربنی را دارند مورد بررسی قرار گرفته است. از حدود 35 سال گذشته این پوشش ها توسط شرکت های خارجی نظیر Laf و Cafco به بازار های جهانی عرضه شده که تا کنون بیش از 30 میلیون متر مربع در سراسر جهان اجرا گشته است. لازم به ذکر است که به دلیل نقش بسیار ضروری ورمیکولیت و میکا، بسیاری از مقالات که در مراجع 8 و 9 به آنها اشاره شده است به بررسی و مطالعه دقیق خواص فیزیکی و شیمیایی این مواد معدنی و ترکیبات آنها پرداخته اند [1 و 2].

1- دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی شیمی

2- دانشیار مهندسی شیمی

2- خواص ورمیکولیت و میکا

از آن جائیکه اصلی ترین تشکیل دهنده های این نوع ترکیبات ورمیکولیت و میکا می باشند و بسیاری از ویژگی های ضد حریق نهائی مربوط به خواص این مواد است، نگاهی گذرا بر خواص ویژه این دو ماده می اندازیم. ورمیکولیت با فرمول عمومی $(Mg, Fe^{2+}, Al, Ca, K)_3(Al, Si, Fe^{3+})_4 O_{10}(OH)_2 \cdot 4(H_2O)$ در سیستم مونوکلینیک متبلور شده و دارای سختی 1/5 - 2 در مقیاس موس می باشد. Mg, Ca (نمادی از کاتیون های تبادل پذیر است) تمامی کانیهای گروه میکا بصورت ورقه های بسیار نازکی می شکنند که کانی شناسان آن را مانند کانی تالک " کلیواژمیکا " می نامند. ورمیکولیت دارای آب فشرده در میان لایه های سیلیکاته می باشد. در نتیجه هنگامی که به ورمیکولیت گرما داده می شود، آب خارج شده و کانی منبسط می گرد و در برخی موارد تا 20 برابر حجم اولیه، افزایش حجم پیدا می کند. همچنین لمس این کانی صابونی بوده و از این نظر با تالک قابل مقایسه است. درصد آب آزاد آن حداکثر 0/5 درصد بوده و اسیدیته (pH) دوغاب آن بین 7 - 5/9 است. همچنین وزن مخصوص ورمیکولیت در نمونه های خام و منبسط شده، به ترتیب 56 تا 192 و 460 تا 960 کیلوگرم بر متر مکعب است. این کانی غیر قابل اشتعال می باشد که در دمای $1150 - 1250^{\circ}C$ سخت شده و رسوب می کند. چگالی توده ای ورمیکولیت خام یا کنسانتره بین 640 - 1120 کیلوگرم بر متر مکعب و برای نوع منبسط شده آن $64 - 160 \text{ kg/m}^3$ است و رطوبت آن در دمای کمتر از $110^{\circ}C$ درجه سانتیگراد 4 تا 10 درصد و pH آن در آب 6 تا 9 می باشد. نقطه ذوب این کانی $1315^{\circ}C$ و دمای جوش آن $1200 - 1320^{\circ}C$ و گرمای ویژه آن $1/08 \text{ KJ/Kg}^{\circ}C$ می باشد [1و2].

میکا اصطلاحی عمومی است که به گروهی از کانی های آلومینوسیلیکات با ساختار سیلیکاتهای صفحه ای گفته می شود که از ترکیبات فیزیکی و شیمیایی مختلف تشکیل شده اند. کانیهای خانواده میکا شامل موسکوویت، بیوتیت، فلوگوپیت، لپیدولیت و ناترونیت می باشند. موسکوویت، مهمترین و فراوانترین کانی صفحه ای به شمار می رود. موسکوویت ورقه ای در پگماتیت ها و نوع پولکی در گرانیت، پگماتیت ها و شیست ها پیدا می شود. لپیدولیت در پگماتیت های غنی از لیتیوم تشکیل می شود. فلوگوپیت به صورت رگه ای و توده ای در پیروکسنیت ها و اسکارنهای منیزیم دار گزارش شده است. موسکوویت میکای پتاسیم دار به رنگ سبز یا قوتی که با فرمول شیمیایی $H_2KAl_3(SiO_4)_3$ نشان داده می شود. وزن مخصوص این کانی $2/77 - 2/88 \text{ gr/cm}^3$ ، سختی آن $2/8 - 3/2$ در مقیاس موس، سیستم تبلور منوکلینیک و گرمای ویژه آن در $25^{\circ}C$ برابر $207 \text{ KJ/Kg}^{\circ}C$ است [1و2].

