



**Universidad de Sevilla
Escuela Superior de Ingenieros
Departamento de Ingeniería Química y Ambiental**

**DESARROLLO Y ESPECIFICACIONES TÉCNICAS DE
PRODUCTOS IGNÍFUGOS FABRICADOS A PARTIR DE
RESIDUOS INDUSTRIALES, PARA SU USO COMO
ELEMENTOS CONSTRUCTIVOS DE SEPARACIÓN**

**Memoria que presenta el Ingeniero
Industrial Carlos Leiva Fernández para
optar al grado de Doctor por la
Universidad de Sevilla.**

Sevilla, 2006

AGRADECIMIENTOS

La tesis que se presenta se ha realizado en el Departamento de Ingeniería Química y Ambiental de la Escuela Superior de Ingenieros de Sevilla. Deseo manifestar mi más sincero agradecimiento a cuantas personas y entidades han colaborado en la ejecución de este trabajo.

A mis directores de tesis, Profesores Doctores Constantino Fernández Pereira y Luis Francisco Vilches Arenas por sus enseñanzas, apoyo y orientación y por la confianza que me han demostrado a lo largo de la tesis.

A Vanesa García Gonzalez-Gross por su inestimable ayuda y colaboración.

A D. José Vale, Investigador Principal del proyecto Plares, dentro del cual se ha desarrollado gran parte de esta Tesis Doctoral.

A mis compañeros del Departamento de Ingeniería Química y Ambiental por su permanente disposición y conocimientos, en especial a Rosario Villegas, Manuel Alcalde, Ángel García, Joaquín Olivares, Alberto Gómez Barea, Fátima Arroyo y Yolanda Luna, junto a los maestros María Luisa Martínez, Manuel Valenzuela y Miguel Rodríguez por su colaboración en las tareas de laboratorio.

A D. Roberto Caballero Carlón del Instituto Tecnológico de Materiales de Asturias (ITMA) por su colaboración en la realización de la medida de la conductividad térmica de las placas.

Al personal de AFITI-ALICOF, en especial a D. José Ramón Vidal Bachiller por su colaboración en el desarrollo de los ensayos de resistencia al fuego.

A D. Fermín Sánchez de Verlite S.A. por la colaboración prestada.

A D. Josep Elvira del Instituto Jaume Almera I por su colaboración en la realización de las difracciones de rayos X.

Al personal del Instituto de Materiales del C.S.I.C de Sevilla por sus aportaciones en la realización de las SEM.

A D. Miguel Fernández del C.I.E.M.A.T. por las facilidades dadas para el estudio de otras cenizas de biomasa.

A mi familia.....



Gracias, por todo el apoyo

ÍNDICE

DESARROLLO Y ESPECIFICACIONES TÉCNICAS DE PRODUCTOS IGNÍFUGOS FABRICADOS A PARTIR DE RESIDUOS INDUSTRIALES, PARA SU USO COMO ELEMENTOS CONSTRUCTIVOS DE SEPARACIÓN

ÍNDICE GENERAL

1	<u>RESUMEN</u>	3
2	<u>INTRODUCCIÓN</u>	7
2.1	LA PROTECCIÓN PASIVA CONTRA EL FUEGO	8
2.1.1	REACCIÓN AL FUEGO.....	8
2.1.2	RESISTENCIA AL FUEGO.....	9
2.2	EL FUEGO NORMALIZADO	12
2.3	SISTEMAS DE PROTECCIÓN PASIVA CONTRA EL FUEGO	17
2.3.1	MEJORA DE LA RESISTENCIA AL FUEGO.....	17
2.3.1.1	Materiales intumescentes.....	18
2.3.1.2	Recubrimientos.....	18
2.3.2	SOLUCIONES DE PROTECCIÓN PASIVA.....	20
2.3.2.1	Protección de estructuras metálicas.....	20
2.3.2.2	Divisiones y compartimentaciones.....	20
2.3.2.3	Conductos de ventilación.....	21
2.4	TRANSFERENCIA DE MATERIA Y ENERGÍA EN MEDIOS POROSOS EXPUESTOS AL FUEGO	23

3	<u>ANTECEDENTES</u>	31
3.1	ANTECEDENTES EN EL D.I.Q.A DE LA UNIVERSIDAD DE SEVILLA	31
3.2	LAS CENIZAS COMO MATERIALES AISLANTES	33
3.2.1	LAS CENIZAS DE CARBÓN	33
3.2.1.1	Caracterización física	34
3.2.1.2	Composición química y mineralógica	35
3.2.2	LAS CENIZAS DE BIOMASA	39
3.2.3	LAS CENIZAS DE RESIDUOS SÓLIDOS URBANOS	41
3.2.4	UTILIZACIÓN DE RESIDUOS DE COMBUSTIÓN EN PRODUCTOS IGNÍFUGOS	42
3.2.4.1	Sinterización	43
3.2.4.2	Procesos hidro-térmicos: Silicato cálcico	43
3.2.4.3	Empleo en morteros y hormigones puzolánicos	45
3.2.4.4	Paneles y otros materiales moldeados	46
3.2.4.5	Puertas cortafuegos	48
3.2.4.6	Revestimientos y espumas	47
4	<u>OBJETIVOS Y ALCANCE DE LA INVESTIGACIÓN</u>	53
5	<u>PROGRAMACIÓN EXPERIMENTAL</u>	59
5.1	FACTORES Y DOMINIO EXPERIMENTAL	60
5.2	VARIABLES DE CONTROL	60
5.3	ESTUDIO DE FACTORES	61
5.4	OPTIMIZACIÓN	61
5.5	ESTRATEGIA EXPERIMENTAL	62

6	<u>MATERIALES Y MÉTODOS</u>	65
6.1	MATERIALES	65
6.1.1	CENIZAS.....	66
6.1.2	AGLOMERANTES.....	67
6.1.3	ADITIVOS.....	67
6.2	MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN EXPERIMENTAL	70
6.2.1	CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y FÍSICA.....	70
6.2.1.1	Análisis químico.....	70
6.2.1.2	Difracción de Rayos X.....	70
6.2.1.3	Densidad.....	71
6.2.1.4	Tiempo de fraguado.....	71
6.2.1.5	Microscopía de barrido electrónico.....	74
6.2.1.6	pH.....	74
6.2.2	CARACTERIZACIÓN DE PROPIEDADES AISLANTES.....	75
6.2.2.1	Resistencia al fuego.....	75
6.2.2.2	Energía absorbida por las pastas.....	80
6.2.2.3	Contenido de agua.....	81
6.2.2.4	Capacidad calorífica.....	81
6.2.2.5	Conductividad térmica.....	81
6.2.2.6	Termogravimetría.....	82
6.2.3	CARACTERIZACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS.....	83
6.2.3.1	Resistencia a compresión.....	83
6.2.3.2	Resistencia a flexión.....	84
6.2.3.3	Resistencia al impacto.....	85
6.2.3.4	Dureza superficial.....	85
6.2.3.5	Módulo dinámico de elasticidad.....	86
6.2.4	ENSAYOS DE LIXIVIACIÓN.....	87

6.3	MÉTODOS DE FABRICACIÓN DE PLACAS	91
7	<u>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</u>	97
7.1	DESARROLLO DE UNA NUEVA METODOLOGÍA	97
7.1.1	RELACIONES ENTRE MAGNITUDES QUE DEFINEN LAS PROPIEDADES AISLANTES DE LOS MORTEROS.....	97
7.1.2	RELACIONES ENTRE LAS MAGNITUDES QUE DEFINEN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE UN MORTERO.....	102
7.1.2.1	Relación entre el módulo dinámico de elasticidad y la resistencia a flexión.....	102
7.1.2.2	Relación entre la resistencia a compresión y la transmisión de ultrasonidos.....	103
7.2	ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DE LOS MORTEROS	104
7.2.1	INFLUENCIA DEL TIPO DE AGLOMERANTE.....	104
7.2.2	INFLUENCIA DEL TIPO DE CENIZA.....	111
7.2.2.1	Cenizas del carbón.....	111
7.2.2.2	Cenizas de biomasa.....	117
7.2.2.3	Cenizas de co-combustión de carbón y biomasa.....	125
7.2.2.4	Cenizas de incineración de residuos sólidos urbanos...	128
7.2.2.5	Estudio comparativo.....	132
7.2.3	INFLUENCIA DE LA RELACIÓN AGUA / SÓLIDO.....	135
7.2.4	INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE INQUEMADOS.....	140
7.2.5	INFLUENCIA DE LA GRANULOMETRÍA.....	147
7.2.6	INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES AMBIENTALES.....	151
7.2.6.1	Condiciones ambientales durante el periodo de curado.	151
7.2.6.2	Condiciones ambientales tras el periodo de curado.....	155
7.2.7	INFLUENCIA DE LOS ADITIVOS.....	159
7.2.7.1	Aditivos	160

	<i>Cloruro de magnesio</i>	160
	<i>Sulfato de magnesio</i>	160
	<i>Cemento Sorel</i>	162
	<i>Vermiculita exfoliada</i>	164
	<i>Hidróxido de aluminio</i>	165
	<i>Silicato de etilo</i>	166
	<i>Fibra de vidrio</i>	168
	<i>Fibra de polipropileno</i>	169
	7.2.7.2 Resumen de aditivos.....	170
7.3	ESPECIFICACIONES TÉCNICAS DE UN PRODUCTO SEMI-INDUSTRIAL	172
	7.3.1 COMPOSICIÓN.....	172
	7.3.2 ESPECIFICACIONES TÉCNICAS.....	173
	7.3.2.1 Tiempo de fraguado.....	173
	7.3.2.2 Densidad aparente.....	174
	7.3.2.3 Conductividad térmica.....	175
	7.3.2.4 Capacidad calorífica.....	177
	7.3.2.5 Ensayos de resistencia al fuego.....	178
	7.3.2.6 Propiedades mecánicas.....	180
	7.3.2.7 Ensayos de lixiviación.....	183
	7.3.3 COMPARACIÓN CON PRODUCTOS COMERCIALES.....	184
7.4	CONSIDERACIONES SOBRE LAS CENIZAS	187

8	<u>MODELO DE SIMULACIÓN DE LA RESPUESTA DE PLACAS EXPUESTAS AL FUEGO</u>	191
8.1	MODELO PROPUESTO.....	191
8.2	ESTUDIO TÉRMICO.....	191
8.3	METODOLOGÍA DE RESOLUCIÓN.....	194
8.4	APLICACIÓN DEL MODELO.....	197
9	<u>CONCLUSIONES</u>	203
10	<u>BIBLIOGRAFÍA</u>	209
11	<u>NOMENCLATURA</u>	223

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1	Curva normalizada temperatura-tiempo.....	13
Figura 2.2	Curva del fuego para incendios en presencia de hidrocarburos.....	14
Figura 2.3	Curva de fuego externo.....	15
Figura 2.4	Comparación de comportamientos entre la curva de calentamiento lento y de curva estándar.....	17
Figura 2.5	Modelo de las fases.....	24
Figura 3.1	Cenizas volantes del carbón.....	34
Figura 3.2	Esquema de los diferentes procesos de obtención de energía usando biomasa [Grassi, 1993].....	40
Figura 5.1	Estrategia experimental.....	62
Figura 6.1	Diagrama esquemático del método de disgregación basado en la norma ASTM D 3682-78.....	70
Figura 6.2	Aparato de Vicat para determinar la consistencia normal y el tiempo de fraguado de pastas cementicias.....	73
Figura 6.3	Cámara húmeda usada para el fraguado de las muestras.....	73
Figura 6.4	Esquema del ensayo utilizado para la medida de la capacidad aislante de cilindros.....	76
Figura 6.5	Esquema del ensayo utilizado para la medida de la capacidad aislante de placas.....	76
Figura 6.6	Placa empleada en el ensayo en laboratorio homologado.....	77
Figura 6.7	Horno de ensayo y detalle de los quemadores.....	77
Figura 6.8	Detalle constructivo del conjunto placa-muro.....	78
Figura 6.9	Detalle de la masilla utilizada para la sujeción de los termopares.....	78
Figura 6.10	Distribución de los termopares en la cara no expuesta de la placa.....	79
Figura 6.11	Detalle del marco y del aislamiento de lana de roca empleado en los laterales de la placa.....	79
Figura 6.12	Esquema del equipo DSC utilizado.....	80
Figura 6.13	Equipo empleado para la medida de la conductividad térmica...	83

Figura 6.14	Equipo de medida de la resistencia a la compresión.....	84
Figura 6.15	Durómetro Shore C.....	86
Figura 6.16	Colocación del molde de la placa.....	92
Figura 6.17	Adición de desencofrante en el molde.....	92
Figura 6.18	Mezclado del material.....	93
Figura 6.19	Llenado de los moldes.....	93
Figura 6.20	Alisado de la superficie de la placa.....	93
Figura 6.21	Desmoldado del material.....	94
Figura 7.1	Resultados de dos probetas en el ensayo de resistencia al fuego.....	98
Figura 7.2	Resultados del ensayo DSC de diferentes morteros.....	99
Figura 7.3	Medida de la energía absorbida por las muestras.....	99
Figura 7.4	Medida de la duración de la meseta de evaporación.....	100
Figura 7.5	Evolución del contenido de agua durante el periodo de curado.....	100
Figura 7.6	Relación entre los valores de la energía absorbida, el tiempo de duración de la meseta de evaporación y contenido en agua.....	101
Figura 7.7	Cuadro resumen de la metodología desarrollada.....	102
Figura 7.8	Relación entre los valores de E_d y R_f	103
Figura 7.9	Relación entre la resistencia a compresión y la velocidad ultrasónica en los morteros.....	104
Figura 7.10	Medida de la capacidad aislante en morteros con MGO, CALD y MKP.....	106
Figura 7.11	Energía absorbida por morteros con diferentes aglomerantes..	106
Figura 7.12	TG-SDTA de morteros con diferentes aglomerantes.....	108
Figura 7.13	Difractogramas de rayos X de las cenizas de orujillo no carbonatadas y carbonatadas.....	120
Figura 7.14	Estudio mediante DSC de la evolución de las cenizas de orujillo con el tiempo.....	121

Figura 7.15	Capacidad aislante de morteros con cenizas de orujillo de diferente grado de carbonatación.....	121
Figura 7.16	Microfotografía de las cenizas carbonatadas (A) y no carbonatadas (B).....	122
Figura 7.17	DSC de morteros con cenizas del CIEMAT.....	122
Figura 7.18	Mortero con cenizas carbonatadas después del ensayo de resistencia al fuego	124
Figura 7.19	DSC de dos morteros con cenizas de co-combustión de orujo y carbón.....	126
Figura 7.20	Medida de la capacidad aislante de mortero con cenizas procedentes de la co-combustión (ALP120F).....	127
Figura 7.21	Capacidad aislante de un mortero con cenizas procedentes de residuos sólidos urbanos.....	130
Figura 7.22	Fotografía del cilindro con cenizas APC, tras el ensayo de resistencia al fuego.....	131
Figura 7.23	Comparación de propiedades aislantes entre morteros que contienen diferentes tipos de ceniza.....	132
Figura 7.24	Comparación entre las propiedades mecánicas de morteros con diferentes tipos de cenizas.....	134
Figura 7.25	Ensayo de resistencia al fuego de morteros con cenizas de biomasa (M-O) y con diferentes relaciones a-s.....	136
Figura 7.26	Variación de la densidad en función de la relación a-s, en morteros con cenizas de carbón (M-C) y biomasa (M-O)...	137
Figura 7.27	Variación de la resistencia a compresión en función de la relación a-s, en morteros con cenizas de carbón (M-C) y biomasa (M-O).....	138
Figura 7.28	Módulo dinámico de elasticidad de morteros con diferentes tipos de cenizas y diferentes relaciones a-s.....	139
Figura 7.29	Variación de la dureza superficial de morteros con diferentes tipos de cenizas y con diferentes relaciones a-s.....	139
Figura 7.30	Densidad de morteros de cenizas con y sin inquemados.....	141
Figura 7.31	Ensayos de resistencia al fuego de morteros de cenizas de carbón con inquemados.....	143
Figura 7.32	Comparación de morteros de cenizas de carbón (BARR) con y sin inquemados.....	143

Figura 7.33	Medida de la capacidad aislante en morteros con cenizas de biomasa (con y sin inquemados).....	144
Figura 7.34	DSC de morteros de biomasa (orujillo) con y sin inquemados..	145
Figura 7.35	Microfotografías de los diferentes cortes	148
Figura 7.36	DSC de morteros de una misma ceniza con diferentes tamaños de partícula.....	149
Figura 7.37	DSC de morteros de biomasa en diferentes condiciones de curado.....	153
Figura 7.38	DSC de morteros con cenizas O-PINA y O-LOMAS.....	153
Figura 7.39	Medida de la capacidad aislante de morteros con cenizas de orujillo en diferentes condiciones de curado.....	154
Figura 7.40	Esquema de los ciclos de exposición de los morteros.....	156
Figura 7.41	Evolución de la energía absorbida por los morteros con cenizas de carbón tras diferentes ciclos de saturación - condiciones normales	156
Figura 7.42	Evolución de la energía absorbida por los morteros con cenizas de orujillo, tras diferentes ciclos de saturación- condiciones normales.....	158
Figura 7.43	Comparación de la resistencia a compresión de morteros con ceniza de orujillo en diferentes momentos de los ciclos de curado.....	158
Figura 7.44	Ensayos en DSC de diferentes morteros con $MgCl_2 \cdot 6H_2O$	161
Figura 7.45	DSC del $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ puro.....	161
Figura 7.46	DSC de los morteros ensayados con sulfato de magnesio como aditivo.....	162
Figura 7.47	DSC de morteros con cemento Sorel como aditivo.....	163
Figura 7.48	Ensayo de resistencia al fuego de morteros con vermiculita....	165
Figura 7.49	DSC de morteros con $Al(OH)_3$ como aditivo.....	166
Figura 7.50	Evolución de la resistencia a compresión de morteros durante el curado y la consolidación.....	168
Figura 7.51	Influencia de la fibra de vidrio en la capacidad aislante de los morteros.....	169
Figura 7.52	Evolución del tiempo de fraguado.....	174

Figura 7.53	Curvas termo-gravimétricas del mortero.....	175
Figura 7.54	Variación de la conductividad térmica del mortero con la temperatura.....	176
Figura 7.55	Variación de la capacidad calorífica del mortero.....	177
Figura 7.56	Distribución de temperaturas en el ensayo de resistencia al fuego de placas con diferentes espesores.....	178
Figura 7.57	Distribución de temperaturas en el ensayo de resistencia al fuego.....	180
Figura 7.58	Fotografías de las caras expuesta (A) y no expuesta (B) de la placa tras el ensayo de resistencia al fuego.....	181
Figura 7.59	Comparación entre las capacidades aislantes de placas con cenizas y placas comerciales.....	186
Figura 8.1	Dimensiones de la placa y sistema de referencia utilizado.....	192
Figura 8.2	Esquema de la malla utilizada en la aplicación del método de diferencias finitas.....	194
Figura 8.3	Comparación entre los resultados experimentales y los obtenidos por el modelo en el ensayo de placas de 28x18 cm..	197
Figura 8.4	Comparación de los resultados experimentales obtenidos en el laboratorio homologado con los obtenidos por el modelo.....	198

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1	Composición típica (%p) de cenizas volantes de diferentes carbones.....	37
Tabla 3.2	Características térmicas de los diferentes mineralógicos más importantes de las cenizas volantes.....	38
Tabla 3.3	Composición típica del orujillo y de sus cenizas.....	41
Tabla 5.1	Factores a estudiar en el desarrollo de la tesis.....	60
Tabla 7.1	Propiedades aislantes de los morteros con diferentes aglomerantes.....	105
Tabla 7.2	Propiedades mecánicas de morteros con diferentes aglomerantes.....	108
Tabla 7.3	Tiempos inicial y final de fraguado de morteros con diferentes aglomerantes.....	110
Tabla 7.4	Composición química de los residuos de carbón ensayado.....	112
Tabla 7.5	Propiedades aislantes de morteros con diferentes tipos de cenizas de carbón.....	113
Tabla 7.6	Propiedades mecánicas de morteros con cenizas volantes procedentes del carbón.....	114
Tabla 7.7	Distribución granulométrica (%p) de los diferentes residuos procedentes de la combustión de carbón empleados.....	114
Tabla 7.8	Tiempos de fraguado de morteros con diferentes cenizas de la combustión de carbón.....	116
Tabla 7.9	Composición química de los residuos de biomasa ensayados..	118
Tabla 7.10	Propiedades aislantes de morteros con cenizas de biomasa....	119
Tabla 7.11	Propiedades mecánicas de morteros con diferentes tipos de cenizas volantes de biomasa.....	123
Tabla 7.12	Composición química de las cenizas de co-combustión ensayadas.....	125
Tabla 7.13	Propiedades aislantes de morteros con cenizas procedentes de la co-combustión de carbón y biomasa.....	126
Tabla 7.14	Propiedades mecánicas de morteros con diferentes tipos de cenizas procedentes de la co-combustión de carbón y biomasa.....	128

Tabla 7.15	Composición química de las cenizas de RSU.....	129
Tabla 7.16	Propiedades de morteros con cenizas de residuos sólidos urbanos.....	130
Tabla 7.17	Propiedades mecánicas de morteros con diferentes tipos de cenizas de residuos sólidos urbanos.....	131
Tabla 7.18	Propiedades aislantes de morteros con diferentes relaciones a-s.....	135
Tabla 7.19	Muestras ensayadas para ver la influencia del contenido de inquemados.....	141
Tabla 7.20	Distribución granulométrica (% p) de cenizas con y sin inquemados.....	142
Tabla 7.21	Tiempo necesario para alcanzar 400°C (t_{400}), t_m y Energía (E) absorbida por los morteros con y sin inquemados.....	144
Tabla 7.22	Propiedades mecánicas de morteros de cenizas con y sin inquemados.....	146
Tabla 7.23	Distribución granulométrica (%p) de las cenizas de la central térmica Los Barrios.....	147
Tabla 7.24	Densidad de morteros de cenizas con diferentes tamaños de partícula.....	148
Tabla 7.25	Propiedades mecánicas de morteros de una misma ceniza con diferentes tamaños de partícula.....	150
Tabla 7.26	Propiedades aislantes de morteros curados en diferentes ambientes.....	152
Tabla 7.27	Propiedades mecánicas de morteros curados en diferentes atmósferas.....	155
Tabla 7.28	Evolución de la resistencia a compresión de morteros con cenizas de carbón, tras diferentes ciclos de saturación-condiciones normales.....	157
Tabla 7.29	Propiedades de morteros con $MgCl_2 \cdot 6H_2O$	160
Tabla 7.30	Composiciones y parámetros de morteros con $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ como aditivo.....	162
Tabla 7.31	Composiciones y parámetros de morteros con cemento Sorel como aditivo.....	163
Tabla 7.32	Propiedades de morteros con vermiculita.....	164

Tabla 7.33	Propiedades de morteros con $Al(OH)_3$	165
Tabla 7.34	Propiedades de los morteros tras el proceso de consolidación con silicato de etilo.....	167
Tabla 7.35	Propiedades de morteros con fibra de vidrio.....	168
Tabla 7.36	Propiedades de morteros con fibras de polipropileno.....	173
Tabla 7.37	Composición del mortero semi-industrial.....	173
Tabla 7.38	Propiedades mecánicas del producto semi - industrial y especificaciones técnicas requeridas a este tipo de productos.....	180
Tabla 7.39	Resultados y límites de los metales para los lixiviados obtenidos en en ensayo DIN.....	183
Tabla 7.40	Resultados del ensayo de lixiviación NEN 7345.....	184
Tabla 7.41	Comparación entre las propiedades mecánicas del mortero de cenizas y los comerciales.....	186

1 RESUMEN

1 RESUMEN

El objeto de esta tesis ha sido el de encontrar nuevas aplicaciones para las cenizas volantes y escorias procedentes de la combustión y gasificación de carbón, biomasa y residuos sólidos urbanos, realizando la recuperación de las mismas como constituyentes mayoritarios de nuevos productos con uso potencial dentro del campo de la protección pasiva contra el fuego.

Como consecuencia del gran consumo de carbón y el más que previsible crecimiento del uso de la biomasa en la producción de energía eléctrica y de la incineración de residuos sólidos urbanos, se requiere un intenso esfuerzo encaminado a lograr desarrollos tecnológicos que, utilizando de forma masiva las cenizas y escorias generados, reduzcan la fracción destinada al vertido y, con ello los problemas medioambientales que ocasionan. Una posibilidad interesante es el empleo de los residuos antes mencionados en productos con un valor añadido importante, al que habrá que sumarle el resultante de la reducción del coste de gestión y vertido de las cenizas.

Con este fin, se han estudiado las propiedades de productos compuestos por cenizas y escorias procedentes de la combustión, co-combustión o gasificación de carbón, biomasa y residuos sólidos urbanos, con vistas a su posible utilización en la elaboración de productos aislantes e ignífugos, susceptibles de ser utilizados como elementos constructivos de compartimentación y separación.

Además, se han llevado a cabo ensayos a escala piloto que han permitido evaluar las propiedades exigibles a los materiales contra el fuego comerciales, pudiéndose afirmar que los materiales desarrollados en esta tesis presentan, cuando se someten a una exposición de unas temperaturas análogas de un incendio real, datos reveladores de una alta capacidad aislante y una buena estabilidad mecánica.

Finalmente, se ha realizado un ensayo de resistencia al fuego real de una de las composiciones propuestas en un laboratorio homologado, lo que ha permitido contrastar los resultados obtenidos a escala piloto, evidenciando una buena correlación entre ambos tipos de ensayos, y sirviendo además para comprobar las expectativas de aplicación industrial de los productos desarrollados en esta tesis.

1 ABSTRACT

The aim of this Doctorate Thesis has been to find new applications for recycled slag and fly ashes derived from the combustion, co-combustion or gasification of coal, biomass or municipal solid wastes, reusing these waste materials as the principal constituent of new products in passive protection against the fire.

Given that there will be inevitably an increase in the use of coal with biomass and municipal solid waste as a source of energy in combustion and gasification co-combustion processes, in the near future, new types of ash and slag will be generated in great quantities. Thus, it would be beneficial if efforts were made, using different technologies, to find new uses for these wastes, reduce the disposal of these materials and eliminate the environmental problems that they produce. A interesting possibility is to reuse these waste in high-added value applications, and reduce the environmental costs of waste disposal.

Pilot plant tests have been undertaken, showing that the developed materials in this Doctorate Thesis have a good insulating capacity and a good mechanical stability, when they are subjected to a heating program that provides a fire resistance temperature curve.

Finally, a real fire test of a composition has been performed in a official laboratory, an compared with the pilot scale test results, and show a good correlation between the real and pilot scale test results, and it is also, moreover, to asses the possibility of materials in industrial products.

2 INTRODUCCIÓN

2 INTRODUCCIÓN

Un incendio puede definirse como una manifestación de alguno o todos de los siguientes efectos: luz, llama, calor y humo. Para que exista un incendio debe de existir un producto comburente, un oxidante, y una fuente de ignición.

La protección contra incendios puede entenderse como el conjunto de medidas que, combinando medios materiales y comportamientos sistemáticamente ordenados, conducen a la seguridad en el caso de incendio.

En términos generales, la protección contra incendios, cuyo fin es alcanzar la seguridad, debe comprender siempre dos funciones o campos de actuación:

- La prevención del incendio, cuya función específica es evitar que se produzca el accidente y su complementaria, que es la previsión (predicción y planificación).
- La respuesta al incendio (lucha contra el incendio o su control), cuya función específica es anular o minimizar los daños o pérdidas que el incendio puede producir y su complementaria, que es la rehabilitación (rescate y recuperación de víctimas, recuperación de medios y servicios).

Desde un punto de vista formal, el análisis de los medios de protección contra incendios suele distinguir también dos ámbitos: el propio de los medios humanos y sus actuaciones, y el propio de los medios materiales y su empleo.

Los medios materiales de protección contra el fuego se pueden dividir en dos grupos, que convencionalmente, se designan por medios de protección activa y medios de protección pasiva.

El grupo de medios de protección activa reúne a aquellos que tienen como función específica la detección y extinción del fuego una vez iniciado. Los métodos de extinción se basan en la eliminación de uno o más de los elementos necesarios para la combustión (combustible, comburente, fuente energética de calor y posibilidad del desarrollo de las reacciones químicas en cadena. En este grupo se encuentran elementos como:

- Agua a chorro pulverizada.
- Espuma (aire + agua + líquido espumógeno).
- Polvos químicos secos (bicarbonato sódico, sulfato potásico y fosfato amónico, o polifosfatos amónicos).
- Anhídrido carbónico.

El grupo de medios de protección pasiva reúne a aquellos cuya función específica es restringir el fuego, en la medida que sea posible, dentro de donde se ha iniciado o propiciar un comportamiento adecuado de los elementos constructivos.

2.1 LA PROTECCIÓN PASIVA CONTRA EL FUEGO

La protección pasiva de un bien que, con carácter general, consideramos como “obra”, entendiéndolo por obra, edificios y obras de ingeniería civil, resulta determinada por los medios y medidas de protección pasiva, así como por su conveniente y correcto empleo y aplicación.

Estos medios y medidas, afectan a los condicionantes de la seguridad contra incendios de la obra, debidos a:

- a) El entorno o los condicionantes urbanísticos.
- b) La propia obra o condicionantes constructivos, edificatorios o arquitectónicos.
- c) El acabado final de la obra o condicionantes de interiorismo.

De entre ellos, los condicionantes constructivos, edificatorios, o arquitectónicos son, seguramente, los más decisivos en la determinación de dicha seguridad. De aquí se puede deducir la primordial importancia de las medidas de protección pasiva, que actúan sobre estos condicionantes.

El comportamiento ante el fuego de los elementos constructivos se define a través de dos propiedades; su reacción al fuego y su resistencia al fuego, que serán definidas posteriormente. Una razonada solución y respuesta en relación con estos dos conceptos puede reducir las inversiones en otras medidas de seguridad, que deben ser siempre complementarias y consideradas global y simultáneamente.

2.1.1 REACCIÓN AL FUEGO

La *reacción al fuego* expresa el comportamiento de un material con relación a su contribución a la iniciación, desarrollo y mantenimiento del fuego.

El conjunto de factores que determinan la reacción al fuego de un material son muchos y variables con las condiciones de desarrollo del fuego. Entre ellos se encuentran los que de modo directo influirán en la iniciación y desarrollo del fuego:

- El poder calorífico.
- La inflamabilidad.
- La combustibilidad.
- La propagación de la llama.
- La inflamación instantánea.
- La generación y opacidad de los humos.

- La generación de gases tóxicos y nocivos.

La norma UNE que se refiere a los ensayos de reacción al fuego de los materiales y aporta los criterios para su clasificación es la UNE 23727-90, siendo varios los ensayos a realizar según la clase de materiales de que se trate. Esta norma clasifica los materiales de la siguiente forma:

- M-0 incombustibles y no inflamables.
- M-1 combustibles y no inflamables.
- M-2 combustibles poco inflamables.
- M-3 combustibles moderadamente inflamables.
- M-4 combustibles inflamables.

Esta norma establece, en su Artículo 16, requisitos de comportamiento ante el fuego de los materiales con un carácter general y, en su Capítulo 4, para los equipos e instalaciones.

2.1.2 RESISTENCIA AL FUEGO

La resistencia al fuego se define como la aptitud de un elemento de construcción para conservar, durante un tiempo determinado la estabilidad, estanqueidad, el aislamiento térmico requerido y la no-emisión de gases inflamables en los ensayos de resistencia al fuego.

a) Estabilidad al fuego

La *estabilidad al fuego* se define como la aptitud de un elemento de construcción, portante o no, de permanecer inalterado en su función mecánica, bajo la acción del fuego, por un determinado periodo de tiempo (UNE-EN ISO 13943:2001).

Un elemento de construcción es estable al fuego (EF) un tiempo, expresado en minutos, cuando, durante dicho periodo de tiempo este elemento, sometido a la curva normalizada de resistencia al fuego (curva que trata de reproducir las variaciones de temperatura en el tiempo durante un incendio real), mantiene la función resistente para la cual ha sido diseñado.

La pérdida de estabilidad mecánica es causa de deformaciones en la estructura, o en algún elemento de la misma, pudiendo llegar a su derrumbamiento, y, frecuentemente, es la causa que más daños produce durante un incendio. Puede incrementar la propagación, imposibilitar la evacuación y provocar la ruina total de la construcción, si el fallo se produce en la estructura básica.

La exigencia de estabilidad es sustantiva cuando se trata de determinar el comportamiento ante el fuego de los elementos constructivos portantes, hasta

el punto de que para estos elementos se identifica su resistencia al fuego con su estabilidad al fuego. En este caso, sólo habría que hacer referencia a la estabilidad al fuego e indicar que se trata de un elemento portante.

Por otra parte, si se trata de un elemento constructivo exclusivamente separador, la estabilidad funcional no es exigible (UNE-EN 1363-1:2000), pero esta situación no es muy común, pues todo elemento separador es también portante, por despreciable que sea esta función, y además, la pérdida de la estabilidad implica siempre la pérdida de otras cualidades exigidas al elemento constructivo.

b) Estanqueidad al fuego

La *estanqueidad al fuego* se define como la aptitud de un elemento de construcción de impedir el paso de llamas o gases calientes a través de él, por un determinado periodo de tiempo.

Un elemento de construcción es estanco al fuego un tiempo t , expresado en minutos, durante el cual dicho elemento, sometido a la curva normalizada de fuego, conserva su estanqueidad al paso de llamas, humos y gases de la combustión, lo que implica que no aparezcan fisuras, orificios, grietas u otras aberturas en el elemento constructivo.

En general, el fallo final de la estanqueidad ocurre cuando se produce la pérdida de estabilidad mecánica, parcial o total, del elemento constructivo.

Cuando el elemento constructivo tiene una función exclusivamente portante, esta cualidad carece de interés práctico.

c) No-emisión de gases inflamables

La *no-emisión de gases inflamables* es la cualidad propia de un elemento de construcción de no generar ni emitir gases por su cara no expuesta al fuego, durante un periodo de tiempo.

Un elemento de construcción es *no emisor de gases inflamables* el tiempo, expresado en minutos, durante el cual dicho elemento, sometido a la curva normalizada de fuego, no emite, por la cara no expuesta al fuego, gases inflamables procedentes de la pirolisis, combustión o descomposición del material que lo constituye.

Si el elemento constructivo presta una función exclusivamente portante, esta cualidad tiene poca importancia como indicador del comportamiento ante el fuego del elemento estructural. En cambio, es muy significativa cuando se trata de elementos separadores o mixtos.

d) Aislamiento térmico

El *aislamiento térmico* es la capacidad de un material o elemento de construcción de dificultar la transmisión de calor.

Un elemento de construcción es considerado aislante térmico al fuego durante un tiempo, expresado en minutos, durante el cual, dicho elemento, sometido a la curva normalizada del fuego, dificulta la transmisión de calor a través de él, evitando que la temperatura en la cara no expuesta al fuego sufra un incremento, con relación a la temperatura inicial, mayor de 180°C en cualquiera de sus puntos, o la media en más de 140°C, ni en ningún caso se alcancen los 220°C.

Es decir, un elemento de construcción es resistente al fuego el tiempo, expresado en minutos, durante el cual dicho elemento, sometido a la curva normalizada de resistencia al fuego, conserva las cualidades comentadas anteriormente.

Los términos *resistente al fuego* y *cortafuego* son equivalentes. La norma UNE que describe el ensayo de resistencia al fuego básico de elementos constructivos, es la norma UNE-EN 1363-1:2001. Según dicha norma, el ensayo se hará sobre un elemento representativo del elemento de construcción, a escala real. Cada tipo de elemento requiere un tratamiento distinto, y se tratará de reproducir las condiciones de servicio en su contorno o límite. El método de fijación o apoyo ha de ser representativo del que se utilice en la práctica.

La clasificación del elemento constructivo, de acuerdo con los resultados de sus ensayos de resistencia al fuego, se realiza según los criterios de la Norma Básica de Edificación NBE CPI-96:

- RF-15 (resiste al menos 15 minutos)
- RF-30 (resiste al menos 30 minutos).
- RF-60 (resiste al menos 60 minutos).
- RF-90 (resiste al menos 90 minutos).
- RF-120 (resiste al menos 120 minutos).
- RF-240 (resiste al menos 240 minutos).

Un elemento es *para-llamas* cuando evita el paso directo de las llamas, es decir, es estable, estanco y no emite gases inflamables por la cara no expuesta al fuego. Mientras que la reacción al fuego está relacionada con la probabilidad de iniciación y desarrollo del incendio, la resistencia al fuego está relacionada con la probabilidad de que el incendio no se propague a otro local distinto de donde se inició (un pilar resistente al fuego evitaría esta propagación, preservando de hundimientos). Una puerta de madera, por ejemplo, es combustible, pero puede ser un buen elemento resistente al fuego. Si la puerta es de acero o de amianto delgado, que son incombustibles, no arderá pero esto no evitará la propagación del incendio.

La resistencia al fuego de un elemento de construcción depende de todos aquellos parámetros que puedan afectar a los criterios que intervienen en su definición. En todos los casos, los ensayos de resistencia al fuego se llevan a cabo utilizando como programa térmico el fuego tipo normalizado. Los criterios comunes de valoración se establecen de forma general, en la norma UNE-EN 1363-1:2000, y específicamente en cada norma particular de ensayo de resistencia al fuego.

Siempre se toma como resistencia al fuego el tiempo correspondiente al primer fallo de las características que la definen.

La resistencia al fuego juega un papel pasivo, en el sentido de que el elemento constructivo ha de aguantar un determinado período de tiempo, evitando durante el mismo la propagación del incendio.

Desde el punto de vista legal, los grados de resistencia al fuego apropiados a los diferentes tipos de construcción, se exigen en diferentes normas municipales o estatales.

La necesidad real de tener en cuenta la protección pasiva en la construcción, sea o no una exigencia legal, hace que los técnicos se vean en la necesidad, no sólo de conocer a cierto nivel la tecnología del diseño y de protección de estructuras, sino de estar al tanto de las imposiciones reglamentarias y de la evolución y avances tecnológicos. Se trata de dar soluciones correctas, con el menor coste, a los condicionantes planteados a favor de una mayor seguridad de las edificaciones, tanto para las personas como para los bienes materiales, continentes y contenidos. Un fuego de pequeña intensidad, que afecte localmente a un elemento metálico principal, puede ser motivo de catástrofe para el edificio en el que participa. La resistencia al fuego exigible a los elementos de construcción desprotegidos es muy baja, pero siempre ha de ser tenida en cuenta.

2.2 EL FUEGO NORMALIZADO

Las anteriores definiciones obligan a explicar con detalle el programa térmico al que debe ser sometido cualquier elemento constructivo para determinar su resistencia al fuego.

Es obvio que son muchos los factores que condicionan y aún determinan la evolución real de un incendio. Como dichos factores, además, son variables en un amplio campo, resulta posible afirmar que no hay dos incendios reales, iguales en su desarrollo.

El análisis sistemático del comportamiento de los elementos constructivos frente a los incendios, con el fin de obtener conclusiones coherentes y comparables con un rigor suficiente, aunque relativo, ha generalizado en todo el mundo la consideración de unos “fuegos tipo” o “fuegos normalizados”, que constituyen unos programas térmicos perfectamente definidos en las normas.

A continuación se exponen los fuegos normalizados más comunes.

a) Curva de fuego normalizada

El fuego tipo normalizado internacionalmente ha sido el resultado de numerosas experiencias y observaciones de incendios reales, atendiendo a la necesidad de establecer una base común de referencia para el análisis del comportamiento al fuego de los elementos de construcción. En este caso, la evolución de la temperatura se ajusta a la expresión:

$$T-T_0 = 345 \cdot \log(8 \cdot t + 1) \quad (2.1)$$

Donde $T-T_0$ representa el incremento de temperaturas del horno por encima de la inicial, T_0 (que será la del ambiente), expresado en °C, y t representa el tiempo en minutos (Figura 2.1).

En la norma UNE-EN 1363-1:2000 se establecen, además, las bandas de tolerancia de la expresión (2.1), con lo que prácticamente todos los programas térmicos particulares de los diferentes países vienen a estar representados por el programa internacional.

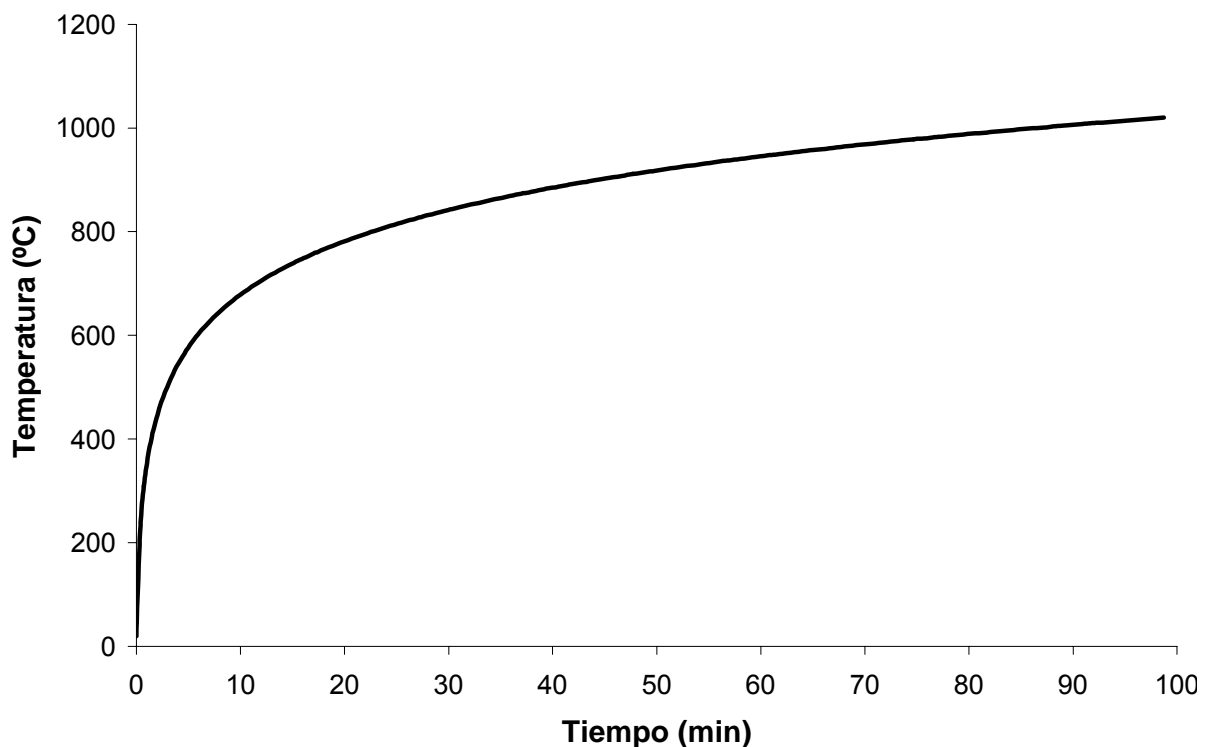


Figura 2.1 Curva normalizada temperatura-tiempo

Las tolerancias que indica la norma son:

Durante los 10 minutos primeros $\pm 15\%$

Durante los 30 minutos primeros $\pm 10\%$

Después de los 30 minutos primeros $\pm 5\%$

b) Curva de fuego de hidrocarburos

La ENV 1991-2-2:1998 recoge otras curvas temperatura-tiempo. En la Figura 2.2 se muestra la *curva de hidrocarburos*, cuya expresión analítica viene definida por:

$$\theta_g = 1080 \cdot (1 - 0,325 \cdot e^{-0,167t} - 0,675 \cdot e^{-2,5t}) + 20 \quad (2.2)$$

donde:

- θ_g es la temperatura del gas en $^{\circ}\text{C}$
- t es el tiempo (minutos)

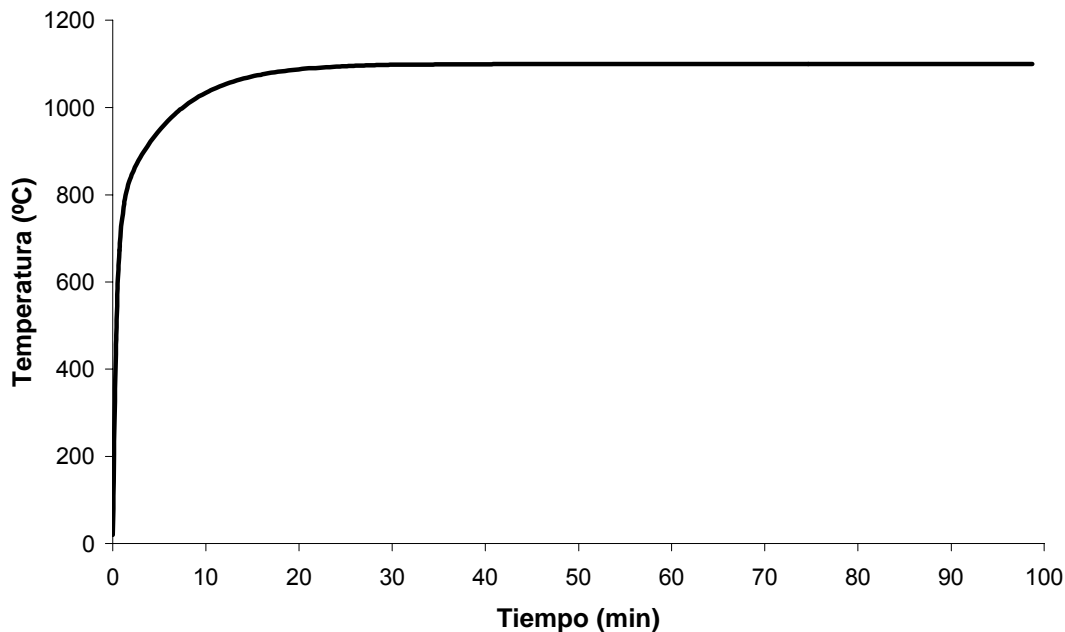


Figura 2.2 Curva del fuego para incendios en presencia de hidrocarburos

c) Curva de fuego externo

Otra curva es la de *fuego externo* (ENV 1991-2-2:1998), la cual viene definida por:

$$\theta_g = 660 \cdot (1 - 0,687 \cdot e^{-0,32t} - 0,313 \cdot e^{-3,8t}) + 20 \quad (2.3)$$

donde:

- θ_g es la temperatura del horno en $^{\circ}\text{C}$.
- t es el tiempo en minutos.

y cuya representación gráfica se muestra en la Figura 2.3.