دو ویژگی اساسی ورمیکولیت و میکا پائین بودن ضریب رسانش گرمائی و بالا بودن گرمای ویژه آن ها است که خواص بسیار مناسبی جهت ساخت عایق گرمایی با این مواد است که در جدول 1 ارائه شده است [3].

جدول 1- ضریب رسانش گرمائی و گرمای ویژه ورمیکولیت و میکا

گرمای ویژه ($KJ/Kg^{\circ}C$)	ضریب رسانش گرمائی ($W/m^{\circ}C$)	
0/8-1/08	0/063-0/069	ورمیکولیت
27	0/71	میکا

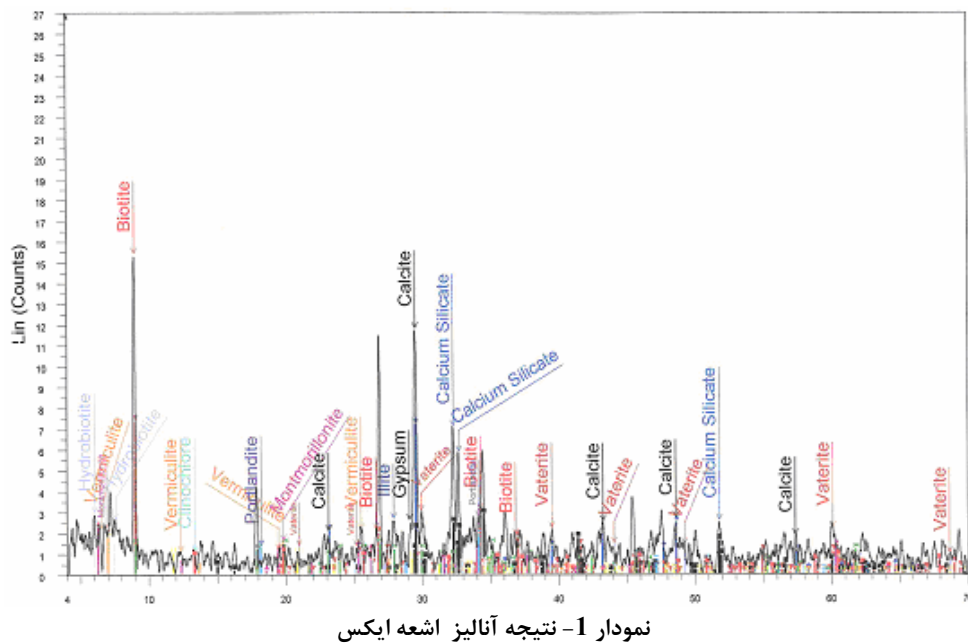
3- انتخاب نمونه مرجع و آنالیز آن جهت تعیین فرمولاسیون اولیه

همانطور که بیان شد هدف تهیه و فرمولاسیون پوشش ضد حرقی است که با اجرای آن بر روی سازه های فلزی، در هنگام بروز حادثه با به تاخیر انداختن زمان توزیع و انتقال گرما موجب کاهش خسارات وارده گردد. به این منظور نیاز به یک نمونه مرجع و پایه مورد قبول برای مقایسه، وجود دارد تا بتوان قضاوت صحیحی از کیفیت محصولی که فرمول بندی و تهیه

شده بدست آورده شود و مشخص گردد آیا نمونه ساخته شده قابلیت های مورد نظر را دارا می باشد یا خیر. لذا محصول شرکت Cafco با نام تجاری Fendolite که تمامی استاندارد های مورد نیاز را کسب کرده است، به عنوان نمونه شاهد در نظر گرفته می شود. پس تمام آزمایشات به شکل یک کار مقایسه ای با این محصول صورت می گیرد و هدف نهایی زمانی محقق می گردد که نتایج آزمایشات در شرایط یکسان روی نمونه ساخته شده و نمونه مرجع نزدیک به هم باشد. پس تمام آزمایشات با نتایج آزمایش روی نمونه مرجع مقایسه می گردد.

آنالیز آزمایشگاه اشعه ایکس دانشکده معدن دانشگاه تهران روی نمونه شاهد منجر به نتایج زیر می شود.

نمودار 1 آنالیز روی نمونه شاهد می باشد. مشخصات دستگاه X.R.D دانشکده معدن دانشگاه تهران به شرح زیر است: دستگاه Bruker-AXS مدل D8-advance با تیوپ مسی و طول موج ثابت 1/54 آنگستروم و زاویه تابش 4-70 درجه می باشد [3].



نمودار 1- نتیجه آنالیز اشعه ایکس

4- تفسیر نمودارها و شناسایی گروه های اصلی

تمام مواردی که در نمودار 1 مشاهده می شوند، در دسته ها و گروه هایی در کنار یکدیگر متعلق به خانواده های مشخص و شناخته شده ای می باشند که در جدول 2 آورده شده است.

به عنوان مثال گروه هایی مانند بایوتیت (Biotite) و مسکوویت (Moscovite) که در آنالیز مشاهده می شوند همگی جزو خانواده میکاها هستند. هیدرو بایوتیت (HydroBiotite) نیز از جذب رطوبت توسط بایوتیت مشتق می شود. همچنین حضور گروه های کربنات کلسیم و ورمیکولیت در آنالیز بخوبی نمایان است. برخی مواد کمیاب مانند کلینوهومیت (Clinohumite) یا ایلیت (Illite) نیز در اینجا مشاهده می گردند که با توجه به مقادیر جزئی احتمالاً جزو ناخالصی می باشد. همچنین با توجه به میزان گچ موجود می توان نتیجه گرفت که این گچ، همراه با سیمان به صورت ناخالصی وارد شده است [4 و 5].

جدول 2 - گروه های اصلی تشکیل دهنده پوشش های ضد حریق

Vermiculite	ورمیکولیت	1
Mika	میکا	2
Portland Cement	سیمان پرتلند	3
CaCO ₃	کربنات کلسیم	4
Montmorillonite	مونت موریلونیت	5
Gypsum	گچ	6

با توجه به مطالعه روی خواص هر یک از این موارد می توان نقش هریک را در ترکیب نهایی بصورت جدول 3 پیش بینی کرد.

جدول 3- نقش گروه های اصلی در پوشش های ضد حریق [3و4و5].

ورمیکولیت	عایق + ضد حریق + حجم دهنده + سبک کننده
میکا	عایق + ضد حریق + سبک کننده
سیمان پرتلند	ایجاد استحکام
کربنات کلسیم	حجم دهنده + سبک کننده
مونت موریلونیت	با افزایش دما مستحکم می شود + نقش استحکام در دماهای بالا
گچ	گیرش اولیه سریع + باعث عدم شره می شود

5- افزودنی های آلی

مقادیر بسیار جزئی از برخی مواد آلی بعنوان افزودنی به ترکیب اضافه می شود تا برخی خواص جهت بهبود کیفیت یا آسانتر شدن استفاده در عمل بدست آید. مقادیر این مواد معمولاً دارای مقادیر استاندارد و مشخصی است که با توجه به ماده انتخاب شونده یا انتخاب جایگزینی برای آنها طبق دستورالعمل فروشنده تعیین می شوند. در جدول 4 برخی از این مواد به همراه خاصیتی که ایجاد می کنند و درصدی که باید به کار برده شوند، آورده شده است [2و6].