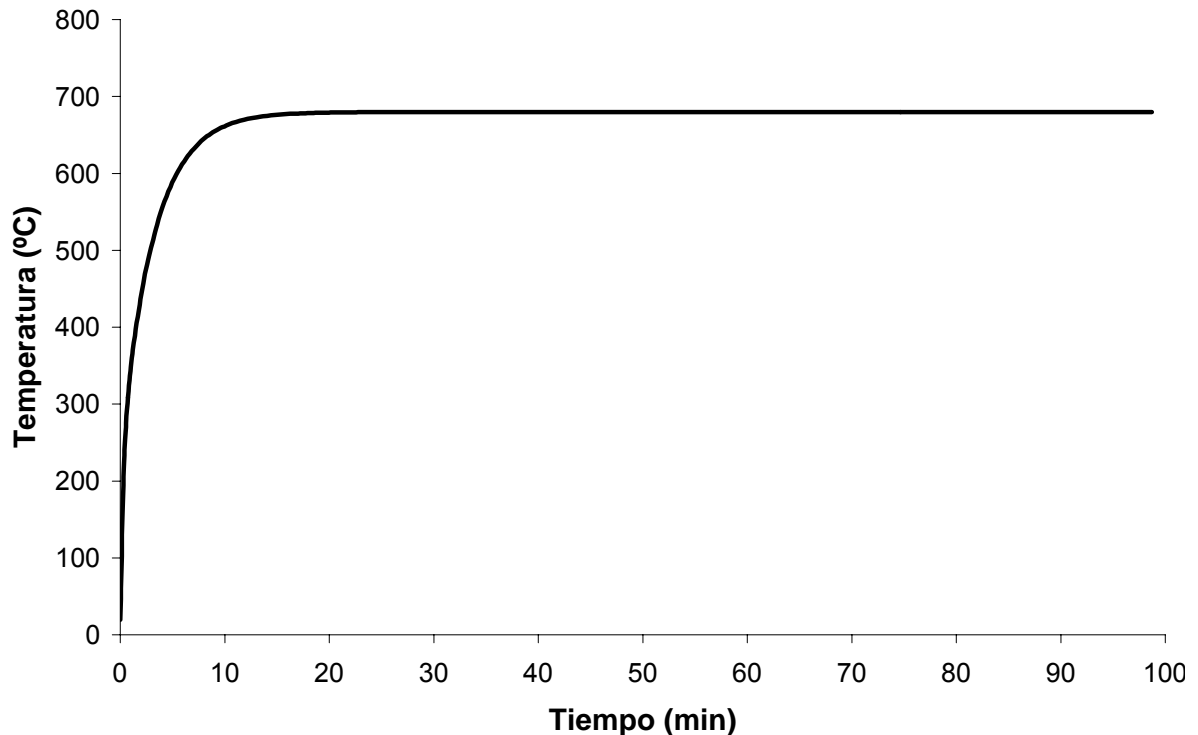


Figura 2.3 Curva de fuego externo

d) Curva de fuego paramétrica

Otra curva recogida en la normativa es la *curva paramétrica*. Esta es válida para compartimentos de fuego mayores de 100 m² de superficie, sin huecos en el techo y con una altura máxima de 4 metros. La curva está definida por la expresión:

$$\theta_g = 1325 \cdot (1 - 0,3245 \cdot e^{-0,2t^*} - 0,204 \cdot e^{-1,7t^*} - 0,427 \cdot e^{-19t^*}) \quad (2.4)$$

donde:

- θ_g es la temperatura de gas en °C
- $t^* = t \cdot \Gamma$ en horas
- t : tiempo en horas
- $\Gamma = [O/b]^2 / (0,04/1,160)^2$
- $b = (\rho c \lambda)^{0,5}$ (J / m²·s^{1/2}·K) y debe de respetar los límites: $1000 \leq b \leq 2000$
- ρ : la densidad (kg / m³)
- c : el calor específico del contorno del recinto (J / kg·K)
- λ : la conductividad térmica del contorno del recinto (W / m·K)
- O : factor de abertura: $A_v h^{1/2} / A_t$ (m^{1/2}) con los valores comprendidos en el intervalo $0,02 \leq O \leq 0,2$
- A_v : área de los huecos verticales (m²)
- h : es la altura de los huecos verticales (m)
- A_t : área total del recinto (m²)

e) Curva de calentamiento lento

La norma UNE 23820:1997 EX en su anexo A muestra la curva de calentamiento lento, cuyo incremento de temperatura inicial se produce a ritmo más lento que la normalizada. Esta curva solo será aplicable en el caso donde se prevea que el comportamiento del producto va a ser sustancialmente peor en condiciones de exposición a fuego con combustión inicial lenta, y donde los reglamentos nacionales de construcción vengan a exigirlo. Las muestras se someten a una curva de evolución de la temperatura que sigue la siguiente expresión:

$$T = 154 \cdot t^{1/4} + 20 \text{ sí } t < 20 \text{ minutos} \quad (2.5)$$

$$T = 20 + 345 \cdot \log(8 \cdot (t-20) + 1) \text{ sí } t > 20 \text{ minutos}$$

donde T es la temperatura en °C y t el tiempo en minutos.

En la Figura 2.4 se comparan las curvas de calentamiento lento y la curva estándar.

Hay que incidir nuevamente en que el hecho de la normalización de todos los incendios en forma de un incendio tipo, ha conducido a simplificaciones que tienen como consecuencia, en algunos casos la sobre-estimación, y en otros casos la subestimación de las sollicitaciones térmicas. Sería de desear, para llegar a una valoración correcta, que se pudiese definir el tipo de incendio susceptible de producirse, en función de las propiedades de los materiales combustibles y de las características del edificio o local donde se produce.

Sin embargo, hay que reconocer lo ventajoso y útil que resulta el método normalizado, sobre todo al permitir establecer una clasificación de los elementos de construcción en cuanto a su resistencia al fuego. Toda clasificación implica una comparación relativa y ésta, a su vez, una base de referencia. Si la investigación experimental acerca de los estados de tensión y daños producidos por los incendios reales y su correlación con los ensayos normalizados sigue adelante, no se tardará en llegar a poder asociar con garantía la intensidad del incendio real con un periodo de tiempo equivalente del fuego normalizado.

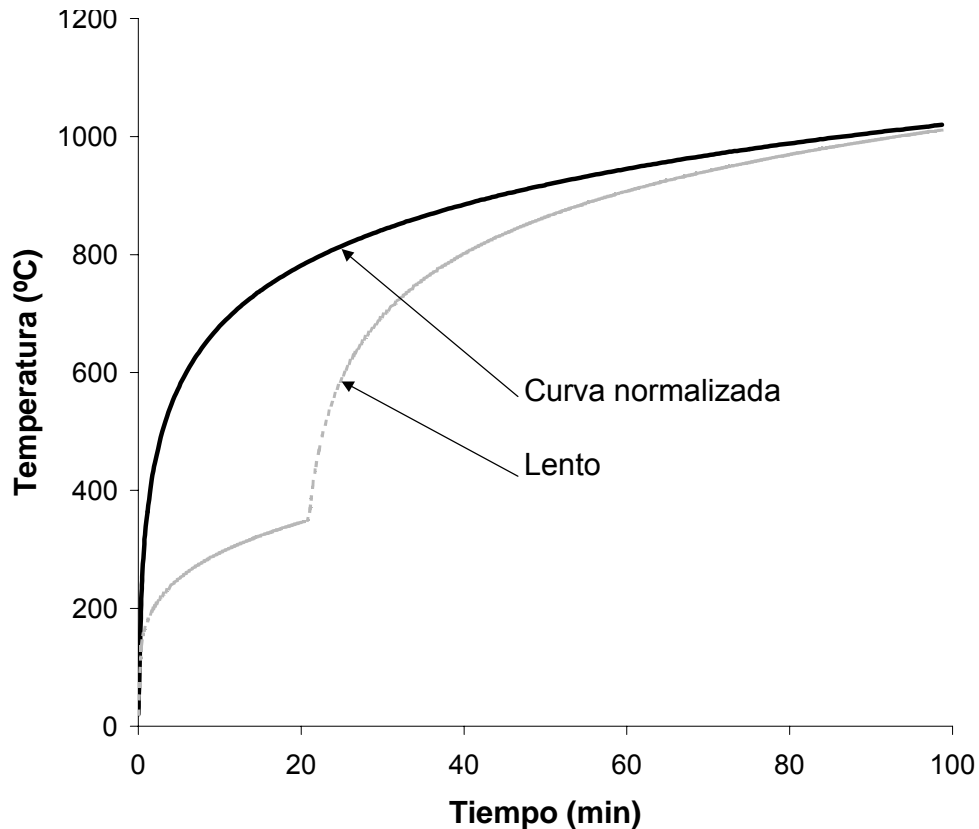


Figura 2.4 Comparación de comportamientos entre la curva de calentamiento lento y de curva estándar

2.3 SISTEMAS DE PROTECCIÓN PASIVA CONTRA EL FUEGO

2.3.1 MEJORA DE LA RESISTENCIA AL FUEGO

Para mejorar (aumentar) la resistencia al fuego de un elemento constructivo, puede, por tanto, actuarse sobre cualquiera de las variables que la definen:

- La estabilidad mecánica puede mejorarse variando la calidad de los materiales que constituyen el elemento constructivo, o variando su composición, reforzando su capacidad resistente mecánica, modificando su diseño para hacerlos más adecuados a una función, etc.
- La estanqueidad al paso de las llamas y gases de la combustión se mejora evitando dilataciones y cerrando juntas, grietas u orificios.
- El desprendimiento de gases inflamables puede mejorarse evitando los materiales combustibles o pirolizables que los originan.
- El aislamiento térmico puede mejorarse empleando la amplia gama de productos aislantes disponibles, aplicados de muy

diversas formas, de acuerdo con la naturaleza del material que constituye el elemento, su estructura, su posición, etc.

Los sistemas más habituales de mejora de la resistencia al fuego son, bien el empleo de materiales intumescentes, o bien el uso de recubrimientos, los cuales a su vez pueden ser proyectados o placas.

2.3.1.1 Materiales intumescentes

Por intumescencia se entiende toda reacción química capaz de provocar un aumento en el espesor de un material, de manera que llegado el caso de un incendio, el material intumescente desarrolla un importante volumen de espuma carbonosa aislante que evita que la temperatura afecte a la estructura protegida.

Los materiales intumescentes actúan bajo diversos mecanismos:

- La reacción química de intumescencia es endotérmica. Ello significa que absorbe gran cantidad de calor en el incendio.
- Los gases que desprende, de naturaleza no tóxica, actúan como refrigerantes de la capa intumescente en su escape hacia el exterior.
- El volumen de espuma formada, altamente porosa y llena de gases, es un eficaz aislamiento físico.

Las pinturas intumescentes son frecuentemente utilizadas en protección pasiva de estructuras metálicas. Es un sistema a utilizar cuando los niveles de protección requeridos no superan los 120 minutos. Son fáciles de aplicar, alcanzándose el espesor requerido mediante sucesivas capas. Aportan un reducido sobrepeso al edificio y, por su reducido espesor, respetan el diseño de los elementos a proteger.

2.3.1.2 Recubrimientos

Los productos que protegen por su espesor directo lo hacen por interposición de un grosor definido de un material normalmente inerte al fuego y dotado de un alto coeficiente de aislamiento térmico.

Estos materiales se pueden encontrar en el mercado en forma de placas o como morteros aplicables por proyección.

A) Placas

Las placas se instalan recubriendo el perfil metálico a proteger con un espesor uniforme, y deben tener una composición constante en todos los puntos.

Uno de los problemas principales es la estanqueidad al fuego de las juntas y uniones entre las placas, que es por donde suele fallar el aislamiento.

Son placas generalmente compuestas por yeso o por silicato cálcico, reforzadas por fibras inorgánicas resistentes al fuego. Las placas de silicato cálcico se someten durante el proceso de fabricación a un tratamiento en autoclave a alta temperatura, que le confiere una excelente estabilidad dimensional frente al fuego. Mecánicamente se comportan muy bien, lo que posibilita una puesta en obra mediante grapado, atornillado o clavado.

B) Morteros proyectados

Los morteros proyectados tienen la ventaja de que envuelven completamente al perfil, formando una barrera térmica excelente, sin uniones ni juntas.

Además de una alta resistencia al fuego, estos materiales han de ser ligeros, evitando sobrecargas a la estructura y deberán presentar buena resistencia mecánica. Estos materiales se pueden clasificar en:

- Morteros flexibles:

Son morteros de gran ligereza, con densidades comprendidas entre $200\div 300$ kg / m³; y de muy baja conductividad térmica, en torno a $0,05$ W / m·K a 25°C, no superando $0,11$ W / m·K a 700°C. Por su gran flexibilidad, se adaptan perfectamente a cualquier soporte sin fisuras ni agrietamientos. Tienen el inconveniente de un aspecto final muy rugoso, de un bajo nivel estético.

En este grupo se encuentran:

- Morteros de fibras minerales y cementos.

- Morteros de fibras minerales y otros ligantes hidráulicos.

- Morteros rígidos:

Son morteros más pesados, con densidades por debajo de los 900 kg / m³. Su conductividad térmica está comprendida entre los $0,05\div 0,15$ W / m·K a 25 °C, dependiendo de su ligereza, y los $0,25$ W / m·K a 700°C.

En el mercado se pueden encontrar:

- Morteros de escayola y perlita.

- Morteros de cal y vermiculita.

- Morteros de cemento y vermiculita.

La presencia de agua en estos morteros, tanto en forma de agua libre, como químicamente unida a algunos compuestos ($\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ por ejemplo), produce la evaporación de ésta, proceso que al ser endotérmico, absorbe gran parte del calor generado en un incendio, consiguiendo que la temperatura se mantenga constante durante el periodo en el que el agua se evapora (meseta de evaporación).

2.3.2 SOLUCIONES DE PROTECCIÓN PASIVA

2.3.2.1 Protección de estructuras metálicas

Los perfiles metálicos, tan versátiles y resistentes a la hora de diseñar estructuras portantes, presentan el inconveniente de su vulnerabilidad frente al fuego.

Los metales en contacto con un foco de calor, aumentan su temperatura, lo que provoca una disminución de su resistencia mecánica.

Cada metal o aleación tiene una temperatura crítica, por encima de la cual, el perfil ya no puede soportar la carga para la que ha sido diseñado (en el caso del acero se suele considerar en el entorno de los 500°C).

Para evitar la pérdida de estabilidad de la estructura, existen varias formas de protección que se basan esencialmente, en el recubrimiento de los perfiles, usando aislantes con un contrastado comportamiento contra el fuego.

Entre estos sistemas, los más importantes son:

- Pinturas intumescentes.
- Morteros.
- Paneles.

2.3.2.2 Divisiones y compartimentaciones

Las divisiones y compartimentaciones resistentes al fuego (tales como tabiques, mamparas, trasdosados, falsos techos, etc.), permiten establecer una barrera eficaz contra el fuego y los elementos a proteger, impidiendo la propagación del fuego a otras áreas.

En ocasiones se adoptan estas soluciones como elemento compartimentador, para crear sectores de incendios e impedir el paso del fuego a otras zonas, mientras que en otras ocasiones se adoptan como sistema de protección de otros elementos constructivos. Por ejemplo: un falso techo que protege a las instalaciones que discurren por encima, o a la estructura metálica del forjado.

A) Techos

Muy a menudo, especialmente en edificios rehabilitados, los techos no cumplen las nuevas especificaciones de protección contra el fuego. Esto adquiere especial importancia en edificios de uso no residencial, como hospitales, hoteles, oficinas, así como en el sector de la industria, debido principalmente a la importante carga de fuego que existe en los mismos, y el número elevado de instalaciones que contienen.

Para garantizar este tipo de protección existen diversas soluciones, siendo las más importantes las que recurren a paneles para:

- Falsos techos en la protección de vigas de acero y forjados de hormigón.
- Falsos techos registrables.
- Techos independientes.

B) Divisiones

Gracias a las propiedades mecánicas de los paneles, pueden construirse divisiones de hasta 12 m de altura, reforzando los paneles con otros elementos constructivos.

Para el sector de la construcción en general, los paneles ofrecen diversas soluciones de divisiones, que se caracterizan por su facilidad de instalación, resistencia a la humedad y grandes resistencias al fuego con pequeños espesores.

En algunos casos, se precisa mejorar la resistencia al fuego de determinados elementos constructivos; para ello se realizan trasdosados con el panel.

Para el sector industrial, en la mayoría de las ocasiones se necesitan divisiones con gran resistencia mecánica, debido a que han de soportar carga. En estos casos existen diversas soluciones, desde los tabiques anteriormente citados con una resistencia mecánica moderada, hasta tabiques de fibrosilicatos recubiertos con capas de acero, lo que garantiza una elevada resistencia a carga.

2.3.2.3 Conductos de ventilación

La ventilación tiene una importancia capital en el desarrollo de un incendio. Todos los bomberos son conscientes de que el gran problema a la hora de atacar con éxito cualquier fuego en interiores, es la capacidad de obtener una buena ventilación y extracción de humos, estos son los factores de mayor riesgo, y son los causantes de la mayoría de las desgracias personales en este tipo de siniestros.

Debe concederse, por tanto, una atención muy especial al estudio de los medios de eliminación de los humos y gases que se producen en caso de incendio, siendo muy necesario, que los conductos implicados en esta misión sean resistentes al fuego, para que puedan realizar su función durante el tiempo que dure la evacuación y la actuación de los sistemas y equipos de extinción.

Los conductos de chapa de acero pueden deformarse en caso de fuego muy fácilmente y pueden comunicar un compartimento incendiado con otro adyacente. Además, hay que tener en cuenta, que la dilatación de los conductos, que puede llegar a 8 cm por cada 10 m de longitud, puede abrir un hueco por deformación o romper la pared cortafuego.

Con los paneles se han desarrollado sistemas constructivos que permiten evitar estos problemas en caso de incendio, revistiendo el conducto de ventilación o construyendo el conducto sólo con panel.

2.3.2.4 Sellado de huecos

Todos los huecos realizados en un elemento compartimentador, comprometen su resistencia al fuego, disminuyéndola hasta el punto de no cumplir su función, ya que permiten la propagación del incendio.

Por tanto, todo hueco que permanezca al finalizar la construcción del edificio, y los que se realicen con posterioridad debido a reformas, deben ser tratados adecuadamente con soluciones estudiadas y diseñadas, para que el elemento compartimentador cumpla su función íntegramente.

Tapar estos huecos simplemente no sirve, deben sellarse con sistemas que han de cumplir los requisitos necesarios de resistencia al fuego exigibles mediante normativa, para el elemento compartimentador en el que se aplicarán, es decir:

- Estabilidad mecánica o capacidad de mantenerse como barrera física sin colapsarse, durante el periodo de tiempo exigido.
- Estanqueidad: capacidad de resistir la aparición de grietas o aberturas por las que puedan pasar humos, gases, etc.
- No emitir gases inflamables.
- Aislamiento térmico, capacidad para limitar la temperatura en el lado no expuesto al fuego a un valor tolerable exigido por normativa.

Dadas las diferencias entre los diversos huecos que pueden aparecer, existen numerosas soluciones, siendo las más frecuentes:

A) Sellado de pasos de cables

El sistema más habitual es con paneles de lana de roca. También se utilizan sistemas con morteros, sistemas modulares o almohadillas intumescentes.

B) Sellado de pasos de tuberías

Pueden utilizarse los sistemas anteriormente descritos, pero presentan problemas de gran movimiento axial y lateral, vibraciones, espacio de sellado pequeño y el uso de fluidos calientes dificulta su sellado. Por ello se suelen usar masillas a base de silicona o intumescentes con lana mineral donde el tamaño del hueco lo permita.

C) Sellado de juntas

Las juntas que se pueden encontrar son las de dilatación, perimetrales de muro cortina, de unión pared-forjado, etc. Para juntas de alto grado de movimiento se emplean masillas de silicona y lana de roca, o tiras de espuma flexible intumesciente. Para las juntas de muro cortina existen paneles de fibro-silicato relleno de lana mineral.

2.3.2.5 Protección de bandejas de cables

Existen instalaciones que pueden iniciar el fuego, o favorecer su propagación. Entre ellas, las bandejas o mazos de cables, por las especiales características que concurren en ellas, deben de ser objeto de especial atención.

El material comúnmente empleado para el aislamiento eléctrico es normalmente inflamable y puede desprender humos y gases tóxicos, siendo por tanto una buena vía para la propagación del fuego. Las normas de instalaciones eléctricas incluyen las especificaciones de esos recubrimientos; sin embargo, el alto coste de estos hace en muchas ocasiones inviable su empleo.

Por tanto, en muchos casos es preciso aplicar una protección adicional. Por otra parte, existen conducciones de cables, que deben mantener el suministro eléctrico durante ciertos periodos del incendio: alarmas, comunicaciones, energía de ciertos equipos vitales.

Existen pues, dos aproximaciones diferentes a la protección de las bandejas:

- Limitar la propagación: utilizando revestimientos a base de resinas termoplásticas, cerámicas o intumescentes, directamente sobre los cables o creando cortafuegos en algunas zonas.
- Mantener la corriente durante un tiempo limitado: creando conductos de panel de fibrosilicatos.

2.4 TRANSFERENCIA DE MATERIA Y ENERGÍA EN MEDIOS POROSOS EXPUESTOS AL FUEGO

Cuando un medio poroso con un cierto contenido de agua en sus distintas formas (libre, adsorbida, cristalizada, etc.) se expone a un incendio, parte del agua se evapora, absorbiendo parte de la energía del incendio y generando este vapor una sobre-presión en los poros del material. En consecuencia, bajo los efectos de este gradiente de presión, el agua evaporada se transporta hacia la superficie interior (expuesta al fuego). La parte externa (no expuesta directamente al fuego) se encuentra a baja temperatura y por tanto parte del agua vuelve a condensar, formándose un frente progresivo de liquido, el cual puede impedir además el transporte de masa hacia el interior. Este efecto absorbe gran parte de la energía que transmite el fuego al material, de forma que durante un periodo de tiempo, la temperatura en la cara no expuesta al fuego permanece constante, dando lugar a la aparición de un fenómeno denominado “meseta de evaporación”.

Después de un tiempo, se pueden distinguir tres zonas: una primera seca y deshidratada, una capa con agua saturada que actúa de pared impermeable de los gases y una zona con material prácticamente inalterado, tal y como se observa en la Figura 2.5.

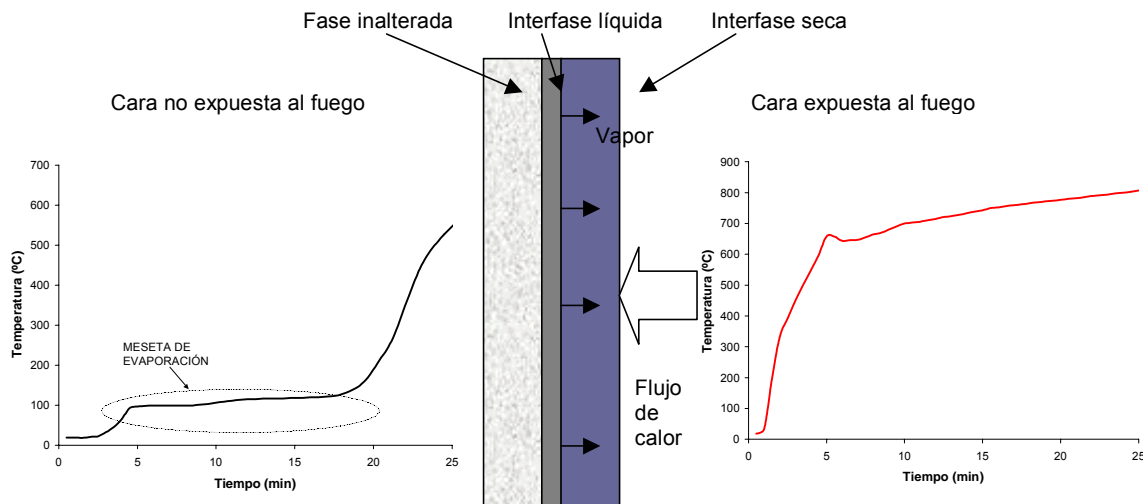


Figura 2.5 Modelo de las fases

Lógicamente, la cinética y amplitud del fenómeno descrito están controladas por las propiedades del material, así como por las características del elemento estructural y por las solicitaciones térmicas y mecánicas del mismo.

Entre las propiedades del material que pueden influir en la transferencia de materia y energía del medio poroso se encuentran el contenido de humedad del material, la densidad, la conductividad térmica, la capacidad calorífica y la permeabilidad al vapor y al agua líquida, así como otras propiedades que pueden hacerse más significativas en función de las solicitaciones a que se encuentre sometido el material, como aquellas que afectan a la microestructura del mismo: porosidad, distribución granulométrica de las partículas, micro-grietas, etc.

También es necesario tener presente que las propiedades anteriores pueden variar significativamente en función de otros factores como son la forma y tamaño del material expuesto y la situación del elemento en obra que, ante altas temperaturas, pueden originar dilataciones y tensiones térmicas diferentes, lo que puede provocar comportamientos resistentes al fuego distintos para un mismo material, en función de su ubicación.

Por tanto, el estudio del comportamiento de un material poroso y húmedo ante el fuego es complejo debido al acoplamiento de fenómenos térmicos, químicos y mecánicos. Algunos autores han desarrollado modelos de transferencia de masa y energía en medios porosos sometidos al fuego [Sahota y Pagni, 1979; Huang y Ahmed, 1991].

Las ecuaciones que modelan el comportamiento del material se establecen bajo las siguientes suposiciones:

- 1) Existe un equilibrio termodinámico local, ya que el tiempo en que se alcanza el equilibrio térmico entre el fluido y el sólido es mucho menor que el tiempo característico del problema.
- 2) Existe un equilibrio líquido-vapor en presencia de agua líquida, de forma que la presión parcial del vapor es la presión de saturación del agua a la temperatura en que se encuentre.
- 3) Se desprecia el movimiento del líquido. Esta no es una característica inherente al modelo, y se podría incluir si se conociese el coeficiente de Darcy para el líquido, pero generalmente este coeficiente es muy pequeño comparado con el de los gases, por lo que se desprecia.
- 4) El agua química y físicamente unida no se tiene en cuenta, esta simplificación se realiza debido al desconocimiento de sus propiedades cinéticas.

Con las hipótesis anteriores, para la resolución del problema que rigen la transferencia de masa y calor unidireccional en medios porosos húmedos, con inquemados presentes en el material y sometidos a un incendio se necesitan las siguientes ecuaciones:

- La ecuación de la energía combinada con la ecuación de conservación de masa:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \left\{ \frac{\rho_m c_{pm}}{\rho c_p} \left[u_m + \frac{D_c (c_{pv} - c_{pa})}{c_{pm}} \frac{\partial w_a}{\partial x} \right] \right\} \frac{\partial T}{\partial x} - \frac{1}{\rho c_p} \left[h_{fg} \cdot \Gamma_m + h_c \cdot \Gamma_c \right] - \frac{\partial}{\partial t} (\rho_m R_m T) \quad (2.6)$$

donde T es la temperatura, t es el tiempo, α es la difusividad térmica, x es la dirección espacial, ρ es la densidad, c_p es la capacidad calorífica, Γ_m es la velocidad de generación de vapor, Γ_c es la velocidad de combustión de los inquemados, D_c es el coeficiente de Fick, u es la velocidad del gas, R es la constante de los gases ideales, k la conductividad del medio poroso, w es la fracción másica, h_{fg} es la entalpía de evaporación del agua y h_c es la entalpía de combustión de los inquemados de las cenizas. Los sub-índices son: (a) aire, (m) mezcla aire-vapor y (v) vapor. Las condiciones de contorno e iniciales son:

$$T(x,0)=T_0(x) \quad (2.7)$$

$$\frac{\partial T}{\partial x}(0,t)=0 \quad (2.8)$$

$$T(L,t)=T_f(t) \quad (2.9)$$

- La ecuación de balance de la masa de aire:

$$\frac{\partial w_a}{\partial t} = D_c \frac{\partial^2 w_a}{\partial x^2} - u_m \cdot \frac{\partial w_a}{\partial x} - \frac{w_a}{\rho_m} \Gamma_m \quad (2.10)$$

con las condiciones de contorno e iniciales:

$$w_a(x,0) = w_{a,0}(x) \quad (2.11)$$

$$\nabla w_a / \nabla x(0,t) = 0 \quad (2.12)$$

$$-\rho_m D_c \cdot \frac{\partial w_a}{\partial x}(L,t) = h_c [w_a(L,t) - w_{a,0}(t)] \quad (2.13)$$

donde h_c es el coeficiente global de convección y radiación.

- La ecuación de Darcy, la cual nos proporciona la velocidad de la mezcla aire – vapor:

$$u_m = -k_D (\nabla p / \nabla x) \quad (2.14)$$

donde k_D es el coeficiente de Darcy y p la presión, con la condición de contorno:

$$p(L,t) = p_\infty \quad (2.15)$$

- La ecuación de conservación de la fase gas:

$$\nabla \phi_m / \nabla x = \Gamma_m \quad (2.16)$$

con la condición de contorno:

$$u_m(0,t) = 0 \quad (2.17)$$

- El balance de líquido:

$$\nabla \phi_l / \nabla x = \Gamma_l = -\Gamma_m \quad (2.18)$$

donde Γ_l es la velocidad de pérdida de líquido, y con la condición de inicial:

$$\rho_l(x,0) = \rho_{l,0}(x) \quad (2.19)$$

- Las ecuaciones de estado del vapor y del aire + vapor son :

$$\rho_v \cdot (\varepsilon - p_l / p_l) = (1 - w_a) \cdot \rho_m \cdot R_m \cdot T \quad (2.20)$$

$$\rho \cdot (\varepsilon - p_l / p_l) = \rho_m \cdot R_m \cdot T \quad (2.21)$$

donde ε es la permeabilidad, p la presión. Los sub-índices son: (a) aire, (m) mezcla aire-vapor (l) líquido y (v) vapor.

- La ecuación correspondiente al equilibrio líquido – vapor (p_v) será la de saturación:

$$p_v = p_{\text{sat}}(T) \quad (2.22)$$

donde la ecuación utilizada para el cálculo $p_{\text{sat}}(T)$ viene dada por la ecuación de Clausius – Clapeyron:

$$p_{\text{sat}}(T) = C_c \cdot T^{(-B_c / R_v)} \cdot e^{(-A_c / R_v \cdot T)} \quad (2.23)$$

donde A_c , B_c y C_c son constantes

Todas las ecuaciones describen el problema de transferencia de calor y masa en un medio poroso. Como incógnitas se tienen: T , w_a , p , u_m , ρ_l , Γ_m , ρ_m y p_v ; en definitiva 8 ecuaciones con 8 incógnitas.

Algunos autores [Jin et al., 2000] modelan el comportamiento suponiendo la existencia de una interfase líquido-vapor, la cual se mueve a una velocidad dependiente, entre otros factores, de la velocidad del vapor hacia la superficie expuesta a temperatura. En la mayoría de los productos y morteros utilizados en la protección pasiva contra el fuego, con altos contenidos de agua, esta suposición puede hacerse. Para que no se formara la interfase sería necesario un bajo contenido de agua, una alta conductividad térmica, así como una alta permeabilidad y baja difusividad del vapor en el aire, para evitar la formación de gradientes de vapor de agua en el material.

Dado que los materiales utilizados en la protección pasiva deberían poseer una baja conductividad térmica y una baja permeabilidad, es poco probable que ocurra lo expuesto anteriormente, por lo que en general se formará una interfase líquido-vapor.

Teniendo en cuenta que:

- $\rho_m \lll 1$; lo cual siempre es cierto ($\approx 10^{-3}$ kg / l)
- $Cr \cdot u_m \lll 1$; en este caso $C_r \approx 1,2 \cdot 1000 / 880 \cdot 1000 \approx 1,3 \cdot 10^{-3}$ y $u_m \approx 3,25 \cdot 10^{-3} \rightarrow Cr \cdot u_m \approx 4,225 \cdot 10^{-6}$.
- $Cr \cdot Le \lll 1$; en este caso $C_r \approx 10^{-3}$ y $Le \approx 2,75 \cdot 10^{-5} / 10^{-7} \approx 91 \rightarrow Cr \cdot Le \approx 10^{-2}$.

donde $Cr = (\rho_m \cdot c_{pm}) / (\rho \cdot c_p)$ y $Le = (D/\alpha)$.

Si se eliminan los términos correspondientes a estos términos se llega a la ecuación, en coordenadas cartesianas:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \frac{h_{fg}}{\rho \cdot c_p} \Gamma_m - \frac{h_c}{\rho \cdot c_p} \Gamma_c \quad (2.24)$$

donde T es la temperatura, t el tiempo, x es la coordenada, α es la difusividad térmica, ρ la densidad, Γ_m y Γ_c son las velocidades de evaporación del agua y de combustión de los inquemados, con las condiciones de contorno:

$$T(x,0)=T_o(x)$$

$$\nabla T / \nabla x (0,t)=0$$

$$T(L,t)=T_\infty(x)$$

Bajo determinadas hipótesis acerca de la forma de las ecuaciones cinéticas del modelo, es posible reducir el estudio del problema de transmisión de calor con reacciones químicas a otro equivalente en que se supone que no existen reacciones químicas, redefiniendo adecuadamente la difusividad térmica como una difusividad térmica aparente que es función de la temperatura y de las reacciones químicas.

En el caso objeto de este estudio se tendrán en cuenta dos reacciones químicas para modelarlas, la primera de ellas es la evaporación del agua contenida, fenómeno y que se conoce como meseta de evaporación, y el segundo fenómeno a modelar es el aumento de temperatura producido por la combustión de los inquemados de la ceniza volante (Γ_c)

De forma general, la ecuación que permite el cálculo de la distribución de temperaturas en la pieza es:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{1}{\rho \cdot c_p} (-h_{lg} \Gamma_m + h_c \Gamma_c) \quad (2.25)$$

Como Γ_m y Γ_c son desconocidos, se van a modelar estos dos términos como:

$$\frac{1}{\rho \cdot c_p} \Gamma_i = A_i \frac{\partial T}{\partial t} \quad (2.26)$$

donde A_i ($i = m$ ó c) es un coeficiente que depende de la cinética de la reacción y del contenido de reactivo. Introduciendo esta definición y reordenando la ecuación (2.25), empleando una difusividad aparente (α^*), se llega a que la ecuación diferencial en coordenadas cartesianas:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\alpha}{\left(1 - \frac{A_m}{\rho \cdot c_p} + \frac{A_c}{\rho \cdot c_p}\right)} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2}\right) = \alpha^* \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2}\right) \quad (2.27)$$

3 ANTECEDENTES

3 ANTECEDENTES

La contribución a la protección del medioambiente mediante la coordinación de la política de residuos con las políticas económica, industrial y territorial debe ser uno de los objetivos primordiales en el desarrollo de un país. Para ello, debe incentivarse la reducción en origen de los residuos, de forma que se pueda alcanzar el objetivo de desligar el crecimiento económico de la producción de residuos (6º Programa de acción comunitaria sobre el medio ambiente) y dar prioridad a la reutilización, reciclado y valorización, por encima de otras técnicas de gestión.

Los pilares básicos de la estrategia de gestión de residuos deben de ser la prevención y la reducción de los mismos. La prevención o reducción de residuos puede lograrse, entre otras, de las siguientes maneras: desarrollando tecnologías más limpias, mejorando el diseño de los productos, sustituyendo ciertos materiales y modificando algunos hábitos de consumo.

La recuperación, ya sea reutilización o reciclado, (o sea, la recuperación de los residuos, dentro de un proceso de producción, para su fin inicial o para otros fines), se convierte en una opción atractiva económicamente cuando se generan grandes cantidades de residuos viables. De esta forma, el reciclaje puede alcanzar tasas óptimas, tanto desde el punto de vista medioambiental como económico, siendo parte de una política integrada de gestión de residuos.

Por lo general, los materiales reciclados tienen que competir con productos de bajo coste. No obstante, cuando las propiedades de los residuos permiten su uso en procesos de elaboración de materiales para aplicaciones específicas, estos pueden resultar claramente competitivos, al no tener que contemplar los costes medioambientales que la gestión de su vertido conlleva.

Las cenizas volantes y las escorias procedentes de la valoración energética (combustión, gasificación o incineración) de carbón y/o biomasa y residuos sólidos urbanos son residuos que presentan unas propiedades físico-químicas, que los hacen en principio atractivos para su utilización como constituyente básico de materiales reciclados con propiedades aislantes.

3.1 ANTECEDENTES EN EL D.I.Q.A.

La decisión de abordar el estudio, a nivel de tesis doctoral, del posible uso de los residuos de combustión y de gasificación en la fabricación de nuevos materiales para la protección pasiva contra el fuego, ha sido fruto primero, de la existencia de una línea de investigación consolidada dentro del Departamento de Ingeniería Química y Ambiental (D.I.Q.A) de la Escuela Superior de Ingenieros de la Universidad de Sevilla, dedicada al desarrollo de aplicaciones industriales para las cenizas volantes procedentes de la combustión del carbón; y segundo, de la idea de buscar nuevas opciones de reciclado para las cenizas volantes, en este caso en el campo de los materiales aislantes.

En este sentido, a los trabajos realizados a principios de los años ochenta, en colaboración con empresas del sector eléctrico, en los que se llevó a cabo una extensa recopilación y actualización del estado del arte del uso industrial de las cenizas volantes, y un completo estudio de la caracterización y grado de variabilidad de las cenizas volantes de diferentes centrales térmicas en función de las condiciones de operación de la caldera y de los tipos de carbón consumidos, hay que unir los trabajos desarrollados en los últimos años, que han tratado de abrir el abanico de posibilidades de utilización de las cenizas volantes. Entre estos últimos cabe destacar los siguientes:

- A. El proyecto de Investigación Electrotérmica (P.I.E.) nº 34.27 (1989): “*Sinterización térmica de las cenizas volantes*”, en donde se analizaron las posibilidades de que las cenizas procedentes de varias centrales térmicas fuesen capaces de sinterizarse térmicamente, con el objeto de dar piezas de alta resistencia, baja densidad y elevada porosidad. Sobre la base de los resultados de este proyecto, fue posible concebir nuevos usos de las cenizas relacionados con la construcción (como pavimentos, ladrillos y aislantes térmicos) así como otros empleos más específicos, aunque con menor poder de consumo de estos residuos, tales como elementos filtrantes, cuerpos de relleno o soporte de catalizadores para procesos industriales.
- B. El proyecto IRIS (C.E.C.A. 7220-ED/006, 1992-1994): “*Desarrollo a escala piloto de un proceso de inmovilización de residuos industriales usando cenizas volantes*”, en el que se estudiaron las posibilidades de algunas cenizas como agente aglomerante hidráulico, con vistas a utilizarlas en procesos de estabilización de otros residuos industriales que contienen metales peligrosos, adquiriéndose una cierta experiencia en el tratamiento de pastas con cenizas como constituyente mayoritario, para producir productos útiles en distintas aplicaciones.
- C. El proyecto de colaboración entre el D.I.Q.A. y la empresa de Refractarios Alfran, S.A. (1994): “*Contribución al desarrollo de materiales refractarios y posibilidades de empleo de cenizas volantes procedentes de centrales térmicas de carbón*”, en donde se obtuvieron algunas conclusiones sobre especímenes compuestos por cenizas volantes y otros residuos industriales, que presentaron un buen comportamiento físico a temperaturas del orden de los 1000°C, lo cual hizo pensar que algunos de los productos ensayados podrían ejercer funciones aislantes análogas a las desempeñadas por otros productos existentes en el mercado. De esta forma, se justificó el inicio de los estudios que analizaron la idoneidad de las cenizas como constituyente de materiales aislantes, estudiando otra serie de propiedades como la conductividad térmica y la temperatura máxima de aplicación.
- D. El proyecto CEFYR (C.E.C.A. 7220-ED/079, 1996-1999): “*Desarrollo de productos resistentes al fuego usando cenizas volantes de centrales térmicas y otros residuos industriales*”, en el que se estudiaron a escala piloto, productos resistentes a altas temperaturas, bien conformados como placas, bien como pastas proyectadas con aire, con vistas a

buscar nuevas aplicaciones para las cenizas volantes y para los residuos generados en la producción de bióxido de titanio, en la industria siderúrgica o residuos celulósicos, reduciendo así los costes de gestión y vertido de dichos residuos. Fruto de este proyecto fue la realización de la tesis doctoral titulada “ Desarrollo y evaluación de nuevos productos aislantes e ignífugos obtenidos a partir de materiales residuales” [Vilches, 2002a]

Esta dedicación al estudio y análisis de las cenizas volantes procedentes de la combustión de carbón en centrales térmicas, así como la experiencia adquirida por el D.I.Q.A. en la preparación y evaluación del comportamiento de materiales obtenidos por mezcla y aglomeración hidráulica de distintos componentes, se plasmaron en la puesta en marcha del proyecto PLARES² del Plan Nacional de Investigación y Desarrollo Tecnológico (2003-2006) del Ministerio de Educación y Ciencia (REN2003-09018/TECNO): “*Desarrollo de placas aislantes e ignífugas, fabricadas a partir de residuos industriales, para su uso como elementos constructivos resistentes al fuego*” cuyo objetivo consiste en desarrollar placas aislantes e ignífugas, con un uso potencial como componentes constructivos de protección pasiva contra el fuego, en forma de puertas y mamparas, falsos techos y elementos de protección de perfiles metálicos, etc., a partir de residuos industriales procedentes fundamentalmente de la combustión del carbón y de la co-combustión de carbón y biomasa. En este proyecto, entre otros objetivos, se plantea llegar a completar el desarrollo de un elemento constructivo de separación (mampara cortafuego), de cara a su comercialización con garantías de calidad técnica.

3.2 LAS CENIZAS COMO MATERIAL AISLANTE

3.2.1 LAS CENIZAS DE CARBÓN

La ceniza volante, según la norma española UNE-EN 450, se define como “el producto sólido y en estado de fina división, procedente de la combustión de carbón pulverizado en los hogares de centrales termoeléctricas y que es arrastrado por los gases del proceso y recuperado en los filtros”.

El carbón que se emplea como combustible en la central térmica se somete a trituración o pulverización previa, dependiendo del tipo de sistema de alimentación a la caldera y de su composición, lo que condiciona su aptitud para la molturación. En el hogar se produce la combustión del carbón, generándose dos tipos de residuos sólidos: cenizas volantes y escorias.

Las cenizas volantes están constituidas por las partículas más finas (Figura 3.1) que son arrastradas con los gases, reteniéndose usualmente en electrofiltros, mientras que las partículas más gruesas caen al fondo del hogar y constituyen las denominadas escorias. La proporción relativa entre ambos tipos de residuos es muy variable en función de las características de cada instalación, pero, en general, puede afirmarse que las cenizas volantes son el residuo mayoritario, representando, al menos, el 70% del total.

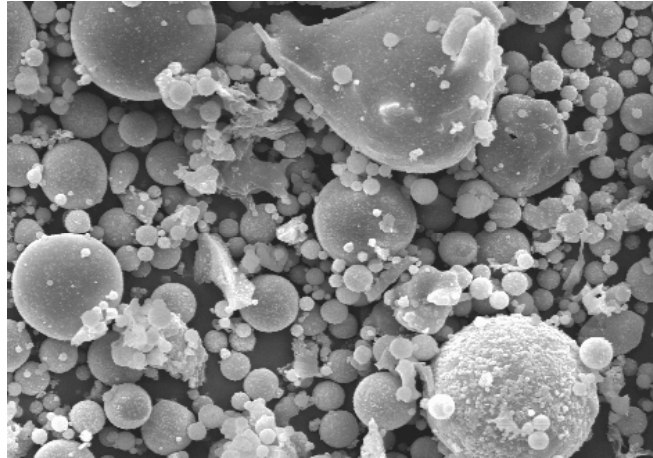


Figura 3.1 Cenizas volantes del carbón

El rendimiento en la captación de polvo depende del sistema utilizado. Las instalaciones de las centrales termoeléctricas se han modificado en el transcurso de los años, con el fin de eliminar la salida de cenizas volantes a la atmósfera y evitar la contaminación ambiental. De este modo se han mejorado las características de las cenizas volantes para su empleo como aglomerante, al incrementarse el porcentaje de finos recogidos en el total del polvo retenido.

Para estudiar las posibles aplicaciones de las cenizas volantes en el campo del aislamiento térmico será necesario conocer primero sus propiedades físicas, químicas y mineralógicas, y a partir de estas determinar sus cualidades para su uso como mortero aislante, en la protección pasiva de elementos estructurales o en la compartimentación de edificios y naves industriales. De entrada, las dos cualidades más importantes de una ceniza son sus propiedades puzolánicas y su comportamiento térmico. A pesar de lo anterior, cabe destacar la falta de uniformidad de las cenizas volantes, debido a su dependencia del tipo de carbón quemado, del rendimiento de la caldera donde se quema, del método de recogida de las cenizas, etc. A continuación se exponen las características de las cenizas volantes que condicionan su utilización en morteros aislantes y como afectan dichas características.

3.2.1.1 Caracterización física

Desde un punto de vista físico, la característica más interesante para la utilización de cenizas volantes como mortero aislante es el tamaño de partícula.

La actividad puzolánica de la ceniza volante se ve muy influenciada por su granulometría y, por ello, por la proporción de finos que contenga. Esto es debido a que una mayor superficie hace que la ceniza reaccione con mayor velocidad, ya que la energía de activación es menor, al ser porcentualmente mayor el número de centros activos.

Las cenizas volantes tienen una superficie específica de 2200 a 3700 cm^2 / g , que, comparada con la del cemento (3000 cm^2 / g) indica que su finura es del mismo orden.

Las cenizas volantes captadas por los precipitadores electroestáticos en buena parte sufren un cierto desmenuzamiento. Como además, el transporte desde el colector se efectúa por vía neumática, en las cenizas volantes finalmente recogidas se produce un sensible aumento de la superficie específica con respecto al valor original (de 2900 a 3700 cm²/g, aproximadamente). También se puede aumentar la superficie específica por molienda.

Al aumentar la superficie específica crece la atracción superficial, lo que da una gran compacidad, mayor densidad y menor porosidad al mortero que utiliza estas cenizas. Una alta superficie específica también presenta como efectos negativos: el aumento de la demanda de agua y un retraso en el fraguado del mortero.

3.2.1.2 Composición química y mineralógica

Las cenizas volantes de centrales térmicas de carbón han sido objeto de una gran cantidad de ensayos para estudiar sus propiedades químicas y físicas.

El tipo de carbón y su porcentaje de materia mineral, el proceso de pulverización, el tipo de caldera y la eficiencia del proceso de combustión son las variables que determinan, principalmente, las características de las cenizas y escorias producidas.

Dos importantes características de las cenizas son sus contenidos de humedad e inquemados.

a) Humedad

La ceniza volante es un producto absorbente de líquidos, en especial de agua, debido a su extrema sequedad inicial (<1% de humedad) y a su estado de fina división que ofrece grandes superficies de contacto, a su textura irregular y porosa en estado bruto.

b) Inquemados

Ciertas características del carbón, así como el diseño, mantenimiento y condiciones de operación del horno pueden dificultar la combustión completa del carbón. La combustión incompleta puede producir cenizas con altos contenidos de materia inquemada. La pérdida por calcinación (LOI) es el término que habitualmente se emplea, para especificar la cantidad de carbón inquemado presente en las cenizas [Sloss, 1999].

Por otra parte, la continuada implementación de políticas medioambientales tendientes a reducir la emisión de NO_x en las centrales térmicas de carbón, ha incrementado la producción de cenizas volantes con contenidos significativos de inquemados.

La salida comercial más importante para las cenizas volantes de carbón pulverizado es la industria del hormigón, reemplazando parcialmente al

cemento. Aproximadamente, el 30 % de las cenizas producidas en Europa son usadas como aditivo en hormigones. La pérdida por calcinación es uno de los parámetros más importantes a considerar en el uso de cenizas volantes en la construcción. Así, las normas ASTM establecen especificaciones [ASTM C 618-89] para el uso de cenizas de clase F, en las que la pérdida por calcinación se limita al 6%p, definiendo la cantidad de inquemados que podrían afectar a algunas propiedades del hormigón, principalmente a las propiedades mecánicas y al contenido de aire ocluido.

La norma europea UNE-EN 450 "Cenizas volantes como adición al hormigón", publicada por primera vez en 1994 (muy similar a la ASTM C 618), ha sido revisada recientemente, de forma que una de las modificaciones introducidas ha sido la definición de tres categorías de cenizas en función de su pérdida por calcinación:

- Categoría A: no mayor de un 5,0 %p
- Categoría B: entre 2,0 % y 7,0 %p
- Categoría C: entre 4,0 % y 9,0 %p

Es decisión de cada país el establecer qué categoría de ceniza volante se permite como adición al hormigón. De esta manera, países del sur de Europa, con inviernos suaves y sin grandes heladas pueden usar cenizas con una mayor pérdida por calcinación, mientras que los países de la Europa Central tienen que ir a contenidos menores (límites del 5 o 7 %p (categorías A y B)); ya que ante heladas y congelaciones, la resistencia del hormigón disminuye al aumentar el contenido en inquemados de las cenizas [Vom Berg y Feuberbon, 2001].

La pérdida por calcinación o LOI, se determina a partir de la pérdida en peso que sufren las cenizas volantes al ser sometidas a 750 °C. Las pérdidas son debidas a la descomposición de especies inorgánicas y, sobre todo, a la oxidación de las partículas de carbón inquemadas. El porcentaje de inquemados depende principalmente, pues, del rendimiento de la caldera donde se quema el carbón del que provienen las cenizas volantes.

Interesan contenidos en inquemados lo más bajos posible, ya que estos se encuentran en forma de partículas no reactivas, porosas y rugosas, que no son apropiadas para la aplicación de las cenizas volantes en morteros. Un mayor contenido en carbón inquemado produce un retraso en las reacciones de hidratación, por lo que el fraguado se retrasa, y además provoca un mayor consumo de agua.

c) Composición química

Además de las dos características anteriores, la composición química de las cenizas se completa con el análisis elemental.

En general, las cenizas volantes poseen los siguientes componentes básicos: sílice (SiO_2), alúmina (Al_2O_3), óxidos de hierro (Fe_2O_3), cal (CaO) y carbón (C), y en menor proporción generalmente menos del 5% en peso, magnesia (MgO), óxidos de azufre (SO_3), y álcalis (Na_2O y K_2O), y otros constituyentes en

cantidades aún menores, como compuestos de titanio, vanadio, manganeso, fósforo, germanio, galio, etc. La Tabla 3.1 muestra composiciones típicas de cenizas de carbón de diferentes procedencias.

COMPONENTE	Bituminoso	Lignito
CaO	1-4	18-25
MgO	1-2,5	2-3
Fe ₂ O ₃	4-12	6-8
Al ₂ O ₃	28-35	12-15
SiO ₂	47-54	18-25
K ₂ O	1-6	5
Na ₂ O	0,2-2	5
SO ₃	0-1	5-9
C	0,5-12	1-3

Tabla 3.1 Composición típica (%p) de cenizas volantes de diferentes carbones

Como se puede observar de la Tabla 3.1, dentro de las cenizas volantes procedentes del mismo tipo de carbón la composición suele variar entre unos límites más bien estrechos, no sucediendo lo mismo cuando se comparan las cenizas volantes procedentes de distintos tipos de carbón.

Los componentes señalados afectan al comportamiento de las cenizas de distinta forma. Así, altos contenidos en magnesio y azufre son perjudiciales para sus propiedades cementantes, aunque un contenido en magnesio menor del 2 % es beneficioso. El Fe₂O₃ no suele ser perjudicial en ningún caso.

Atendiendo a su composición química, las cenizas volantes se pueden clasificar según la norma ASTM C618 en dos grupos:

- Clase F (bajo contenido en cal): Se obtienen normalmente de la combustión de antracitas y carbones bituminosos. La especificación de uso para estas cenizas exige un contenido mínimo en SiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃ del 70% en peso, y un contenido máximo en CaO del 10%.
- Clase C (alto contenido en cal): obtenidas en la combustión de lignitos y de carbones bituminosos. Para su clasificación se exige un contenido mínimo en SiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃ del 50%.

En esta clasificación se reagrupan las cenizas atendiendo a su proporción en CaO, lo que entraña, no sólo un contenido distinto en componentes cálcicos, sino también una mineralogía diferenciada, con compuestos característicos en cada grupo, que confieren propiedades y comportamientos reactivos específicos. La normativa española no contempla una clasificación de las cenizas volantes, empleándose con carácter general la división realizada por la norma ASTM.

d) Composición mineralógica

Los principales componentes mineralógicos que se suelen encontrar en las cenizas volantes son: cuarzo (SiO_2), mullita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), magnetita (Fe_3O_4), hematites (Fe_2O_3) y aluminosilicatos, y, en menor medida anhidrita (CaSO_4), hidróxido cálcico ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), carbonato cálcico (CaCO_3), feldspatos y corindón.

Desde el punto de vista del comportamiento térmico del material la composición mineralógica es bastante importante. En la Tabla 3.2 se muestran las propiedades térmicas de los principales componentes mineralógicos de las cenizas volantes.

Mineral	Fórmula	ρ (kg/m^3)	K ($\text{W/m}\cdot\text{K}$)	C_p ($\text{J/kg}\cdot\text{K}$)	α ($10^7\text{m}^2/\text{s}$)
Cuarzo	SiO_2	2100-2500	1,4	780	8,54
Mullita	$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$	3300	3,8	753	15,4
Magnetita	Fe_3O_4	3570	1,24	979	4,11
Hematites	Fe_2O_3	4900	3,36	1004	8,65
Anhidrita	CaSO_4	1000	0,51	1,09	4,69

Tabla 3.2 Características térmicas de los componentes mineralógicos más importantes de las cenizas volantes de carbón

Como se desprende de la Tabla 3.2, los valores de difusividad térmica de los constituyentes minerales de las cenizas volantes son suficientemente bajos como para pensar en su utilidad como aislante térmico. Además, cabe destacar que los sólidos vítreos y amorfos tienen una conductividad térmica aún más baja que la de sus componentes homólogos cristalinos, debido a la ausencia de un orden superior que facilite el transporte de energía en el material. Por ello, parece interesante el uso de cenizas volantes mezcladas con otros materiales, ya que la mezcla tendrá una porosidad y una difusividad térmica menor aún que la suma ponderada de sus componentes.

Durante el proceso de calentamiento producido por la acción del fuego, las fases minerales de las cenizas volantes pueden sufrir una serie de transformaciones, como son:

- Oxidación de magnetita a hematites.
- Cristalización de mullita y cristobalita, a partir de los aluminosilicatos amorfos.
- Otras reacciones de menor cuantía como la cristalización de anortita a partir del cuarzo de otros aluminosilicatos.

De esta forma, el contenido de mullita crecerá a costa de disminuir el de cuarzo y aluminosilicatos amorfos. Desde el punto de vista de la resistencia térmica, interesa un alto contenido en mullita, debido a su baja expansión térmica, excelente resistencia a la rotura y baja conductividad térmica.

3.2.2 LAS CENIZAS DE BIOMASA

Para la satisfacción de sus necesidades energéticas, Europa depende fundamentalmente de los combustibles fósiles, por lo que el co-procesamiento de combustibles es la mejor opción para un consumo sustancial de otros combustibles secundarios tales como biomasa o residuos.

El término biomasa describe a distintos materiales carbonáceos derivados de las plantas, que pueden ser residuos agrícolas, poda de árboles o residuos forestales. En principio es necesario establecer una distinción entre biomasa y residuo; aunque muchos de los materiales que están siendo quemados son descritos como biomasa, no todos lo son: la biomasa es renovable y podría existir en la naturaleza sin la intervención del hombre, los residuos no [Brigewater y Evans, 1993].

Uno de los impulsos ambientales para el desarrollo de la combustión combinada es la iniciativa legislativa internacional para reducir la emisión de CO₂. La co-combustión del carbón y biomasa es uno de los procesos de combustión combinada programados por la Unión Europea para potenciar la energía renovable. La biomasa puede ser usada, al igual que otros combustibles, en co-combustión con carbón, en combustión única y por conversión térmica o bioquímica.

En la Figura 3.2 se muestran los diferentes procesos básicos para la valorización de la biomasa. Dentro de los diferentes tipos de biomasa se puede observar que los más usuales son los residuos de la madera, bien de origen forestal, bien de fábricas que emplean madera o bien de residuos urbanos (procedentes de la demolición de edificios). Existen otros tipos de biomasa, los cuales se generan normalmente en menor cantidad. En este sentido, resulta destacable que en Andalucía se genera una gran cantidad de biomasa procedente de la industria de la extracción del aceite de oliva, en forma de orujo y el orujillo.

Una forma de reducir los inconvenientes asociados a la utilización de éstas u otras fuentes energéticas es promover la co-utilización de biomasa / residuos en plantas de carbón ya existentes. La combustión de residuos y biomasa en centrales térmicas y en otros sistemas similares a escala menor, tiene la ventaja de ser un proceso disponible a corto plazo con costes de inversión reducidos, ya que la tecnología existente, con pequeñas modificaciones, es adecuada para la co-combustión. Los requisitos principales se refieren a los sistemas de alimentación y a los quemadores.

Desde el punto de vista de la industria eléctrica, el proceso ofrece interesantes ventajas económicas y ambientales:

- Disminución de residuos llevados a vertedero.
- Mayor economía de la planta basada en la disminución de los costes del combustible.
- Mayor flexibilidad de la planta.
- Reducción de emisiones debida a una reducción en el consumo de carbón.

- Reducción neta de las emisiones de dióxido de carbono.

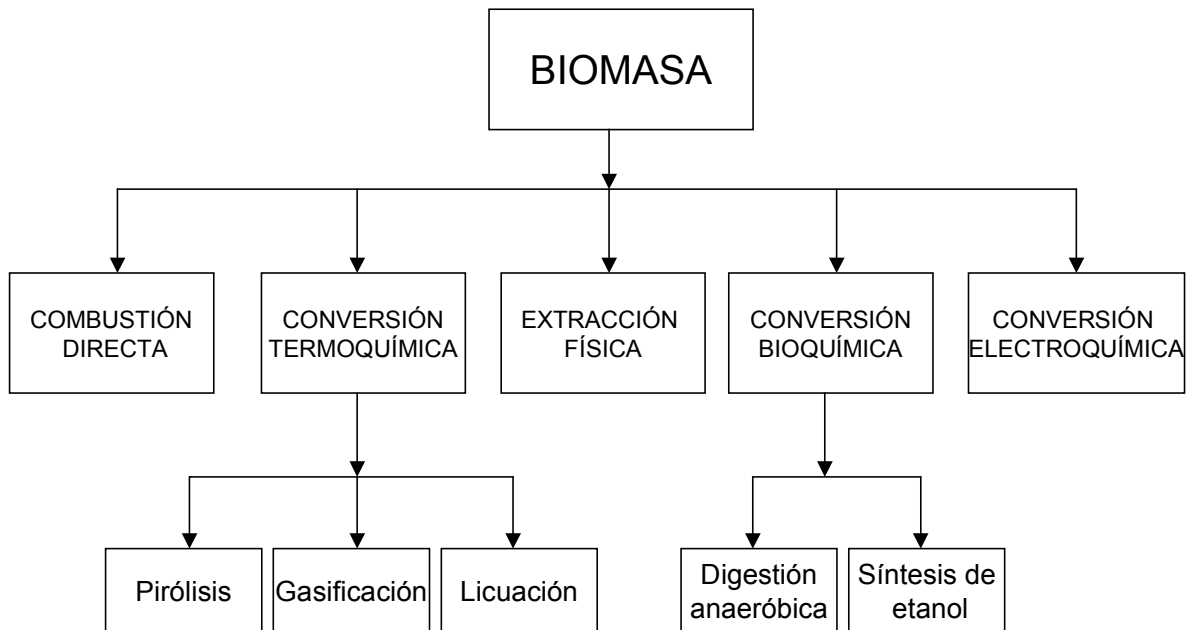


Figura 3.2 Esquema de los diferentes procesos de obtención de energía usando biomasa [Grassi, 1993]

Un tema importante en la evaluación de la viabilidad de la co-combustión es la gestión de los subproductos, particularmente de la ceniza. Una buena parte de la ceniza producida por las centrales eléctricas de carbón se comercializa en la industria de la construcción, sobre todo como aditivo del cemento y hormigón, y en menor medida en otras obras de ingeniería civil. Si estas aplicaciones se convirtiesen en impracticables debido a la co-combustión de residuos o de biomasa, la co-combustión podría llegar a ser muy costosa para los productores de electricidad, que, en ausencia de una utilización industrial de estos subproductos, tendrían que pagar por el vertido de la ceniza.

Las cenizas de biomasa presentan el inconveniente de la gran variabilidad de su composición, debido a su vez a los diferentes tipos de biomasa procesada. Un ejemplo típico de la composición de biomasa (orujillo) se muestra en la Tabla 3.3. Las cenizas procedentes de la valorización energética del orujillo, con un gran contenido de metales alcalinos, resultan inadecuadas como material aglomerante en hormigones y cementos.

Desde el punto de vista de su composición mineralógica, las cenizas de orujillo presentan como principales componentes: silvinita (KCl), arcanita (K₂SO₄); wollastonita (CaSiO₃); kalicinita (KHCO₃), para-aluminohidrocalcita (CaAl₂(CO₃)₂(OH)₄·6H₂O), anhidrita (CaSO₄), hematites (Fe₂O₃), gelenita (Ca₂Al₂SiO₇), cuarzo (SiO₂) y rakinita (Ca₃SiO₂).

Parámetro	Orujillo (%p)	Parámetro	Ceniza (%p)
Poder calorífico inferior (MJ / kg)	14,09	Humedad (%)	6,1
Poder calorífico superior (MJ / kg)	15,02	Pérdida por calcinación	21,7
C	36,57	CaO	8,78
H	3,71	MgO	4,01
N	1,00	Fe₂O₃	1,07
O	27,32	Al₂O₃	0,51
Humedad	10,82	SiO₂	12,73
Cenizas	20,41	K₂O	32,04
Materia volátil	53,34	Na₂O	0,81

Tabla 3.3 Composición típica del orujillo y de sus cenizas

3.2.3 CENIZAS DE RESIDUOS SÓLIDOS URBANOS

Durante las últimas décadas, la mayoría de los países industrializados con densidades de población elevadas han empleado la incineración como procedimiento alternativo al vertedero controlado, para el tratamiento de los residuos sólidos urbanos (RSU). La utilización de esta tecnología permite reducir en gran medida el peso (75%) y el volumen (90%) de los residuos a tratar y, además, obtener energía. Son precisamente el poder calorífico del material a incinerar y el potencial contaminante de las emisiones, dos motivos que han hecho evolucionar los sistemas de incineración hacia procedimientos capaces de alcanzar mayores rendimientos en la combustión y mayor eficacia en la eliminación de contaminantes.

La incineración ha sido objeto de críticas desde el punto de vista medioambiental debido a la formación de sustancias muy tóxicas, como dioxinas y furanos, que junto a diferentes metales pesados pueden ser emitidos por estas instalaciones. Las disposiciones y normas legales que limitan las emisiones de las incineradoras son cada vez más estrictas, de modo que para conseguir su cumplimiento ha sido necesario desarrollar nuevas tecnologías para el sistema de combustión y para el sistema de depuración de gases.

La incineración de RSU produce tres grandes tipos de residuos:

- 1) Escorias: Materiales no combustibles y materia orgánica inquemada, a veces ricos en fragmentos metálicos, pero con un contenido relativamente bajo de metales pesados.
- 2) Cenizas volantes: Partículas finas recogidas antes de ser sometida la corriente gaseosa en la que se encuentran a procesos de tratamiento.
- 3) Residuos procedentes de los tratamientos de control de la contaminación atmosférica (APC): Estos residuos pueden contener cenizas, reactivos y productos del tratamiento.

En general, las cenizas de RSU son consideradas como residuos finales, por lo que después de procesos de estabilización y solidificación, su destino suele ser un vertedero para residuos peligrosos. El reciclado de estos residuos debe pues incluir tanto un estudio de sus características técnicas en las aplicaciones que se deseen, como del impacto ambiental que pueden producir estas cenizas en dichas aplicaciones.

Las escorias de RSU presentan cantidades muy pequeñas de sustancias peligrosas, por lo que han sido usadas en aplicaciones tales como la construcción de carreteras [Aubert et al., 2006]. Las cenizas volantes y los residuos procedentes de los tratamientos de control de la contaminación atmosférica se caracterizan por sus altos contenidos en cloruros, metales pesados y compuestos orgánicos muy tóxicos, lo cual dificulta el reciclado de este tipo de residuos.

3.2.4 UTILIZACIÓN DE RESIDUOS DE COMBUSTIÓN EN PRODUCTOS IGNÍFUGOS

Existen en la bibliografía numerosas referencias bibliográficas mencionan el uso de diferentes cenizas y residuos de la combustión como componentes de materiales resistentes al fuego y retardantes del mismo. La mayoría de ellas son patentes, en las cuales no siempre es fácil deducir cuál es el papel que juegan los residuos de combustión dentro de una formulación, más o menos compleja. En la mayoría de los casos, los productos son materiales compuestos, basados en una matriz orgánica o inorgánica, o materiales cerámicos.

Las cenizas más finas pueden ser empleadas en la producción de aislantes térmicos microporosos. Estos pueden tener poros de 10 nm, produciendo materiales con conductividades térmicas menores que las del aire [Häusler y Shlegel, 1995].

El empleo tanto de cenizas como de otros residuos procedentes de la combustión en este campo está determinado por sus características químicas y físicas. Las aplicaciones pueden dividirse en dos amplios grupos:

a) Uso directo

Los residuos de combustión pueden ser usados como relleno en una mezcla, sin realizar grandes cambios en las cenizas. La introducción de estos residuos puede ser debida a varias razones:

- Utilización de un material inerte de bajo coste.
- Aprovechamiento de ciertas propiedades físicas, como en aquellos residuos que contienen cenosferas o cenizas muy finas, que acrecientan las propiedades térmicas y aislantes.
- Aprovechamiento de sus propiedades químicas, como por ejemplo los contenidos de alúmina y sílice, que mejoran las propiedades resistentes al fuego.

b) Uso tras procesamiento

Los residuos de combustión pueden requerir ciertos tratamientos físicos o químicos para producir un producto final con características resistentes al fuego. El proceso puede realizarse de varias maneras:

- Empleando sus propiedades puzolánicas, para formar un producto como el hormigón (hormigón puzolánico) o un producto en forma de placas (placas de silicato cálcico).
- Procesándolos con otros materiales (cemento Sorel o yeso), para producir un material con mejores propiedades térmicas y mecánicas.
- Promoviendo el empleo de componentes de las cenizas (mullita o xonotlita) a través de ciertos procesos térmicos, como pueden ser la sinterización o procesos hidro-térmicos.

Por razones prácticas, el uso de residuos de la combustión en productos con propiedades resistentes al fuego, va a ser subdividido en los siguientes apartados, en función del proceso de fabricación (sinterización e hidro-térmicos), del tipo de material (hormigón o cemento), y de su composición, forma del producto y tipo de aplicación (paneles, puertas cortafuego y morteros).

3.2.4.1 Sinterización

Se han descrito productos cerámicos que contienen cenizas de carbón, aluminio, fosfatos, agua y agentes endurecedores, que son obtenidos mediante procesos de moldeado, secado y sinterización. El proceso comienza con el moldeado de la pasta y su calentamiento entre 250 y 600°C. En este proceso se produce el secado de los componentes, alcanzándose una forma pre-cerámica si la mezcla es calentada a presión. La forma puede ser obtenida mediante la inyección o extrusión de la forma pre-cerámica. Los productos obtenidos presentan una alta resistencia al fuego y unas excelentes propiedades mecánicas [Kojima y Shimada, 1997].

Se han obtenido materiales cerámicos con densidades de 1,0-2,0 g / cm³ empleando cenizas volantes de carbón, materiales inorgánicos sinterizantes y espesantes inorgánicos, tras amasado con agua, extrusión, secado y calentamiento a 1000-1300°C [Shiotani, 2000].

Algunos autores han investigado el comportamiento de distintas cenizas españolas en materiales cerámicos [Querol et al., 1999], calentándolas a 1200°C. La composición mineral de las cenizas empleadas, determinada por difracción de rayos X, ha mostrado la formación de grandes cantidades de minerales refractarios, como la mullita (Al₆Si₂O₁₃), que favorecen su aplicación en cerámica.

3.2.4.2 Procesos hidro-térmicos: Silicato cálcico

Las placas de silicato cálcico son ampliamente utilizadas en la protección contra el fuego en la industria y como aislante térmico en construcciones civiles. Estos materiales poseen mejores propiedades, en cuanto a densidad y conductividad térmica, que la mayoría de los que existen en el mercado.

Además, poseen buenas propiedades mecánicas y alta permeabilidad al vapor, y su temperatura máxima de trabajo es alta (1050°C).

Diferentes materiales puzolánicos, como las cenizas de carbón o las de biomasa (procedentes, por ejemplo, de la cascarilla de arroz o del bagazo), han sido empleados junto con CaO para formar distintos materiales de construcción, mediante un proceso hidro-térmico a baja temperatura (20°C) [Mallow, 1994]. Cenosferas de cenizas volantes se pueden añadir también a este tipo de materiales como relleno, ya que presentan un bajo coste, alta resistencia mecánica, y son resistentes al ataque de ácidos y al fuego. Estos materiales pueden ser curados también a altas temperaturas en un autoclave.

Las cenizas volantes y la cal pueden ser usadas como materiales de bajo coste, en la producción hidro-térmica de materiales aislantes de baja densidad basados en la xonotlita. La xonotlita es muy usada para la producción de aislantes térmicos que trabajan a altas temperaturas (1100°C). El proceso de fabricación se lleva a cabo en una suspensión acuosa, a temperaturas comprendidas entre los 190-240°C [Borst y Krigsman, 1991].

En un proceso hidrotérmico de eliminación de dioxinas de las cenizas de incineración, se produce un silicato cálcico residual, que puede ser usado como aislante térmico, acústico y contra el fuego [Mie, 2001]. La ceniza de cascarilla de arroz, particularmente rica en sílice, ha sido empleada en la producción de silicato cálcico para materiales aislantes y resistentes al fuego con una buena durabilidad térmica hasta 1000°C [Hara et al., 1998].

Se han propuesto otros métodos de fabricación de materiales a base de silicato cálcico a partir de residuos de combustión [Sun et al., 1999]. En ellos, las cenizas (por ejemplo, de cascarilla de arroz) se mezclan con compuestos ricos en CCA y se calientan entre 80-1000°C durante 1-3 horas, sinterizándose xonotlita. A la mezcla anterior se le añade wolastonita (CaSiO_3) y entre un 2-8% de fibras, moldeándose la pasta en la forma deseada, y dejándola reaccionar durante 12-24 horas a 190-220°C. Posteriormente, la masa se enfría y se seca a 100-140°C.

De la mezcla de CaO y de la sílice presente en las cenizas volantes, curada con vapor de agua en un autoclave a 200°C y 8-21 bar, durante 1-5 horas, se pueden obtener materiales con aceptables propiedades térmicas y acústicas [Burtscher, 2000]. También se han obtenido buenos aislantes térmicos y materiales de protección contra el fuego, de la mezcla de cenizas volantes y escorias procedente de la industria azucarera con cal residual [Strabala, 1997] y de la mezcla de cenizas volantes, CaO, mica y fibras orgánicas [Yang et al., 1999].

En la actualidad se están comercializando aislantes térmicos ligeros, como el denominado Timtherm, que emplean cenizas volantes como materia prima para la obtención de silicatos. El proceso se lleva a cabo a altas presiones en un autoclave, de forma que se obtiene una pasta que es empleada para la obtención de los silicatos mediante la adición de otros aditivos [Clarke, 1992].

3.2.4.3 Empleo en morteros y hormigones puzolánicos

Los efectos del fuego en las propiedades de los morteros y hormigones son debidos fundamentalmente a las altas temperaturas. Muchos investigadores han llevado a cabo estudios sobre la variación de las propiedades mecánicas de hormigones a altas temperaturas [Castellote et al., 2004]. De estas, muy pocas se han centrado en hormigones con cenizas volantes, donde los efectos no sólo son debidos a los cambios químicos y mecánicos de los constituyentes del hormigón, sino también a las propiedades de las cenizas por sí mismas, a su dosificación y al régimen de curado [Poon et al., 2001; Xu et al., 2001].

Poon et al. han investigado las propiedades mecánicas y la durabilidad de hormigones con humo de sílice, cenizas y escorias a 800°C. Las cenizas mejoran el comportamiento de los hormigones a altas temperaturas, si se comparan con hormigones que emplean humo de sílice. Sin embargo, esta mejora fue mayor cuando las temperaturas de exposición fueron menores de 600°C. La resistencia a compresión residual y por ello, la resistencia al fuego, mejoraron cuando se emplearon cenizas volantes [Nasser y Marzouk, 1979], debido a la reactividad puzolánica de las mismas.

Ciertas estructuras de hormigón, como muros, zapatas, vigas, recubrimientos de túneles, etc, requieren el empleo de recubrimientos resistentes al fuego. Las estructuras metálicas empleadas en construcción tienen la desventaja de su vulnerabilidad al fuego, y requieren también recubrimientos protectores, que se suelen aplicar proyectándolos sobre dichos elementos. El empleo de cenizas volantes en los recubrimientos ha mejorado la adhesión de estos a los distintos elementos constructivos, reduciendo el rebote del recubrimiento y la generación de polvo [Fujimasu, 2001].

Se han fabricado morteros aislantes empleando cenizas volantes, perlita, sepiolita ($Mg_4Si_6O_{15}\cdot 6H_2O$) y silicona. Sus ventajas son su sencilla preparación, bajo coste, amplio rango de aplicación, alta adhesión y aceptables propiedades retardantes del fuego [Tong, 2001]. También se han empleado cenizas y/o escorias con humo de sílice, cenizas de cascarilla de arroz y yeso o cemento, para la producción de morteros proyectables sobre estructuras metálicas [Stav et al., 1999].

Morteros con una alta proporción de cenizas volantes (mínimo 70 %p) se han empleado en la protección contra el fuego de estructuras metálicas. Estos morteros presentan aceptables propiedades físicas y mecánicas [Vilches et al., 2002b], siendo su resistencia al fuego comparable a la de otros productos comerciales.

3.3.4.4 Paneles y otros materiales moldeados

Los elementos prefabricados empleados en la construcción requieren una baja densidad, buen aislamiento térmico y acústico, y un bajo coste. La mayoría de las referencias encontradas en la bibliografía, en las que los residuos procedentes de la combustión son una parte significativa de estos elementos, son patentes.

A continuación, se muestra una panorámica de las principales patentes, excluyendo los materiales con silicato cálcico, los cuales fueron tratados en otro punto anterior.

- Paneles reforzados

Los paneles se refuerzan normalmente mediante el uso de un mallado interno metálico, en la mayoría de los casos, de acero. El proceso de fabricación se realiza mediante la introducción del metal en la pasta de ceniza y aglomerante, luego se le da la forma deseada y se sinteriza [Tanabe, 1993; Oda K. y Oda H., 1998]. También se puede usar el refuerzo metálico como molde y/o como refuerzo externo [Han y Cheng, 2000].

- Paneles multi-capa

Una técnica muy común consiste en el empleo de materiales resistentes al fuego entre dos caras vistas. La cavidad entre las dos caras exteriores se puede rellenar con cementos que contengan cenizas, espumas [Shiu, 2001], silicatos [Bykova et al., 2001] o morteros aireados [Shishu et al., 1998].

En los paneles multi-capa se distingue entre placa exterior y placa intermedia. La placa exterior puede estar compuesta por un material compuesto, que contiene resinas y la placa intermedia puede estar compuesta por: materiales ligeros que empleen cenizas [Li, 1999], por cenizas y silicatos [Heise, 2001] o por cenizas y agentes aireantes [Nozaki, 1995].

- Paneles compuestos (composites)

Existen materiales resistentes al fuego que contienen cenizas volantes del carbón y distintas resinas, utilizadas con fines decorativos [Lu et al., 1996] o como muros moldeados a presión [Liu et al., 1999]. En estos casos el material está constituido por un aglomerante orgánico o inorgánico, reforzado con fibras y partículas que poseen una buena estabilidad térmica (como por ejemplo residuos de combustión) [Nagatani, 2000].

El aglomerante en estos compuestos puede ser silicato sódico o potásico solos [Tanabe, 1993; Bykova et al., 2001; Heise, 2001; Sakamoto et al., 1996] o una combinación con otros aglomerantes, como por ejemplo poli-acetato de vinilo [Mader, 1996]. También se puede emplear cemento junto con otros adhesivos orgánicos [Kehr, 1998].

- Paneles con magnesio

El cemento Sorel (cementos con oxiclورو de magnesio) es un producto de baja densidad, buenas propiedades mecánicas, rápido fraguado, resistente al fuego. El principal inconveniente que presenta es su poca durabilidad y su baja

resistencia al agua, debido a la descomposición o carbonatación de su principal fase cristalina $5\text{Mg}(\text{OH})_2\text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, en presencia de aire húmedo o agua. La resistencia a la deformación que presenta es también muy pequeña, por lo que su empleo hasta ahora ha sido muy limitado.

Sin embargo, la adición de un alto porcentaje de cenizas a este material mejora de manera notable sus propiedades. Las cenizas volantes presentan como ventaja un incremento de la superficie específica, especialmente cuando se emplean cenosferas. Esto afecta a la velocidad de las reacciones de descomposición y carbonatación del cemento Sorel, obteniéndose un material más homogéneo.

Las cenizas volantes reaccionan con el cemento Sorel y forman nuevas fases, reforzando la matriz del material y mejorando su resistencia al agua. Existen varios productos de baja densidad resistentes al fuego que usan cemento Sorel y cenizas volantes [Yu, 1998; Han y Wang, 1998].

El hidróxido de magnesio se descompone endotérmicamente, formando agua, por lo que se emplea como retardante del fuego en productos poliméricos. Mezclas de cemento, ceniza, perlita, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y celulosa han sido patentadas como materiales inorgánicos de gran resistencia al fuego [Sanuki, 1994]. Mezclas de cenizas y MgO se emplean para la fabricación de mamparas de separación de baja densidad [Tian, 2001].

- Paneles de yeso

Las cenizas pueden ser uno de los componentes de los paneles de yeso, junto a la vermiculita y la fibra de vidrio. Varias patentes emplean cenizas volantes de carbón y cenizas de cascarilla de arroz junto yeso y / o cemento Pórtland, para fabricar morteros y paneles resistentes al fuego [Stav et al., 1999]. También se han empleado fosfo-yesos con cenizas volantes para fabricar aislantes térmicos [Psyllies, 2000]. Mezclas de ceniza, yeso y fibra de vidrio han sido patentadas como paneles decorativos resistentes al fuego [Cai, 1997]. Paneles con perlita, cemento, yeso, ceniza, aditivos adhesivos y fibra de vidrio, poseen una alta resistencia al impacto, buenas propiedades aislantes térmicas y acústicas y de resistencia al fuego [Han y Chen, 2000].

- Paneles de celulosa

El empleo de materiales celulósicos reforzados con fibra de vidrio permite la creación de un material de estructura porosa, lo que facilita la eliminación del vapor durante un incendio. Se ha descrito la fabricación de paneles con residuos de combustión, yeso y fibras de celulosa [Tian, 2001].

- Paneles con otras cenizas

Además de los residuos procedentes de la combustión de carbón o de residuos sólidos urbanos, existen otros residuos, como las cenizas de biomasa, que también se han empleado en la fabricación de diferentes tipos de paneles, como las cenizas de madera [Heise, 2001; Mader, 1996], de cascarilla de arroz [Stav et al., 1999; Kamio et al., 1997] o de la incineración de fangos procedentes de depuradoras [Maeda y Yoshikawa, 1997].

3.2.4.5 Puertas cortafuegos

Las cenizas volantes pueden ser usadas como compuesto de baja densidad en la fabricación de los rellenos resistentes al fuego que se emplean en las puertas cortafuegos [Lee, 1995].

Junto a las cenizas, se suele emplear cemento o yeso y fibras, para prevenir la aparición de fisuras [Lee, 1998]. Este relleno también puede estar formado por perlita, yeso, ceniza de carbón, cemento y fibra de vidrio, presentando una baja densidad y una excelente resistencia al fuego, cuando se combina con dos paneles exteriores y un armazón adecuado [Blair y Steward, 2001]. Otro relleno similar emplea perlita, yeso, vermiculita, ceniza volante, cemento y fibra [Shitiwatt y Berl, 2002], estando constituidas las caras exteriores por una chapa decorativa.

3.3.4.6 Revestimientos y espumas

En un gran número de patentes se emplean residuos procedentes de la combustión como constituyente de elementos retardantes o resistentes al fuego en la fabricación de recubrimientos y pinturas de estructuras, conductos, cables, hornos, etc. Estos productos son generalmente aplicados en forma de revestimientos y espumas, para desarrollar así sus propiedades.

- Espumas

Las espumas suelen estar compuestas principalmente por silicatos alcalinos. Emplean un aglomerante líquido y un relleno de material refractario en forma de pequeñas microsferas (30-40%p), que pueden ser residuos procedentes de la combustión [Krafft, 1997].

En otra patente [Tanabe y Matsura, 1998] se han empleado espumas con silicato sódico y componentes en forma de polvo, como recubrimientos resistentes al calor de hormigones y estructuras metálicas. Pastas con cenizas volantes, aluminio y vidrio se han empleado en la fabricación de espumas porosas inorgánicas, resistentes al fuego, con densidades comprendidas entre 40-1000 kg / m³ y un tamaño de poro entre 0,1-10 mm [Krafft, 1997], llegando a alcanzar resistencias al fuego de 180 minutos de acuerdo con la norma DIN 41092-9.

Otras espumas empleadas se fabrican a base de soluciones de silicatos, producidas por la digestión alcalina de cenizas de biomasa con polímeros [Stephens, 2001]. En otra patente [Fujimatsu, 1996] se propone la fabricación de espumas mediante el empleo de resinas termo-plásticas, mezcladas con silicato sódico y cenizas volantes.

Es posible fabricar una espuma de muy bajo coste a base de óxido de magnesio, cloruro de magnesio y una alta proporción de cenizas de carbón [Zhu et al., 2001]. Se ha descrito otro material de baja densidad, altas propiedades mecánicas y resistente al fuego que se puede obtener a partir de magnesio, poli-acril-amida, ceniza volante, fibra y un agente espumante [Zhao, 1999].

- Retardantes del fuego en plásticos

Se ha desarrollado un retardante contra el fuego y un inhibidor del humo, que emplea entre 10-70 partes de cenizas por cada 100 partes de PVC [Chen, 2001]. Este producto se emplea como material de construcción, en cables, etc. También existe otra patente [Blount, 1998] en la que se usan cenizas volantes como relleno en la producción de recubrimientos retardantes en una matriz orgánica porosa.

También se ha desarrollado [Arai et al., 1997] un recubrimiento para cables eléctricos resistente al fuego a base de cenizas volantes y un material inorgánico auto-endurecible. Este recubrimiento presenta como ventaja que no genera gases peligrosos durante su combustión. Otro retardante aplicable a materiales plásticos consiste en un material celulósico o resinas termoplásticas combinadas con cenizas de madera [Chow y Casilla, 1997].

También se han utilizado compuestos con MgO y cenizas en conductos de ventilación y cables eléctricos [Rzechuka et al., 2000]. Estos compuestos pueden ser obtenidos por la mezcla de dos componentes con cenizas: uno de ellos contiene MgCl₂ y un 5-10% de cenizas, y el otro MgO con un 10-30% de cenizas volantes.

- Pinturas y recubrimientos

Se han utilizado recubrimientos de base acuosa resistentes al fuego, que contienen silicatos alcalinos, cenizas volantes y un catalizador, para su aplicación en cartonajes [John y Quist, 2001].

Se han preparado recubrimientos resistentes al fuego para la construcción, que contienen entre un 20-33 %p de cenizas [Belikov et al., 1994]. Otro recubrimiento protector consiste en la mezcla de silicatos alcalinos, fosfatos, caolín, carbonato cálcico, vermiculita y cenizas (10-15 %p), y se ha empleado en la protección de estructuras de hormigón, de madera y metálicas [Kritsov y Ladygina, 1999]. Las cenizas y las escorias constituyen el principal componente del recubrimiento de chimeneas de algunos hornos industriales [Yamamoto, 1996].

Otro revestimiento resistente al fuego contiene cenizas procedentes de la incineración de papel, polímeros acrílicos y PTFE, y se ha aplicado sobre tejidos de polipropileno [Himeno, 2000]. Otras láminas resistentes al fuego se han preparado mediante la mezcla de entre 10-70 partes en peso de cenizas volantes del carbón con 42-100 partes de un hidróxido metálico y 100 partes de olefina [Sengirik y Azuma, 2000].

Finalmente, se han descrito otros recubrimientos que emplean residuos de combustión como ingredientes opcionales, a base de silicato sódico [Ion et al., 1994], con resinas de poliéster insaturado [Tanaka, 1994], con poli-amidas [Wakamura y Ohsawa, 1999] o con aglomerantes acrílicos [Ahluwalia, 1999], y que sólo se han empleado en aplicaciones muy específicas.

4 OBJETIVOS Y ALCANCE DE LA INVESTIGACIÓN

4 OBJETIVOS Y ALCANCE DE LA INVESTIGACIÓN

El objetivo principal de la presente tesis ha sido el de definir las especificaciones técnicas de placas compuestas principalmente por distintas clases de cenizas, que puedan ser usadas como constituyentes de elementos constructivos de separación, en la protección pasiva contra el fuego de edificios y naves industriales.

El desarrollo de estos materiales se ha realizado con métodos de elaboración simples, sin pre-tratamiento de las cenizas o escorias, con objeto de no encarecer el proceso y de obtener productos que puedan ser competitivos y contratipos de algunos productos comerciales utilizados con fines análogos.

En este sentido, los resultados de estudios previos desarrollados por el Departamento en el que se ha realizado este trabajo [Vilches et al., 2002a], y en concreto la tesis doctoral: “Desarrollo y métodos de evaluación de nuevos productos aislantes e ignífugos obtenidos a partir de materiales residuales” [Vilches, 2002b], avalan la hipótesis de partida de este trabajo de investigación. Así, en la tesis citada anteriormente, se ha demostrado que es posible obtener materiales resistentes al fuego a partir de residuos industriales sin valor de mercado, en algún caso incluso onerosos para el medio ambiente. Asimismo, en dicho estudio se concluye que en morteros constituidos mayoritariamente por cenizas volantes de la combustión del carbón se suelen dar las características generalmente exigidas a los productos aislantes contra el fuego como son: incombustibilidad, estabilidad a temperaturas elevadas, no-generación de humos ni gases en condiciones de incendios y ausencia de características ecotóxicas. Además, cuando se conforman como placas, dichos morteros poseen, a igualdad de espesores, una capacidad aislante comparable a la de otros productos comerciales.

En la actualidad, la gran variedad de tipos de cenizas que pueden producirse en procesos térmicos industriales a gran escala, en los convencionales y en otros incipientes, como la gasificación y la co-combustión de distintos combustibles (carbón, biomasa o residuos sólidos urbanos), ha justificado la ampliación de los estudios anteriores, para considerar la capacidad aislante de nuevos tipos de cenizas y escorias, y la optimización de dicha capacidad mediante el empleo de diversos aditivos, de cara a la homologación y posterior utilización industrial de estos productos.

De esta forma, el hilo argumental que se ha seguido en el desarrollo de la tesis parte de la idea de la generalización del uso de cenizas y escorias como constituyente mayoritario de placas aislantes resistentes al fuego, definiendo las propiedades y características de las cenizas que serían deseables. Con la información obtenida, se describe finalmente en la tesis el caso de un producto con unas propiedades optimizadas y las especificaciones técnicas que validan su utilización industrial.

En principio, dada la gran variedad de cenizas estudiadas y el objetivo de generalización perseguido con esta tesis, se ha considerado prioritario el desarrollo de un procedimiento que permita la evaluación de la capacidad

aislante de las composiciones ensayadas con distintas cenizas, a pequeña escala, mediante técnicas de análisis térmico (DSC), sin necesidad de preparar numerosas muestras y realizar laboriosos ensayos. Esta metodología se ha diseñado con el objetivo de seleccionar composiciones con pocos esfuerzos experimentales, simplificando y acotando el dominio experimental de la tesis.

Además de las consideraciones anteriores, otros objetivos más concretos que se han perseguido con este trabajo han sido los siguientes:

- Generalizar el uso de distintas cenizas y escorias en la fabricación de placas ignífugas, para lo cual se pretende definir algunas especificaciones para dichos subproductos
- Optimizar la capacidad aislante y mecánica de morteros ignífugos compuestos mayoritariamente por cenizas y escorias, y de las placas fabricadas con dichos morteros, mediante la adición de diferentes tipos de aditivos en proporciones minoritarias, y del aglomerante hidráulico más adecuado para este tipo de aplicaciones.
- Analizar el efecto de los inquemados de las cenizas y escorias en la capacidad aislante y en las propiedades mecánicas de morteros y placas.
- Estudiar el efecto de diferentes condiciones ambientales en el periodo de curado de los morteros, sobre las propiedades aislantes y mecánicas de los mismos, así como la influencia de la cantidad de agua de amasado.
- Estudiar la evolución con el tiempo de las propiedades aislantes y mecánicas de los morteros sometidos a ciclos de humedad y secado.
- Confirmar el carácter benigno desde el punto de vista medioambiental de las placas, mediante el estudio de su lixiviación.
- Proponer un método numérico que permita, a partir del conocimiento de las propiedades térmicas de las composiciones ensayadas determinar el espesor necesario de las placas para alcanzar una determinada resistencia al fuego, así como obtener el perfil de temperatura esperado en el interior de la placa.

Una de las aportaciones principales de esta tesis consiste en el desarrollo de una metodología que simplifica el problema de la obtención de la matriz de un elemento constructivo con propiedades de aislamiento térmico y resistencia al fuego, a partir de cenizas y escorias. Dicha metodología se ha desarrollado en las siguientes fases o etapas:

- 1) Selección de composiciones con propiedades térmicas adecuadas, mediante técnicas calorimétricas de DSC. Un ensayo rápido, con una pequeña cantidad de muestra que permite descartar determinadas

- composiciones y profundizar en aquellas otras que resulten de entrada prometedoras.
- 2) Estudio de propiedades térmicas y mecánicas de pequeños cilindros fabricados con las composiciones seleccionadas en la fase anterior. Determinación de la resistencia al fuego de los cilindros.
 - 3) Relación entre las propiedades mecánicas y térmicas de los cilindros y las de placas pequeñas de diferentes espesores.
 - 4) Fabricación de placas a escala semi-industrial con la composición seleccionada en las etapas anteriores y determinación de propiedades en un laboratorio de resistencia al fuego homologado. Esta fase también persigue el contraste entre los resultados obtenidos en condiciones homologadas con fuego real, y los obtenidos en placas pequeñas, sometidas a un programa de calentamiento en un horno de laboratorio.

Los objetivos perseguidos se han desarrollado hasta una escala semi-industrial que permite extrapolar resultados con garantías de uso de las placas elaboradas en sistemas de compartimentación resistentes al fuego de edificios y naves industriales. Sin embargo, las recomendaciones normativas en protección contra el fuego no permiten la homologación de una placa-producto, ya que los laboratorios acreditados sólo homologan su utilización cuando se hayan ensayado en soluciones constructivas reales. Esto quiere decir que el único obstáculo para la completa comercialización de los productos desarrollados en esta tesis pasaría por la optimización de los sistemas de unión de las placas en los sistemas constructivos reales.

En resumen, el fin último de esta investigación ha consistido en desarrollar placas aislantes e ignífugas de un tamaño tal que permita su utilización como componentes de un sistema constructivo de protección pasiva contra el fuego real, en forma de puertas y mamparas, falsos techos y elementos de protección de perfiles metálicos. Se trata, pues, de una investigación aplicada que pretende reutilizar residuos en aplicaciones que les den un alto valor añadido.

5 PROGRAMACIÓN EXPERIMENTAL

5 PROGRAMACIÓN EXPERIMENTAL

El objetivo de este apartado es presentar la organización del trabajo realizado atendiendo a las consideraciones metodológicas que se han seguido para la verificación del proceso de investigación.

La investigación realizada es de carácter técnico, y surge de una situación concreta en la que se trata de reducir los efectos colaterales de incidencia medioambiental que pueden tener los residuos generados en los procesos térmicos con diferentes combustibles. De esta forma, se contribuye a mejorar el ciclo de vida de los combustibles, al tratarse de una investigación enfocada a la minimización de los problemas que pueden producir los residuos citados anteriormente.

La investigación realizada tiene un alto carácter práctico, ya que el conocimiento generado comienza a partir de buscar nuevas soluciones a los problemas que producen las cenizas y escorias de los procesos térmicos. Así, desde el principio de la investigación se sabe lo que se trata de hacer, la meta que se pretende alcanzar y el interés práctico de los resultados obtenidos.

Por tanto, la actividad investigadora se ha realizado imponiendo reglas con un cierto criterio y adiestramiento, para adecuar los medios a los fines perseguidos, de tal manera que los resultados sean útiles en la aplicación de los productos desarrollados para la protección pasiva contra el fuego [Aracil, 2005].

Para ello, el trabajo realizado se ha apoyado en la observación de los fenómenos y en la recopilación de datos, tratando de obtener conocimiento técnico mediante una conjunción de habilidad, intuición y análisis de los fundamentos científicos que sustentan los resultados obtenidos.

Más concretamente, en esta tesis se ha tratado de desarrollar un mortero con un alto contenido de materiales residuales, con la máxima capacidad aislantes posible, y unas propiedades mecánicas aceptables.

Para optimizar la experimentación, es necesario conocer qué variables influyen significativamente en el sistema y cómo afectan. A menudo esta información no está disponible y se genera experimentando. Primero se recogen en una lista todas las variables o factores que podrían influir en la respuesta. A continuación, se fijan una serie de parámetros que puedan servir para medir cómo afectan las variables anteriormente descritas, y posteriormente se realiza una serie de experimentos en los cuales se concretan los factores que no interesa modificar, se anota el valor de los que no se pueden controlar, y se varían de forma programada los restantes. Finalmente, se obtiene la información comparando la variación de la respuesta entre experimentos.

El elevado coste de la experimentación y las limitaciones de tiempo obligan a ejecutar sólo los experimentos imprescindibles. El método tradicional de variar un factor cada vez no suele ser la mejor opción, ya que puede implicar más

experimentos de los necesarios y, a pesar de ello, proporcionar sólo información parcial.

5.1 FACTORES Y DOMINIO EXPERIMENTAL

Sobre la base de la experiencia previa y a los casos descritos en la bibliografía [Ferré, 2004], y teniendo en cuenta las limitaciones experimentales, se ha llevado a cabo un estudio que ha tratado de determinar los factores que interesa estudiar y los valores que pueden tomar (el *dominio experimental*). La Tabla 5.1 muestra los factores escogidos. En el caso de aquellos factores que por su naturaleza son continuos, su dominio experimental se expresa con los valores máximo y mínimo, mientras que para aquellos que son discontinuos no se expresa dominio alguno.

Factor	<u>Dominio experimental</u>	
	Nivel mínimo	Nivel máximo
Tipo de residuo	-	
Cantidad de residuo	50 %p	100 %p
Tipo de aglomerante	-	
Cantidad de aglomerante	0 %p	50 %p
Tipo de aditivo	-	
Cantidad de aditivo	0 %p	10 %p
Relación agua / sólido	0,2	1,2
Tamaño de partícula	<0,062 mm	>0,125 mm
Condiciones de fraguado	0% Humedad relativa	95% Humedad relativa
Contenido en inquemados	0%	25%

Tabla 5.1 Factores a estudiar en el desarrollo de la tesis

5.2 VARIABLES DE CONTROL

Los parámetros que se han escogido para determinar el efecto de los diferentes factores en sus diferentes dominios experimentales, referidos todos ellos a distintas propiedades de los morteros como pastas fraguadas, han sido los siguientes:

- La energía absorbida.
- La resistencia a compresión.
- El módulo dinámico de elasticidad.

La primera de estas variables ha sido escogida por el hecho de estar íntimamente relacionada con el grado de acumulación de agua que presentan los morteros, y con su resistencia al fuego. Mientras que las otras dos se refieren a las dos propiedades mecánicas más importantes en este tipo de materiales: la resistencia a compresión y a flexión (módulo dinámico de elasticidad).

Como uno de los principales objetivos de esta tesis es el de optimizar la capacidad aislante de los materiales desarrollados, se ha tratado de maximizar la energía absorbida por los morteros. Sin embargo, un excesivo aumento de la

capacidad aislante de los mismos puede conllevar una variación de las propiedades mecánicas, no solo durante el incendio, sino durante toda la vida útil del producto. Por este motivo, se ha optado por maximizar la capacidad aislante, tratando al mismo tiempo de obtener materiales con la mayor capacidad mecánica posible, o, si esto no es factible, tratar de que posean unas propiedades mecánicas admisibles para los fines deseados. Con objeto de optimizar las propiedades mecánicas, se ha optado por medir y maximizar la resistencia a compresión, no considerándose aptos aquellos productos con una resistencia a compresión menor de 1 MPa.

Adicionalmente, se ha tratado de minimizar la densidad, ya que en las aplicaciones perseguidas los materiales desarrollados no deben poseer un peso excesivo, que no haría útil su aplicación. Así por ejemplo, en una puerta cortafuegos, parece obvio que el peso de ésta no puede ser muy elevado. Además, con el objeto de caracterizar más específicamente algunos productos se han medido otras variables, tanto aislantes (medida de la capacidad aislante y contenido de agua) como otras mecánicas (resistencia a impacto, dureza superficial y resistencia a flexión).

5.3 ESTUDIO DE FACTORES

Una vez establecida una primera lista de factores influyentes y un dominio experimental bastante amplio, puesto que el número de experimentos y medidas a realizar para caracterizar todas las composiciones es muy grande se hace necesario reducir la lista de factores a un número razonable. Así, se ha realizado una primera criba eliminando los factores que poseen una menor influencia en las medidas realizadas. En concreto, tras este primer cribado se decidió dejar como factores claves: el tipo de residuo, el aglomerante, el aditivo y las cantidades de cada uno de ellos, estableciendo un nuevo dominio experimental más pequeño que el propuesto en el paso anterior.