جدول 4- میزان و نقش افزودنی های آلی در ترکیب ضد حریق

افزودنی های آلی	نقش در ترکیب	درصد وزنی
لاتکس	چسبیدن اولیه ملات به سازه فلزی در اولین پاشش	فقط در اولین پاشش 4 لیتر در 20 کیلوگرم ملات
تیلوژ	چسب	0/5%
روان ساز	جلوگیری از گیر کردن ملات در لوله ها هنگام پمپاژ	0/1-0/3%
هوازا	ایجاد حباب های ریز و یکنواخت جهت کاهش دانسیته و ضریب هدایت حرارتی	0/05-0/01%

هوازا

با توجه به این که هنگام اختلاط بتن با هر بار چرخش و برگشت مواد حباب های جدید ایجاد می شود، کل حجم حباب های هوا با افزایش زمان اختلاط افزایش می یابد. اما در هر حال برای این حجم هوا نیز محدودیتی وجود دارد. زیرا لحظه ای

می رسد که لایه های اطراف حباب ها در اثر عدم حضور مواد افزودنی دارای حداقل ضخامت لازمه برای پایداری و نفوذ ناپذیری هوا بوده و یا اینکه بخشی از این مواد توسط ذرات و به ویژه ذرات نرم جذب می شوند. زیرا ذرات نرم بیشترین سطح ویژه را دارا می باشند. در صورت ادامه اختلاط طولانی تر از زمان تعیین شده، حجم هوای همراه کاهش می یابد. لذا مشاهده می گردد که مقدار مورد نیاز مواد افزودنی برای همراه شدن مقدار مشخص هوا با افزایش مقدار سیمان مخلوط بتن و به ویژه درجه نرمی آن و نیز با افزایش سهم دانه بندی نرم ماسه در حد نرمی سیمان مصرفی به ویژه اگر این ماسه آسیاب شده باشد، افزایش می یابد. به منظور خروج حفره های بزرگ هوا از بتن و به ویژه در حین ارتعاش و لرزاندن مخلوط و در نتیجه تراکم بتن، امکان از بین رفتن بخشی از هوای همراه وجود دارد [7].

6- شرح آزمایش :

کلید آزمایشات یکبار روی نمونه شاهد و یکبار روی نمونه های ساخته شده انجام و نتایج با هم مقایسه شده است.

وسایل مورد نیاز :

- الف - صفحه آهنی با ضخامت 1 میلی متر و به شعاع 10 سانتی متر که بر روی آن سه عدد ترموکوپل k به فواصل 4 سانتی متر از یکدیگر قرار می گیرند. به این ترتیب ترموکوپل شماره 1 در مرکز صفحه و ترموکوپل شماره 2 روی قطر اصلی و در فاصله 4 سانتی متری و ترموکوپل شماره 2 روی قطر اصلی و در فاصله 8 سانتی متری از مرکز قرار می گیرند.
- ب - سه عدد ترموکوپل از نوع k که با غلاف آهنی پوشیده شده اند و برای اندازه گیری دما تا 600°C مناسب است. دقت قرائت این ترموکوپل ها $\pm 1^{\circ}\text{C}$ است. تاخیر زمانی این ترموکوپل ها 5 ثانیه می باشد.
- ج - مخلوط کن، که برای آن از یک همزن ساده با 60 دور در دقیقه استفاده می شود.
- د - ترموستات که برای ثبت دیجیتالی دمای ترموکوپل ها مورد نیاز است و از نوع Interval cen.C.P.I.G ساخت شرکت ترموکوپل سازی شیراز می باشد استفاده می شود.
- ه - مشعل جهت ایجاد شار گرمایی ثابت که با گاز طبیعی شهری کار می کند و توان گرمایی متوسط آن بصورت تجربی 2866/5 ژول بر ثانیه می باشد [3].
- و - حلقه های پلاستیکی با ارتفاع 3 سانتی متر و به شعاع 10 سانتی متر که به عنوان قالب برای تهیه نمونه ها به کار می روند .