5.4 OPTIMIZACIÓN

El objetivo último de esta investigación es el de obtener una “composición definitiva” (o varias, en función del tipo de aditivo), dependiendo de la aplicación concreta a la que se desee destinar el material, sometiéndola a un proceso de homologación por parte de una entidad acreditada. Para establecer las composiciones definitivas se han seleccionado los siguientes parámetros:

- Energía absorbida por las pastas
- Resistencia a compresión
- Módulo de elasticidad dinámica
- Densidad

Para la determinación de las composiciones definitivas se han considerado los siguientes criterios:

- 1) Lograr que la cantidad de residuos presentes en la pasta sea mayoritaria (≥ 60 %p)
- 2) Minimizar la densidad de los productos (< 950 kg / m³).
- 3) Maximizar la capacidad aislante de las composiciones.

- 4) Maximizar la resistencia mecánica de las composiciones (Resistencia a compresión >1 MPa).
- 5) Facilitar la realización de las pastas.
- 6) Minimizar el coste económico.

Mediante el análisis de los datos obtenidos relativos a los parámetros anteriores, se ha tratado de obtener pastas con las mejores propiedades posibles.

Finalmente, como complemento de las determinaciones experimentales, se ha estudiado cuál sería la respuesta de los productos estudiados en un ensayo real de resistencia al fuego, mediante un programa de simulación desarrollado en esta tesis.

5.5 ESTRATEGIA EXPERIMENTAL

Para alcanzar los objetivos planteados en este trabajo, se ha diseñado una estrategia experimental basada en el desarrollo de una serie de etapas sujetas a determinadas restricciones, hasta encontrar unos métodos de elaboración y unas composiciones de los productos aislantes que cumplan los requisitos planteados en esta tesis.

El diagrama correspondiente a la estrategia experimental seguida en esta tesis se muestra en la Figura 5.1.

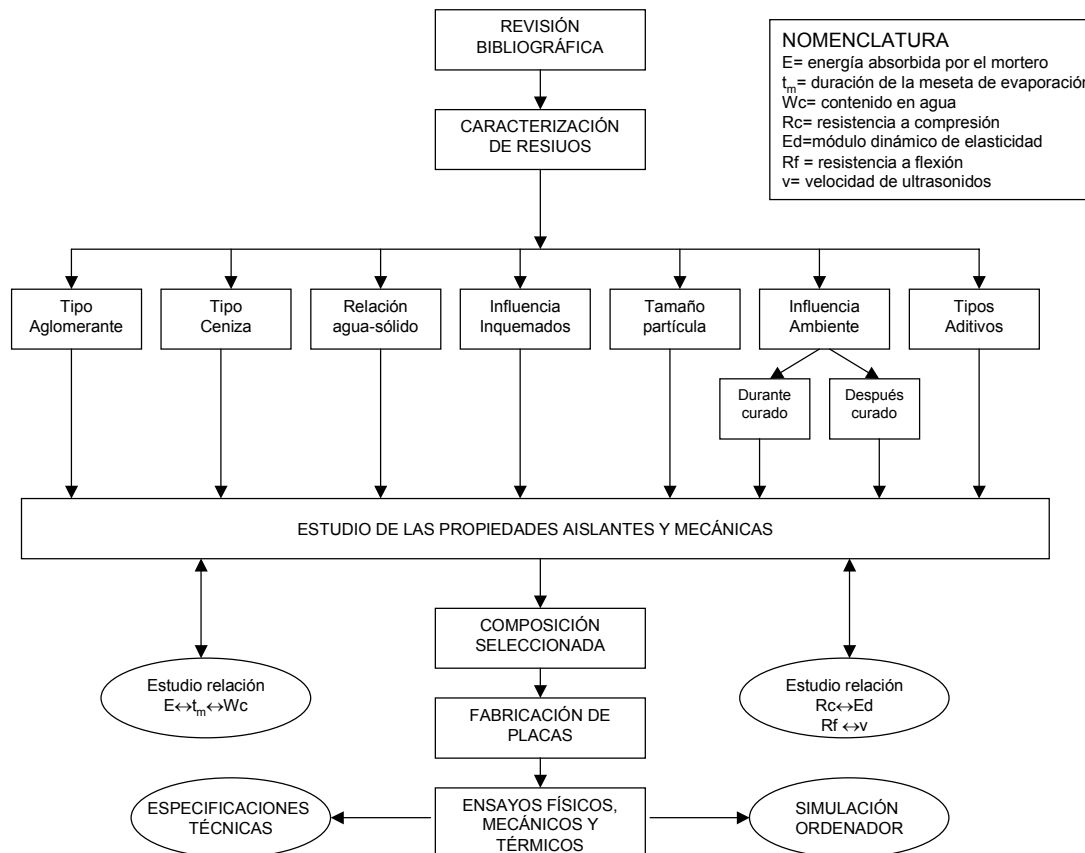


Figura 5.1 Estrategia experimental

6 MATERIALES Y MÉTODOS

6 MATERIALES Y MÉTODOS

6.1 MATERIALES

6.1.1 CENIZAS

En el estudio llevado a cabo en esta tesis se han utilizado varios tipos de residuos, todos ellos procedentes de la combustión y de la gasificación de diversos combustibles, los cuales pueden dividirse en cuatro grupos:

1. Cenizas procedentes de la combustión de carbón:
 - Cenizas convencionales de la clase F (ASTM) de las centrales térmicas de:
 - Los Barrios (Cádiz)(BARR).
 - Meirama (Galicia) (MEIR).
 - Lada (Asturias) (LADA).
 - Compostilla (Castilla y León) (COMP).
 - Velilla (Castilla León) (VELIL).
 - Cenizas de la gasificación de carbón y coke, procedentes de la central térmica de Elcogas en Puertollano (C-ELCG).
 - Escorias de la gasificación de carbón y coke procedentes de la central térmica de Elcogas en Puertollano (E-ELCG).
2. Cenizas procedentes de la biomasa:
 - Combustión de orujillo procedente de las instalaciones de la compañía Aceites PINA S.A. en Córdoba (O-PINA).
 - Combustión de orujillo pulverizado procedente de las instalaciones de la central térmica de Las Lomas en Jaén (O-LOMAS).
 - Combustión de orujillo procedente de las instalaciones de la compañía ESPUNY S.A. en La Carolina, (O-ESPUNY).
 - Gasificación de orujillo, en la Escuela Superior de Ingenieros de Sevilla, recogida en el lecho (O-GAS-L).
 - Gasificación de orujillo, en la Escuela Superior de Ingenieros de Sevilla, recogida en la tolva (O-GAS-T).
 - Escoria obtenida tras la combustión de orujillo en las instalaciones de la central térmica de Las Lomas en Jaén (O-ESC).
 - Combustión de cascarilla de arroz en mufla durante 5 horas a 750°C en la Escuela Superior de Ingenieros de Sevilla (C-A).
 - Combustión de cardo en lecho fluidizado de sílice en el CIEMAT de Madrid y recogida en el lecho final (CARD-S-L).
 - Combustión de cardo en lecho fluidizado de sílice en el CIEMAT de Madrid y recogida en la tolva del multi-ciclón (CARD-S-T).
 - Combustión de cardo en lecho fluidizado de caliza en el CIEMAT de Madrid y recogida en el lecho final (CARD-C-L).

- Combustión de cardo en lecho fluidizado de caliza en el CIEMAT de Madrid y recogida en la tolva del multi-ciclón (CARD-C-T).
 - Ceniza procedente de la combustión de chopo en lecho fluidizado de sílice en el CIEMAT de Madrid y recogida en el lecho final (CHOP-S-L).
 - Combustión de chopo en lecho fluidizado de sílice en el CIEMAT de Madrid y recogida en la tolva del multi-ciclón (CHOP-S-T).
 - Combustión de orujillo en mufla a 750°C durante 5 horas en la Escuela Superior de Ingenieros de Sevilla (LO).
3. Cenizas procedentes de la co-combustión en lecho fluidizado de diferentes carbones y orujillo en las instalaciones del CIEMAT en Madrid.
- Co-combustión de carbón (subbituminoso) y orujo en una proporción en peso 90-10, recogidas en ciclón (ALP118C).
 - Co-combustión de carbón (subbituminoso) y orujo en una proporción en peso 80-20, recogida en filtro (ALP119F).
 - Co-combustión de carbón (subbituminoso) y orujo en una proporción en peso 80-20, recogida en filtro (ALP120F).
 - Co-combustión de carbón (antracita) y orujo en una proporción en peso 85-15, recogida en ciclón (ALP129C).
 - Co-combustión de carbón (antracita) y orujo en una proporción en peso 85-15, recogida en filtro (ALP133F).
4. Cenizas procedentes de la valorización energética de residuos sólidos urbanos.
- Gasificación de residuos sólidos urbanos, en las instalaciones de VTT en Spoo, Finlandia (CFP).
 - Gasificación de residuos sólidos urbanos en las instalaciones de FW en Lathi, Finlandia (NR1).
 - Incineración de residuos sólidos urbanos, tras un proceso de desulfuración con agua de mar, en las instalaciones de SIRUSA, en Tarragona (APC).
 - Incineración de residuos sólidos urbanos, recogidas en la caldera, en las instalaciones de SIRUSA, en Tarragona (MSWIA).

6.1.2 AGLOMERANTES

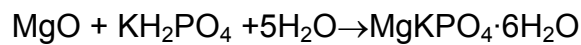
Los morteros objeto de este estudio están compuestos fundamentalmente por tres materiales, el primero es la ceniza, que es el que en mayor cantidad está presente en la composición, el segundo es el aglomerante, un material que trata de obtener un mortero de consistencia adecuada, y el tercero son los aditivos empleados para mejorar alguna de las propiedades de los morteros.

Como materiales aglomerantes de los morteros se han utilizado:

- Cemento Pórtland ordinario (CPO)
- Yesos
 - yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Y)

- yeso hemihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) (YP)
- Cal
 - cal apagada (HC)
 - cal dolomítica (CALD)
- Óxido de magnesio (MGO)
- Fosfato de magnesio y potasio ($\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (MKP)

Todos los aglomerantes empleados son productos comerciales, excepto el MKP. El proceso de formación del MKP esta basado en una reacción ácido-base entre el óxido de magnesio (MgO) y una solución alcalina de fosfato, como puede ser el fosfato sódico o potásico. En este apartado se ha utilizado el di-hidrogeno-fosfato de potasio (KH_2PO_4). El producto de la reacción es el fosfato de magnesio y potasio ($\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) que se forma por la disolución de MgO en una solución de KH_2PO_4 de acuerdo con la siguiente reacción:



6.1.3 ADITIVOS

Para el estudio del efecto producido en las propiedades de los morteros se han seleccionado los siguientes aditivos:

A) Cloruro de magnesio

El $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ empleado en este trabajo tiene una riqueza del 99,0% p y ha sido fabricado por PANREAC QUIMICA.

B) Sulfato de magnesio

El sulfato de magnesio ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) que se ha utilizado es un producto de la casa PROBUS con un 95%p de riqueza.

C) Cemento Sorel

El cemento Sorel se obtiene mediante la reacción, de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, MgO y H_2O en proporciones molares 1:5:13. Estos compuestos reaccionan, dando lugar a la formación de dos posibles productos $5\text{Mg}(\text{OH})_2\text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, comúnmente llamado fase 5, y $3\text{Mg}(\text{OH})_2\text{MgCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, llamado fase 3. Los compuestos anteriores, descubiertos por Sorel en 1955, son los componentes activos del denominado Cemento Sorel, dotan al mortero de un rápido endurecimiento y una alta resistencia mecánica, disminuyendo su densidad y aumentando su capacidad aislante, si bien en atmósfera saturada disminuyen las propiedades mecánicas, al igual que le ocurre a los morteros con cenizas de orujillo carbonatadas [Yungsong, 2002].

Este compuesto posee una buena resistencia al fuego, una baja conductividad térmica, buena resistencia a la abrasión y altos valores de resistencia a compresión y flexión. El cemento Sorel presenta un rápido fraguado, una baja densidad, y es resistente al ataque de álcalis, disolventes orgánicos, sales

comunes y sulfatos. Su principal problema es la alta solubilidad en agua, lo cual limita su campo de aplicación [Ramachandran et al., 2003].

D) Vermiculita

La vermiculita usada en este estudio es una vermiculita exfoliada comercial (VERLITE S.A.). Además se ha estudiado la influencia de su tamaño de partícula; Para ello, se ha utilizado tanto vermiculita sin moler (VER1, 84,9 %p $d_p > 1,41$ mm) como vermiculita finamente molida (VER2 100 %p, $d_p < 1050$ μ m de malla) en un molino de artesa.

E) Hidróxido de aluminio

El $Al(OH)_3$ empleado posee una riqueza del 90 %p de la casa PANREAC S.A.

F) Silicato de etilo

Se ha utilizado un consolidante de naturaleza orgánica siliconada de la casa CTS, cuyo nombre comercial es ESTEL1000, y además otro denominado TEGOVAKON. Este tipo de consolidantes son ésteres del ácido silícico $Si(OC_2H_5)_4$, disueltos en un disolvente (alcohol etílico o white spirit), de manera que al ser aplicados sobre los materiales de construcción, reaccionan con la humedad ambiental, liberando alcohol y formando un gel de sílice que queda ligado a las paredes de los materiales.

G) Fibras

Las fibras empleadas en el refuerzo de matrices de morteros, son fibras discontinuas, rígidas y flexibles, que representan una distribución discreta y uniforme dentro de la matriz, lo que confiere al material isotropía y homogeneidad. La efectividad de la acción reforzante y la eficacia de la transmisión de tensiones por parte de las fibras depende de muchos factores, pero especialmente, de la naturaleza, tipo y características geométricas de las fibras empleadas.

Según su naturaleza, las fibras actualmente utilizadas pueden ser inorgánicas, orgánicas y metálicas. Entre las primeras se encuentran la fibra de vidrio y la de carbono. Las segundas las forman las fibras vegetales y las sintéticas, de las cuales existe una amplia diversidad. Dentro de las metálicas, las fibras exclusivamente utilizadas son las de acero en sus diferentes variedades, de acero inoxidable, galvanizadas, etc. En este trabajo se ha optado por estudiar el efecto de fibras orgánicas e inorgánicas, y no se ha considerado el efecto de las fibras metálicas, debido a que presentan una alta densidad, y uno de los objetivos perseguidos con los morteros estudiados es conseguir un material de una relativa baja densidad.

Fibras sintéticas

En el grupo de las fibras sintéticas se encuentran las de rayón, poliéster, polipropileno, polietileno, acrílicas, nilón, kevlar, aramida, etc. Las más

utilizadas, las de polipropileno, son las que se van a emplear en este estudio. Estas fibras, en general, se distinguen por su bajo módulo de elasticidad, que hace que los morteros sean muy deformables y que las resistencias a tracción no aumenten significativamente; sin embargo, mejoran ligeramente la resistencia al impacto y reducen la posible fisuración por retracción. Estas fibras sintéticas pueden estar formadas por filamentos sueltos (mono-filamentos) o por redes plegadas (fibriladas), que se abren cuando se amasa el mortero.

Las fibras de polipropileno encontraron su aplicación inicial en la construcción de paneles resistentes a las explosiones, por parte del cuerpo de Ingenieros militares de Estados Unidos. Desde entonces, se ha investigado mucho sobre los morteros que las incorporan e incluso se han llegado a utilizar con fibras de acero, o con fibras de vidrio resistentes a los álcalis, tratando de reducir la retracción. Estas fibras se presentan en el mercado en forma de mono-filamentos o en fibrilados, en forma de redes plegadas. La longitud de los mono-filamentos oscila entre 5 y 50 mm y el diámetro entre 100 y 200 μm . Por su parte las fibras fibriladas suelen tener longitudes comprendidas entre los 20 y 75 mm y diámetros que oscilan entre los 500 y 4000 μm . La diferencia más notable entre ellas radica en que los mono-filamentos tienen un alargamiento de rotura del 18%, mientras que en los fibrilados éste es solamente del 8%.

Fibras inorgánicas

Entre las fibras inorgánicas cabe distinguir las de asbesto, las de vidrio, y las de carbono.

Las de asbesto están en la actualidad totalmente prohibidas, debido a que pueden generar asbestosis o cáncer de pulmón, al respirar el polvo procedente de este tipo de fibras tan finas. Las de carbono apenas si se emplean en morteros.

Las de vidrio se están utilizando cada vez más y son las fibras inorgánicas que se van a utilizar en este trabajo; sin embargo, estas fibras tienen el inconveniente de ser atacadas por los álcalis del cemento en presencia de la humedad, lo que da lugar a su total degradación con el tiempo. Este inconveniente se evita con el empleo de fibras especiales que incorporan en su composición óxido de circonio, o bien mediante el revestimiento de las fibras con una resina epoxi. Los vidrios utilizados en la fabricación de estas fibras responden a los tres grupos siguientes: vidrio A, con los óxidos Na_2O , SiO_2 , CaO ; vidrio E boro-silicatado, en el que predominan los óxidos B_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 y CaO ; vidrio AR, resistente a los álcalis, en el que predomina el sistema ZrO_2 , SiO_2 y Na_2O . De los tres tipos de vidrio, el empleado en el refuerzo del mortero en esta tesis ha sido el último, debido a su resistencia a los álcalis.

Las fibras de vidrio no se presentan en forma de mono-filamentos sino formando conjuntos de estos o cordones, con secciones comprendidas entre 0,016 y 0,027 mm^2 y perímetros de 1,42 a 2,65 mm. Esta fibra tiene un módulo de elasticidad unas diez veces superior al de las fibras de polipropileno y una resistencia a tracción de 3 a 4 veces superior a la del acero.

Cuando se amasan las fibras con el mortero, generalmente en una mezcladora de eje vertical, este amasado se lleva a cabo sin ningún inconveniente, mezclándose las fibras con los demás componentes del mortero. Para lograr una buena dispersión de las fibras suele añadirse un aditivo basado en óxido de polietileno o metil-celulosa mezclado con agua. El porcentaje de fibra empleado suele variar entre el 0,4 y el 3% en peso seco. Las fibras tienen una longitud entre 20 y 40 mm.

6.2 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

6.2.1 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y FÍSICA

6.2.1.1 Análisis químico

Para la determinación de la composición química elemental (mayoritarios y minoritarios) de los materiales se ha utilizado el método descrito en la norma ASTM D 3682-78.

Los principales equipos empleados para la realización de estos análisis han sido los siguientes:

- Espectrofotómetro UV/V, GBC, 911
- Espectrofotómetro de absorción atómica (EAA), Perkin-Elmer 3100
- pH-metro, Crison micro-pH 2002
- Horno de mufla
- Crisoles de platino
- Agitador magnético en placa calefactora

El método de ataque por disgregación con tetraborato de litio, y el análisis químico posterior mediante EAA, se muestran en la Figura 6.1 en un diagrama esquemático del mismo.

6.2.1.2 Difracción de Rayos X

La determinación de las fases minerales en las muestras se ha llevado a cabo con un difractómetro Siemens D5000, empleando radiación $\text{CuK}\alpha$, perteneciente al Instituto de Ciencias de la Tierra Jaume Almera del CSIC en Barcelona.

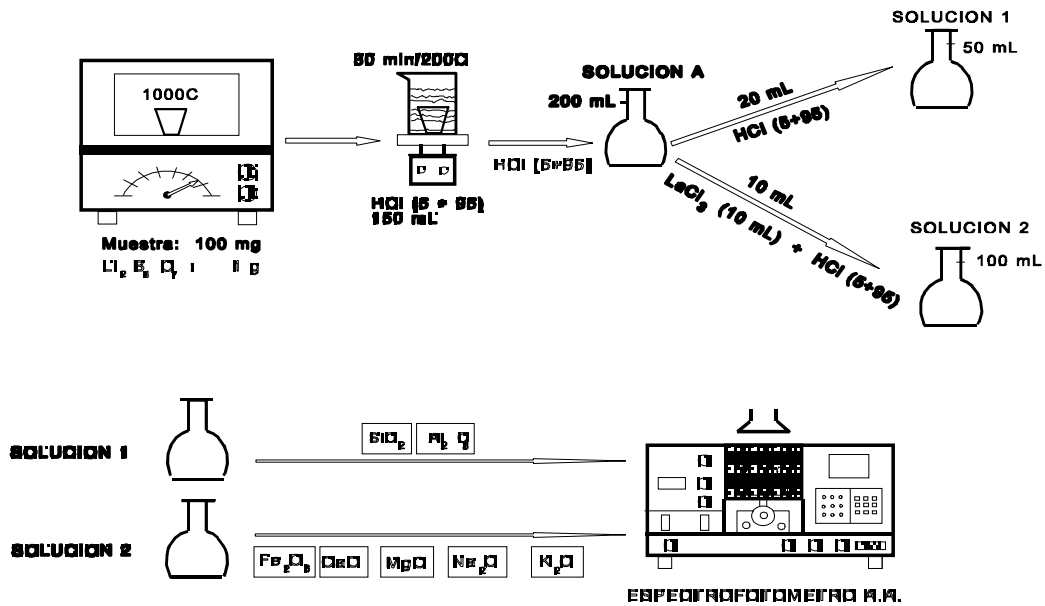


Figura 6.1 Diagrama esquemático del método de disgregación basado en la norma ASTM D 3682-78

6.2.1.3 Densidad

La densidad y el espesor son dos propiedades básicas de los productos resistentes al fuego, ya que pueden afectar a propiedades tales como la propia resistencia al fuego o la resistencia a compresión. Estas dos propiedades se han medido según indica la norma [ASTM E 605-77], en la que se han introducido pequeñas variaciones con objeto de que la realización de la misma sea más sencilla.

Los materiales necesarios para la determinación de la densidad y el espesor son los siguientes:

- Pie de rey.
- Balanza, con la suficiente capacidad y sensibilidad para pesar la muestra con una precisión de al menos 1% del peso de la muestra.
- Cuchilla.
- Horno de secado.

Las medidas se han realizado siguiendo los pasos que se detallan a continuación:

Se marca sobre la muestra un área aproximada de 100 x 100 mm. Se corta cuidadosamente el material del área señalada hasta la base y se toman 9 medidas del espesor en dicha área, de forma que se obtenga una media representativa.

Se determina el espesor insertando la aguja del pie de rey perpendicularmente al material, hasta que la aguja toque la base.

A continuación, se introduce el material retirado en un horno de secado a una temperatura de 49 °C y a una humedad relativa no menor del 50%, hasta que el peso se mantenga constante. Con el peso obtenido y volumen calculado a partir del espesor medio de la muestra se calcula la densidad de la muestra con la fórmula :

$$D=W / V \quad (6.4)$$

siendo:

d = densidad, kg / m³

W = peso del material seco, kg

V = volumen de la muestra, m³.

6.2.1.4 Tiempo de fraguado

El tiempo de fraguado se ha determinado según la legislación española [UNE-EN 83311-86], usando un aparato Vicat a temperatura ambiente. Esta norma tiene por objeto determinar el tiempo de fraguado inicial y final de un hormigón. El tiempo inicial de fraguado es el tiempo transcurrido desde que se ponen en contacto todos los componentes y el agua, hasta que se logra una resistencia a la penetración de la aguja de Vicat de 0,35 kg / mm², el tiempo final de fraguado es el tiempo transcurrido desde el contacto inicial hasta conseguir una resistencia en la pasta de 2,8 kg / mm².

Para la realización de estos ensayos se han utilizado muestras cilíndricas de 35 mm de diámetro y 40 mm de altura. El tiempo inicial de fraguado (t_i) se obtiene cuando la aguja del aparato Vicat penetra en la muestra cilíndrica hasta un punto a 5 ± 1 mm de la base del cilindro y el tiempo final de fraguado (t_f) en el instante en el que la aguja de Vicat no deja una señal visible sobre la base superior del cilindro.

A) Determinación del tiempo inicial de fraguado

Se calibra el aparato de Vicat (Figura 6.2) con la aguja fijada antes del ensayo, haciendo descender la aguja hasta que se produzca el contacto con la superficie, y ajustando la puesta a cero en la escala. Se levanta después la aguja a la posición de espera.

Se llena el molde de 4 centímetros de alto y 3,5 de diámetro con la pasta y se enrasa. Se introduce el molde lleno y la placa base en una cámara o armario húmedo, que mantiene la temperatura a 20 ± 1°C y una humedad relativa no inferior al 90%. Después de un tiempo adecuado, se llevan las muestras al aparato Vicat y se sitúan debajo de la aguja. Se baja la aguja despacio hasta que entre en contacto con la pasta. Se espera en esta posición entre 1 y 2 segundos, con el fin de evitar una velocidad inicial o una aceleración forzada de las partes móviles. Se sueltan, rápidamente las partes móviles y la aguja debe penetrar verticalmente en la pasta. Se lee la escala cuando haya terminado la penetración, o 30 segundos después de la liberación de la aguja, lo que haya ocurrido primero.

Se anota la lectura de la escala, que indica la distancia entre el extremo de la aguja y la placa base, junto con el tiempo desde el instante inicial. Se repite el

ensayo de penetración sobre la misma probeta en posiciones convenientemente separadas, a no menos de 5 mm del borde del molde, a más de 5 mm de separación entre las distintas repeticiones, y en intervalos de tiempo convenientemente espaciados, por ejemplo 10 minutos. Entre los sucesivos ensayos de penetración se mantiene la probeta en la cámara o armario húmedo (Figura 6.3). Se limpia la aguja de Vicat inmediatamente después de cada penetración. La precisión requerida puede garantizarse aunque se aumente el intervalo de tiempo entre ensayos cerca del punto final, siempre que se compruebe que los sucesivos resultados no varían excesivamente.



Figura 6.2 Aparato de Vicat para determinar la consistencia normal y el tiempo de fraguado de pastas



Figura 6.3 Cámara húmeda usada para el fraguado de las muestras

B) Determinación del tiempo final de fraguado

Se invierte el molde lleno usado en el apartado anterior sobre su placa base, de modo que los ensayos de final de fraguado se efectúan sobre la cara de la probeta que originalmente estaba en contacto con la placa base. Se adapta la aguja con el accesorio anular (Figura 6.2), para facilitar la observación exacta

de pequeñas penetraciones. Se debe emplear el procedimiento descrito en el apartado anterior. Los intervalos de tiempo entre ensayos pueden ampliarse, ya que las variaciones de las penetraciones son menores en los instantes finales del fraguado.

Al igual que en la determinación del tiempo inicial de fraguado, entre los sucesivos ensayos de penetración, se debe mantener la probeta en una cámara o armario húmedo y se debe limpiar la aguja después de cada penetración.

Se anota, el tiempo transcurrido desde el instante inicial hasta que la aguja penetra, por primera vez, menos de 0,5 mm sobre la superficie superior, como el tiempo final de fraguado.

6.2.1.5 Microscopía de barrido electrónico

Se ha utilizado la técnica de Microscopia de barrido electrónico (SEM) empleándose para ello el equipo JEOL JSM-5400 del Instituto de Materiales del C.S.I.C de Sevilla. Como paso previo a su visualización, las muestras estudiadas se metalizaron con oro para hacerlas conductoras.

De forma complementaria, la técnica SEM lleva asociada una microsonda de rayos X, que permite identificar los elementos constituyentes. La base del funcionamiento de la microsonda radica en que cuando se hace incidir un haz de electrones de elevada energía sobre un sólido ocurre una serie de interacciones que dan lugar a varias radiaciones. Así, al incidir los electrones altamente energéticos del haz sobre el sólido, estos son capaces de excitar a los propios electrones del material desde niveles internos de los átomos hasta sus orbitales externos. Cuando estos electrones excitados regresan a orbitales estables se produce una emisión de radiación electromagnética en la zona espectral de los rayos X. De esta forma, se obtiene el espectro característico de los átomos presentes en el sólido.

6.2.1.6 pH

La medida del pH del mortero se ha realizado según el procedimiento descrito en la normativa española [UNE-EN 12859] para este tipo de productos. El pH que se mide es el de una disolución de una muestra del mortero o la placa en agua.

Para ello se raspa la superficie del panel o de una probeta hasta una profundidad de más o menos 1 mm, para obtener una muestra de aproximadamente 1 gramo. Se disuelve la muestra en 10 cm³ de agua destilada y al cabo de 5 minutos se mide el pH.

6.2.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES AISLANTES

6.2.2.1 Resistencia al fuego

A) Ensayo de resistencia al fuego en cilindros

En la Figura 6.4 se muestra un diagrama del montaje experimental utilizado para la medida de la capacidad aislante. Para ello se colocan cilindros de 50 mm de diámetro y 200 mm de altura en un horno y se someten a un programa de calentamiento, de acuerdo con la curva de temperatura de los ensayos de resistencia al fuego que indica la normativa española [UNE-EN 1363-1], que responde a la expresión:

$$T=20+345\cdot\log(8t+1) \quad (6.5)$$

con T en °C y t en minutos.

El horno empleado para este ensayo presenta las siguientes especificaciones técnicas:

- Potencia: 11 kW
- Tipo de resistencia eléctrica: superkandal
- Dimensiones interiores (alto x ancho x fondo): 300 x 200 x 300 mm
- Volumen de trabajo: 18 L
- Máxima temperatura de servicio: 1350°C.
- Sistema de control: posibilidad de 20 programas con 16 segmentos.

Para medir la temperatura en el centro del cilindro (T_{in}) se utiliza un termopar tipo K de 3 mm de diámetro (las muestras fraguan con el termopar colocado en el eje del cilindro), mientras que para medir la temperatura exterior (T_{out}) se utiliza un termopar cerámico tipo S de 3,5 mm de diámetro.

Los termopares se conectan a un sistema de adquisición de datos que registra ambas temperaturas. Los cilindros se aíslan por sus bases mediante una fibra cerámica con una conductividad de 0,2 W / m·K (a 1000°C), de forma que puede considerarse un flujo de calor simétrico y de componente radial.

Con el objeto de analizar la capacidad aislante de los morteros, de forma análoga a como se presenta en la normativa española de resistencia al fuego, se ha considerado como valor de referencia para estudiar esta propiedad, el tiempo necesario para que se alcance una temperatura en el centro del cilindro de 400°C (t_{400}), así como la duración de la meseta de evaporación (ver apartado 2.4). El primer criterio sirve como referencia de las propiedades aislantes del producto y el segundo permite evaluar la contribución al aislamiento de los diferentes componentes del mortero.

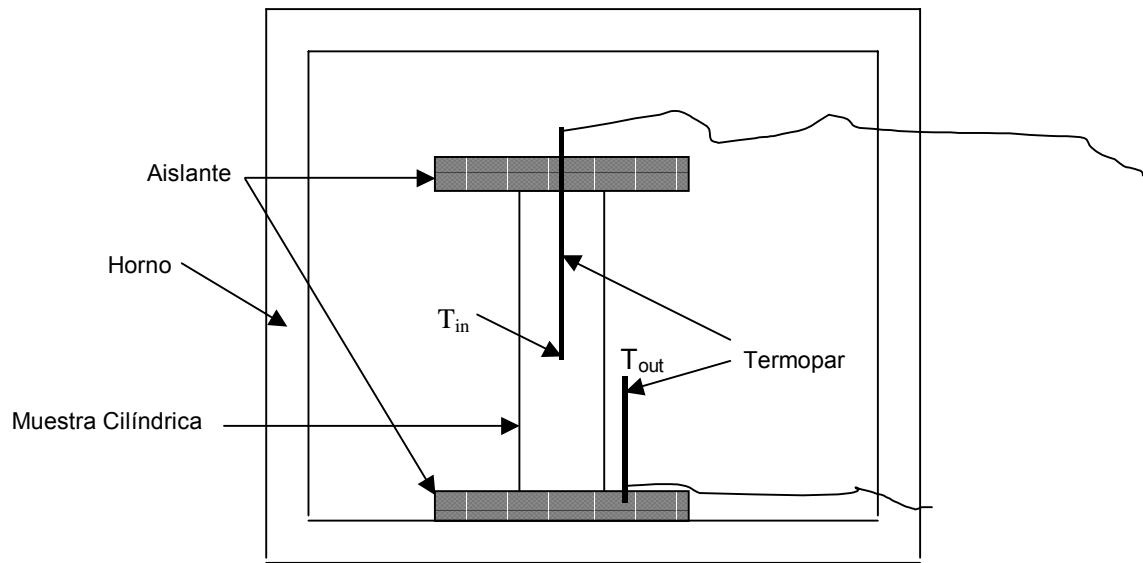


Figura 6.4 Esquema del ensayo utilizado para la medida de la capacidad aislante de cilindros

B) Ensayo de resistencia al fuego en placas (en laboratorio)

El horno de ensayos en laboratorio está equipado con dos puertas sustituibles, una de las cuales permite el ensayo de los cilindros y la otra permite realizar el ensayo de resistencia al fuego en el caso de placas pequeñas, insertando la placa en dicha puerta, con lo que una de sus caras se expone a la temperatura normalizada (Figura 6.5).

Las dimensiones de las placas empleadas en este ensayo han sido de 18 cm de ancho, 28 cm de alto y espesor variable.

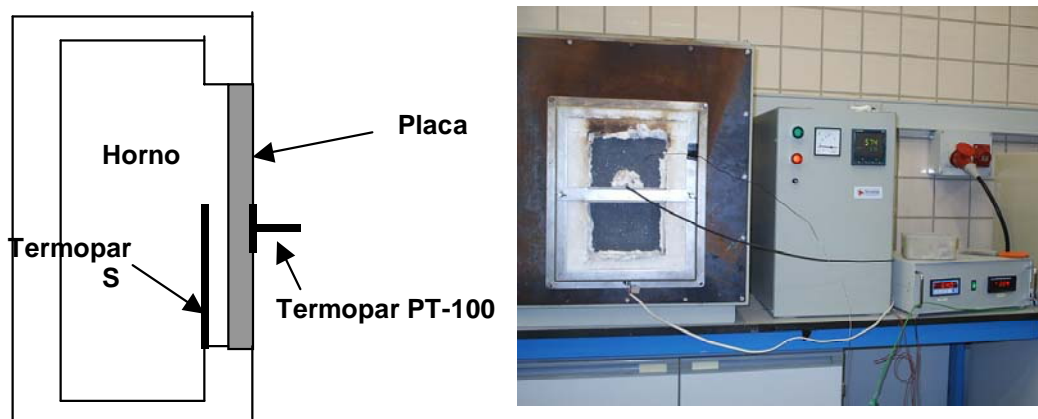


Figura 6.5 Esquema del ensayo utilizado para la medida de la capacidad aislante de placas

El horno permite registrar datos de temperatura en la cara expuesta mediante un termopar tipo S, el cual regula la potencia del horno mediante un controlador proporcional para que se cumpla la curva normalizada de temperatura. En la

cara no expuesta, se ha registrado la temperatura mediante una sonda PT-100, con una superficie de contacto de acero inoxidable tal y como se muestra en la Figura 6.5. Además, se ha utilizado un termopar tipo K para medir la temperatura en una de las esquinas superiores de la placa, ya que es en esos puntos donde se espera una mayor temperatura, y en el ensayo hay que determinar el tiempo que se tarda en alcanzar los 180°C en el punto más desfavorable. El horno dispone de una salida 0-10 V, proporcional a la potencia consumida, que permite medir este parámetro.

C) Ensayo homologado de resistencia al fuego en placas

Los ensayos homologados se han realizado en las instalaciones del AFITI-ALICOF, situados en Arganda del Rey (Madrid). Las dimensiones de la placa ensayada han sido 1 m x 0,6 m x 4 cm (Figura 6.6).



Figura 6.6 Placa empleada en el ensayo en laboratorio homologado

La muestra se ha ensayado en un horno (Figura 6.7) con cuatro quemadores de gas propano, construido de acuerdo con la norma UNE 23093:1981.



Figura 6.7 Horno de ensayo y detalle de los quemadores

La obra soporte se ha realizado de muro de albañilería de $\frac{1}{2}$ pie de ladrillo cerámico hueco doble, unido con mortero de cemento y arena en proporción 1:4, enlucido a dos caras, con un espesor total de muro de 130 mm, tal y como se muestra en la Figura 6.8. Para conseguir un recinto estanco y sin fugas de calor se coloca lana de roca entre la placa y el muro



Figura 6.8 Detalle constructivo del conjunto placa-muro

Se han usado termopares tipo K con cable de 2 m y disco con soldadura de plata, que se adhieren a la placa mediante una masilla, tal y como se observa en la Figura 6.9. Se han colocado 7 termopares, dos en las esquinas superiores y 5 en el centro (termopares 6 al 10), según la distribución mostrada en la Figura 6.10. Para la medida de la temperatura en la cara expuesta se han utilizado cinco termopares, como medida de la temperatura en el interior del horno. Los termopares se conectaron a un sistema de adquisición de datos para registrar todas las temperaturas medidas.

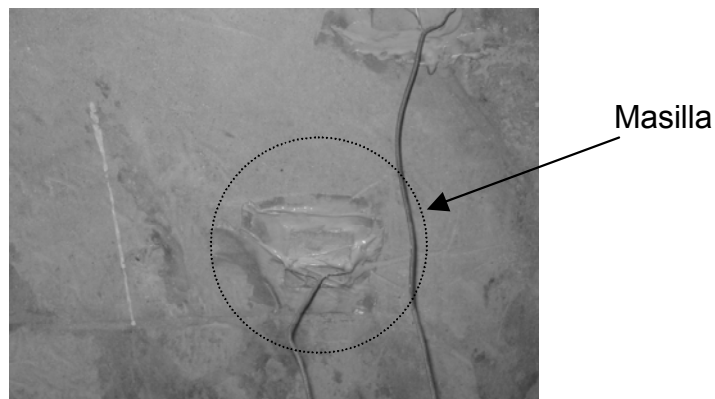


Figura 6.9 Detalle de la masilla utilizada para la sujeción de los termopares

Antes del ensayo el conjunto de la placa y la obra soporte se han acondicionado a una temperatura media de 14 °C y una humedad relativa media del 44% durante 24 h.

La placa se ha fijado al muro mediante un marco de acero inoxidable, separado de la placa mediante lana de roca, como se observa en la Figura 6.11.

Para la realización del ensayo se ha sometido la placa a la curva normalizada de temperaturas que se presenta en la norma UNE 23093: 1981.

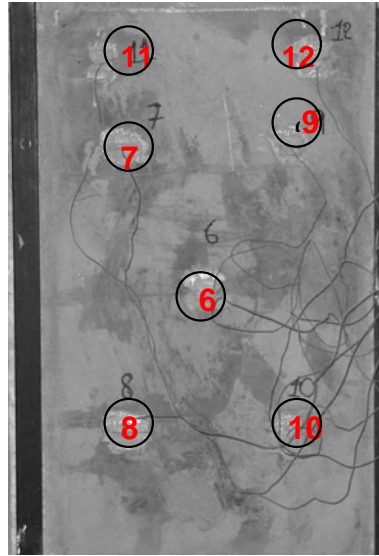
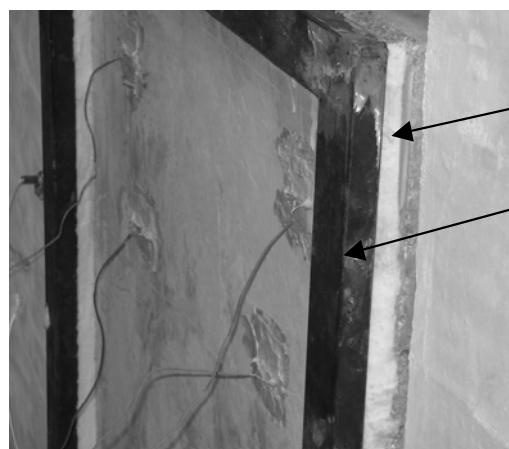


Figura 6.10 Distribución de los termopares en la cara no expuesta de la placa



Lana de roca
Marco

Figura 6.11 Detalle del marco y del aislamiento de lana de roca empleado en los laterales de la placa

6.2.2.2 Energía absorbida por las pastas

Se ha determinado la cantidad de energía que absorben las pastas y morteros objeto de este estudio usando técnicas calorimétricas. En concreto, la técnica de calorimetría de barrido diferencial (DSC); usando un equipo TA Instruments DSC 2920. Con esta técnica se mide la diferencia entre las energías absorbidas por la muestra y por una sustancia inerte de referencia, en función del tiempo y de la temperatura. Tanto la muestra como la referencia están sujetas a unas condiciones ambientales controladas de presión y de temperatura durante todo el ensayo [Reading et al., 1994].

En la Figura 6.12 se muestra un esquema del montaje utilizado para medir la energía absorbida por las muestras.

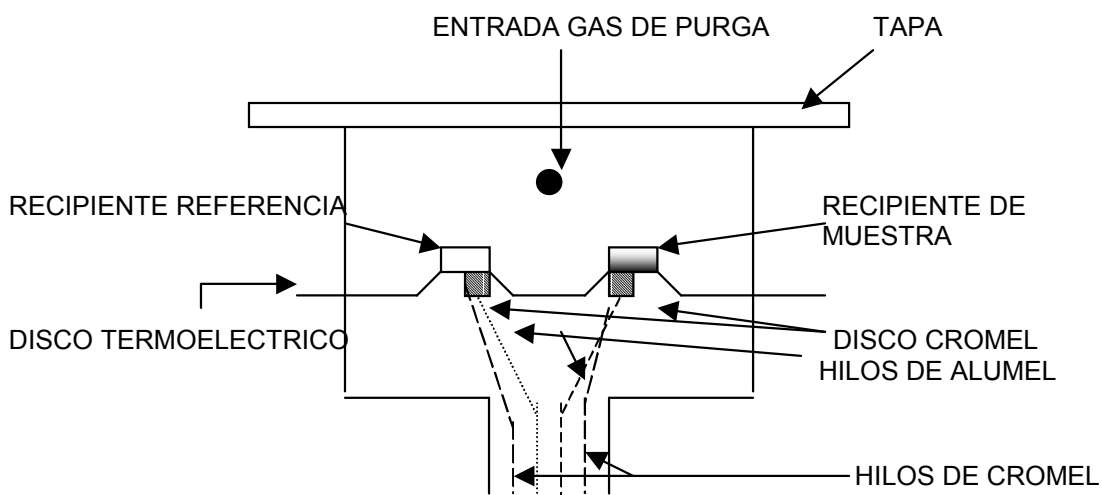


Figura 6.12 Esquema del equipo DSC utilizado

La muestra, contenida en un recipiente metálico, y la referencia (un recipiente vacío) se sitúan en unas plataformas sobre discos de constantán; y se mide la diferencia en los flujos de calor suministrados a la muestra y a la referencia, usando termopares. Estos termopares están conectados en serie y el flujo de calor se determina usando la ley de Ohm:

$$dQ / dt = \Delta T / R_D \quad (6.6)$$

donde dQ/dt es el flujo de calor; ΔT es la diferencia de temperaturas entre la referencia y la muestra y R_D es la resistencia térmica del disco de constantán. El gas de purga se introduce en la cámara a través de un orificio. Con esto se consigue un ambiente térmico estable y uniforme, que permite alcanzar una mayor sensibilidad.

Para la medida de la energía absorbida se han utilizado muestras de 5 mm de diámetro y 3 mm de espesor, confinadas en recipientes no herméticos de aluminio, los cuales se sometieron a una rampa de calentamiento de 2 °C/min desde 30°C hasta 400°C, usando nitrógeno como gas de purga.

6.2.2.3 Contenido de agua

La presencia de agua en los materiales resistentes al fuego es una característica deseable, debido a que la misma juega un importante papel en la resistencia a la propagación del calor [Asako et al., 2004, Jin et al., 2000].

El agua presente en los materiales se ha obtenido a partir del cambio de peso producido en las muestras durante el periodo de curado ($M / M_0 =$ masa / masa inicial), realizando un balance entre el agua aportada por los constituyentes de la muestra y el agua de amasado y la pérdida de agua por evaporación.

6.2.2.4 Capacidad calorífica

La capacidad calorífica (c_p) de las muestras se ha determinado dividiendo la amplitud del flujo de calor de la muestra por su velocidad de calentamiento, empleando la técnica DSC. En el DSC convencional, la c_p de una muestra se calcula generalmente a partir de la diferencia de flujo de calor entre un blanco (recipiente vacío) y la muestra, bajo idénticas condiciones [Hatta y Marumatsu, 1996]:

$$c_p = K_{cp} \frac{\text{Flujo de calor (muestra)} - \text{Flujo de calor (blanco)}}{\text{Velocidad de calentamiento}} \quad (6.7)$$

donde K_{CP} es una constante de calibración. La c_p también se puede calcular, comparando la diferencia en el flujo de calor al que se somete una muestra idéntica, sometida a dos velocidades distintas de calentamiento (1 y 2). En este caso la c_p se calcula según la ecuación :

$$c_p = K_{cp} \frac{\text{Flujo de calor 2} - \text{Flujo de calor 1}}{\text{Velocidad de calentamiento1} - \text{Velocidad de calentamiento2}} \quad (6.8)$$

Esta última medida se ha realizado usando técnicas calorimétricas especiales, en concreto un DSC modulado, calentando la muestra a una velocidad de 2°C/min de 20 a 400°C, con una modulación de 0,5°C de amplitud y un periodo de 60 segundos, usando nitrógeno como gas de purga, en el mismo equipo en el que se han realizado los ensayos en DSC convencional.

6.2.2.5 Conductividad térmica

La conductividad térmica (K) se ha determinado mediante el método de hilo caliente paralelo [UNE-EN 993].

El método de hilo paralelo es un método de medida dinámico, que se basa en el control de la elevación de la temperatura, en un punto dado y a una distancia específica de una fuente de calor lineal, encastrada entre dos ladrillos. Es aplicable a temperaturas inferiores o iguales a 1250°C y para materiales con una conductividad térmica inferior a 25 W/m·K.

Para la determinación de la conductividad térmica se utilizan tres ladrillos estándar (230 mm x 100 mm x 40 mm), que van a constituir la probeta de

ensayo. Como el contacto entre las caras de dichos ladrillos ha de ser óptimo, se procede a rectificar, si se puede, los ladrillos por las caras de 230 x 100 mm, que van a ser las caras de contacto.

En la cara de contacto del ladrillo inferior con el equipo y a lo largo de su dimensión más grande, se mecanizan dos surcos de, aproximadamente, 0,65 x 0,65 mm de anchura y profundidad, y separados 15 mm entre sí. En estas acanaladuras se alojan el hilo caliente y el termopar interno. Sobre la cara superior del otro ladrillo se mecaniza otro surco de igual medida que los anteriores, en donde se colocará el termopar de referencia.

Las medidas de conductividad térmica se han realizado en el Instituto Tecnológico de Materiales de Asturias (ITMA).

El equipo empleado es un NETZSCH TCT 426, cuyos datos técnicos se indican a continuación:

Rango de temperatura:	25 - 1250 °C
Elementos de calentamiento:	12 Super-Kanthal Pt10%Rh-Pt (tipo S)
Aislantes:	Lana de roca
Volumen efectivo	300 mm x 200 mm x 230 mm
Atmósfera:	Aire
Construcción:	Estructura aislante multicapa
Área de operación:	300 mm x 200 mm
Material:	Al ₂ O ₃
Técnicas de medida aplicables en el equipo:	Hilo caliente cruzado: $K \leq 2 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ Hilo caliente paralelo: $K \leq 20 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ Técnica T(R) : $K \leq 15 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$

El equipo empleado en la determinación de la conductividad térmica se muestra en la Figura 6.13, en la que se puede observar la colocación en serie de las tres piezas del material al cual se desea determinar su conductividad térmica.

6.2.2.6 Termogravimetría

La termogravimetría (TG) mide la variación de masa de una muestra en función de la temperatura. El equipo consta de un horno y una balanza. La muestra, dispuesta en un crisol de alúmina, se somete a un programa de elevación de la temperatura y se mide cualquier variación de peso producida durante el proceso.

El equipo utilizado ha sido un Mettler-Toledo, modelo TGA/SDTA 851, disponible en los laboratorios de la Escuela Superior de Ingenieros de Sevilla.