نحوه آزمایش :

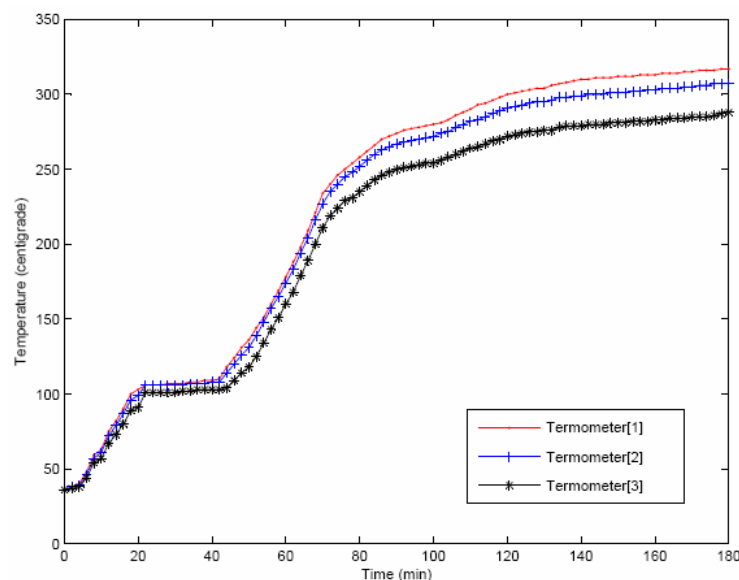
ابتدا مواد را با توجه به درصد وزنی در هر نمونه که در جداول 5 و 6 بیان شده است، با هم به صورت خشک مخلوط کرده و در ادامه آب به میزان 15 لیتر برای هر 20 کیلوگرم مواد خشک افزوده می شود. پس از آن به مدت 3 دقیقه مخلوط حاصل ویبره می گردد [6]. در ادامه نمونه ساخته شده درون قالب ریخته شده و برای مدت 48 ساعت جهت خشک شدن و استحکام حفظ می شود. پس از گذشت این زمان، نمونه از قالب خارج می شود و روی ورق آهنی که سه ترموکوپل جهت اندازه گیری دما روی آن نصب شده است قرار داده می شود. برای جلوگیری از انتقال گرما از قسمت های جانبی نمونه در حین آزمایش حریق، دور تا دور نمونه و ورق آهنی با خاک نسوز عایق می شود. سپس آزمایش شعله انجام می گیرد و دماهای سه ترموکوپل در بازه های زمانی 2 دقیقه ثبت می گردد. در این مرحله شار گرمایی ثابت توسط مشعل روی نمونه و در مرکز آن قرار داده می شود. لازم به توضیح است که در همه آزمایش ها T_1 نشان دهنده ترموکوپل شماره 1 در مرکز ورق آهنی و T_3 نشان دهنده ترموکوپل شماره 3 که در مجاورت قسمت انتهایی ورق آهنی و T_2 ترموکوپل شماره 2 که در وسط ترموکوپل های 1 و 3 قرار دارد می باشند.

7- نتایج:

جدول 5- خواص نمونه مرجع [3و6]

مشخصات نمونه نهایی	
700	وزن نمونه خشک (gr)
726	وزن نمونه نهایی (gr)
942	حجم نمونه (cm ³)
0/77	وزن مخصوص
0/19	ضریب رسانش گرمایی (W/m°C)
750	ظرفیت گرمایی (Kj/Kg°C)

رسم داده های تجربی برای آزمایش روی نمونه مرجع در نمودار 2 رسم شده است.

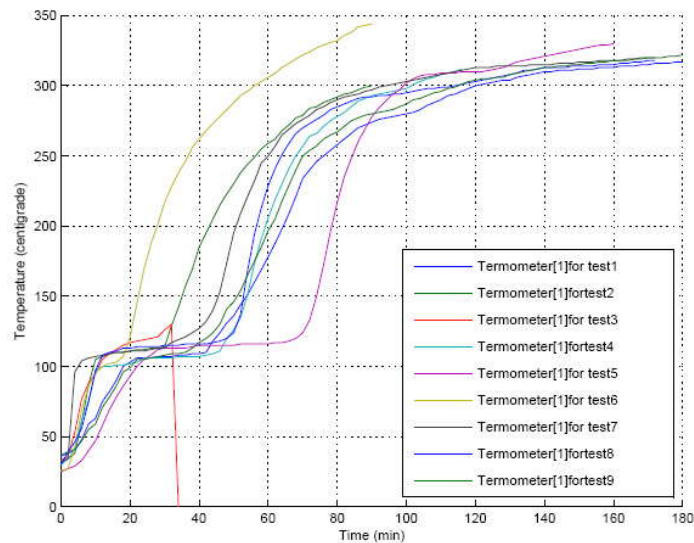


نمودار 2 - رسم داده های تجربی برای آزمایش روی نمونه مرجع

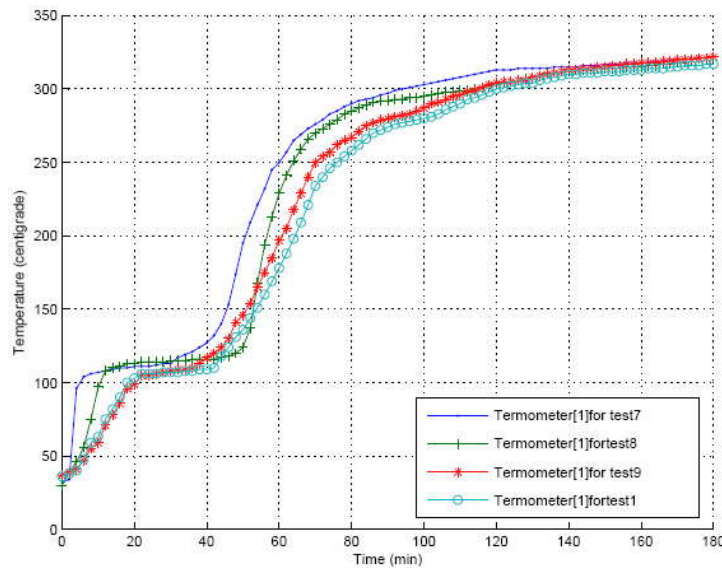
سپس همین آزمایشات بطور مشابه روی نمونه های ساخته شده توسط انواع مختلفی از فرمولاسیون هایی ساخته شده انجام می شود و نتایج برای ترموکوپل شماره 1 که در مرکز قرار داده شده است، با نمودار 2 به عنوان مرجع مقایسه می گردد. پس از انجام این مقایسه در آزمایشات متعدد (نمودار 3)، نهایتاً 3 فرمولاسیون نتایج نزدیک تری به نمونه مرجع می دهند (نمودار 4) که می توانند برای آزمایشات دقیق تری در نظر گرفته شوند. فرمولاسیون مربوط به هر نمونه در جدول 6 معرفی می گردند.

جدول 6- فرمولاسیون مربوط به هر آزمایش و نتایج نهائی

ملاحظات	فرمولاسیون بر حسب در صد وزنی						شماره آزمایش
	ورمیکولیت	میکا	مونتموریلونیت	گچ	سیمان	کربنات کلسیم	
آزمایش روی نمونه مرجع	-	-	-	-	-	-	1
بالا رفتن سریع دما و عدم استحکام کافی	22/5	22/5	10	4	10/5	30/5	2
شکسته شدن نمونه در دقیقه 32	22/5	22/5	20	4	0	31	3
مقاومت گرمائی اولیه بسیار مناسب است ولی در ادامه مقاومت گرمائی کاهش می یابد	22/5	22/5	10	4	21	20	4
بعلت اینکه میکا و ورمیکولیت هیچکدام خاصیت چسبندگی ندارند استحکام نمونه بسیار پایین است	25	25	10	4	16	20	5
افزایش سیمان بدون حضور سنگدانه اثر چندانی روی استحکام ندارد	25	25	10	4	26	10	6
در زمان طولانی دچار ترک خوردگی می گردد	30	30	10	4	26	0	7
نمودار های گرمایی مناسبی بدست می آید	23	23	9	4	23	18	8
نمودار های گرمایی مناسبی بدست می آید	25	25	7	4	21	18	9