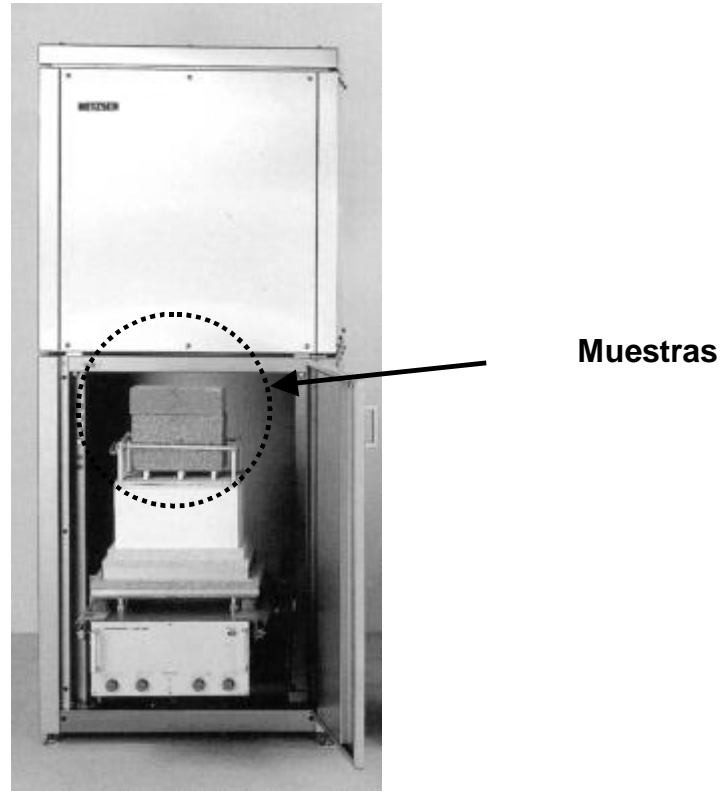


Figura 6.13 Equipo empleado para la medida de la conductividad térmica

6.2.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS

6.2.3.1 Resistencia a compresión

Los ensayos de resistencia a compresión (R_C) de las muestras se han realizado con cilindros de 40 mm de altura y 35 mm de diámetro. La máquina de compresión usada, marca Suzpecar, modelo MEM-102/50 t (Figura 6.14), es capaz de ejercer una fuerza proporcional a las resistencias que se van a medir, disponiendo de dos células de carga: una de 5000 kg para cargas pequeñas y otra de 50000 kg para cargas más grandes. Para la célula de carga de 5000 kg la carga mínima es de 10 kg. El equipo posee, además, un dispositivo automático para la regulación de la velocidad de carga y desplazamiento.

La resistencia a la compresión se ha medido en la medida que ha sido posible según el procedimiento indicado en la norma ASTM E 761-86. Esta norma establece que la resistencia a la compresión se determinará mediante aplicación de una fuerza de compresión normal a la superficie de la muestra, midiendo la tensión aplicada al 10% de deformación, o cuando ocurra la rotura del material, si ésta tiene lugar antes de alcanzar dicha deformación.



Figura 6.14 Equipo de medida de la resistencia a la compresión

La medida se ha realizado siguiendo el procedimiento:

- El espesor inicial de la muestra para medir la deformación será la distancia entre la cabeza de la máquina y la placa de acero, después de aplicar una carga inicial de 0,7 kPa.
- A continuación se comprime la muestra hasta un 10% de deformación, o hasta que se alcance la carga final. La velocidad de movimiento de la cabeza de la máquina no ha de ser mayor de 1,3 mm / min.
- Una vez finalizado el ensayo se anotará la fuerza de compresión y el modo de fallo, en caso de que este ocurra.

6.2.3.2 Resistencia a flexión

Para determinar la resistencia a flexión (R_F) se ha seguido la norma ASTM C 348-02. Se han empleado probetas prismáticas (10 cm x 4 cm x 4 cm), que se han sometido al ensayo con una velocidad de carga de 15 mm·min⁻¹.

En la normativa anterior no se tiene en cuenta ningún efecto cortante en el proceso de cálculo de la resistencia a flexión. Se supone que los morteros son un material isotrópico. La resistencia a flexión ha sido determinada aplicando la siguiente ecuación:

$$R_f = 3 \cdot F \cdot L_s / (2 \cdot b \cdot h^2) \quad (6.9)$$

donde:

F = carga (kg)
L_s = distancia entre apoyos (cm)
b = anchura de la sección (cm)
h = altura de la sección (cm)

El equipo utilizado para la determinación de la resistencia a flexión es el mismo que el empleado para la resistencia a compresión (Suzpecar, MEM-102/ 50 t) con los útiles adecuados para la realización de este ensayo.

6.2.3.3 Resistencia al impacto

La resistencia al impacto (R_i) de las placas se ha determinado según la norma española [UNE-EN 102035], midiendo el diámetro de la huella que aparece en la placa cuando se ha sometido a una energía potencial determinada. Para la realización de este ensayo es necesario:

- Bola maciza de acero, capaz de producir una energía potencial de 245 J cuando se deje caer desde una altura de 50 cm. Esta energía se consigue con una bola de 500 ± 15 g de masa y 50 ± 2 mm de diámetro. En el caso de disponer de una bola de distinta masa, se ajustará la altura de caída de la bola para conseguir la energía potencial establecida.
- Regla graduada.
- Calibre.

Se colocan las placas utilizadas para la realización de este ensayo, cuyas medidas son 0,5 m x 0,5 m x 0,04 m, apoyadas en toda su superficie (0,5 m x 0,5m) sobre un soporte rígido y horizontal, y se someten a una energía de impacto de 245 J en tres puntos suficientemente alejados. Para ello se deja caer la bola de acero desde una altura de 50 cm. Se mide el diámetro de la huella con una precisión de 1 mm, y se efectúan tres medidas por placa, de forma que la resistencia al impacto de la placa es la media aritmética de todos los valores obtenidos, expresada en milímetros.

6.2.3.4 Dureza superficial

La dureza superficial (D) se ha medido según la normativa española [UNE-EN 102031]. El principio del método empleado está relacionado con la resistencia que opone un material a la penetración de una aguja (penetrómetro).

Como aparato de medida se ha utilizado un durómetro Shore C (Figura 6.15).

Esta prueba se ha realizado sobre las placas utilizadas en el ensayo de resistencia al fuego o bien sobre fragmentos de probetas procedentes del ensayo de resistencia a flexión.

Para la realización del ensayo se colocan las probetas sobre una superficie horizontal estable. Se coloca el durómetro Shore C sobre una de las caras. Las determinaciones se realizan dejando una distancia mínima de unos 20 mm entre los diferentes puntos de medida y los bordes de las probetas.

Se han realizado al menos cinco determinaciones por cada cara de la probeta. La dureza superficial es la media aritmética de al menos diez medidas realizadas para cada una de las probetas ensayadas, expresada en unidades Shore C. Para la obtención de la media se descartan los valores que presenten una dispersión superior al 10%.



Figura 6.15 Durómetro Shore C

6.2.3.5 Módulo dinámico de elasticidad

El módulo dinámico de elasticidad (E_D) de los morteros puede ser estimado usando la técnica de ultrasonidos, según la cual la velocidad de la onda de compresión puede relacionarse con el E_D según la siguiente ecuación [Wang, 1984]:

$$E_d = v^2 \cdot \rho \cdot (1 + \mu) \cdot (1 - 2\mu) / (1 - \mu) \quad (6.10)$$

Para determinar E_d es necesario conocer la densidad (ρ), la velocidad de ultrasonidos (v) y el coeficiente de Poisson (μ) del material.

El parámetro μ depende del medio donde se transmitan los ultrasonidos, y está relacionado a su vez con la densidad, la edad y el contenido de humedad de la muestra; generalmente este valor está comprendido entre 0,1 y 0,5, para morteros con más de 28 días de curado se puede tomar un valor de 0,25.

El módulo dinámico de elasticidad es una buena medida de la rigidez de un material y es un parámetro muy útil a la hora de comparar diferentes tipos de morteros [Hernández-Olivares y Barluenga, 2004].

6.2.4 ENSAYOS DE LIXIVIACIÓN

A) NEN 7345

Para evaluar el impacto medioambiental de los productos ignífugos estudiados en esta tesis se ha recurrido al test de difusión que se recoge en la normativa holandesa [NEN 7345 Test del tanque]. El objetivo de este método es simular el lixiviado de componentes inorgánicos en materiales conformados y monolíticos en función del tiempo. El ensayo se realiza en un periodo de 64 días, manteniendo las probetas completamente sumergidas en fluido lixivante (agua acidificada) y reponiendo el fluido extractante cada cierto tiempo. Posteriormente, se miden las concentraciones de los componentes lixiviados en las distintas fracciones del eluato (lixiviado). El valor del pH al que tiene lugar la lixiviación viene determinado por el propio material. Sobre la base de los resultados del ensayo de difusión, puede calcularse la cantidad lixiviada por unidad de área para cada componente analizado. Observando la evolución de la liberación de componentes con el tiempo, pueden deducirse además ciertos parámetros, tales como la extensión del lavado superficial y el coeficiente de difusión efectivo, que puede usarse para estimar la lixiviación a largo plazo.

Probetas

Para la realización del test de difusión se requieren al menos dos probetas, cuya estructura, homogeneidad y composición sean representativas del material a ensayar. La dimensión más pequeña de una de las dos probetas debe ser mayor de 40 mm y de la misma deben de conocerse el volumen (V_p) la masa (m) y la densidad (ρ).

Reactivos

Para la realización de este ensayo se necesita:

- Agua desmineralizada con una conductividad máxima de $1 \mu\text{S}/\text{cm}$, acidificada con ácido nítrico a $\text{pH} = 4 \pm 0,1$.
- Ácido nítrico de pureza analítica, $[\text{HNO}_3] = 1 \pm 0,1 \text{ mol/L}$.

Aparatos y equipos

Los equipos necesarios para la realización del ensayo NEN 7345 son:

- Recipiente: tanque hermético o cubo de plástico, dimensionado de tal manera que la probeta se sumerja 2 cm por lo menos bajo el agua, en una cantidad de agua igual a 5 ± 1 veces el volumen de la probeta. El tanque debe reunir unas características que permitan que la probeta esté rodeada por el líquido por todas sus caras. La probeta también puede suspenderse con un hilo de plástico de la tapa del recipiente.
- Equipo de filtración conveniente para la filtración a alta o a baja presión
- Filtros de membrana con un tamaño de poro de $0,45 \mu\text{m}$ para el equipo de filtración anterior que se enjuagan antes de ser usados consecutivamente con ácido nítrico y con agua acidulada
- Botes de plástico para el almacenamiento de las muestras

- pHmetro con una exactitud de medida mayor de $\pm 0,05$ unidades de pH
- Conductímetro con una precisión de por lo menos $\pm 1\mu\text{S/cm}$

Método

La superficie de contacto, las cantidades lixiviadas y el coeficiente de difusión se determinan mediante las siguientes operaciones sucesivas:

- Establecimiento de los requisitos para las muestras de lixiviado (eluato) a analizar
- Determinación de la superficie exterior de la probeta utilizada para el test de difusión
- Análisis de los lixiviados
- Realización de los cálculos

Muestras de lixiviados

Las muestras se almacenan a baja temperatura, ya que se ha de prevenir la evaporación de los componentes a analizar. Para evitar la precipitación de los cationes metálicos, el lixiviado se acidifica con ácido nítrico a pH=2. Sin embargo, para la conservación los aniones no debe usarse ninguna acidificación.

Determinación del área superficial (A) de la probeta P₁

El área de la probeta P₁ (o probetas), a ensayar en el tanque (A), se determina por la medida de los parámetros característicos de la geometría superficial de la probeta.

Análisis.

Se analizan las fracciones de lixiviado obtenidas según el apartado anterior, después de cada etapa y lo más pronto posible, y si es posible por series, midiendo pH, conductividad y metales.

B) Ensayo DIN 38414

Principio

El residuo se lixivia con agua en unas condiciones definidas y luego los sólidos no disueltos se separan por filtración. Las concentraciones de los elementos a determinar se miden en el filtrado usando métodos de análisis de aguas. Es conveniente repetir el procedimiento de lixiviación varias veces.

Preparación de la muestra

Se debe tomar una muestra de residuo representativa. Se debe reducir el tamaño en la muestra sólo cuando el tamaño de partícula sea mayor de 10 mm. En ningún caso se pulverizará la muestra, pero, si se producen partículas

más finas durante la reducción de tamaños, se deben incorporar de nuevo a la muestra.

La masa inicial de la muestra a lixiviar debe ser tal que contenga unos 100 g de masa seca. Por ello, previamente hay que realizar una determinación del residuo seco, de acuerdo con el método DIN 38414-S2.

Determinación del residuo seco

El residuo seco, W_T , es la proporción en peso de sólidos, obtenida después de un proceso concreto de secado. El residuo seco se expresa en %.

Para determinar W_T , se coloca una cápsula de porcelana en una estufa a 105 ± 2 °C. Se enfría en desecador a temperatura ambiente, y se pesa hasta el mg, m_a . Dependiendo del contenido de agua sospechado, se pesa en la cápsula una cantidad apropiada de residuo, m_b , de manera que la materia seca obtenida sea mayor o igual a 0,1 g. Se coloca la cápsula en la estufa y se seca a 105 ± 2 °C, hasta que el residuo parezca seco. Tras enfriar en desecador, se pesa por primera vez la cápsula y su contenido, m_c . El residuo seco ($m_c - m_a$) se considerará constante si la masa obtenida tras una media hora adicional de secado no difiere en más de 2 mg del valor anterior. En caso contrario, se repite el secado hasta que se obtenga una masa constante.

$$W_T = \frac{m_c - m_a}{m_b - m_a} \cdot 100 \quad (6.11)$$

Procedimiento

El ensayo de lixiviación se llevará a cabo a temperatura ambiente, en un matraz de 2000 mL de boca ancha. El período de extracción será de 24 horas. Las muestras se lixiviarán una o varias veces, dependiendo de cual sea el objeto de la determinación.

1) Ciclo único

Se coloca la muestra original, que contiene unos 100 g de masa seca, en el matraz de boca ancha y se pesa hasta el gramo. A continuación se diluye con 1 L de agua destilada y se agita el frasco de forma que la muestra se mantenga en constante movimiento durante todo el período de extracción. Tras dicho período, se separa lo más pronto posible el residuo no disuelto, por filtración o centrifugación, y se mide el pH y la conductividad del filtrado.

2) Lixiviación repetida

Se añade un nuevo litro de agua destilada al residuo de la anterior lixiviación y se repite todo el procedimiento.

3) Tratamiento posterior

El eluato obtenido debe ser completamente transparente, de lo contrario se filtrará a través de un filtro de membrana de 0,45 μm , lavado previamente con agua destilada y usando un aparato de filtración a vacío. A continuación se mide el volumen del eluato hasta los 10 mL más próximos y se determinan las concentraciones de elementos disueltos.

Evaluación

Se determina la proporción de sustancia lixiviada referida a la masa de residuo original con la ecuación:

$$W_{ES} = \frac{\beta \cdot V_E}{m_s} \quad (6.12)$$

siendo:

W_{ES} : proporción masa de sustancia/masa de residuo, en mg/kg

β : concentración de sustancia en el eluato, en mg/L

V_E : volumen del eluato filtrado, en L

m_s : masa de la muestra de residuo original, en kg

En el caso de lixiviación repetida, si cada eluato se analiza por separado, W_{ES} es la suma de las determinaciones individuales.

Se determina la proporción de sustancia lixiviada referida al residuo seco de la muestra con la ecuación:

$$W_{ET} = \frac{W_{ES} \cdot 100}{W_T} \quad (6.13)$$

siendo:

W_{ET} : proporción masa de sustancia/masa de residuo seco, en mg/kg

W_{ES} : proporción masa de sustancia/masa de residuo, en mg/kg

W_T : Residuo seco de la muestra, en %

Resultados

Se expresan los resultados, en caso de que los valores no superen 1 mg/kg, con dos cifras significativas como máximo, y si son superiores, con tres cifras. Se debe anotar además: método de preparación de la muestra, número de ciclos de lixiviación, temperatura de la lixiviación, pH del residuo antes de la prueba y pH y conductividad del eluato.

6.3 MÉTODOS DE FABRICACIÓN DE PLACAS

La fabricación de los productos descritos en esta tesis requiere que los residuos, junto al resto de aditivos sean, dosificados, mezclados, amasados y conformados.

Los residuos empleados no han necesitado un acondicionamiento específico, ya que las distintas partidas se introdujeron en el proceso de fabricación tal y como se recibieron, sin que contuvieran objetos y materiales extraños. Tan sólo en el caso de las escorias procedentes de la co-combustión de carbón y coke ha sido necesario eliminar las partículas de mayor tamaño. Además, en el estudio del efecto de los inquemados en los morteros, se han sometido los residuos a un proceso de calentamiento previo en mufla, a 750°C, durante 5 horas.

La dosificación de los distintos componentes se ha llevado a cabo, mediante el pesaje de cada uno de los constituyentes, según la relación previamente establecida.

El proceso de fabricación de las placas ha sido el que se describe a continuación:

- 1) Se coloca el molde que ha de contener el material sobre la mesa de trabajo, de forma que las reglas empleadas quedan fijadas mediante el empleo de sargentos (Figura 6.16).
- 2) Se rocía el molde con un aditivo desencofrante. Se ha optado por el uso de jabón en lugar de otros desencofrantes comerciales debido a que es una sustancia barata y no combustible (Figura 6.17).
- 3) Se mezcla el material sólido y el agua en una hormigonera (Figura 6.18). Inicialmente, en la hormigonera se introduce una pequeña cantidad de agua, y se va añadiendo poco a poco la mezcla; si la trabajabilidad de la pasta es baja puede emplearse un superplastificante (hidroxi-metil-propil-celulosa), evitándose la aparición de bolas de material. La pasta se somete a continuación a un proceso de mezclado durante dos minutos a velocidad media de la hormigonera.
- 4) Se vierte la masa en los moldes, inicialmente en grandes cantidades, distribuyéndola uniformemente (Figura 6.19). En los casos en que sea necesario, cuando se haya alcanzado aproximadamente la mitad del espesor deseado, se procede a la colocación del mallado de fibra de vidrio.
- 5) Se procede al alisado de la cara superior de la placa, siguiendo un procedimiento en tres fases, tal y como se observa en la Figura 6.20. En un primer lugar, se alisa la cara con un palustre, que permite la eliminación de los huecos más grandes; en una segunda fase se emplea

una regla, que permite que toda la placa presente una cierta uniformidad; en tercer lugar se emplea un fletal, que permite la obtención de un material más homogéneo y una superficie mucho más lisa.

- 6) El material se deja en el molde durante un mínimo de dos días a temperatura ambiente.
- 7) Tras dos días, se desmolda la placa y tras una semana más, como mínimo, el material está en condiciones de ser almacenado.(Figura 6.21)



Figura 6.16 Colocación del molde de la placa



Figura 6.17 Adición de desencofrante en el molde



Figura 6.18 Mezclado del material

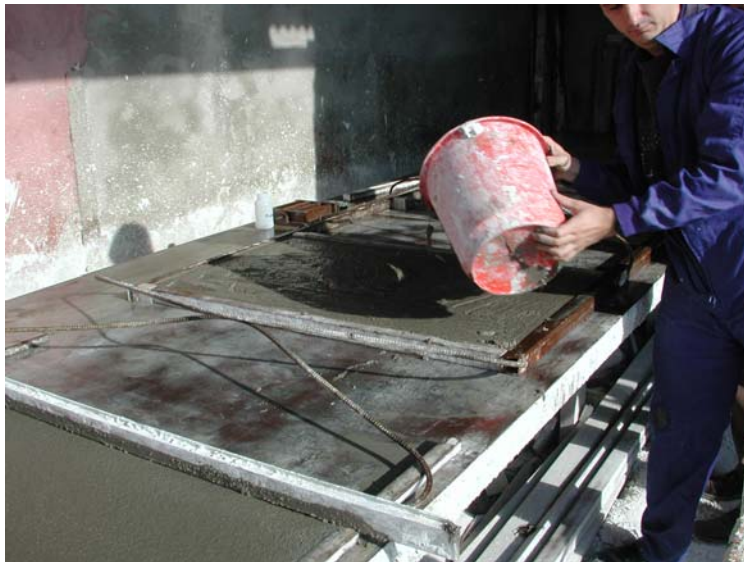


Figura 6.19 Llenado de los moldes



Figura 6.20 Alisado de la superficie de la placa



Figura 6.21 Desmoldado del material

El procedimiento descrito se refiere a la fabricación de las placas de grandes dimensiones. La fabricación de probetas pequeñas (placas, cilindros y muestras para ensayos mecánicos) se ha realizado empleando el mismo procedimiento, rellenando los moldes adecuados para la evaluación de cada parámetro.

En el caso de probetas más pequeñas, las cenizas, el aglomerante y los aditivos se han mezclado con agua en una mezcladora planetaria durante cinco minutos a una velocidad de giro media. Después de la mezcla, la pasta se vierte en los moldes correspondientes y dos días después de su preparación se desmoldan. Posteriormente, los morteros se han dejado durante 28 días en una atmósfera con una humedad comprendida entre 40-50% y una temperatura entre 20-25°C (condiciones que se denominarán normales de laboratorio), tras lo cual se ha procedido a la realización de los ensayos correspondientes. Sólo en las muestras donde se indique lo contrario se han utilizado condiciones de curado diferentes.

7 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1 DESARROLLO DE UNA NUEVA METODOLOGÍA

7.1.1 RELACIONES ENTRE MAGNITUDES QUE DEFINEN LAS PROPIEDADES AISLANTES DE LOS MORTEROS

Este apartado se ha planteado con el objetivo de desarrollar una metodología sencilla, que sirva para definir las posibilidades de reciclado de escorias y cenizas en aplicaciones con fuertes exigencias aislantes como la protección pasiva contra el fuego. El método permite analizar la capacidad aislante de los morteros, mediante la correlación entre el flujo de calor absorbido por las muestras, medido con la técnica calorimétrica de barrido diferencial (DSC), el tiempo de duración de la “meseta de evaporación” (t_m) de muestras cilíndricas sometidas a la curva de temperatura según la norma de resistencia al fuego, y el contenido de agua del mortero (W_c).

El tiempo de duración de la meseta de evaporación (t_m) se puede apreciar gráficamente, si se representa la variación de temperaturas de una muestra, en su interior o en su cara no expuesta, cuando dicha muestra se somete al ensayo de resistencia al fuego (ver apartado 2.4).

Como puede observarse en la Figura 7.1, cuanto mayor es el tiempo de duración de la meseta de evaporación, mayor resulta ser la capacidad aislante, medida por el tiempo (en minutos), necesario para que el material alcance una determinada temperatura (en este estudio se ha considerado 400°C), tal y como se plantea en las normas de resistencia al fuego [UNE-EN 1363-1].

La metodología propuesta pretende conseguir una primera estimación de la capacidad aislante de los morteros, analizando la contribución a dicha capacidad de distintos componentes, lo que ha permitido reducir el tiempo de experimentación, mediante la selección de unas pastas que han resultado prometedoras en lo que respecta a sus propiedades aislantes, y el descarte de otras. Se ha evitado así el proceso de preparación de probetas, su fraguado y la realización del ensayo de resistencia al fuego en muestras de mediano tamaño, con la consiguiente disminución del tiempo de experimentación, del coste y de la cantidad de muestra necesaria.

Para describir la metodología utilizada, se muestra en la Figura 7.1 el perfil de temperaturas obtenido en dos probetas idénticas; una de yeso y otra de yeso con cenizas volantes de la combustión de carbón, cuando ambas se exponen a la curva normalizada de temperaturas del ensayo de resistencia al fuego. Si se analiza la capacidad aislante de los morteros en este ensayo por el tiempo necesario para alcanzar en el interior de la probeta cilíndrica una temperatura de 400°C (t_{400}), puede observarse en la Figura 7.1, como en la capacidad aislante influyen tanto el valor de las pendientes de las curvas, antes y después de la meseta de evaporación, como el valor de la duración de la meseta de evaporación, pudiendo estar esta última influenciada por el tipo de ceniza, el tipo de aglomerante y por la presencia de aditivos absorbentes de agua.

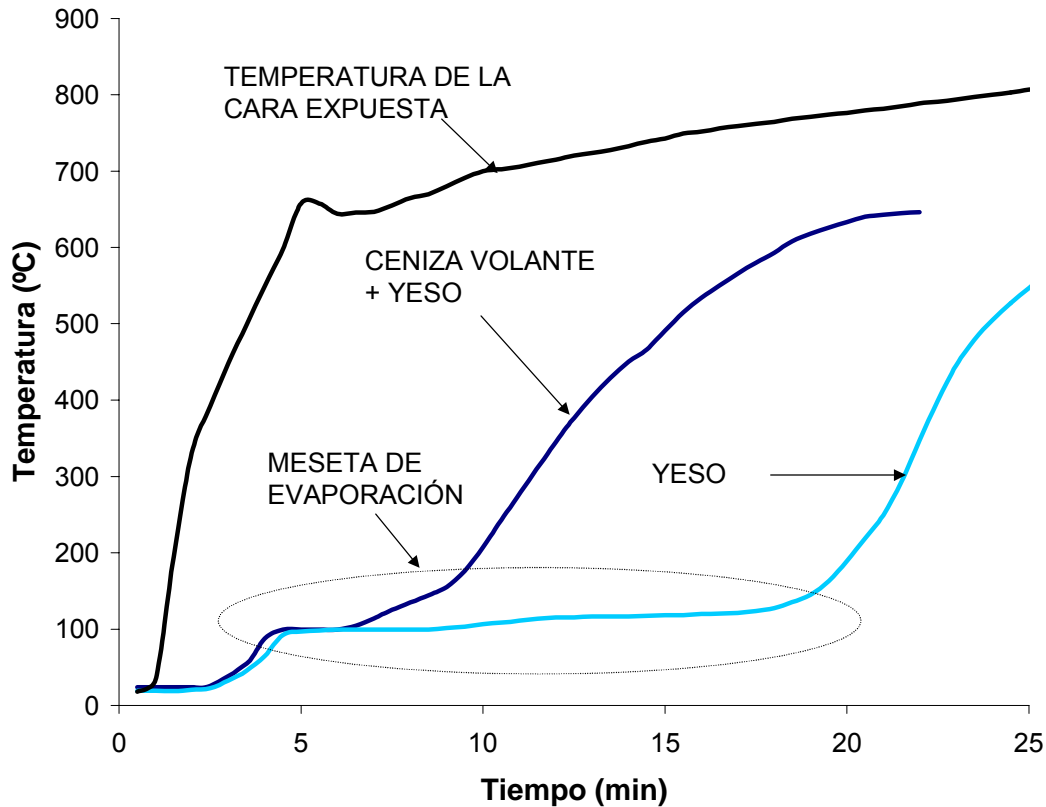


Figura 7.1 Resultados de dos probetas en el ensayo de resistencia al fuego

En la Figura 7.2, se presentan los resultados obtenidos en el ensayo DSC de los mismos morteros de antes. Se puede observar que la absorción de energía por parte de ambas pastas responde al contenido y forma química en la que se presenta el agua en las mismas, la cual se manifiesta por la aparición de distintos picos correspondientes a reacciones endotérmicas entre la temperatura ambiente y 200°C.

En el ensayo DSC todas las muestras han sido sometidas a una velocidad de calentamiento de 2°C/min desde 30° hasta 400°C.

La energía absorbida por las pastas en el ensayo DSC, E (en J/g), se ha calculado a partir del área contenida bajo los distintos picos entre temperatura ambiente y 200°C (Figura 7.3). El tiempo de duración de la meseta de evaporación se ha obtenido, según indican las normas del ensayo de resistencia al fuego [UNE 23820 EX] como el tiempo (t_m , en minutos) definido por las intersecciones de las líneas $t_{60}-t_{80}$ y $t_{200}-t_{115}$, con la horizontal de 100°C (ver Figura 7.4).

En la Figura 7.5 se muestra el contenido de agua, W_c (% en peso), determinado a partir de la variación de peso producida durante el periodo de curado de los morteros.

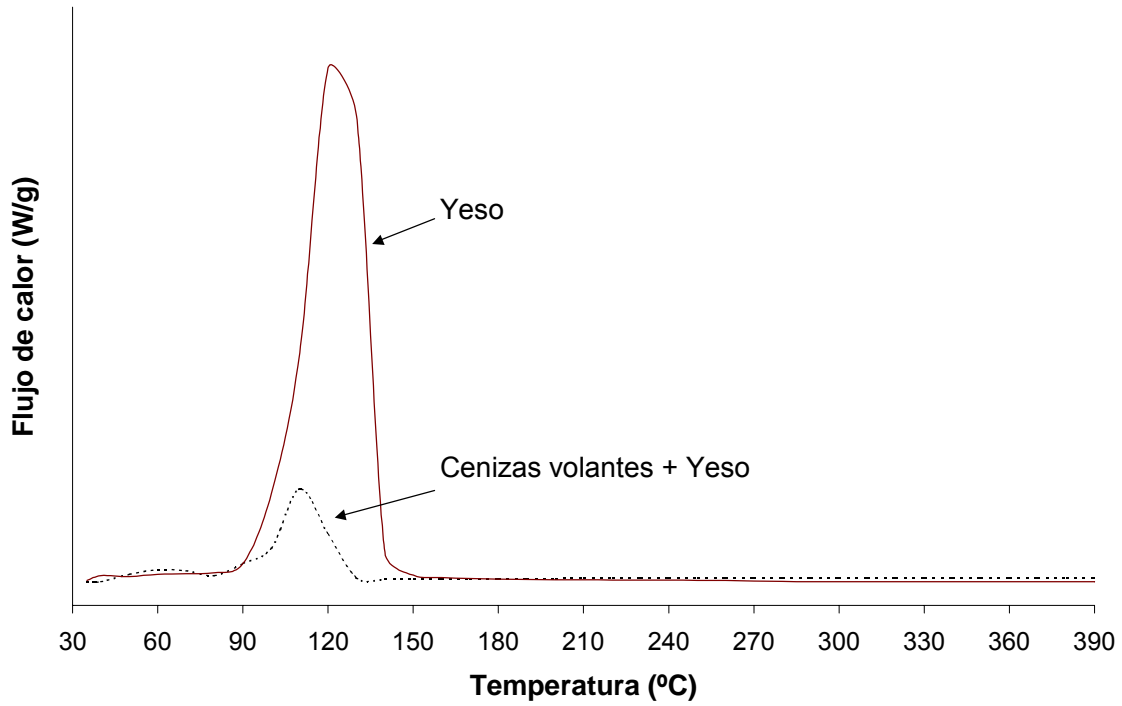


Figura 7.2 Resultados del ensayo DSC de diferentes morteros

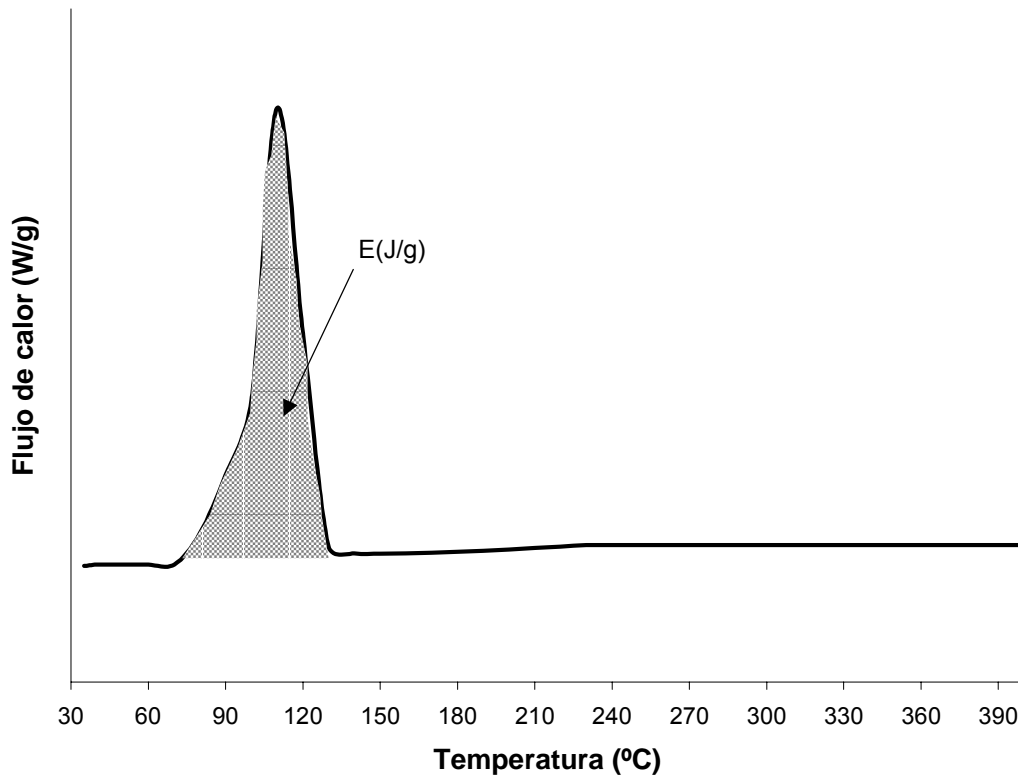


Figura 7.3 Medida de la energía absorbida por las muestras

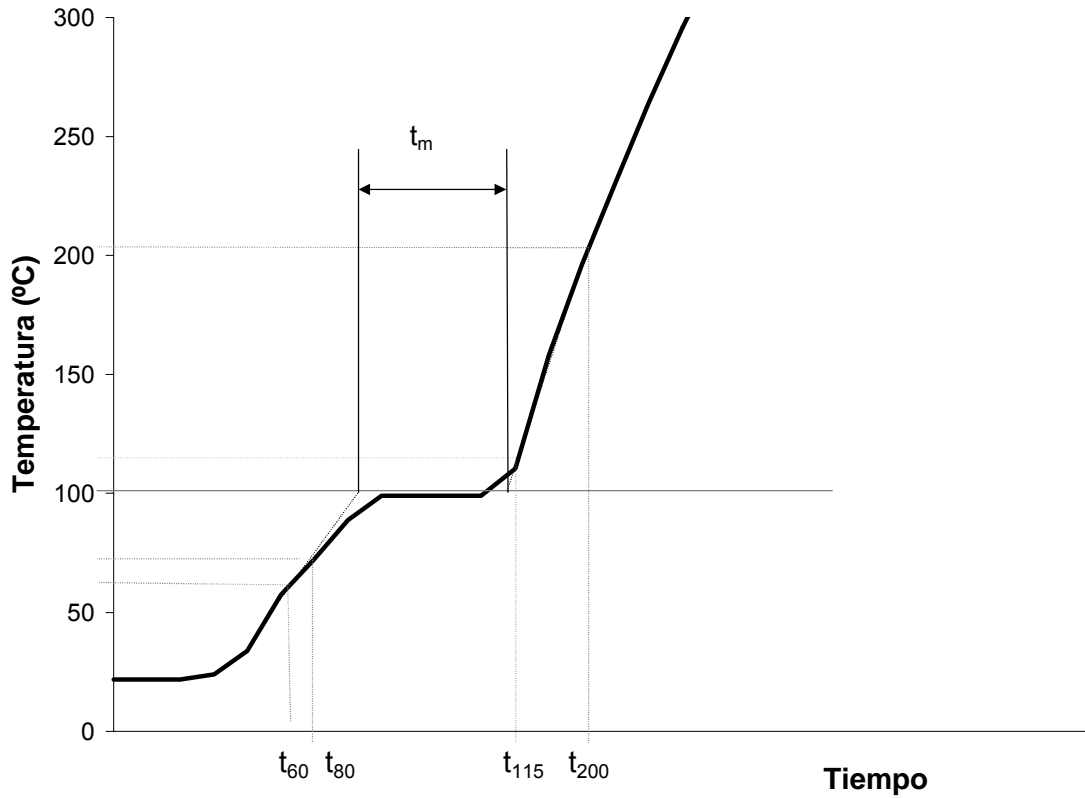


Figura 7.4 Medida de la duración de la meseta de evaporación

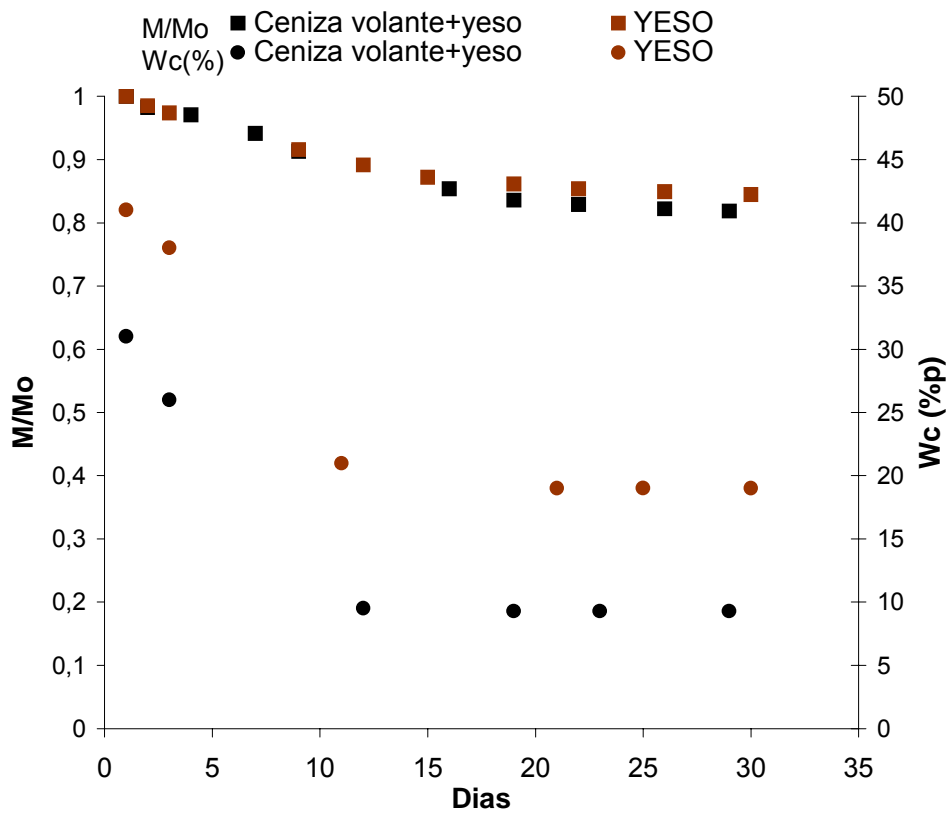


Figura 7.5 Evolución del contenido de agua durante el periodo de curado

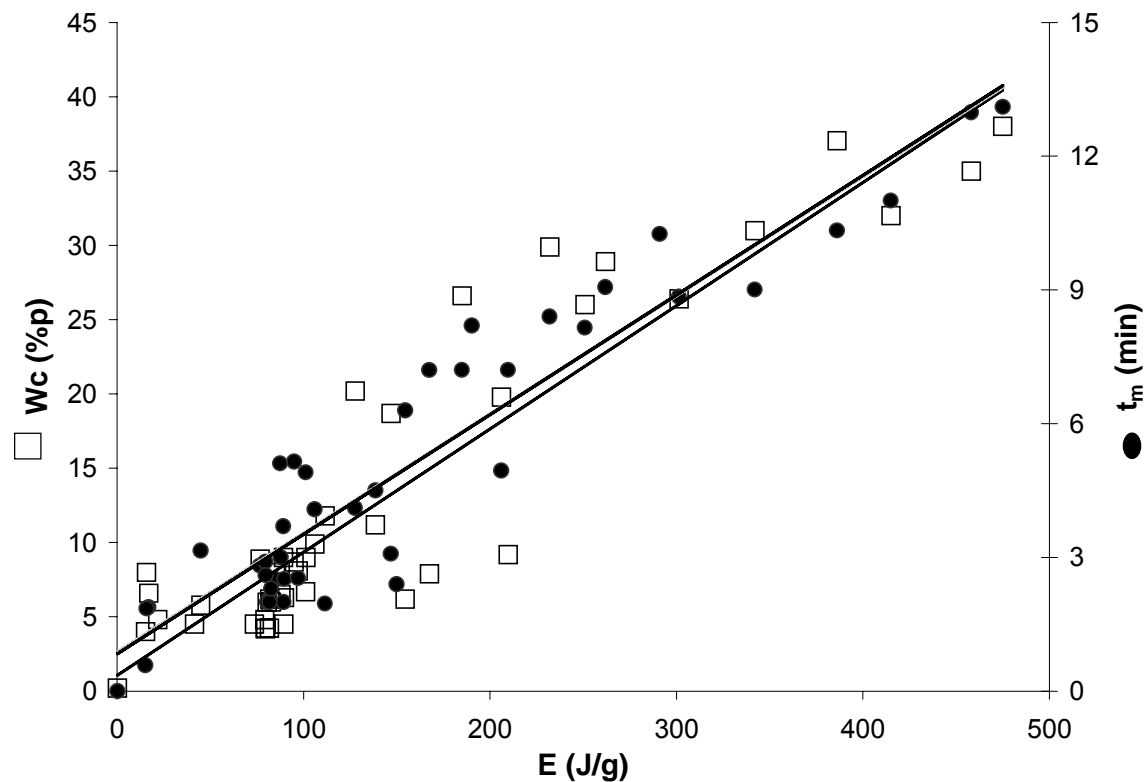


Figura 7.6 Relación entre los valores de la energía absorbida, el tiempo de duración de la meseta de evaporación y el contenido de agua

Para desarrollar la metodología propuesta, se ha estudiado el tipo de relación existente entre la energía absorbida (E), el tiempo de duración de la meseta de evaporación en los ensayos con cilindros (t_m) y el contenido de agua de los morteros (Wc).

La Figura 7.6 pone de manifiesto la relación existente entre las tres magnitudes comentadas: E , t_m y Wc . Para ello, se han representado los valores correspondientes a numerosas muestras de morteros estudiadas en esta tesis, con diferentes composiciones.

Así, cuando se representa t_m frente a E se obtiene una buena correlación lineal, con un índice de correlación $R^2_{ci}=0,88$, para un número de muestras $n=44$, con un nivel de significación $p<0,05$, y una ecuación: t_m (min) = $0,0266 \cdot E$ (J/g) + $0,8555$. De la misma manera, cuando se representa Wc frente a E , se obtiene un índice de correlación $R^2_{ci}= 0,89$, para un número de muestras $n= 44$, con un nivel de significación $p< 0,05$, y una ecuación: Wc (%p)= $0,0824 \cdot E$ (J/g) + $1,506$.

Estos resultados evidencian una metodología fácil y eficaz para discernir de forma rápida y poco laboriosa la capacidad aislante que pueden presentar los distintos tipos de cenizas y escorias ensayadas en los morteros (Figura 7.7).

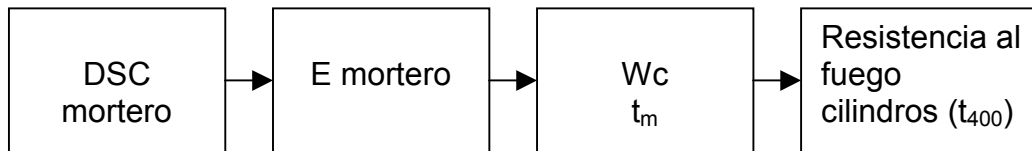


Figura 7.7 Cuadro resumen de la metodología desarrollada

7.1.2 RELACIONES ENTRE LAS MAGNITUDES QUE DEFINEN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE UN MORTERO

La potencial aplicación de los morteros desarrollados en la presente tesis depende tanto de sus propiedades aislantes como de sus propiedades mecánicas. En el apartado anterior se ha descrito una metodología que permite encontrar ciertas relaciones entre distintas variables que definen el comportamiento aislante del mortero. De igual manera, se ha tratado de encontrar relaciones semejantes que afectan a las dos variables principalmente utilizadas para describir el comportamiento mecánico de un mortero: las resistencias a flexión y a compresión.

7.1.2.1 Relación entre el módulo dinámico de elasticidad y la resistencia a flexión

El método desarrollado permite analizar la resistencia a flexión de los morteros, mediante la correlación entre el módulo dinámico de elasticidad de las muestras (E_d), medido con la técnica de ultrasonidos, y su resistencia a flexión (R_f), según la norma de los ensayos de resistencia mecánica [ASTM C 348-02]. Con ello se pretende emplear una técnica no destructiva para evaluar la resistencia a flexión, con la consiguiente disminución de la cantidad de muestras a preparar.

De igual forma que se ha hecho en el apartado anterior, se ha tratado de encontrar aquí una correlación entre R_f y E_d en los distintos morteros. Tal como se muestra en la Figura 7.8, cuando se representa E_d frente a R_f se obtiene una correlación lineal con un índice de correlación $R^2_{cf}=0,74$, para un número de muestras $n=15$, con un nivel de significación $p<0,05$ y una ecuación R_f (MPa) = $0,6148E_d$ (GPa) - $0,4662$.

Cabe destacar que, en el caso de muestras curadas en atmósfera húmeda y en muestras con fibras, no ha sido posible aplicar esta correlación. En muestras con un alto contenido de agua libre, la velocidad de los ultrasonidos en agua es muy superior a la velocidad en el mortero, con lo que el valor del módulo de elasticidad obtenido en estas muestras no tiene sentido. Las muestras que contienen fibras no presentan una composición lo suficientemente homogénea, de forma que tampoco en ellas se observa una relación clara entre el módulo dinámico de elasticidad y la resistencia a flexión.

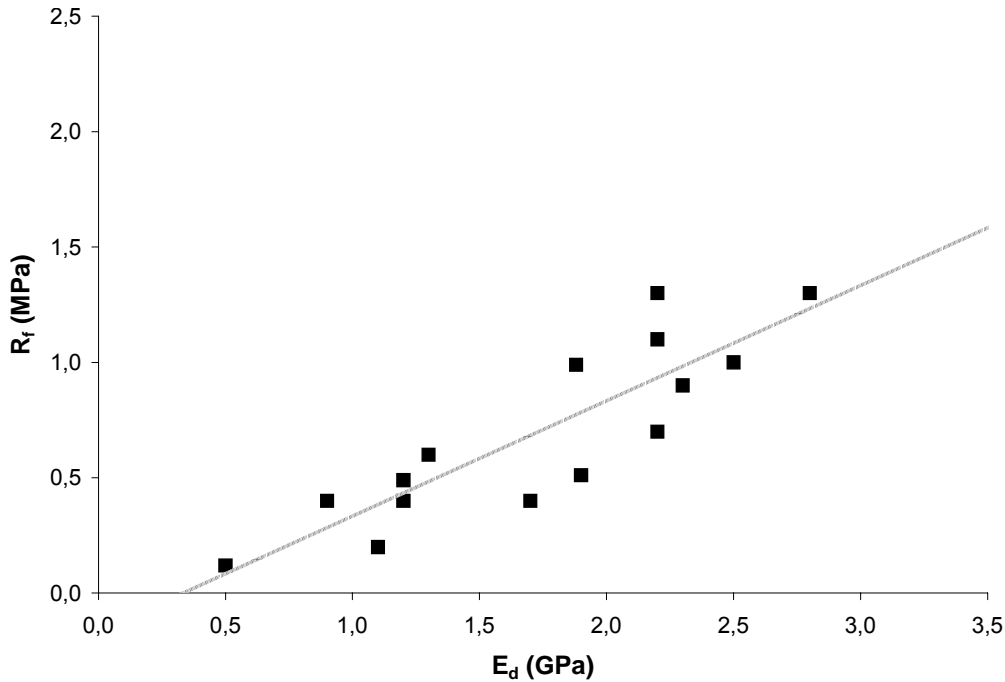


Figura 7.8 Relación entre los valores de E_d y R_f

7.1.2.2 Relación entre la resistencia a compresión y la transmisión de ultrasonidos

En la bibliografía se describe la relación observada entre la resistencia a compresión de un sólido, a los 28 días de fraguado, y la velocidad de transmisión de un pulso ultrasónico a través de él [Tharmaratram et al., 1990]. Esta relación es del tipo:

$$R_c = ae^{bv}$$

donde:

- R_c es la resistencia a compresión (MPa)
- v es la velocidad del pulso ultrasónico en el material (km/h)
- a y b son dos coeficientes

Para comprobar la existencia de dicha relación en los morteros estudiados en esta tesis, se han llevado a cabo medidas de ambos parámetros, en diferentes muestras. Los resultados que se indican en la Figura 7.9 confirman una relación exponencial entre R_c y v de la forma:

$$R_c \text{ (MPa)} = 0,0757e^{2,1092 v}$$

con un índice de correlación $R^2_{cl} = 0,8041$, para un número de muestras $n=92$ y con un nivel de significación $p < 0,05$.

Al igual que ocurre con la resistencia a flexión, este estudio solo es válido para morteros homogéneos, por lo que estas relaciones no son válidas para morteros con fibras, ni para muestras curadas en atmósfera húmeda.

La medida de la velocidad ultrasónica presenta la ventaja frente a la resistencia a compresión de que se trata de un ensayo no destructivo, con la consiguiente disminución del número muestras a emplear.

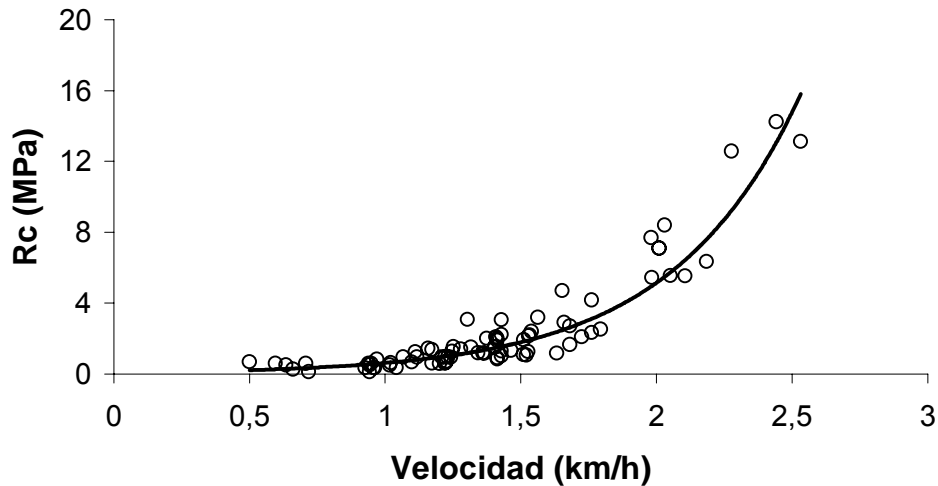


Figura 7.9 Relación entre la resistencia a compresión y la velocidad ultrasónica en los morteros

7.2 ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DE LOS MORTEROS

7.2.1 INFLUENCIA DEL TIPO DE AGLOMERANTE

Se ha estudiado el papel de siete aglomerantes diferentes en los morteros. Todas las muestras se han estudiado manteniendo en las mismas una relación en peso ceniza / aglomerante igual a 4, ya que uno de los objetivos perseguidos es que la cantidad de ceniza utilizada sea máxima.

En todas las muestras se ha empleado la misma ceniza (ceniza volante procedente de la combustión de carbón en la Central Térmica de Los Barrios), la relación agua / sólido ha sido de 0,4 y se han dejado curar las muestras durante 28 días en una atmósfera con una humedad comprendida entre 40-50% y una temperatura entre 20-25°C.

a) Propiedades aislantes

En la Tabla 7.1 se muestra la duración de la meseta de evaporación en minutos, (t_m) en las probetas cilíndricas descritas en el apartado 6.2.2.1, la energía absorbida por la muestra (E), y el contenido de agua (W_c) de los morteros a los 28 días de su preparación.

Referencia	Descripción	t_m (min)	E (J/g)	Wc (%p)
CPO	Cemento Pórtland	1,88	16,9	4,4
Y	Yeso	2,81	76,7	8,9
YP	Yeso hemihidratado	2,85	101,0	9,4
HC	Hidróxido cálcico	0,1	2,5	1,6
CALD	Cal dolomítica	0,8	21,7	2,3
MGO	Oxido de Magnesio	1,6	134,8	2,8
MKP	Fosfato de potasio y magnesio	3,71	247,1	13

Tabla 7.1 Propiedades aislantes de los morteros con diferentes aglomerantes

NOTA: En los morteros CALD y MGO el valor de E incluye el pico a temperatura $>200^\circ\text{C}$ y t_m incluye las mesetas a $>200^\circ\text{C}$

En los datos de la Tabla 7.1 se puede observar como las propiedades aislantes de este tipo de morteros dependen en gran medida del tipo de aglomerante empleado, siendo el aglomerante que presenta mejores propiedades aislantes el fosfato de magnesio y potasio (MKP) (presenta mayor meseta de evaporación, mayor contenido de agua y mayor energía absorbida), mientras que por el contrario los morteros con hidróxido cálcico no presentan meseta de evaporación, tienen bajo contenido de agua y baja energía absorbida.

Los morteros con hidróxido cálcico, cal dolomítica y óxido de magnesio presentan pequeñas mesetas de evaporación, ello es debido a que, sólo contienen una pequeña cantidad de agua libre, por lo que en torno a 100°C no se forma ningún pico indicativo de este fenómeno. Sin embargo, en los morteros con CALD y MGO han aparecido nuevas mesetas, en torno a $380\text{-}410^\circ\text{C}$, como se observa en la Figura 7.10. La medida de estas mesetas se ha realizado de forma similar a como se mide la meseta de evaporación pero a la temperatura a la que se produce la nueva meseta. Este fenómeno es debido a la descomposición endotérmica del hidróxido de magnesio producido por la hidratación del óxido durante el amasado. Al haber adoptado como temperatura de referencia 400°C , en algunos casos esta nueva meseta no influye en la capacidad aislante del mortero. Sin embargo, como ya se ha comentado anteriormente la elección de este valor ha sido conservadora, ya que en muchas aplicaciones de protección de estructuras metálicas la temperatura puede estar entre 450 y 550°C . Así en esos casos la aparición de una nueva meseta (que se puede denominar de descomposición) puede tener una elevada influencia en la capacidad aislante, y ser comparable a la obtenida con otros aglomerantes.

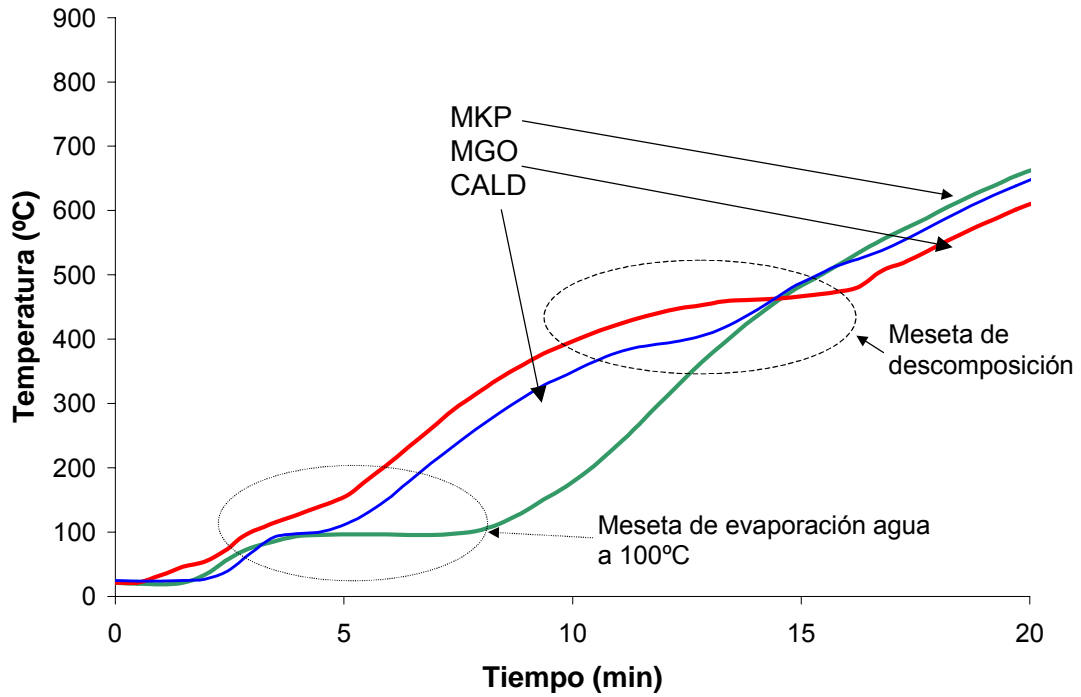


Figura 7.10 Medida de la capacidad aislante en morteros con MGO, CALD y MKP

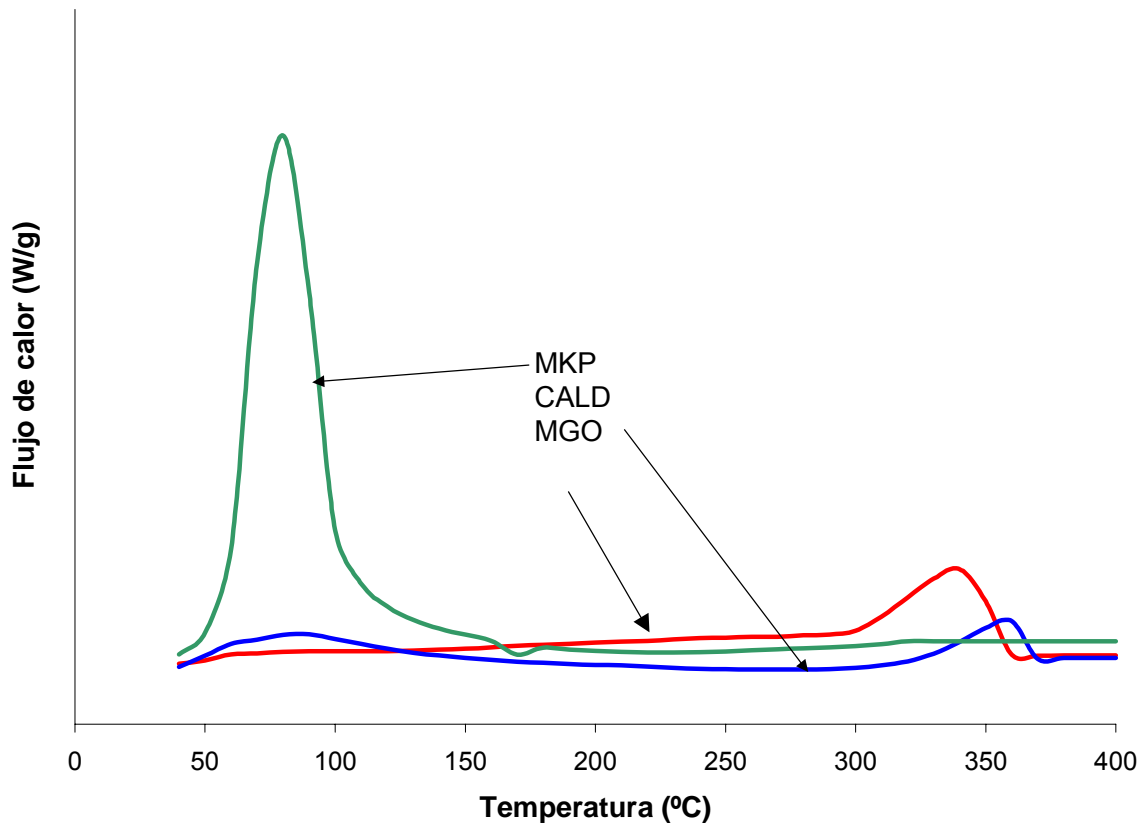


Figura 7.11 Energía absorbida por morteros con diferentes aglomerantes

Como se observa también en la Tabla 7.1 el mortero MKP es el que presenta una mayor energía absorbida por unidad de masa, siendo el mortero con yeso el que ocupa la segunda posición y el yeso hemihidratado el tercero. El mortero con MKP presenta un gran pico endotérmico en el intervalo comprendido entre 60 y 130 °C, que es el que produce la gran meseta que se puede observar en la Figura 7.10.

Los morteros con yeso presentan un pico endotérmico en el ensayo en DSC en torno a 110°C, debido a la reacción de deshidratación del yeso, el mortero YP presenta el mismo pico, pero a una temperatura algo superior (120°C). Esta leve diferencia es probablemente debida, a la distinta porosidad de los morteros, ya que tras el amasado e hidratación acaban convirtiéndose en Y. El yeso hemihidratado es más fino, lo cual produce morteros con mayor densidad y menor porosidad. Al disminuir la porosidad aumenta la resistencia al avance del frente de evaporación del agua, necesitándose mayor temperatura (presión) para dicho desplazamiento [Huang y Ahmed, 1991]. Los morteros con hidróxido cálcico no presentan pico alguno.

Los morteros con cal dolomítica y óxido de magnesio presentan en el ensayo en DSC unos picos a temperaturas en torno a 330 y 370°C respectivamente, tal y como se observa en la Figura 7.11, los cuales producen, la aparición de una meseta a dichas temperaturas, como ya se ha comentado anteriormente.

El contenido de agua total en morteros varía con el tipo de aglomerante, debido fundamentalmente al agua químicamente unida que aporta cada uno de ellos. Los morteros con MKP son los que presentan un mayor contenido de agua, debido a las 6 moléculas de agua que aporta cada molécula de fosfato de magnesio y potasio, mientras que en el otro extremo los morteros con hidróxido cálcico presentan el menor contenido de agua, debido a su baja humedad.

b) Propiedades físicas y mecánicas

En la Tabla 7.2 se muestran los valores de las propiedades físicas y mecánicas medidas en los morteros: densidad (ρ), resistencia a compresión antes de ser sometidos al ensayo térmico ($R_c(0)$) y tras el ensayo ($R_c(1)$), el módulo de elasticidad dinámico (E_d), la resistencia a flexión (R_f) y la dureza superficial (D).

La densidad de los morteros no varía excesivamente con el tipo de aglomerante utilizado, lo cual era de esperar debido a que el aglomerante se añade sólo en una proporción del 20% en peso. La utilización de cemento Pórtland ordinario produce los morteros más densos, por el contrario el uso del fosfato de magnesio y potasio produce los morteros de menor densidad.

Referencia	ρ (kg/m ³)	R _c (0) (MPa)	R _c (1) (MPa)	R _f (MPa)	E _d (GPa)	D (Shore C)
CPO	1363	1,3	0,8	1,3	2,8	63
Y	1290	0,8	0,2	1,1	2,1	47
YP	1310	1,0	0,3	1,0	2,5	53
HC	1219	0,6	0,4	0,1	1,5	45
CALD	1212	1,2	0,1	0,4	1,9	57
MGO	1195	2,2	0,8	0,8	2,3	56
MKP	1147	0,3	0,1	0,7	2,2	52

Tabla 7.2 Propiedades mecánicas de morteros con diferentes aglomerantes

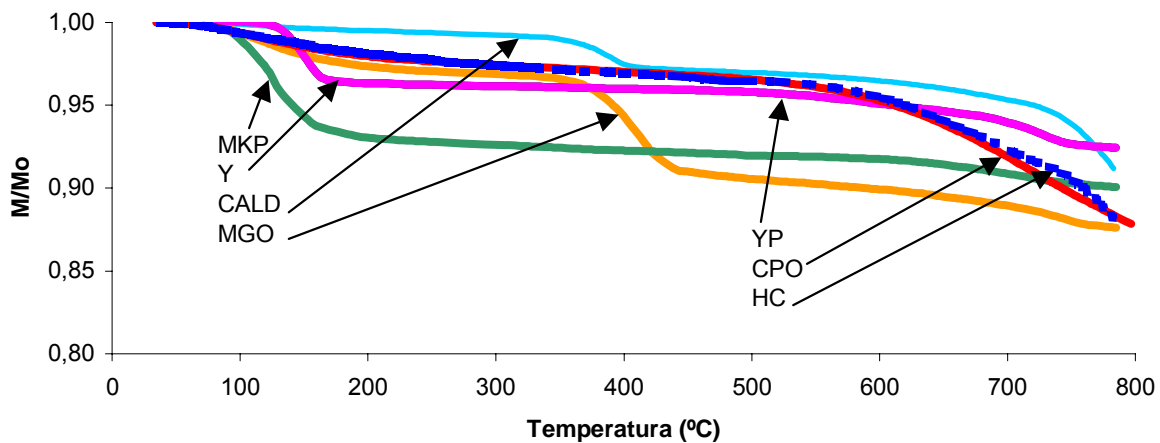


Figura 7.12 TG-SDTA de morteros con diferentes aglomerantes

También se ha estudiado la variación del peso de los morteros con la temperatura mediante técnicas termo-gravimétricas, de forma que se puede también determinar la variación de la densidad con la temperatura, aceptando que la variación de volumen de la muestra es despreciable. Los principales resultados, los cuales se muestran en la Figura 7.12, se comentan a continuación:

- Los morteros con cemento Pórtland ordinario presentan un ligero escalón en la pérdida en peso en torno a 100°C. Esto es debido a su bajo contenido de agua, lo cual está en consonancia con los ensayos mencionados anteriormente, donde no se han medido mesetas de evaporación apreciables, ni picos en DSC en torno a 100°C. La pérdida en estos morteros es debida al agua que se encuentra químicamente unida a los diferentes silicatos y aluminatos que aparecen en las reacciones de hidratación del cemento.
- Los morteros con yeso comienzan a deshidratarse en torno a 100°C, produciéndose la mayor pérdida de densidad entre 110-150°C. Puede

deducirse entonces que toda el agua evaporada en el mortero, bien es humedad, o bien se encuentra químicamente unida al sulfato cálcico.

- Los morteros con yeso hemidratado sufren un proceso muy similar al de los morteros con yeso normal, dentro del mismo intervalo de temperaturas, pero cabe destacar que la pérdida de densidad en ellos es menor, debido probablemente a su diferente granulometría.
- Los morteros con hidróxido cálcico no presentan ningún escalón en la pérdida de masa y por tanto ninguna pérdida de densidad, debido a su casi nulo contenido de agua, algo que está en consonancia con los otros ensayos en los que no se han medido mesetas de evaporación ni picos en torno a 100°C.
- Los morteros con cal dolomítica presentan una pérdida de masa pequeña en torno a 100°C, debida a la poca humedad presente en el mortero, sin embargo en el intervalo de temperaturas comprendido entre 380°C y 410°C aparece el proceso de pérdida de masa debido a la descomposición del hidróxido de magnesio antes comentado.
- Los morteros con óxido de magnesio presentan una ligera pérdida de densidad en torno a 100°C, debida a la evaporación del agua libre. Además, en el intervalo comprendido entre 380° y 410°C presentan también una pérdida de peso (5%) debida a la descomposición del hidróxido de magnesio presente.
- Los morteros con MKP comienzan a deshidratarse a 50°C. Puede observarse además como toda el agua evaporada en el mortero, es debida a la humedad, o al agua químicamente unida al fosfato de magnesio y potasio.
- A partir de 600°C todos los morteros presentan una pérdida de masa (4-5 %p) asociada a la combustión de los inquemados presentes en la ceniza empleada en los morteros, independientemente del tipo de aglomerante utilizado.

Con respecto a las propiedades mecánicas, en general, como se desprende de los datos de la Tabla 7.2, la resistencia a compresión depende en gran medida del tipo de aglomerante empleado.

Los morteros con MGO son los que poseen el valor más alto de resistencia a compresión $R_c(0)$ (un 50% superior a la media), seguidos de los morteros que contienen CPO; por el contrario, el uso de MKP produce morteros con una baja resistencia a compresión.

En general la $R_c(1)$ suele ser muy inferior a la $R_c(0)$, debido a la pérdida de masa y a las transformaciones químicas que se producen en el material durante el ensayo de resistencia al fuego, la que provoca un aumento de la porosidad y, por tanto, el desarrollo de caminos preferenciales de rotura, lo que a su vez produce una disminución de la resistencia a compresión. Como se

desprende de los datos de la citada tabla, los valores de $R_c(1)$ están muy influenciados por el tipo de aglomerante y, más concretamente, por la pérdida de masa que sufren. Los morteros que presentan una mayor $R_c(1)$ son aquellos que tienen como aglomerante MGO y CPO.

Los morteros con CPO son los que poseen una mayor resistencia a flexión. Al igual que ocurre con casi todos los parámetros mecánicos, este aglomerante presenta el mejor comportamiento. Por el contrario, los morteros con cal dolomítica y sobre todo, con hidróxido cálcico, son los que presentan un peor comportamiento a flexión.

El mortero que presenta una mayor E_d es el que contiene CPO, mientras que el que presenta un menor valor es con hidróxido cálcico. Como se ha indicado anteriormente, el valor del módulo dinámico de elasticidad está correlacionado con el valor de la densidad de los morteros, siendo los morteros de mayor densidad los que poseen un mayor E_d , y, por consiguiente, una mayor rigidez.

El aglomerante que produce una mayor dureza superficial es también el CPO, mientras que el que presenta una dureza superficial menor es el HC. Sin embargo, la dureza superficial no es un valor que dependa sensiblemente del tipo de aglomerante empleado.

Como se observa en la Tabla 7.2 el MGO es el que, en general, produce unas mejores propiedades mecánicas, seguido por el CPO y el yeso. Los morteros con MKP, en general, presentan unas propiedades mecánicas muy inferiores.

c) Tiempo de fraguado

El tiempo de fraguado es un aspecto muy importante, de cara a un proceso de fabricación en continuo de placas aislantes con este tipo de morteros. Si el fraguado es muy rápido pueden surgir problemas durante la fabricación, ya que se produce el endurecimiento del material antes de su moldeado. Por el contrario, tiempos excesivamente altos ralentizan el proceso de fabricación, dificultando la producción.

En la Tabla 7.3 se muestran los tiempos inicial y final de fraguado de los morteros.

Referencia	t_i (horas)	t_f (horas)
CPO	1,2	19,3
Y	0,22	4,5
YP	0,18	1,96
HC	3,8	22,1
CALD	2,1	15,1
MGO	1,1	5,2
MKP	0,2	1,2

Tabla 7.3 Tiempos inicial y final de fraguado de morteros con diferentes aglomerantes

En la tabla anterior puede observarse como el tipo de aglomerante afecta en gran medida a los tiempos inicial y final de fraguado.

De esta forma, teniendo en cuenta todas las propiedades estudiadas anteriormente, la elección del aglomerante más adecuado se ha basado en las siguientes consideraciones:

- 1) Máxima capacidad aislante.
- 2) Mejores propiedades mecánicas posibles.
- 3) Tiempo de fraguado inicial intermedio $0,2 \text{ h} < t_i < 1 \text{ h}$
- 4) Coste económico bajo.
- 5) Disponibilidad de grandes cantidades.

En función de los factores indicados anteriormente, el aglomerante más adecuado parece ser el yeso (Y), pues aporta una de las mejores propiedades aislantes, presenta unas aceptables propiedades mecánicas, su coste económico bajo y existe gran disponibilidad de grandes cantidades. Por esta razón, en el estudio que sigue a continuación se ha seleccionado al yeso como aglomerante principal.

7.2.2 INFLUENCIA DEL TIPO DE CENIZA

Para analizar la influencia de tipo de residuo (cenizas y escorias procedentes de diferentes procesos de combustión y gasificación de carbón, biomasa, carbón-biomasa y residuos sólidos urbanos) se ha estudiado el efecto de diferentes tipos de residuos, utilizando en todos los casos yeso como aglomerante.

Todas las probetas se han realizado manteniendo una relación ceniza / aglomerante de 4, y una relación agua / sólidos de 0,4 en peso; se han desmoldado dos días después de su fabricación y se han curado durante 28 días en condiciones de temperatura y humedad ambientales de laboratorio.

7.2.2.1. Cenizas de carbón

Las cenizas empleadas en este apartado provienen fundamentalmente de la combustión de carbón, pero además se incluyen cenizas y escorias procedentes de la gasificación de carbón y coke (C-ELCG y E-ELCG)

a) Composición química de las cenizas

Las composiciones químicas de las cenizas y escorias del carbón estudiadas se muestran en la Tabla 7.4.

Como se observa en los datos recogidos en la tabla, la humedad de la mayoría de las cenizas es muy pequeña, excepto en la cenizas MEIR, lo cual puede ser debido a una forma de almacenamiento al aire de esta ceniza.

CENIZA	BARR	LADA	MEIR	COMP	VELIL	C-ELCG	E-ELCG
Humedad (%)	0,3	0,1	7,9	0,4	0,8	0,2	0,5
Pérdida por calcinación	3,5	6,5	2,3	5,7	15,1	5,6	0
CaO	8,4	8,9	6,9	2,7	2,2	3,6	7,5
MgO	1,9	1,8	1,1	2,4	1,1	0,6	1,0
Fe₂O₃	2,4	4,6	4,4	-	6,6	4,3	4,5
Al₂O₃	34,4	26,3	19,4	26,1	21,7	23,6	24,5
SiO₂	45,3	54,5	63,1	49,8	64,3	54,5	58,4
MnO₂	0,05	-	-	-	-	-	0,1
TiO₂	1,4	-	-	1,0	-	0,6	0,6
K₂O	0,6	-	-	4,3	2,2	3,8	1,9
Na₂O	0,4	2,6	0,4	0,8	0,7	0,6	0,5
SO₃	0,5	-	-	0,3	-	0,4	1,0

Tabla 7.4 Composición química de los residuos de carbón ensayados

En cuanto a la pérdida por calcinación, las cenizas muestran contenidos variables, desde la ceniza de VELIL que presenta un contenido alto (15,1 %p), hasta cenizas como MEIR, con un contenido relativamente bajo (2,3 %p). Las escorias no presentan ninguna pérdida apreciable.

En general, en función de su composición química, se pueden distinguir dos tipos de cenizas volantes procedentes de la combustión del carbón: cenizas con un alto contenido en sílice y alúmina (ASTM clase F) y cenizas con alto contenido en calcio (ASTM clase C). A pesar de haberlo intentado, no ha sido posible realizar ningún estudio con cenizas ASTM clase C, en la presente tesis. En la actualidad, no se ha podido encontrar ninguna central térmica española que produzca dichas cenizas de forma regular. Las cenizas de gasificación de carbón y coque (C-ELCG) presentan también una composición similar a las cenizas con alto contenido en sílice y alúmina.

Hay que mencionar que la escoria de la Central Térmica de Elcogas (E-ELCG), ha sido tamizada previamente, de forma que la escoria usada en la muestra tiene un tamaño menor de 600 μm , ya que con escorias de mayor tamaño ha sido imposible obtener una pasta consistente. En el resto de las cenizas, el material ha sido empleado sin ningún proceso previo de tratamiento.

b) Propiedades aislantes de los morteros

Como se ha indicado anteriormente, con todas las cenizas seleccionadas se han preparado pastas empleando yeso como aglomerante.

En la Tabla 7.5 se muestran las propiedades más importantes de los morteros obtenidos, desde el punto de vista de su capacidad aislante.

Referencia	t_m (min)	E (J/g)	Wc (%p)
BARR	2,8	76,7	8,9
LADA	2,5	84,8	8,0
MEIR	2,1	81,9	6,2
COMP	3,1	95,1	8,7
VELIL	2,0	75,8	7,8
C-ELCG	2,0	80,2	6,9
E-ELCG	2,5	89,8	7,3

Tabla 7.5 Propiedades aislantes de morteros con diferentes tipos de cenizas de carbón

En los datos de la tabla anterior se puede observar como la meseta de evaporación presenta una variación muy pequeña, siendo prácticamente independiente de la naturaleza de la ceniza, con un valor medio de 2,5 minutos.

La energía absorbida presenta un valor medio de 85 J / g, con poca variación entre los diferentes morteros, lo que indica que es un valor que depende fundamentalmente del aglomerante (yeso), ya que el aporte de agua debido a las cenizas es muy pequeño.

También se han observado las diferentes reacciones endotérmicas que se producen en estos morteros. Así, en torno a 60°C aparece un primer fenómeno debido a la evaporación del agua que se encuentra en forma de agua libre, aunque se puede observar que es muy pequeño. En el intervalo comprendido entre 100-130°C se produce la evaporación del agua que se encuentra unida químicamente. Esta reacción es debida a la pérdida del agua presente en el yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), siendo ésta la principal responsable de la aparición de la meseta de evaporación en los ensayos de medida de la capacidad aislante [Thomas, 2002].

El contenido de agua de los morteros presenta un valor medio del 7,5 %p, que, al igual que los parámetros aislantes anteriores, no varía con los diferentes tipos de ceniza empleados. Puede observarse en consecuencia, que todos los morteros con cenizas procedentes del carbón presentan unas propiedades aislantes similares, independientemente del tipo de ceniza empleado.

Las termo-gravimetrías realizadas a estos morteros han proporcionado resultados muy similares, confirmando las interpretaciones anteriores sobre la pérdida de agua. Todos ellos comienzan a deshidratarse en torno a 100°C, produciéndose la mayor parte de la pérdida de peso entre 110-150°C. En todos los casos, a partir de 600°C, se observa como comienza a producirse la combustión de los inquemados presentes en las cenizas volantes, siendo la pérdida de peso proporcional a la LOI mostrada en la Tabla 7.4. Únicamente las muestras con E-ELCG no sufren este proceso, debido a que las escorias contienen fundamentalmente material vítreo, no combustible.

c) Propiedades físicas y mecánicas de los morteros

Por lo que respecta a las propiedades mecánicas de los morteros se han medido las siguientes: la densidad (ρ), la resistencia a compresión antes ($R_c(0)$) y después ($R_c(1)$) de ser sometidos al ensayo de resistencia al fuego, el módulo dinámico de elasticidad (E_d), la resistencia a flexión (R_f) y la dureza superficial (D). Los resultados se muestran en la Tabla 7.6.

Referencia	ρ (kg/m ³)	$R_c(0)$ (MPa)	$R_c(1)$ (MPa)	E_d (Gpa)	R_f (MPa)	D (Shore C)
BARR	1290	0,8	0,2	2,1	1,1	47
LADA	1080	0,6	0,1	0,8	0,5	42
MEIR	811	0,5	0,1	0,5	0,2	24
COMP	1409	0,9	0,1	1,2	0,4	22
VELIL	1309	1,3	0,1	1,8	0,7	41
C-ELCG	1212	0,8	0,3	0,9	0,6	35
E-ELCG	1530	0,3	0,1	3,9	1,3	60

Tabla 7.6 Propiedades mecánicas de morteros con cenizas volantes procedentes del carbón

Como se observa en la tabla, la densidad media de los morteros con diferentes tipos de cenizas del carbón vale 1248 kg/m³, observándose que la densidad varía con el tipo de ceniza. Los morteros con cenizas MEIR y LADA presentan una densidad menor debido probablemente al mayor diámetro medio de sus partículas (D_m), y a que son las cenizas que presentan porcentajes más altos de cenizas con un diámetro mayor de 75 μm , tal y como se observa en la Tabla 7.7, en la que se muestran las distribuciones granulométricas de las cenizas y su diámetro medio. Los morteros con E-ELCOG presentan la densidad más alta probablemente debido a la naturaleza mineralógica de sus constituyentes, a pesar de haberse utilizado sólo la fracción menor de 600 μm .

Tamaño μm	BARR	LADA	MEIR	COMP	VELIL	C-ELCG	E-ELCG
>300	1,4	3,2	3,0	0,6	2,6	0,8	98,3
150	3,6	9,0	12,2	0,3	2,0	5,2	0,8
75	12,0	37,2	27,6	2,6	25	11,9	0,3
<75	83,0	50,6	57,2	96,5	70,4	82,1	0,6
D_m (μm)	42,7	57,8	45,2	38,4	47,2	43,1	286,1

Tabla 7.7 Distribución granulométrica (%p) de los diferentes residuos procedentes de la combustión de carbón empleados

La $R_C(0)$ media de los morteros vale 0,7 MPa, observándose una gran variabilidad entre las diferentes cenizas, que puede ser debida a dos factores:

- 1) La composición química y mineralógica de las cenizas, ya que existen compuestos que favorecen el endurecimiento del material, concretamente la presencia de sílice reactiva favorece el desarrollo de las propiedades mecánicas de estos morteros.
- 2) La diferente granulometría de las cenizas. A igualdad de densidad de las partículas, una mayor granulometría produce morteros de menor densidad y mayor porosidad, lo cual influye en la aparición de caminos preferenciales de rotura durante la realización del ensayo, debido a la presencia de un mayor número de intersticios entre granos, lo que acaba dando menores valores de resistencia a compresión [Chindapresirt et al., 2005].

Como se desprende de los valores de las Tablas 7.4 y 7.7, la ceniza VELIL es la que posee un mayor porcentaje de sílice y una de las que presenta un menor diámetro medio (D_m). Posiblemente pues, por estos motivos, los morteros con VELIL presentan una mayor resistencia a compresión.

La resistencia a compresión después de someter los morteros al ensayo de resistencia al fuego disminuye notablemente respecto a la resistencia a compresión antes del ensayo (70% de disminución). Como se puede apreciar, en cada mortero la disminución de la R_C después del ensayo de resistencia al fuego es proporcional al contenido de inquemados (LOI) del residuo.

El módulo dinámico de elasticidad presenta una gran variabilidad para las diferentes cenizas, presentando un valor medio de 1,6 GPa. Destaca el alto valor que presentan las escorias de gasificación (E-ELCG), posiblemente debido al efecto combinado de su mayor densidad de partícula y tamaño, lo que aporta una mayor rigidez al mortero.

La resistencia a flexión también varía con el tipo de residuo, habiéndose obtenido una media de 0,5 MPa, con variaciones en el mismo sentido que las de E_d .

La dureza superficial presenta un valor medio de 39 unidades Shore C, siendo los morteros que contienen E-ELCOG los que poseen una mayor dureza superficial. A parte de éste, se pueden distinguir dos grupos: morteros con durezas comprendidas en el intervalo 22-24 (MEIR, COMP) y los que se encuentran comprendidas entre 35-50 (BARR, LADA, VELIL, C-ELCG).

d) Tiempo de fraguado

Los tiempos inicial y final de fraguado se muestran en la Tabla 7.8.

Referencia	t_i (horas)	t_f (horas)
BARR	0,3	2,2
LADA	0,3	3,8
MEIR	0,2	1,6
COMP	0,2	2,3
VELIL	0,2	1,6
C-ELCG	0,2	1,3
E-ELCG	0,1	0,6

Tabla 7.8 Tiempos de fraguado de morteros con diferentes cenizas de la combustión de carbón

Como se desprende de la tabla, todos los morteros con cenizas procedentes de la combustión de carbón poseen tiempos iniciales de fraguado similares, con un valor medio de 0,2 horas.

En cambio, el tiempo final de fraguado presenta una mayor variación según el tipo de ceniza empleado, presentando un valor medio de 2,3 horas, siendo los morteros con cenizas procedentes de Lada los que poseen un mayor valor del tiempo final de fraguado.

Los morteros con escorias de la gasificación de carbón y coke presentan en cambio un bajo tiempo final de fraguado, lo cual puede ser debido a la heterogeneidad del producto.

7.2.2.2. Cenizas de biomasa

De forma análoga al procedimiento seguido con residuos de la utilización del carbón, se ha estudiado la influencia del tipo de ceniza procedente de la utilización de biomasa.

Todas las muestras se han preparado manteniendo una relación ceniza / aglomerante de 4. No se ha podido mantener una relación agua / sólidos constante e igual a 0,4 en todos los morteros, ya que algunas de estas cenizas necesitaban para su fraguado una mayor cantidad de agua. Todas las muestras se han desmoldado dos días después de su realización y se han curado durante 28 días en atmósfera normal de laboratorio.

a) Composición química

Como se observa en la Tabla 7.9, la humedad que presentan las cenizas es variable, a diferencia de lo que ocurría con las cenizas procedentes del carbón (Tabla 7.4).

En cuanto a las pérdidas por calcinación (LOI), estas son también muy variables, consecuencia de la variabilidad del tipo de combustible y del sistema de procesamiento térmico.

Todas las cenizas procedentes de la valorización energética del orujillo poseen un alto contenido en potasio, aunque las cenizas de la gasificación poseen contenidos menores que las de combustión de orujillo.

En los casos de las cenizas de gasificación de orujillo y en otros como las cenizas de combustión en lecho fluidizado del CIEMAT, la composición química depende más del tipo de lecho que del tipo de biomasa empleada, debido al arrastre de las partículas del lecho que se produce. Las cenizas en lecho de sílice presentan un alto contenido en SiO_2 , tanto las de cardo como las de chopo, mientras que las de lecho de caliza poseen un alto contenido de CaO , lo que provoca a su vez que los demás componentes sean minoritarios. Además, tal y como se observa en la Tabla 7.9, las pérdidas por calcinación son bajas en las cenizas del CIEMAT procedentes del lecho, sin embargo las cenizas recogidas en la tolva del multiciclón presentan en todos los casos mayores pérdidas por calcinación.

b) Propiedades aislantes

En la Tabla 7.10 se muestran los valores obtenidos para el tiempo de duración de la meseta de evaporación (t_m), el valor de la energía absorbida (E) y el contenido de agua (W_c) de las composiciones ensayadas con diferentes cenizas de biomasa.

CENIZA	O-PINA	O-ESP	O-LOMAS	O-GAS-L	O-GAS-T	LO	C-A	CARD S-L	CARD S-T	CARD C-L	CARD C-T	CHOP S-L	CHOP C-T	O-ESC
Biomasa	Orujillo	Orujillo	Orujillo	Orujillo	Orujillo	Orujillo	Cascarilla de arroz	Cardo	Cardo	Cardo	Cardo	Chopo	Chopo	Orujillo
Humedad (%)	6,1	5,3	2,1	1,6	2,11	4,7	2,5	0,2	3,3	0,3	1,0	0,4	1,7	1,7
Pérdida por calcinación	21,7	9,8	9,4	19,8	24,2	0	13,9	5,4	35,2	7,3	15,6	1,1	24,6	9,3
CaO	8,8	9,7	17,3	24,8	27,0	15,1	0,9	12,4	27,8	57,6	39,9	8,2	53,9	16,5
MgO	4,0	3,8	6,3	8,5	8,2	6,8	0,6	1,6	3,81	2,3	3,4	0,7	4,5	5,0
Fe ₂ O ₃	1,1	1,6	5,5	5,4	5,4	2,1	0,3	0,5	2,0	0,4	1,8	0,4	0,5	4,2
Al ₂ O ₃	0,5	0,8	7,0	8,3	7,5	2,6	<0,3	0,9	3,8	0,8	2,77	0,3	0,8	10,4
SiO ₂	12,7	9,9	36,8	41,1	41,4	19,7	67,2	72,0	17,0	6,5	11,9	88,9	8,1	45,4
MnO ₂	-	-	-	-	-	-	-	0,03	0,1	0,03	0,1	0,04	0,3	-
TiO ₂	-	-	-	-	-	-	-	0,1	0,4	0,05	0,3	0,1	0,05	-
K ₂ O	32,0	22,9	22,5	7,8	6,8	33,1	0,9	3,3	5,9	1,7	4,9	3,8	7,4	17,2
Na ₂ O	0,8	1,8	1,5	8,1	1,31	0,7	0,5	4,0	4,7	3,2	3,7	0,06	0,2	1,7
SO ₃	-	-	-	-	-	-	-	1,9	5,0	2,4	3,9	0,3	2,8	-
BaO	-	-	-	-	-	-	-	0,01	0,02	0,00	0,01	0,05	0,1	-
P ₂ O ₅	-	-	-	1,6	-	-	-	0,6	1,6	0,6	1,5	0,7	5,5	-
SrO	-	-	-	-	-	-	-	0,2	0,3	0,2	0,3	0,02	0,1	-
ZnO	-	-	-	-	-	-	-	0,0	0,06	0,01	0,03	0,01	0,08	-
Cl	-	-	-	-	-	-	-	2,5	3,9	1,0	3,4	0,01	0,1	-

Tabla 7.9 Composición química de los residuos de biomasa ensayados

Referencia	Relación agua / sólido	t _m (min)	E (J/g)	Wc (%p)
O-PINA	0,4	8,2	250,8	26
O-ESP	0,5	-	74,2	6,4
O-LOMAS	0,4	2,7	86,3	7,1
O-GAS-L	0,4	3,0	87,7	6,5
O-GAS-T	0,4	-	80,2	6,0
LO	0,7	2,3	82,6	6,0
C-A	0,7	-	69,8	3,2
CARD S-L	0,4	-	75,1	6,2
CARD S-T	0,4	-	81,2	6,6
CARD C-L	0,4	-	73,5	6,0
CARD C-T	0,4	-	133,8	8,5
CHOP S-L	0,4	-	75,6	5,9
CHOP S-T	0,4	-	86,9	7,1
O-ESC	0,4	3,0	80,2	6,1
<u>MEDIA</u>		<u>4,4</u>	<u>97,1</u>	<u>8,1</u>

Tabla 7.10 Propiedades aislantes de morteros con cenizas de biomasa

De los datos aportados en la tabla anterior se desprende que los morteros con cenizas de biomasa presentan una gran variedad en cuanto a los parámetros que definen las propiedades aislantes.

Evolución con el tiempo de las cenizas de orujillo

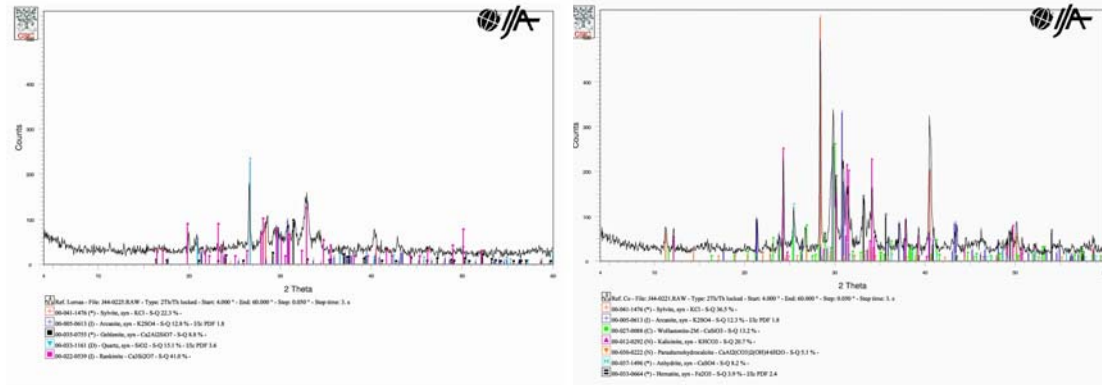
En las propiedades de los morteros que contienen cenizas de la combustión de orujillo, se ha observado una cierta variación con el tiempo, consecuencia de su contenido en potasio (que permite una gran retención de agua [Cheng y Chiu, 2003]), y del tiempo transcurrido desde que se produjeron las cenizas hasta que fueron empleadas.

La actuación simultánea de ambas circunstancias ha facilitado la carbonatación de las cenizas de orujillo, produciendo la formación progresiva de paraalumohidrocalcita ($\text{CaAl}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y kalinicita (KHCO_3), como se observa en la Figura 7.13, donde se muestran los difractogramas de las cenizas más recientes no carbonatadas (O-LOMAS) y las más antiguas carbonatadas (O-PINA).

Además de los compuestos anteriores, desde el punto de vista mineralógico, las cenizas presentan gran parte de su contenido de potasio en forma de silvita (KCl) y arcanita (K_2SO_4).

Estos compuestos han originado la aparición de un nuevo pico endotérmico a 170°C, en el ensayo en DSC de las cenizas de orujillo carbonatadas, como se

desprende de la Figura 7.14, aumentando considerablemente la energía absorbida por el mortero, lo que ha producido un aumento de la meseta de evaporación de los morteros (Figura 7.15).



No carbonatadas

Carbonatadas

Figura 7.13 Difractogramas de rayos X de las cenizas de orujillo no carbonatadas (O-LOMAS) y carbonatadas (O-PINA)

Como se ha citado anteriormente, en la Figura 7.14 se muestra la evolución de las cenizas de orujillo procedentes de la Central Térmica de las Lomas. A los 2 días después de su producción las cenizas presentan en el ensayo DSC únicamente un pequeño pico a 90°C. Tras varios meses, estas mismas cenizas almacenadas en condiciones normales del laboratorio (20-25°C y 45-55% humedad), son capaces de aumentar el agua retenida, observándose un aumento del pico a 90°C, y un desplazamiento del mismo a temperaturas mayores, lo que se corresponde con un proceso de “auto-aglomeración” y formación de “grumos” perfectamente observable en la ceniza. Al mismo tiempo, comienza a aparecer el nuevo pico a 150°C antes comentado, el cual con el paso del tiempo también va aumentando.

En la Figura 7.16 se muestra la microscopía de los morteros con y sin carbonatar, como se desprende de esta figura, el volumen de los poros de la muestra carbonatada es menor que el de la no carbonatada.

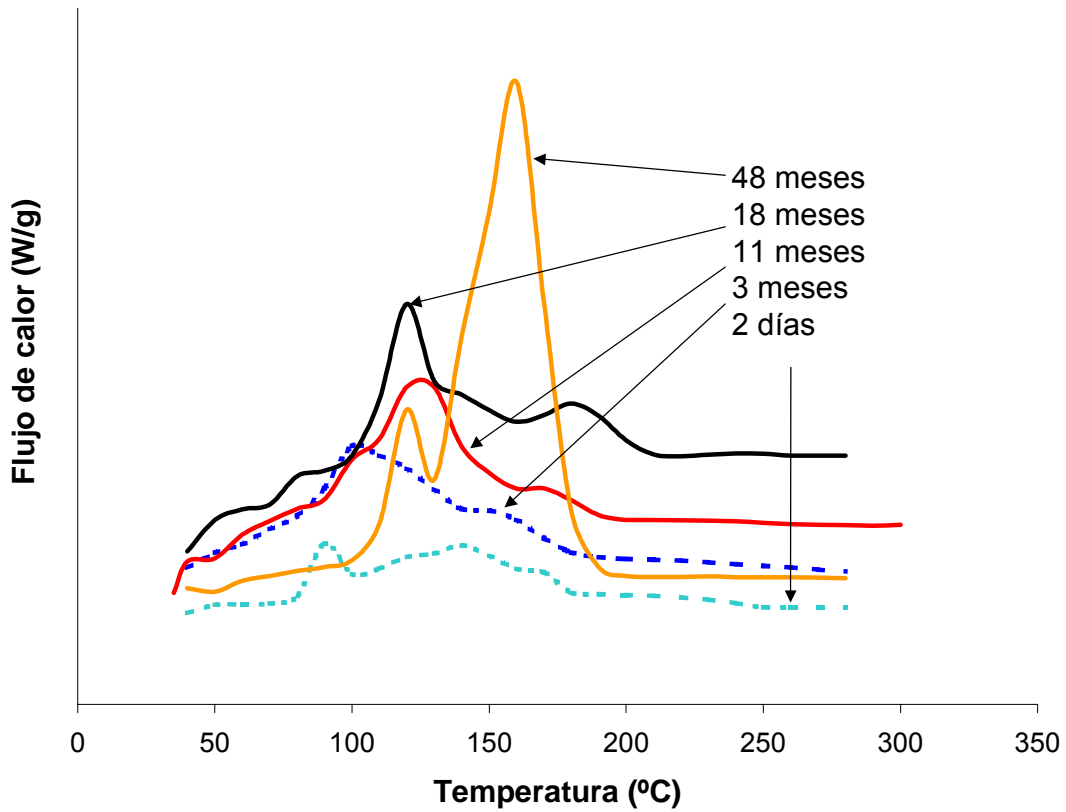


Figura 7.14 Estudio mediante DSC de la evolución de las cenizas de orujillo con el tiempo

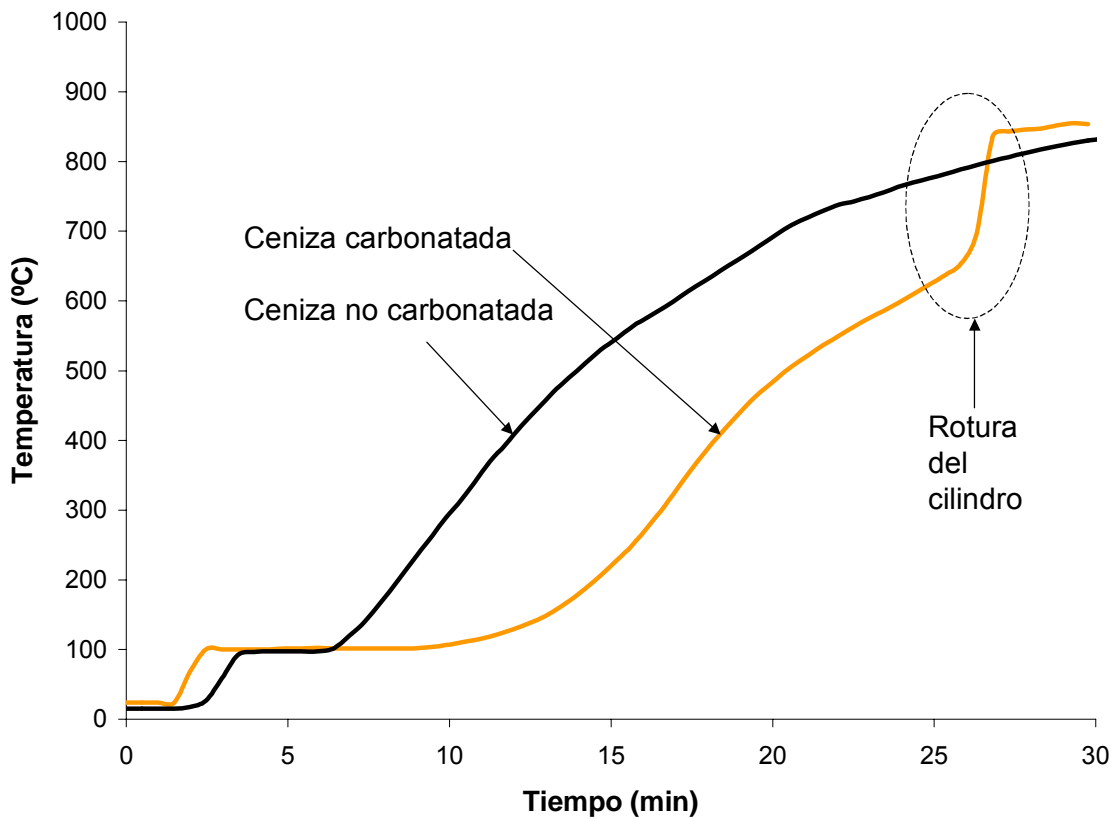


Figura 7.15 Capacidad aislante de morteros con cenizas de orujillo de diferente grado de carbonatación

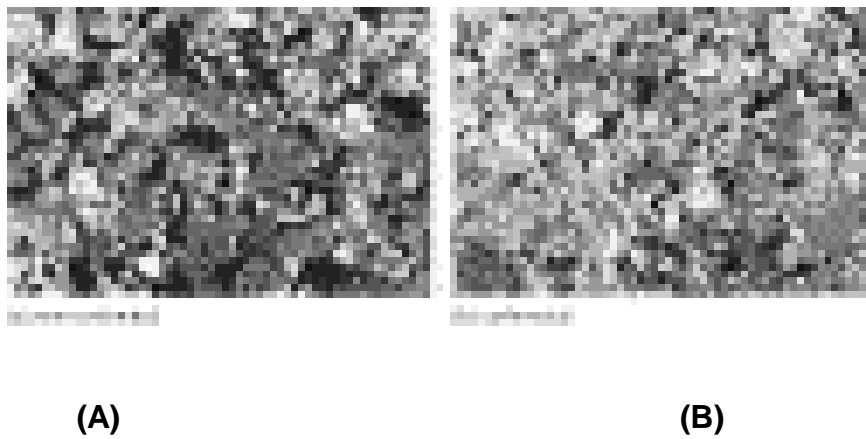


Figura 7.16 Microfotografías de las cenizas carbonatadas (A) y no carbonatadas (B)

En lo que se refiere a cenizas procedentes de otra biomasa (chopo y cardo), sus morteros muestran un comportamiento aislante muy similar entre sí. Todos presentan en DSC el pico de evaporación del agua químicamente unida al yeso, y un pico a 250°C, como puede verse en la Figura 7.17. Los morteros constituidos por cenizas de cardo recogidas en tolva (CARD S-T Y CARD C-T), presentan un pico a 60°C, relativamente grande, debido a la humedad.