نمودار 3 - رسم داده های تجربی برای آزمایش روی تمام نمونه های آزمایش شده



نمودار 4 - رسم داده های تجربی برای آزمایش بر روی نمونه هائی با رفتار نزدیک به نمونه مرجع

با توجه به اهمیت ورمیکولیت نمونه 5 و 6 با درصد وزنی بالایی از ورمیکولیت ساخته شد که هر دو نمونه بسیار سبک بوده اما استحکام پایینی داشتند و همچنین با گذر زمان مرتباً خرد شده و می ریختند. در نمونه 7، از 30 درصد وزنی ورمیکولیت استفاده شد اما با توجه به سبک بودن آن درصد حجمی زیادی را به خود اختصاص داد. در اینجا مشخص شد که نمی توان از ورمیکولیت به جای میکا استفاده کرد. زیرا ظاهراً میکا به علت استحکام بالا در ترکیب با سیمان نقش سنگدانه ها و ماسه در بتون را ایفا می کند و باعث بالا رفتن استحکام نهایی می شود. در اینجا به یک سؤال اساسی که چرا به طور کامل از ورمیکولیت در ترکیب استفاده نمی شود و از میکا هم استفاده می شود پاسخ داده می شود.

در نمونه 3 از سیمان استفاده نشده تا اثر استحکام بخشی آن و اثر آن در مقایسه با چسب های آلی و مونتوریلونیت و گچ مقایسه گردد. این نمونه در حین آنالیز گرمایی و دریافت شار گرمایی در دمای 140°C و در دقیقه 32 دچار شکست شد که در آزمایش شماره 3 نمودار آن رسم گردیده است. خواص فیزیکی و شیمیایی مواد تشکیل دهنده پوشش های ضد حریق مانند ورمیکولیت و میکا به همراه برخی روش های فرآوری در مقالات آورده شده است. [8 و 9]

8- نتیجه گیری

در نهایت می توان گفت که با وجود خاصیت عایق بودن میکا و ورمیکولیت، برای استحکام به سیمان و چسب های آلی برای گیرش های اولیه وجود دارد، و همچنین وجود پر کننده هایی مانند کربنات کلسیم با ظرفیت گرمایی بالا جهت به تله انداختن گرما، به شکل یک مجموعه کنار هم الزامی است و بحث ما پیرامون بهینه سازی مقدار هر کدام از موارد اصلی تشکیل دهنده پوشش های ضد حریق است، به طوری که خواص مورد انتظار از یک پوشش عایق گرمایی نیز برآورده شود. همچنین دستیابی به برخی ویژگی ها که موجب سهولت استفاده از این پوشش ها در عمل می شود که این نیز توسط افزودنی های آلی محقق می شود.

مراجع

- 1) Peter A. Ciullo, Industrial Minerals and their Uses a Handbook and Formulary, William and reu publishing
- 2) شناخت رنگ، تالیف: دکتر غلامرضا قره ویسکی، انتشارات نیکتا (1382)
- 3) پروژه کارشناسی ارشد، بررسی، تولید آزمایشگاهی و مطالعه عملکرد گرمایی ترکیبات ورمیکولیت جهت ضد حریق کردن سازه های فلزی، کمیل کیهانی، استاد راهنما: دکتر علی اصغر حمیدی، دانشگاه تهران. تابستان 1386
- 4) <http://www.ngdir.org>
- 5) <http://www.mindat.com>
- 6) <http://www.cafco.com>
- 7) شیمی سیمان و بتن، تالیف: منوچهر بکائیان، مرکز آموزش شرکت سیمان آبیک (1384)
- 8) Monika Kristkova, Zdenek Weiss, Peter Filip, " Hydration properties of vermiculite in phenolic resin friction composites" Science 25 (2004) 229– 236 ,Applied Clay
- 9) Dr. Mohammad S. Al-Homoud," Performance characteristics and applications of common building thermal insulation materials", Building and Environment 40 (2005) 353–366