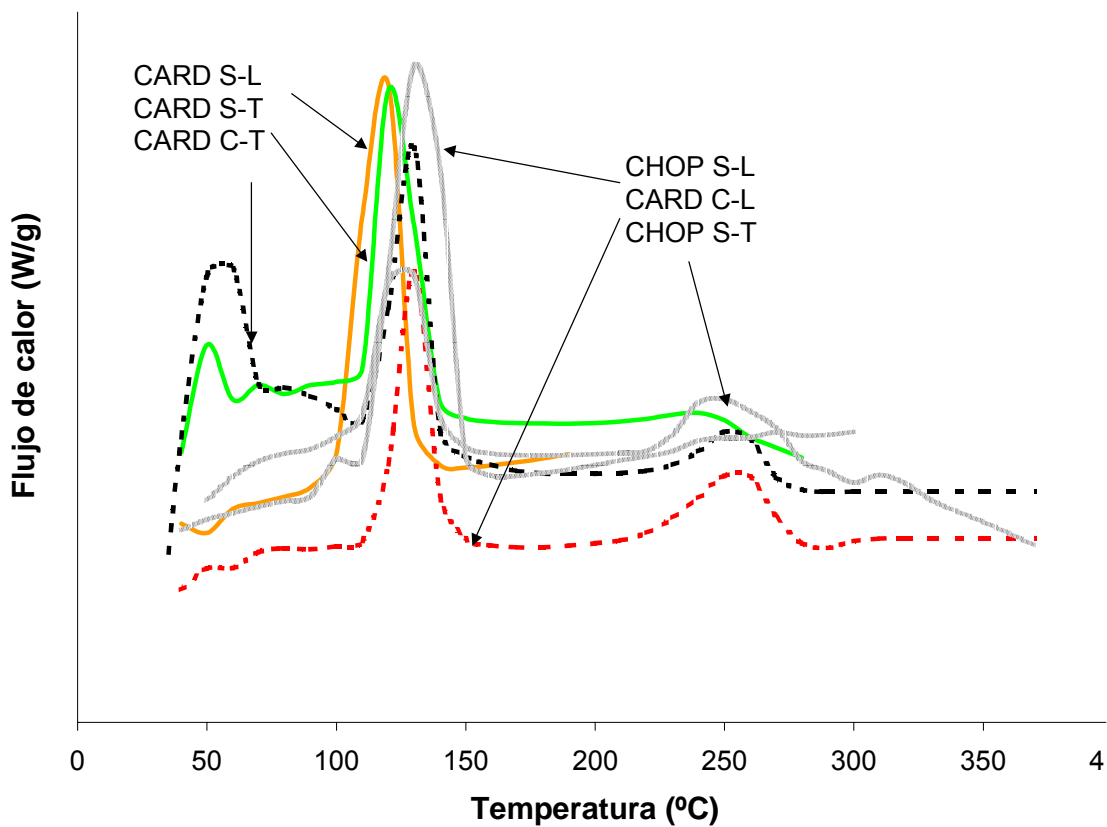


Figura 7.17 DSC de morteros con cenizas de biomasa del CIEMAT

Los morteros con escorias de orujillo de la Central Térmica de Las Lomas (O-ESC) muestran un comportamiento similar al que tienen las cenizas volantes de orujillo recientes (O-LOMAS).

c) Propiedades físicas y mecánicas

En la Tabla 7.11 se muestran los valores de densidad (ρ), resistencia a compresión antes del ensayo de resistencia al fuego ($R_c(0)$), módulo dinámico de elasticidad (E_d) y dureza superficial (D), de morteros con diferentes tipos de cenizas volantes procedentes de la combustión y gasificación de biomasa.

Como se puede apreciar, la densidad de los morteros varía con el tipo de biomasa. Los morteros con cenizas de cascarilla de arroz presentan una densidad muy baja comparadas con el resto, especialmente baja es también la densidad de los morteros con cenizas de cardo en lecho de sílice recogidas en tolva. Las cenizas de orujillo no presentan un valor homogéneo, ya que depende del tipo de proceso, del horno o parrilla empleada y del grado de carbonatación de cada una de ellas. La carbonatación produce disminuciones en el volumen de los poros, tal y como se observa en la Figura 7.16, aumentando, por consiguiente, de la densidad del mortero.

El tipo de lecho influye en las densidades de los morteros. Así, las cenizas de lecho de caliza aportan mayores densidades que las de lecho de sílice.

Referencia	ρ (kg/m ³)	$R_c(0)$ (MPa)	E_d (GPa)	D (Shore C)
O-PINA	1270	3,2	1,9	62
O-ESP	894	0,5	0,5	30
O-LOMAS	1078	0,9	1,4	44
O-GAS-L	786	0,3	0,3	27
O-GAS-T	1639	1,3	1,9	38
LO	910	0,3	0,4	21
C-A	311	<0,05	0,1	3
CARD S-L	1551	1,3	3,2	58
CARD S-T	570	0,5	0,2	17
CARD C-L	1630	2,7	4,0	61
CARD C-T	1340	1,5	1,6	54
CHOP S-L	921	0,6	0,8	16
CHOP S-T	1370	0,1	0,6	45
O-ESC	1080	0,6	0,9	22

Tabla 7.11 Propiedades mecánicas de morteros con diferentes tipos de cenizas volantes de biomasa

Si se comparan los valores de resistencia a compresión obtenidos para los morteros que contienen diferentes cenizas de biomasa, puede observarse en ellos una gran variabilidad, siendo los morteros con mayor densidad los que tienen una mayor resistencia a compresión.

Los morteros con cenizas de cascarilla de arroz son los que muestran más baja resistencia a compresión, y ni siquiera han alcanzado el mínimo detectable por el equipo. La carbonatación también influye notablemente en las propiedades mecánicas, mejorándolas. Así, si se comparan los morteros con cenizas poco carbonatadas (O-LOMAS) con las más carbonatadas (O-PINA), se observa un gran aumento de las propiedades mecánicas en general.

El tipo de lecho en el que se queman las cenizas también tiene una gran influencia en la resistencia a compresión de los morteros. El lecho de caliza produce cenizas que aportan una mayor resistencia a compresión que los que proceden de lecho de sílice, esto mismo puede decirse en relación con la dureza superficial.

El módulo dinámico de elasticidad varía sensiblemente con el tipo de ceniza empleado. En general, las cenizas con mayores densidades producen morteros con mayores E_d , siendo los morteros con ceniza CARD C-L los que presentan un valor más alto, y los que previsiblemente tengan una mayor resistencia a flexión (ver apartado 7.1.2.1). Los morteros con cenizas C-A son los que poseen una menor rigidez.

A pesar de lo anterior, los morteros que emplean cenizas de orujillo con un alto grado de carbonatación, al alcanzar temperaturas en torno a 600°C durante el ensayo de resistencia al fuego, sufren la rotura del cilindro (Figura 7.18), igualándose rápidamente las temperaturas interior y exterior del cilindro, tal y como se observa en la Figura 7.15.



Figura 7.18 Mortero con cenizas carbonatadas después del ensayo de resistencia al fuego

7.2.2.3 Cenizas procedentes de la co-combustión de carbón y biomasa

De forma análoga a lo realizado para anteriores residuos, se han estudiado distintas cenizas procedentes de la combustión combinada de carbón y biomasa. En todos los morteros estudiados en este apartado, como en apartados anteriores, se ha mantenido la relación ceniza / yeso de 4. La cantidad de agua ha variado, en función de las necesidades de cada mortero, y su curación se ha hecho en condiciones normales de laboratorio entre 0,4 y 0,9.

a) Composición química

Como se ha indicado anteriormente en el apartado 6.1.1, las cenizas estudiadas fueron obtenidas tras la co-combustión, bien de un carbón sub-bituminoso (ALP118C, ALP119F y ALP120F) con orujo, o bien de una antracita (ALP 129C y ALP133F) con orujo. Las composiciones químicas de las cenizas se muestran en la Tabla 7.12.

CENIZA	ALP 118C	ALP 119F	ALP 120F	ALP 129C	ALP 133F
%p orujo	10	20	20	15	15
Humedad (%)	1,4	4,7	6,2	6,4	7,7
Pérdida por calcinación	13,7	23,0	25,5	45,6	32,2
CaO	1,3	2,1	2,3	1,9	2,8
MgO	1,3	1,4	1,1	1,3	1,8
Fe₂O₃	5,8	4,1	3,6	6,6	6,6
Al₂O₃	16,4	16,6	14,7	11,4	16,9
SiO₂	51,9	46,3	45,1	29,3	33,2
K₂O	3,8	3,4	3,9	2,4	3,5
Na₂O	0,3	0,7	0,8	0,4	0,7

Tabla 7.12 Composición química de las cenizas de co-combustión ensayadas

Como se observa en los datos indicados en la tabla anterior, la humedad de las cenizas es muy variable. La pérdida por calcinación que presentan las cenizas es bastante alta en casi todos los casos. Desde el punto de vista de la composición química, las cenizas de co-combustión presentan un bajo contenido en K₂O, comparadas con las cenizas de biomasa, debido a que en las mezclas de combustible se empleó como máximo un 20% de orujo. Sin embargo, el contenido de Al₂O₃ es mayor en este tipo de cenizas que en las de orujillo. Comparadas con las cenizas de carbón, las cenizas de co-combustión muestran unos contenidos en K₂O y Al₂O₃ bastantes menores.

b) Propiedades aislantes

En la Tabla 7.13 se muestran los valores obtenidos para el valor de las áreas de los picos en el ensayo del DSC (E), y el contenido de agua (Wc) de todas las composiciones. Asimismo, se presenta el tiempo de duración de la meseta de evaporación (t_m) de la única composición que presenta un valor de E muy diferente al resto de composiciones.

Referencia	Relación agua / sólidos	t_m (min)	E (J/g)	Wc (%p)
ALP118C	0,4	-	82,8	5,8
ALP119F	0,4	-	78,6	5,7
ALP120F	0,4	6,3	154,5	6,2
ALP129C	0,4	-	84,1	5,6
ALP133F	0,9	-	81,2	5,8

Tabla 7.13 Propiedades aislantes de morteros con cenizas procedentes de la co-combustión de carbón y biomasa

NOTA: E incluye el valor de picos a más de 200°C

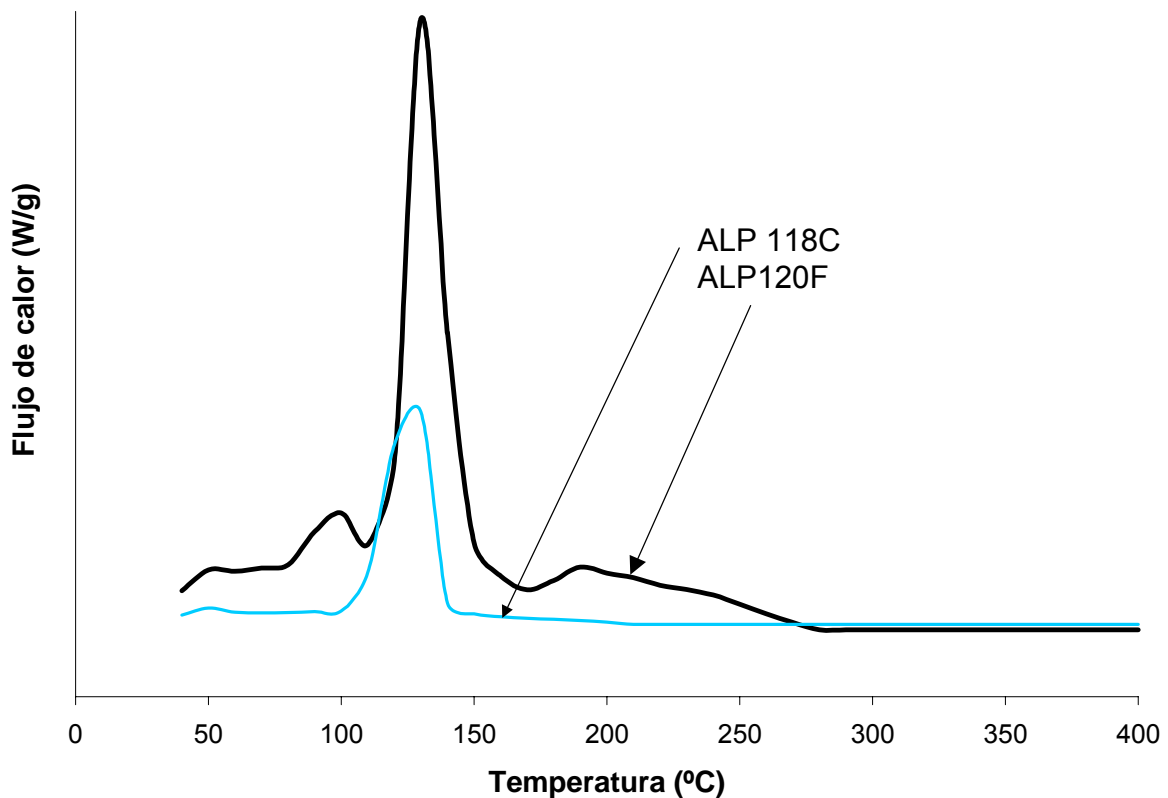


Figura 7.19 DSC de dos morteros con cenizas de co-combustión de orujo y carbón

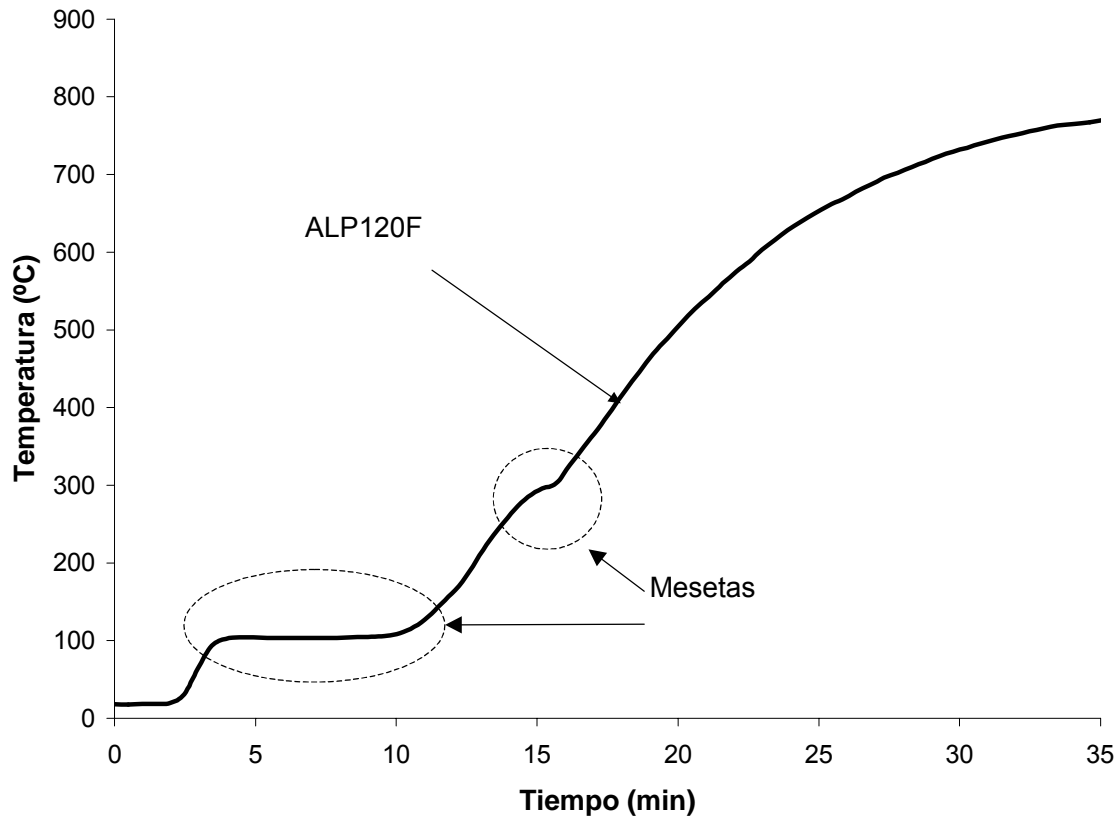


Figura 7.20 Medida de la capacidad aislante de un mortero con cenizas procedentes de la co-combustión (ALP120F)

Todas las cenizas de co-combustión ensayadas presentan valores de E y W_c similares, excepto ALP120F, lo que parece indicar que las propiedades aislantes vienen influenciadas principalmente por el aglomerante.

Cabe destacar el comportamiento del mortero ALP120F, el cual posee una E mayor, como se desprende de la Figura 7.19, debido a los crecimientos de los picos a 90 y 130°C, y a la aparición de un tercer pico en el intervalo 160-290°C, cuya área también se ha incluido en el valor de E . Los dos primeros producen un aumento de la meseta de evaporación a 100°C, y el tercero la aparición de una breve meseta (0,5 minutos) a 290°C, como se puede observar en la Figura 7.20. Este aumento puede ser debido a los altos contenidos de cloro y azufre que presentan estas cenizas (4,2 y 6,4% respectivamente), lo que puede hacer pensar que estas cenizas han sufrido algún tipo de contaminación.

c) Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas medidas a estos morteros han sido: la densidad (ρ), la resistencia a compresión antes ($R_c(0)$) del ensayo de resistencia al fuego, el módulo de dinámico de elasticidad (E_d) y la dureza superficial (D). Los resultados se muestran en la Tabla 7.14.

Referencia	ρ (kg/m ³)	R _c (0) (MPa)	E _d (GPa)	D (Shore C)
ALP118C	699	0,14	0,16	11
ALP119F	673	0,13	0,41	9
ALP120F	982	0,35	0,45	21
ALP129C	898	0,21	0,20	9
ALP133F	896	0,33	0,53	38

Tabla 7.14 Propiedades mecánicas de morteros con diferentes tipos de cenizas procedentes de la co-combustión de carbón y biomasa

Todos los morteros presentan una densidad en el intervalo 650-1000 kg/m³, con un valor medio de 843 kg/m³. El mortero con ceniza ALP120F posee una densidad superior al resto, mientras que el ALP119F presenta una baja densidad, y no se ha obtenido un mortero consistente.

Las propiedades mecánicas, en general, no son muy destacables, debido a la baja densidad de estos morteros; además varían notablemente con la naturaleza de la ceniza de co-combustión empleada.

Los morteros ALP120F y ALP133F poseen las mejores propiedades mecánicas dentro de este tipo de cenizas, pero son bajas si se comparan con las propiedades de morteros obtenidos con otros tipos de cenizas descritos anteriormente. El mortero ALP119F presenta unas propiedades mecánicas muy bajas.

7.2.2.4 Cenizas procedentes de incineración y gasificación de residuos sólidos urbanos

Todos los morteros estudiados en este apartado se han preparado con una relación ceniza / yeso de 4. La relación agua / sólido ha sido constante e igual a 0,4. Las muestras, tras ser desmoldadas se han curado durante 28 días en condiciones normales.

a) Composición química

La composición química de las cenizas utilizadas se muestra en la Tabla 7.15.

CENIZA	NR1	CFB	APC	MSWIA
Proceso	Gasificación	Gasificación	Incineración	Incineración
Humedad (%)	0	1,5	4,6	0
Pérdida por calcinación	33,2	23,8	18,3	4,5
CaO	44,6	39,0	37,7	34,9
MgO	2,9	3,3	1,4	3,3
Fe₂O₃	2,1	3,0	0,75	2,3
Al₂O₃	13,4	21,5	3,9	12,9
SiO₂	19,1	27,9	6,7	27,0
MnO₂	0,2	0,1	-	0,12
K₂O	1,4	0,7	5,6	1,7
Na₂O	1,6	1,5	6,60	3,0
SO₃	1,5	-	3,1	7,1
Cl	4,3	-	12,6	0,10
ZnO	0,6	0,19	1,37	0,89
P₂O₅	0,8	-	0,84	-
TiO₂	4,8	-	0,75	1,86
SnO₂	-	0,02	0,14	-
SrO	-	-	-	0,12
PbO	0,1	0,1	-	0,17

Tabla 7.15 Composición química de las cenizas de RSU

Como se observa en los datos recogidos en la tabla anterior, la humedad de estas cenizas no es muy alta.

La pérdida por calcinación es en general muy alta, excepto la de las cenizas MSWIA. El contenido de CaO es muy alto, probablemente por ser alto también en los residuos sólidos empleados (plásticos, papel, cartón y madera), por el tipo de proceso utilizado (lechos fluidizados de caliza) y por los sistemas de depuración de gases empleados en las instalaciones (con cal o caliza). El contenido de SiO₂ es menor que el de cenizas de carbón.

Las cenizas APC presentan un alto contenido en Cl y Na₂O, debido a que provienen de un proceso de desulfuración con agua de mar.

b) Propiedades aislantes

En la Tabla 7.16 se muestran los valores obtenidos para el tiempo de duración de la meseta de evaporación (t_m), el valor de la energía absorbida en el ensayo DSC (E) y el contenido de agua (Wc), de las composiciones ensayadas con diferentes cenizas de la gasificación e incineración de residuos sólidos urbanos.

Referencia	t_m (min)	E (J/g)	Wc (%p)
CFB	-	74,5	4,8
NR1	-	79,2	5,2
APC	7,2	209,7	18,4
MSWIA	6,7	167,1	15,8

Tabla 7.16 Propiedades de morteros con cenizas de residuos sólidos urbanos

Como se desprende de los datos de la tabla los morteros con cenizas APC y MSWIA presentan una meseta de evaporación muy superior a la de otras cenizas. Las cenizas APC han sido obtenidas tras un proceso de desulfuración, lo cual hace que tengan un alto contenido de yeso, que se suma al del aglomerante. Esta gran meseta y la gran pérdida de agua que le acompaña, producen una gran porosidad, lo cual probablemente explica el rápido aumento de la temperatura que se produce después de la meseta, tal y como se observa en la Figura 7.21. Tras el ensayo el cilindro sufre una muy significativa disminución de sus dimensiones, rompiéndose finalmente, tal y como se muestra en la Figura 7.22.

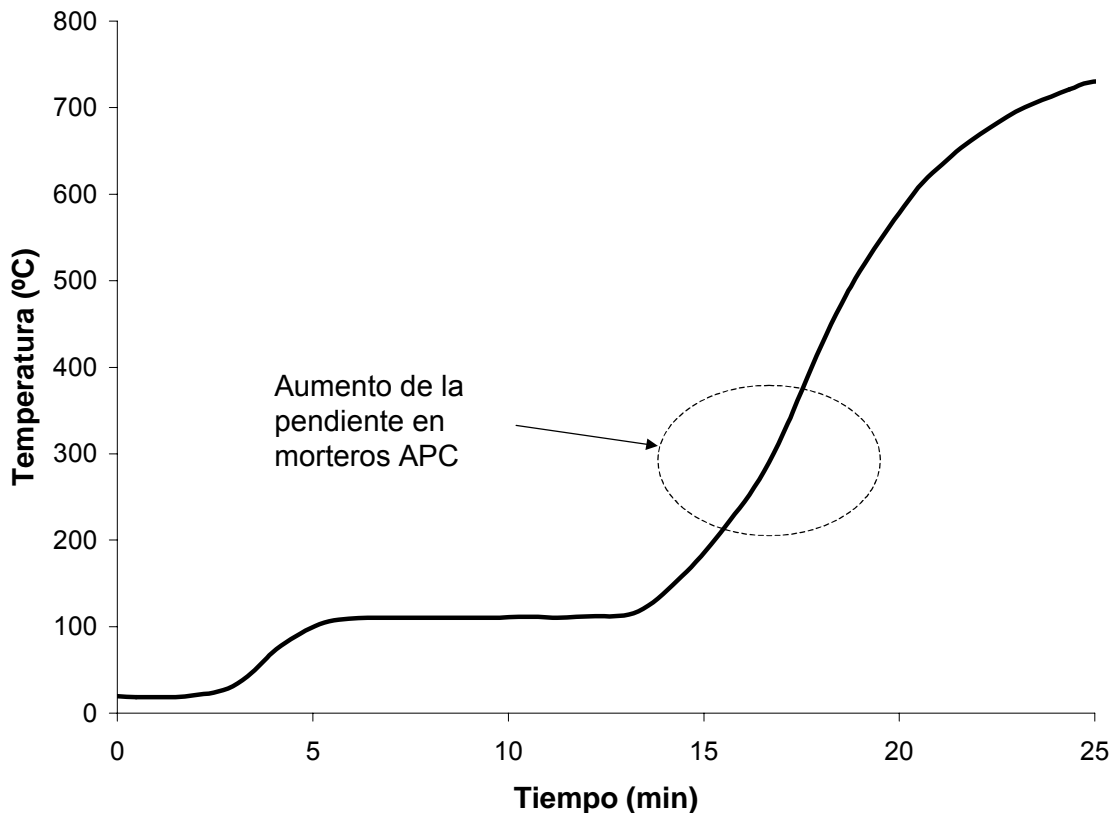


Figura 7.21 Capacidad aislante de mortero con cenizas procedentes de residuos sólidos urbanos



Figura 7.22. Fotografía del cilindro con cenizas APC, tras el ensayo de resistencia al fuego

c) Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas medidas a estos morteros han sido la densidad (ρ), la resistencia a compresión antes ($R_c(0)$) del ensayo de resistencia al fuego, el módulo de dinámico de elasticidad (E_d) y la resistencia a flexión (R_f), los cuales se muestran en la Tabla 7.17.

Referencia	ρ (kg/m ³)	$R_c(0)$ (MPa)	E_d (GPa)	R_f (Mpa)
NR1	602	0,05	<0,1	<0,1
CFB	605	0,09	0,15	<0,1
APC	1269	0,37	0,73	0,28
MSWIA	1096	0,71	1,29	0,79

Tabla 7.17 Propiedades mecánicas de morteros con diferentes tipos de cenizas de residuos sólidos urbanos

Como puede observarse, los morteros con cenizas procedentes de la gasificación de residuos sólidos urbanos (NR1 y CFB) presentan densidades muy bajas comparados con los morteros de cenizas de la incineradora (APC y MSWIA).

En concordancia con lo anterior, las propiedades mecánicas de los morteros con cenizas de gasificación de RSU son muy pobres, por el contrario las de los morteros con cenizas de combustión presentan mejores valores, debido a su menor contenido de inquemados, y a la previsible mayor cantidad de yeso contenida en las mismas.

El principal inconveniente que se observa para el reciclado de estas cenizas es que son consideradas como residuos peligrosos de acuerdo con la legislación española, lo que limita su aplicación sin algún tipo de pretratamiento que elimine el carácter de peligrosidad de las mismas.

7.2.2.5 Estudio comparativo

En este apartado se comparan las propiedades aislantes y mecánicas de los morteros estudiados en los apartados anteriores. Esto es, morteros que contienen distintos tipos de cenizas con el mismo aglomerante (yeso) y en la misma proporción (relación ceniza / yeso =4).

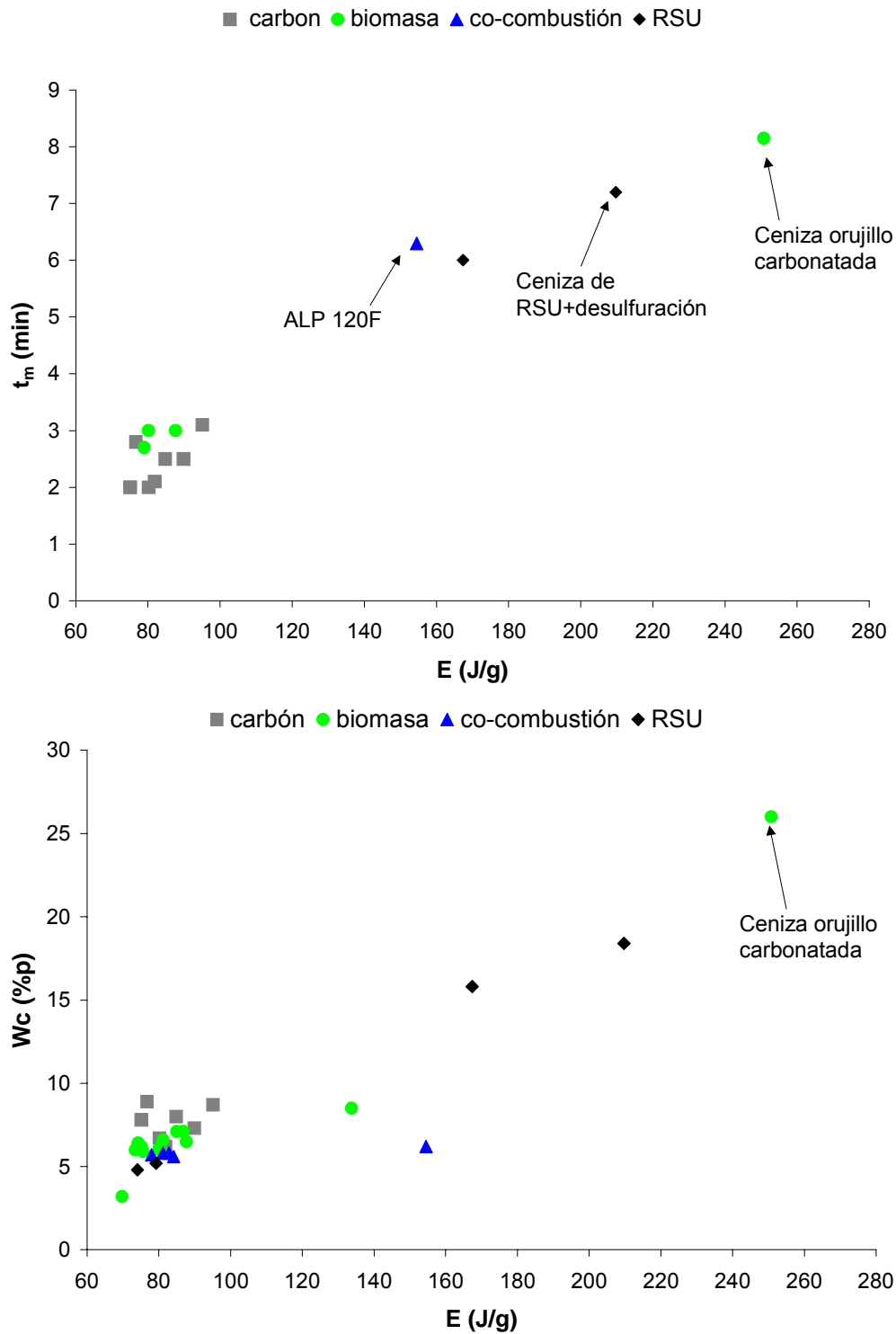


Figura 7.23 Comparación de propiedades aislantes entre morteros que contienen diferentes tipos de ceniza

Como se desprende de la Figura 7.23 todos los morteros ensayados poseen una mínima E_c (69 J/g), independientemente del tipo de ceniza, aportada por el aglomerante (yeso). Además, se puede observar como para la gran mayoría de las cenizas, independientemente de su procedencia, sus morteros se encuentran en la zona comprendida entre 70 -90 J / g de E_c , 3 -8 %p de W_c y 2-3 minutos de t_m .

Los morteros con cenizas volantes procedentes de la combustión de carbón poseen unos parámetros aislantes muy similares entre sí (E_c entre 76 y 96 J / g). Las cenizas de co-combustión de carbón y biomasa presentan un comportamiento similar, exceptuando una de ellas (ALP120F). Las cenizas de residuos sólidos urbanos aportan al mortero diferentes propiedades, dependiendo de su procedencia, del proceso termoquímico, y de que hayan sufrido o no un proceso de desulfurización.

Los morteros con cenizas de biomasa muestran un comportamiento más disperso, en especial los de cenizas de orujillo, debido a que sus propiedades aislantes aumentan con el grado de carbonatación de las cenizas. Los morteros que mayor capacidad aislante han presentado han sido los que contienen cenizas de orujillo O-PINA, que son cenizas muy carbonatadas.

Como se observa en la Figura 7.24, los morteros con diferentes tipos de ceniza poseen unas propiedades mecánicas muy variables, sin que se haya encontrado un valor mínimo de estas propiedades, ya que existen morteros que no han conseguido ninguna consistencia al fraguar, como el mortero de cenizas de cascarilla de arroz.

En general, se ha observado como los morteros con densidades menores de $700 \text{ kg} / \text{m}^3$, no presentan unas mínimas propiedades mecánicas que permitan su empleo como material para la protección pasiva contra el fuego.

El valor máximo de R_c se ha obtenido en los morteros con cenizas de orujillo carbonatadas, aunque estos no son los morteros más densos. Los valores máximos de E_d se han obtenido para los morteros con cenizas CARD C-L, que son los más densos, probablemente por contener la ceniza una elevada proporción de material del lecho.

En resumen, las causas de la dispersión de valores de las propiedades mecánicas se pueden deber a:

- La densidad de los morteros, que depende principalmente de la granulometría de las cenizas y de su naturaleza. La granulometría es muy variable dentro de un mismo tipo de cenizas, ya que este parámetro se ve influido por otros factores que no son exclusivos del combustible del que provienen.
- La diferente capacidad de fraguado de las cenizas, consecuencia de su composición química y mineralógica.

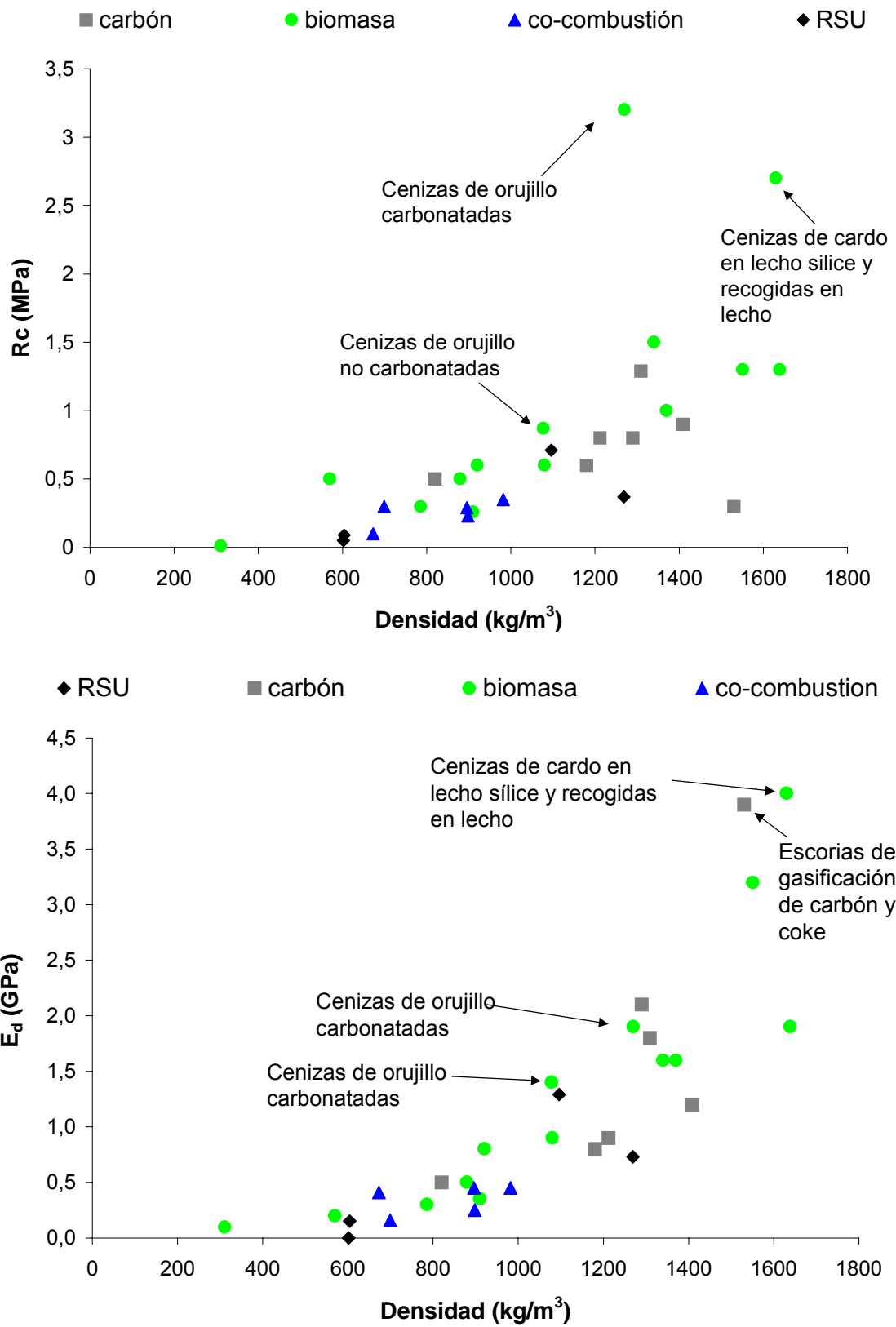


Figura 7.24 Comparación entre las propiedades mecánicas de morteros con diferentes tipos de cenizas

7.2.3 INFLUENCIA DE LA RELACIÓN AGUA / SÓLIDO

Para el estudio de esta variable se han utilizado dos tipos de cenizas de combustión, una de carbón (BARR, morteros M-C) y otra de biomasa (O-PINA, morteros M-O). La composición de las mezclas ensayadas se muestra en la Tabla 7.18. En todas las muestras ensayadas se ha utilizado yeso como aglomerante, en una proporción ceniza / yeso de 4, y las probetas se han dejado curar durante 28 días, en condiciones normales de laboratorio.

Como valor límite inferior de la relación agua / sólido (a-s) se ha escogido aquel que permite una mínima trabajabilidad de las pastas, valores menores de 0,3 no han sido posibles en estos morteros; estableciéndose como límite superior el valor para el que las pastas empiezan a ser demasiado fluidas, tomándose como límite 0,5.

a) Propiedades aislantes

El tiempo de duración de la meseta de evaporación (t_m), la energía absorbida por el mortero (E) y el contenido de agua (Wc) después del curado con diferentes relaciones a-s se muestran en la Tabla 7.18.

Referencia	Relación a-s	t_m (min)	E (J/g)	Wc (%p)
M-C-0,3	0,3	1,82	71,5	8,3
M-C-0,4	0,4	2,8	76,7	9,4
M-C-0,5	0,5	2,06	74,1	8,2
M-O-0,3	0,3	3,7	123,7	15
M-O-0,4	0,4	8,15	250,8	26
M-O-0,5	0,5	6,23	156,9	23

Tabla 7.18 Propiedades aislantes de morteros con diferentes relaciones a-s

Como se desprende de los datos presentados, la relación a-s influye ligeramente en los valores de las propiedades aislantes de los morteros M-C, si bien existe un máximo para una relación 0,4.

En los morteros con cenizas de biomasa (M-O), la influencia de la relación a-s en las propiedades aislantes es más acusada, observándose en algunos casos disminuciones de más de un 50% con respecto a los valores máximos.

A mayores relaciones a-s se produce un aumento de la porosidad del mortero, como se desprende de la disminución de densidad que se muestra la Figura 7.26, lo cual evita la rotura del cilindro que contiene cenizas de orujillo carbonatadas durante el ensayo de resistencia al fuego, como se observa en la Figura 7.25, para una relación a-s = 0,5, al eliminarse el tramo de súbita temperatura por encima de 600°C.

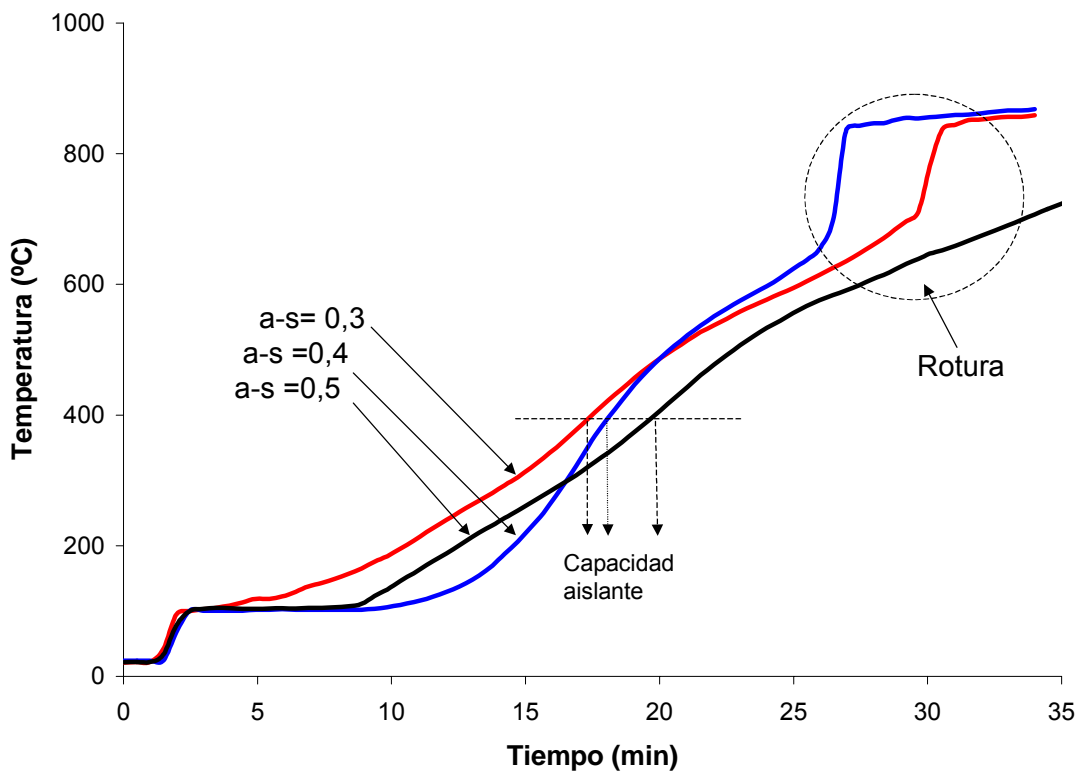


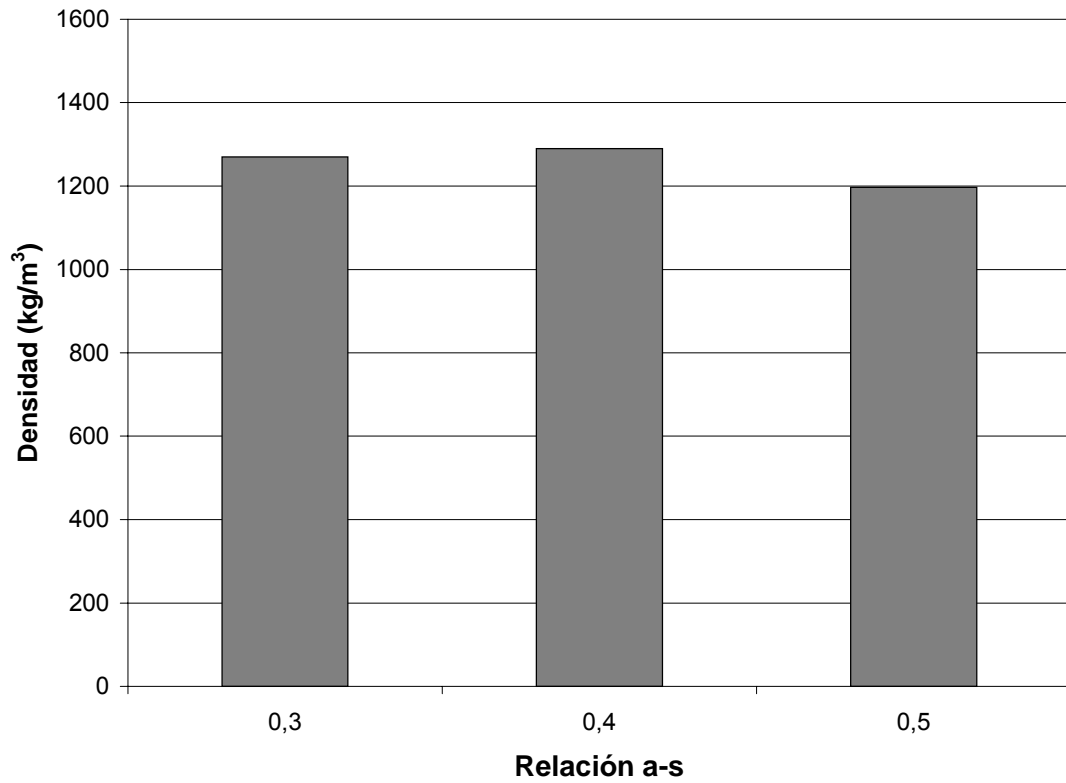
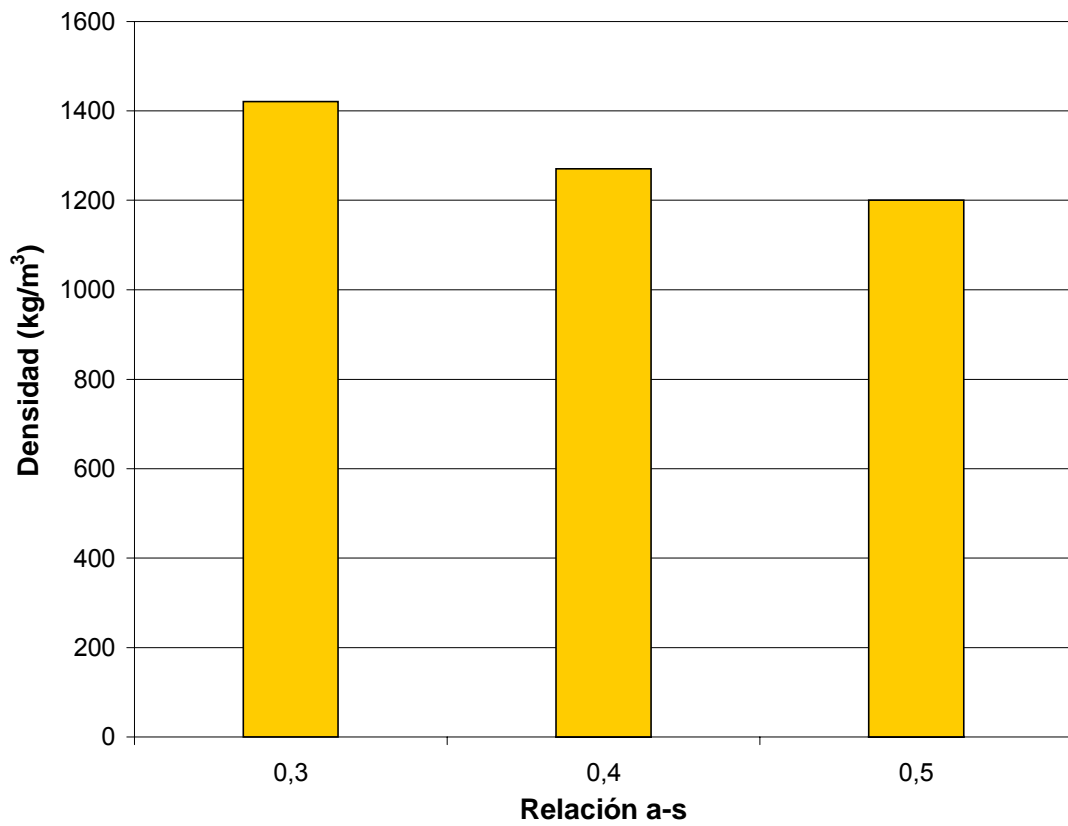
Figura 7.25 Ensayo de resistencia al fuego de morteros con cenizas de biomasa (M-O) y con diferentes relaciones a-s

b) Propiedades mecánicas

En las Figuras 7.26 (A) y (B) se muestran la variación de la densidad de los morteros de cenizas del carbón y la de los de cenizas de biomasa estudiados para distintas relaciones a-s.

Como se desprende de esta figura, el aumento de la relación agua-sólido produce una ligera disminución de la densidad de los morteros (más acusada en el caso de los morteros M-O), lo cual puede ser atribuido a la mayor porosidad de los materiales que emplean un mayor contenido de agua de amasado.

En la Figura 7.27 se muestra la variación de la resistencia a compresión. Como se puede apreciar, existe un máximo de resistencia a compresión para una relación a-s igual a 0,3 en los morteros estudiados. A mayores valores de a-s la porosidad del mortero aumenta, debido al agua en exceso que deja huecos al evaporarse, disminuyendo así su resistencia a compresión.

**A) Mortero M-C****B) Mortero M-O****Figura 7.26 Variación de la densidad en función de la relación a-s, en morteros con cenizas de carbón (M-C) y biomasa (M-O)**

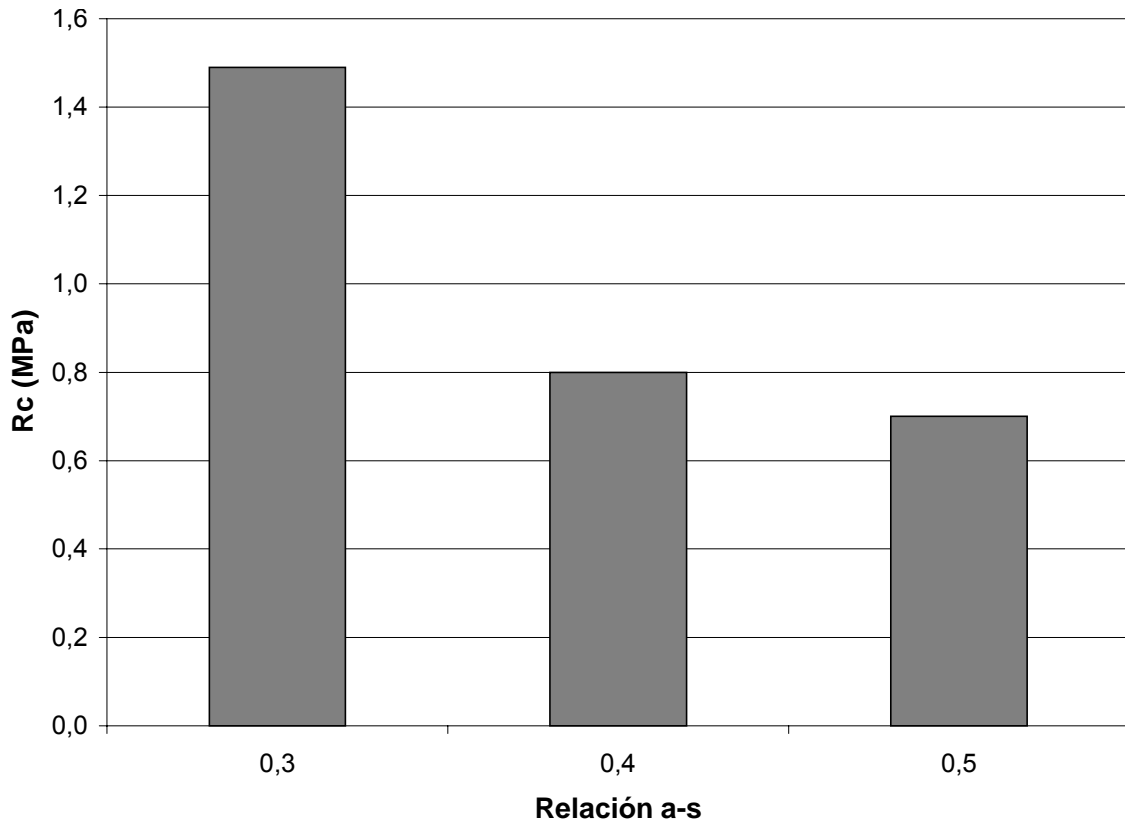
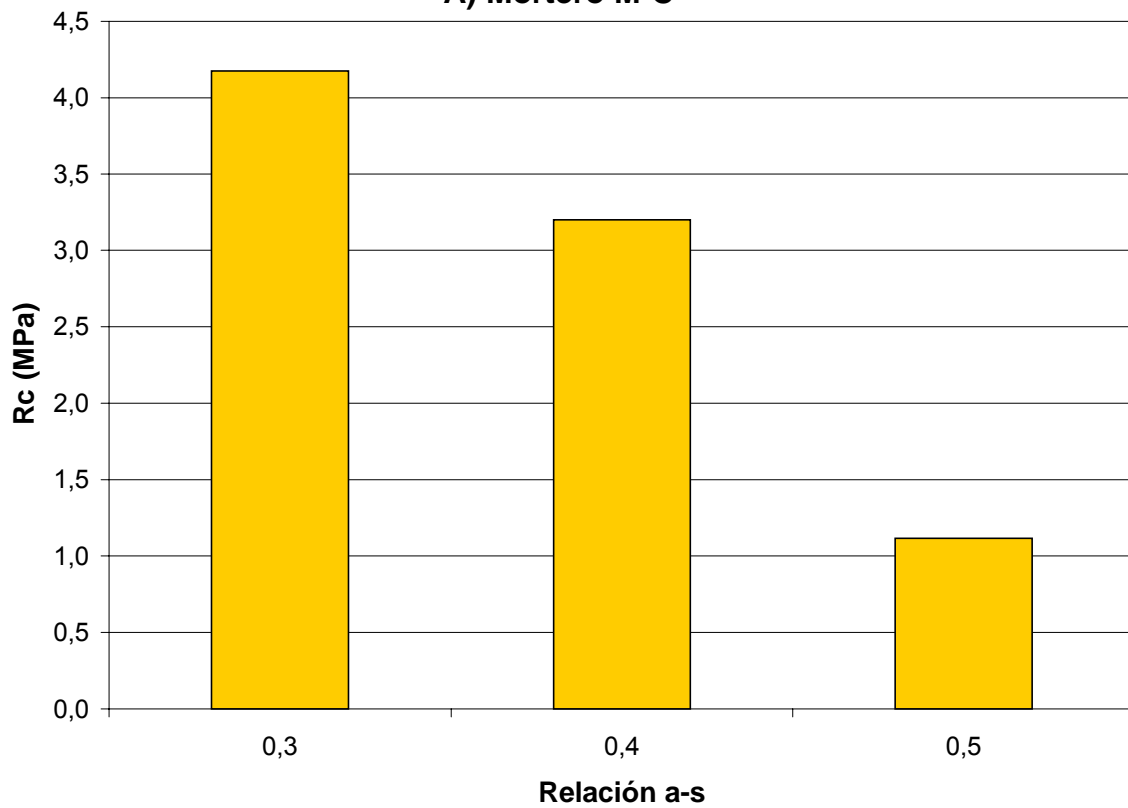
**A) Mortero M-C****B) Mortero M-O**

Figura 7.27 Variación de la resistencia a compresión en función de la relación $a-s$, en morteros con cenizas de carbón (M-C) y biomasa (M-O)

En las Figuras 7.28 y 7.29 se muestran la variación del módulo dinámico de elasticidad (E_d) y la de la dureza superficial (D) de los morteros, respectivamente. Al igual que ocurre con la resistencia a compresión, en este caso se observa también un máximo para una relación a-s igual a 0,3, debido a que todas estas propiedades están relacionadas con la densidad.

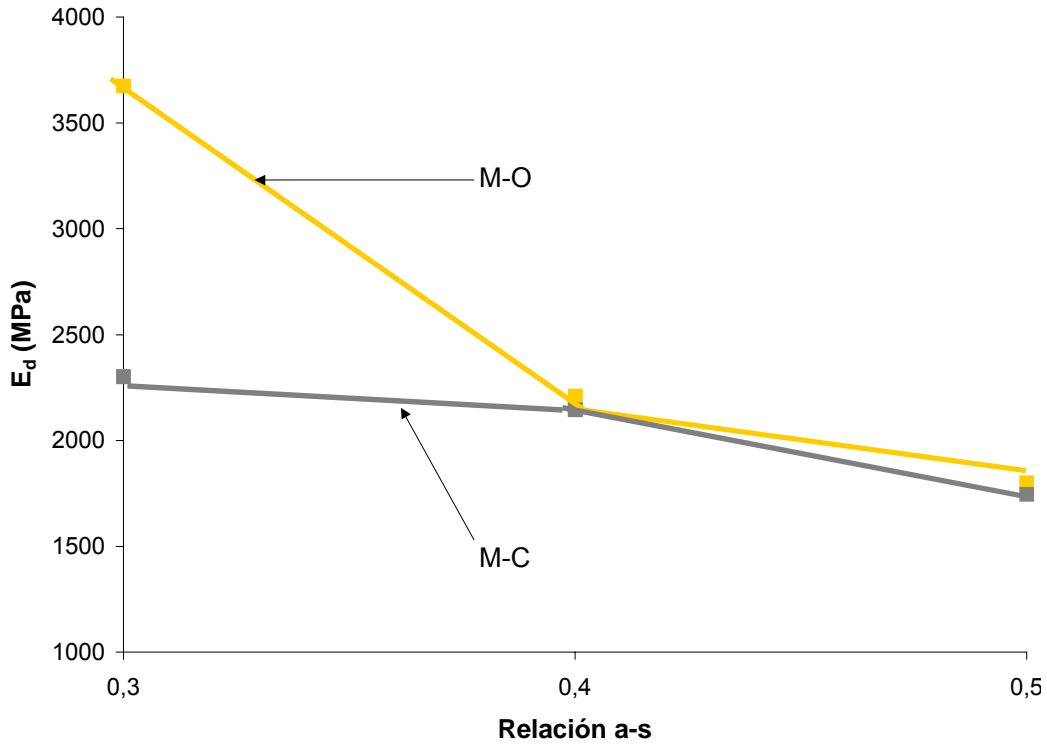


Figura 7.28 Módulo dinámico de elasticidad de morteros con diferentes tipos de cenizas y diferentes relaciones a-s

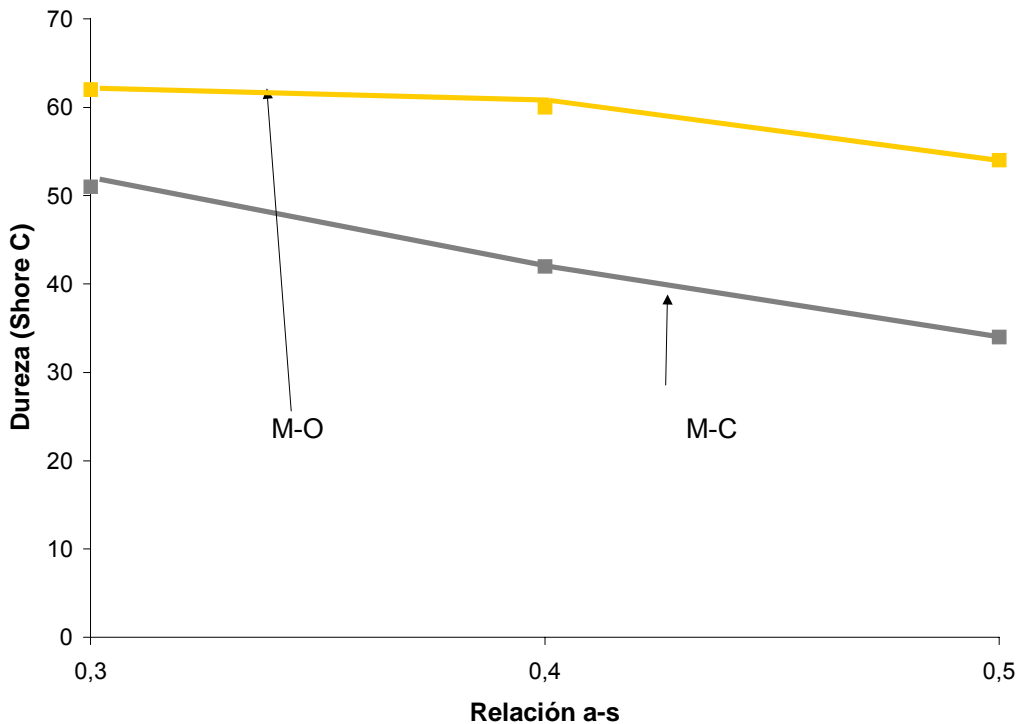


Figura 7.29 Variación de la dureza superficial de morteros con diferentes tipos de cenizas y con diferentes relaciones a-s

7.2.4 INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE INQUEMADOS

Apartados anteriores de este trabajo han mostrado que las cenizas volantes tienen unas propiedades físicas y químicas que las hacen, en principio, útiles para su reciclado como materiales aislantes, habiéndose estudiado el uso de diferentes tipos de cenizas con distintos contenidos de inquemados. En este apartado se van a mostrar los resultados obtenidos en morteros compuestos por cenizas volantes, a las que se les han eliminado los inquemados. Se trata de observar la mejora que produce la eliminación del C combustible, ya que, en principio, la existencia de materia susceptible de ser quemada durante el incendio puede parecer un inconveniente para este tipo de aplicaciones, pudiendo favorecer incluso el desarrollo del fuego.

En este estudio se han usado cuatro cenizas volantes procedentes de la combustión de carbón en cuatro centrales térmicas: Velilla del Río Carrión (VELIL), Meirama (MEIR), Lada (LADA) y Los Barrios (BARR).

También se han incluido las cenizas volantes procedentes de la combustión de orujillo en la central térmica de Las Lomas (O-LOMAS).

Yeso ha sido el aglomerante empleado en este estudio, en una proporción ceniza / yeso de 4, y con una relación agua / sólidos constante e igual a 0,4.

Todas las cenizas se sometieron a una temperatura de 750°C durante 5 horas para eliminar sus inquemados, y poder comparar así las cenizas, antes y después del tratamiento térmico.

Para estudiar mejor la influencia del contenido de inquemados, se ha llevado a cabo un estudio de la distribución granulométrica de las cenizas, antes y después de la eliminación de los inquemados. Se han usado tamices de 300 μm , 150 μm y 75 μm de luz.

La nomenclatura empleada para los morteros ensayados se muestra en la Tabla 7.19. Los morteros se prepararon usando unas mismas cenizas con (M) y sin inquemados (M-Q).

a) Densidad

La Figura 7.30 muestra que el uso de cenizas sin inquemados produce un incremento de densidad en los morteros. Esto probablemente es debido al hecho de que cuando se eliminan los inquemados, su porcentaje de finos se incrementa, como se puede ver en la Tabla 7.20, produciendo un mortero más denso.

Referencia	Tipo de ceniza	Pérdida por calcinación (%)
M1	VELIL	15,1
M1-Q	VELIL	-
M2	MEIR	7,9
M2-Q	MEIR	-
M3	LADA	6,5
M3-Q	LADA	-
M4	BARR	3,5
M4-Q	BARR	-
M5	LOMAS	9,4
M5-Q	LOMAS	-

Tabla 7.19 Muestras ensayadas para ver la influencia del contenido de inquemados

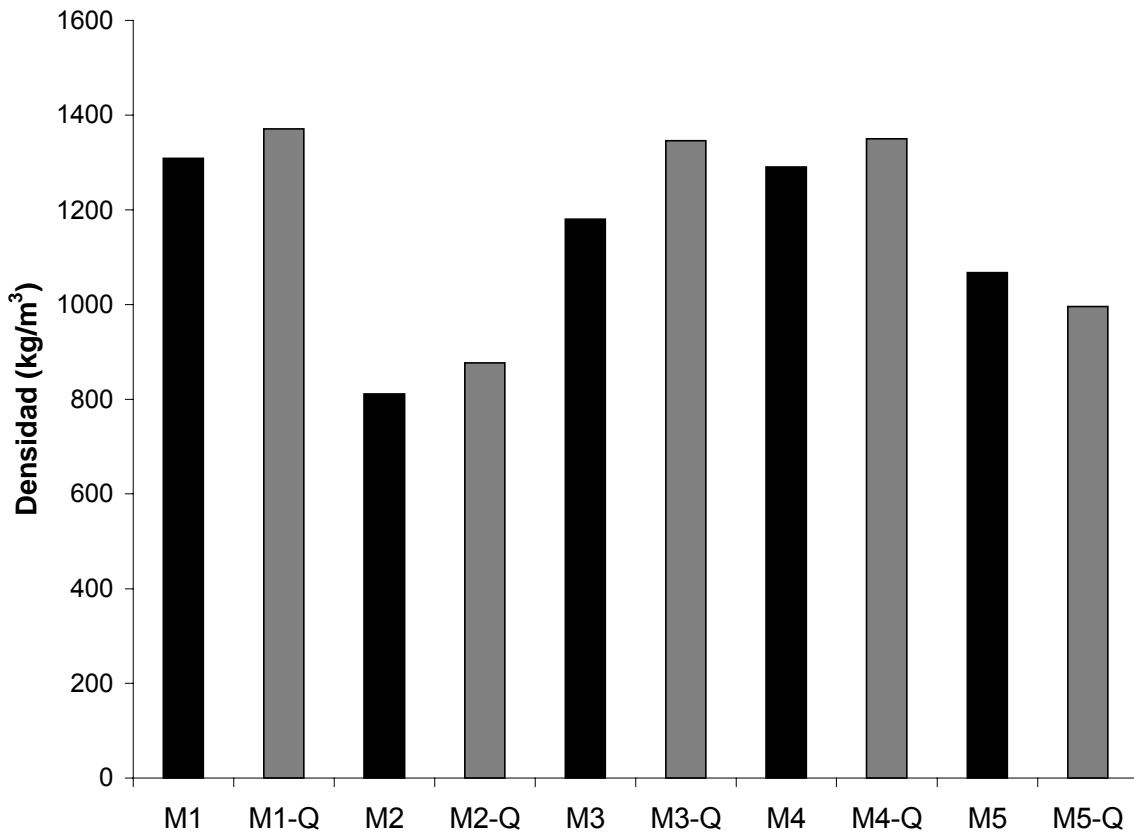


Figura 7.30 Densidad de morteros de cenizas con y sin inquemados

Contrariamente a lo que sucede con las cenizas de carbón, en morteros con cenizas de biomasa (M5-Q), cuando se elimina el contenido de inquemados, la densidad disminuye, lo que indica un tamaño de grano de las cenizas mayor. En efecto, en la Tabla 7.20 puede observarse un desplazamiento del tamaño de partícula hacia mayores diámetros, siendo esto claramente apreciable en la fracción entre 150-300 μm . El incremento del tamaño de partícula que tiene

lugar en este caso, podría ser debido a la presencia en las cenizas de compuestos de potasio de bajo punto de fusión con propiedades aglomerantes, los cuales podrían explicar el incremento de tamaño observado después del tratamiento térmico.

Tamaño μm	VELIL	VELIL-Q	MEIR	MEIR-Q	LADA	LADA-Q	BARR	BARR-Q	O- LOMAS	O- LOMAS-Q
>300	2,6	0,4	3,0	5,0	3,2	0,4	1,4	1,0	4,0	2,8
150	2,0	0,4	12,2	6,8	9,0	1,8	3,6	3,0	22,0	32,6
75	25,0	26,7	27,6	22,8	37,2	26,8	12,0	10,8	40,0	35,4
<75	70,4	72,5	57,2	65,4	50,6	71,0	83,0	85,2	34,0	29,2
Media	47,2	45,9	54,2	50,7	57,8	46,7	42,7	42,4	72,8	80,0

Tabla 7.20 Distribución granulométrica (%p) de cenizas con y sin inquemados

b) Propiedades aislantes

En la Figura 7.31 se muestran los resultados del ensayo de resistencia al fuego de morteros de cenizas con inquemados. En la misma se puede observar como el contenido de inquemados de las cenizas no parece producir ningún incremento significativo de la temperatura en el centro de los cilindros, como consecuencia de su calcinación durante el ensayo de resistencia al fuego.

Las mesetas de evaporación son muy similares, independientemente del contenido de inquemados, ya que la mayoría del agua la aporta el yeso, siendo las únicas diferencias las que se observan en las pendientes de las curvas tras la meseta. Sin embargo, este factor no sólo depende del contenido de inquemados, sino también de la distribución granulométrica de las cenizas y de los componentes mineralógicos presentes en ellas, por lo que no se pueden comparar diferentes tipos de cenizas con diferentes pérdidas de calcinación, sin obviar los demás parámetros. En cambio, resulta más fácil establecer relaciones para una misma ceniza con y sin inquemados.

En la Figura 7.32 se muestran los ensayos de resistencia al fuego de la misma ceniza (BARR) con (M4) y sin inquemados (M4-Q). La eliminación de los inquemados no afecta a la duración de la meseta de evaporación, ya que el valor de esta depende fundamentalmente del yeso. Sin embargo, la pendiente después de la meseta disminuye cuando se emplean cenizas sin inquemados, debido a la disminución de la difusividad térmica del material, ya que la densidad aumenta. El tiempo que tardan los morteros sin inquemados en alcanzar los 400°C (t_{400}) se incrementa en todos los casos (Tabla 7.21).

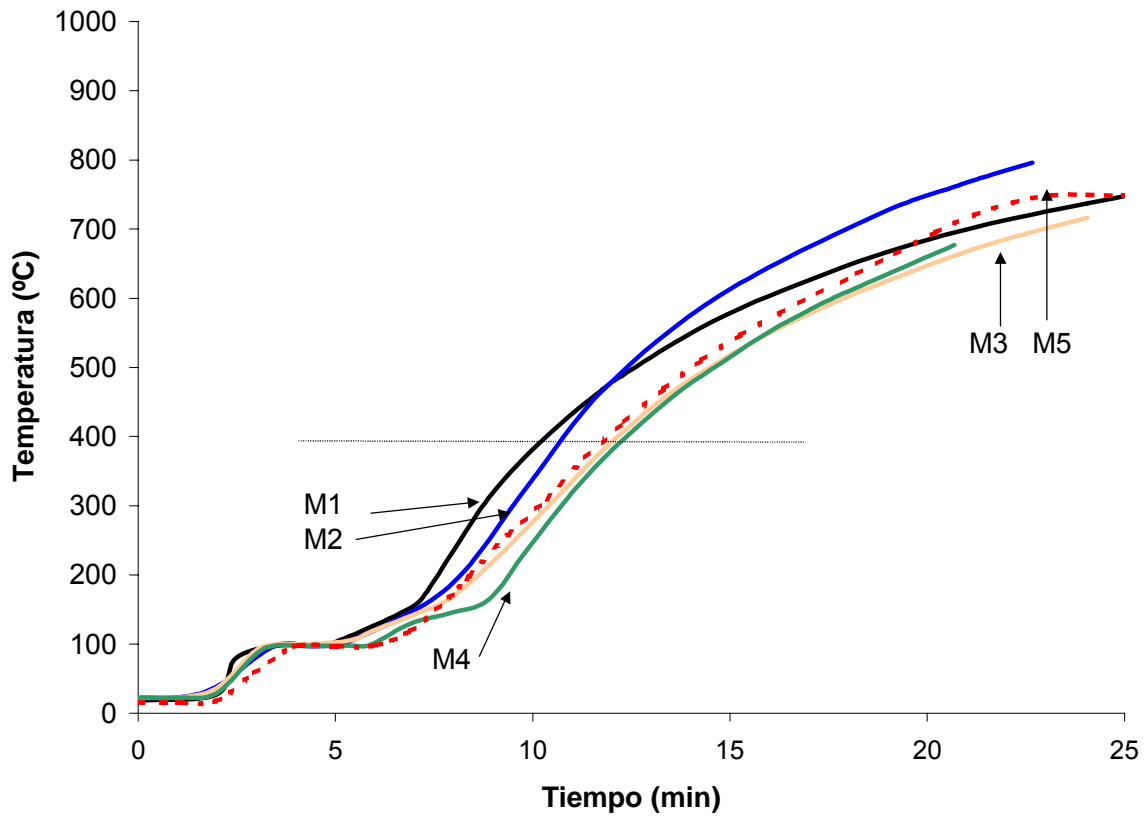


Figura 7.31 Ensayos de resistencia al fuego de morteros de cenizas de carbón con inquemados

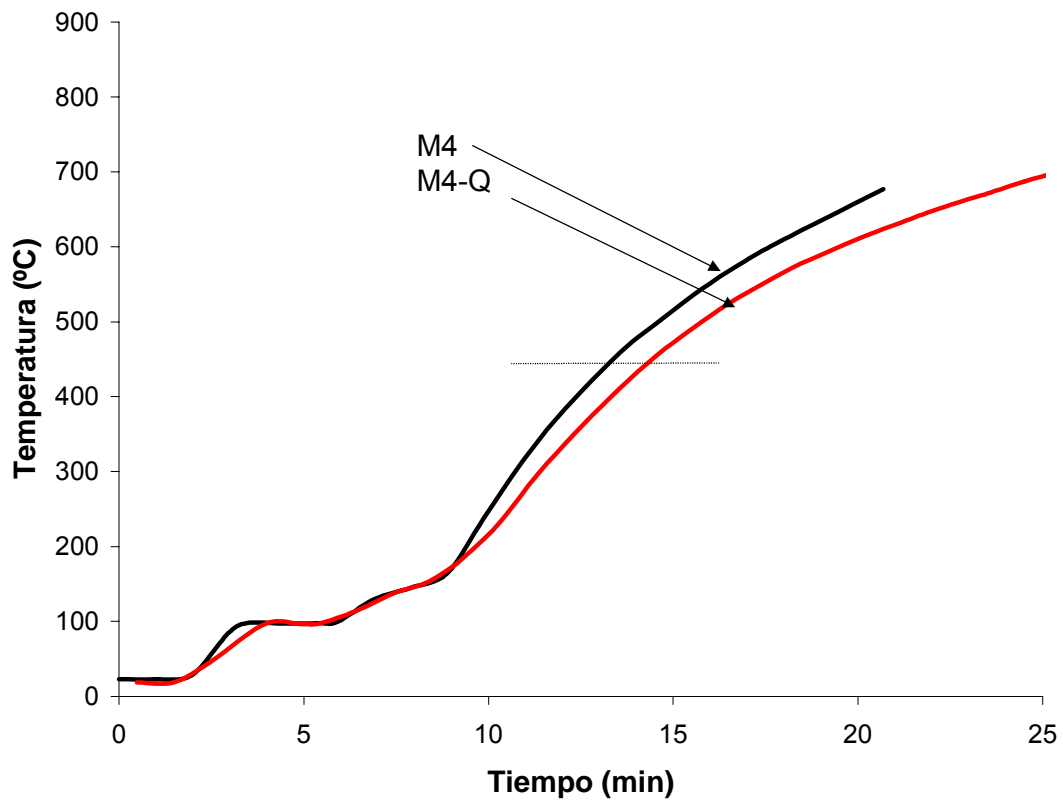


Figura 7.32 Comparación de morteros de cenizas de carbón (BARR) con y sin inquemados

De la misma manera, las áreas de los picos de las curvas DSC correspondientes a los morteros de cenizas de carbón, con y sin inquemados, son muy similares entre sí, aunque siempre es ligeramente superior en morteros sin inquemados, lo cual indica una duración muy similar de sus mesetas de evaporación, como se puede observar en los valores de t_m . Sin embargo, en todos los casos se observa un aumento de t_{400} debido a la disminución de las pendientes en el caso de las cenizas sin inquemados. En cambio, el valor de E en las cenizas de biomasa sin inquemados es mayor (M5-Q), por ello su meseta de evaporación y su t_{400} también son mayores (Figura 7.33).

Referencia	t_{400} (min)	t_m (min)	E (J/g)
M1	10,4	2,0	75,1
M1-Q	14,8	2,0	79,5
M2	10,9	2,1	81,9
M2-Q	12,1	2,2	89,4
M3	12,4	2,5	84,8
M3-Q	14,2	2,5	86,9
M4	12,5	2,8	76,7
M4-Q	12,6	2,8	81,7
M5	12,1	2,7	86,3
M5-Q	15,4	4,4	101,2

Tabla 7.21 Tiempo necesario para alcanzar 400°C (t_{400}), t_m y Energía (E) absorbida por los morteros con y sin inquemados

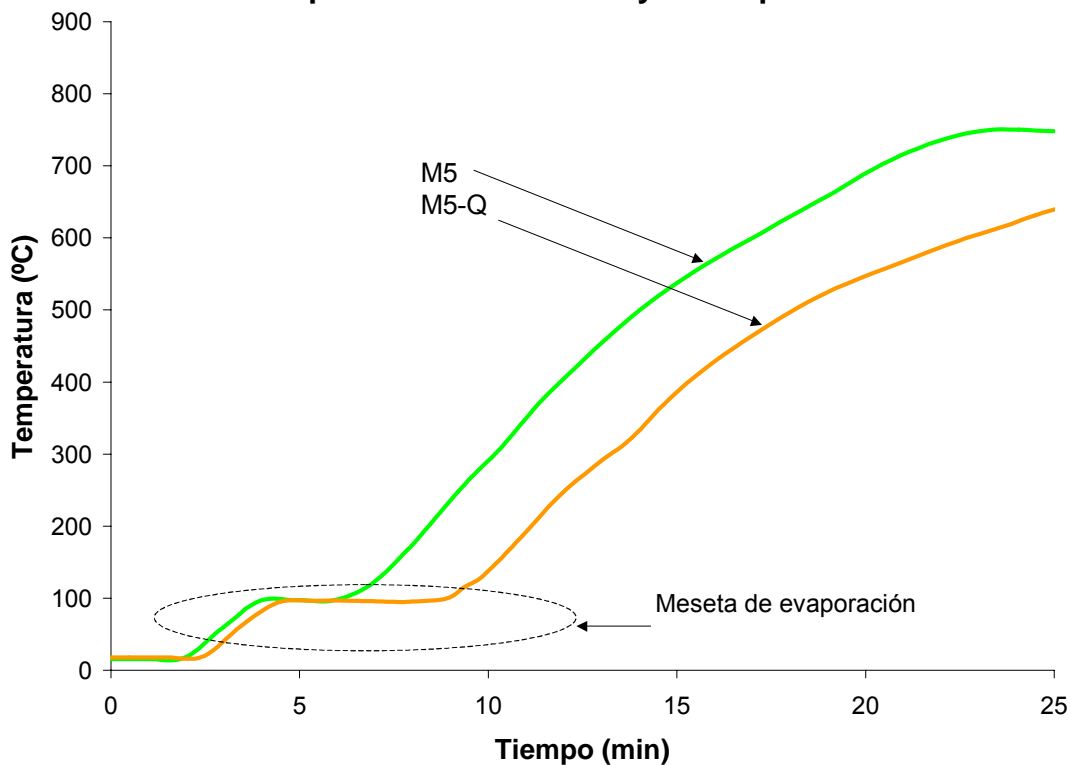


Figura 7.33 Medida de la capacidad aislante en morteros con cenizas de biomasa con y sin inquemados

La Figura 7.34 muestra los resultados obtenidos empleando la técnica de calorimetría de barrido diferencial en morteros con cenizas de biomasa (orujillo). En ella se puede observar como aparece un nuevo pico en el intervalo comprendido entre 180 y 230°C, probablemente debido a la descomposición de algunos compuestos de potasio presentes en las cenizas de orujillo en altas proporciones. Este nuevo pico, se superpone durante el ensayo de resistencia al fuego a la evaporación del agua a 100°C, incrementando la duración de la meseta de evaporación, como se muestra en la Figura 7.33. La consecuencia de este aumento de la meseta es un incremento notable del t_{400} .

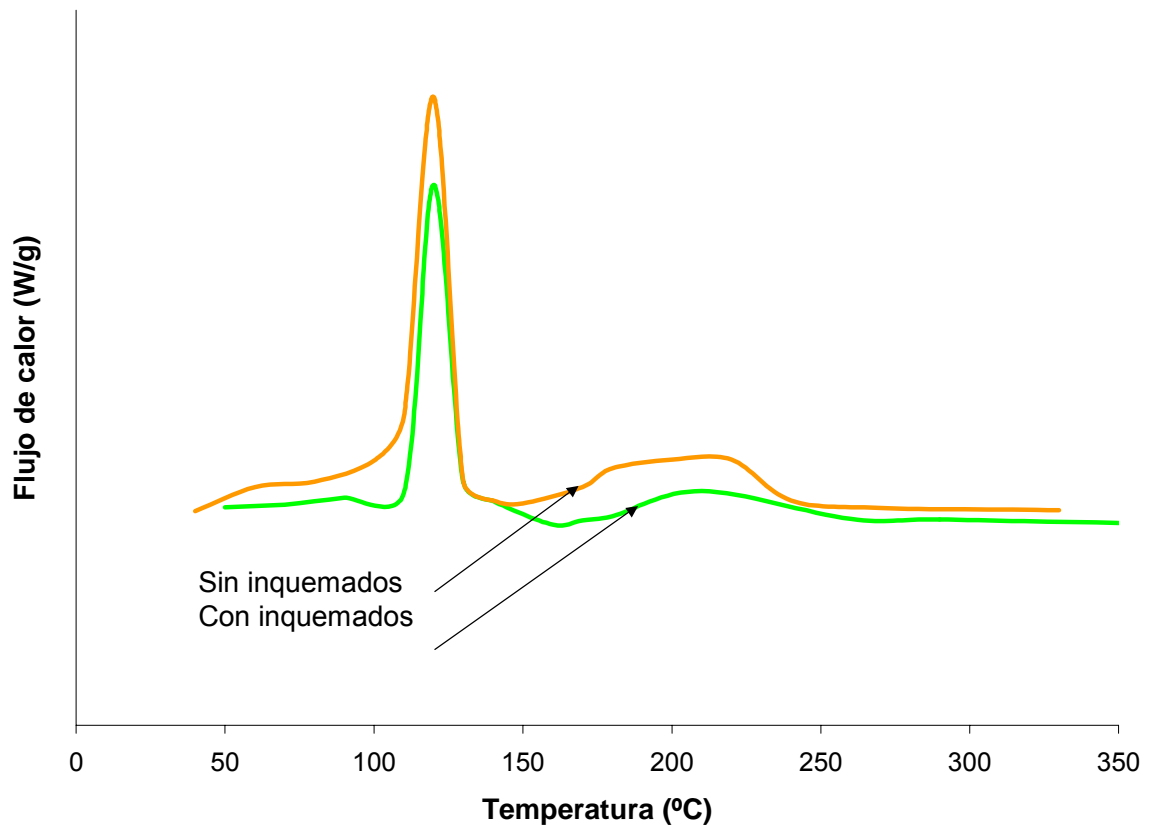


Figura 7.34 DSC de morteros de biomasa (orujillo) con y sin inquemados

c) Propiedades mecánicas

La Tabla 7.22 muestra los valores de la resistencia a compresión de los morteros en los que se ha estudiado la influencia del contenido de inquemados de la ceniza, antes ($R_c(0)$) y después ($R_c(1)$) de ser sometidos al ensayo de resistencia al fuego. La tabla incluye además los valores de su módulo dinámico de elasticidad (E_d), resistencia a flexión (R_f) y dureza superficial (D), antes del ensayo de resistencia al fuego.

Como se puede observar en la tabla anterior, no es posible establecer una relación única entre el contenido de inquemados y las propiedades mecánicas de los morteros.

Un menor contenido de inquemados en la ceniza no asegura unas mejores propiedades mecánicas, debido a la existencia de otros factores, como la granulometría o la composición química y mineralógica, los cuales son característicos de cada ceniza. Sin embargo, si es posible establecer comparaciones para una misma ceniza con y sin inquemados; las cenizas de carbón sin materia inquemada producen morteros con una mayor resistencia a compresión. Esto es debido al hecho de que en estos casos el factor que más influye en la resistencia a compresión es la densidad de los morteros, aumentando cuando la densidad crece.

Por la misma razón, los morteros con cenizas de orujillo muestran una menor resistencia a compresión cuando se eliminan los inquemados.

Referencia	R _c (0) (MPa)	R _c (1) (MPa)	R _f (MPa)	D (Shore C)
M1	1,3	0,10	0,7	41
M1-Q	1,4	0,19	2,2	49
M2	0,5	0,10	0,2	24
M2-Q	0,7	0,12	0,5	42
M3	0,6	0,10	0,5	42
M3-Q	1,5	0,12	1,0	45
M4	0,8	0,20	1,1	47
M4-Q	1,5	0,24	1,3	50
M5	0,9	0,10	0,9	35
M5-Q	0,5	0,11	0,5	29

Tabla 7.22 Propiedades mecánicas de morteros de cenizas con y sin inquemados

Por otra parte, la resistencia a compresión después del ensayo de resistencia al fuego disminuye de manera evidente en todos los casos, pero R_c(1) es mayor en los morteros sin inquemados.

El comportamiento de la dureza superficial de los morteros es análogo al de la resistencia a compresión, por idénticas razones. Sin embargo, cuando se eliminan los inquemados de las cenizas, la resistencia a flexión de los morteros se incrementa en todos los casos, excepto en las cenizas de biomasa.

En ningún caso se han presentado roturas ni reducción apreciable del tamaño en las muestras ensayadas.

7.2.5 INFLUENCIA DE LA GRANULOMETRÍA

Generalmente se acepta que el uso de la ceniza volante del carbón mejora las propiedades de hormigones y cementos. Además, el empleo de cenizas tamizadas aumenta la resistencia mecánica de los hormigones con respecto a los que emplean la ceniza original [Erdogou y Tucker, 1998].

Algunos autores [Lee et al., 1999] han ensayado tres cortes de una misma ceniza, observando como el hidróxido cálcico reacciona más rápido con los cortes más finos que con la ceniza original, indicando un mayor grado de puzolanidad de las cenizas más finas. La granulometría de las cenizas también influye en la resistencia mecánica de los hormigones [Chindaprasirt et al., 2001], ya que los granos de menor tamaño tienen un contenido cristalino mayor, lo que produce hormigones con mejores propiedades mecánicas y con unas menores necesidades de agua durante el mezclado. Además, las partículas de ceniza completamente quemadas tienen generalmente un tamaño menor, como ya se ha comentado en el apartado anterior, de forma que menores tamaños de partículas originan morteros más resistentes, tanto en capacidad aislante como en propiedades mecánicas.

a) Densidad

Para el estudio de la influencia de la granulometría de las cenizas en las propiedades aislantes y mecánicas de morteros resistentes al fuego se ha utilizado ceniza volante procedente de la combustión de carbón en la central térmica Los Barrios. En el estudio se han comparado las propiedades de los morteros fabricados con la ceniza original, con las de los morteros de cenizas correspondientes a cuatro cortes granulométricos, $>0,125$; $0,125-0,1$; $0,1-0,065$ y $<0,065$ μm . La distribución granulométrica fraccionada de la ceniza se muestra en la Tabla 7.23.

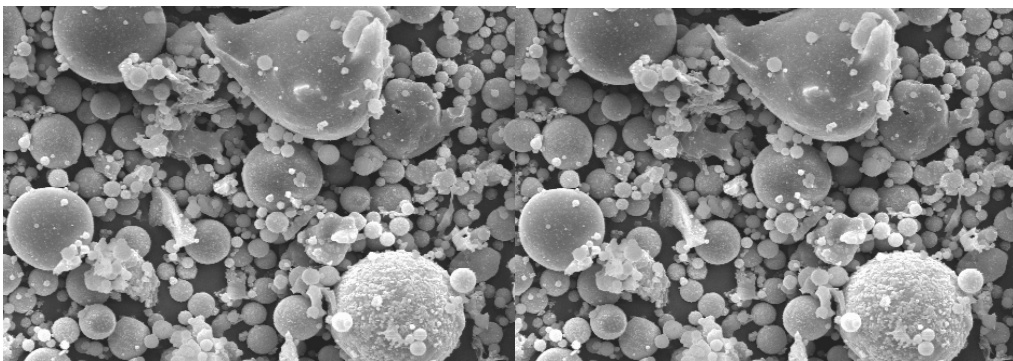
Corte (μm)	Distribución Granulométrica (%)
$>0,125$	7,2
$>0,1$	4,1
$>0,065$	8,5
$<0,065$	80,2

Tabla 7.23 Distribución granulométrica (%p) de las cenizas de la central térmica Los Barrios

Las diferentes fracciones de la ceniza se han mezclado con yeso, en una proporción ceniza / yeso igual a 4, y posteriormente se han mezclado con agua, empleando una relación agua / sólidos de 0,4 en todas las muestras. La densidad de los morteros obtenidos para los diferentes cortes se muestra en la Tabla 7.24. En ella se puede observar como la densidad de los morteros aumenta claramente con la disminución del tamaño de partícula, como cabía esperar, debido a que las cenizas de menor tamaño rellenan mejor los huecos (Figura 7.35).

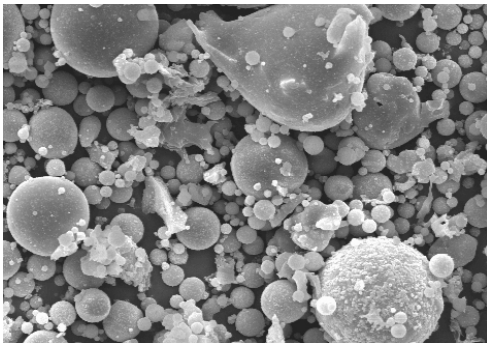
Referencia	Corte	ρ (kg/m ³)
M125	>0,125	902
M100	>0,1	1092
M65	>0,065	1150
M0	<0,065	1357
M	Original	1290

Tabla 7.24 Densidad de morteros de cenizas con diferentes tamaños de partícula



A) M

B) M125



C) M100

D) M0

Figura 7.35 Microfotografías de los diferentes cortes

b) Propiedades aislantes

El estudio de las propiedades aislantes de los morteros se llevó a cabo mediante calorimetría de barrido diferencial. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 7.36 y como se desprende de la misma, el pico correspondiente a la evaporación del agua químicamente unida es muy similar en todos los morteros, por lo que cabe esperar que la meseta de evaporación no se vea apreciablemente influida por el tamaño de la ceniza.

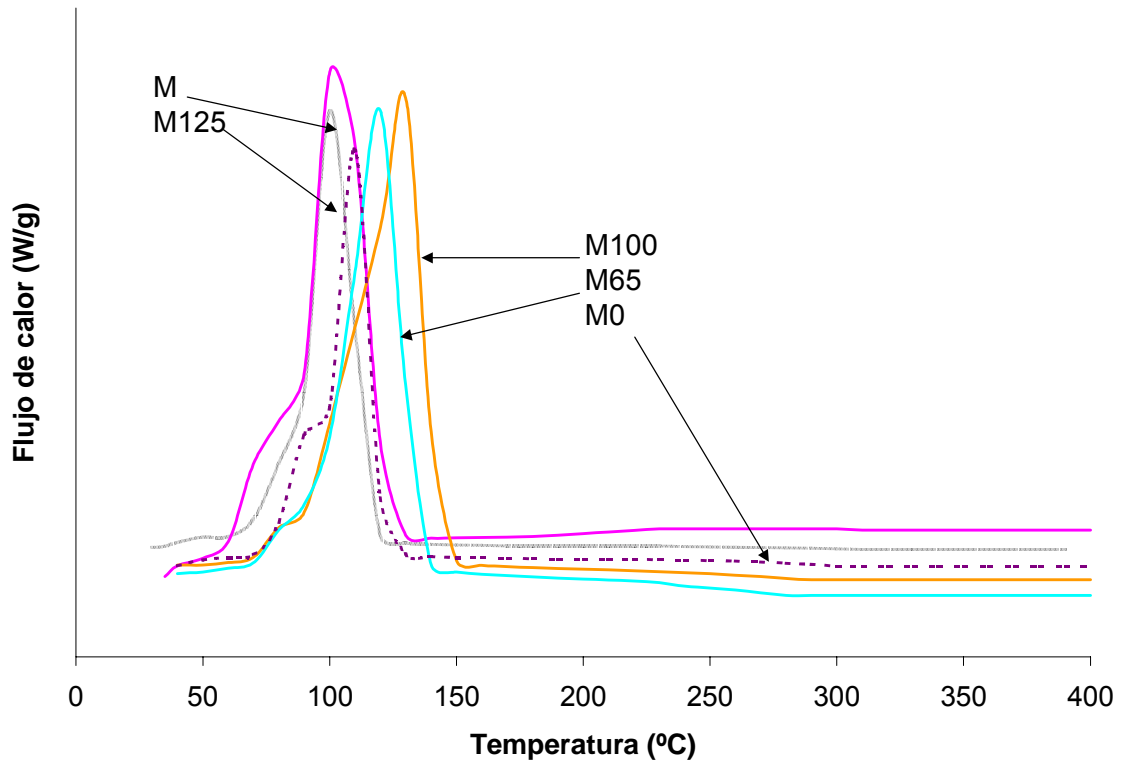


Figura 7.36 DSC de morteros de una misma ceniza con diferentes tamaños de partícula

Como la pendiente de la curva de resistencia al fuego es proporcional a la difusividad térmica y esta es inversamente proporcional a la densidad del mortero, los morteros con una mayor densidad tendrán una pendiente menor, por lo que se puede predecir que el t_{400} de los morteros con menor tamaño de partícula será ligeramente superior, al igual que se ha visto en el apartado anterior, al estudiar la eliminación de los inquemados.

c) Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas medidas en morteros con distintos cortes de una misma ceniza han sido la resistencia a compresión antes ($R_c(0)$) y después ($R_c(1)$) del ensayo de resistencia al fuego, el módulo dinámico de elasticidad (E_d) y la dureza superficial (D), obteniéndose los valores que se muestran en la Tabla 7.25.

Referencia	$R_c(0)$ (MPa)	$R_c(1)$ (MPa)	E_d (GPa)	D (Shore C)
M125	0,70	0,07	1,0	29
M100	0,95	0,08	1,7	37
M65	1,00	0,2	1,9	40
M0	1,30	0,3	2,7	52
M	0,8	0,2	2,1	47

Tabla 7.25 Propiedades mecánicas de morteros de una misma ceniza con diferentes tamaños de partícula

Como se puede apreciar, las propiedades mecánicas estudiadas aumentan, en todos los casos, con el uso de cenizas de menor tamaño.

También se observa que una mayor homogeneidad en el tamaño de partícula produce morteros con mayor resistencia a compresión que aquellos otros que emplean la ceniza bruta (M).

7.2.6 INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES AMBIENTALES

El periodo de curado de los morteros es una de las variables que pueden influir en las propiedades mecánicas de estos materiales, al igual que ocurre en hormigones y cementos, debido a su influencia sobre las reacciones de hidratación y sobre la reacción puzolánica [Ramezaniampour y Malhota, 1995].

En este apartado se va a estudiar el efecto de las condiciones de curado en morteros compuestos por cenizas de carbón (BARR) y cenizas de biomasa (O-PINA). En todas las muestras se ha empleado yeso como material aglomerante, en una relación ceniza / yeso igual a 4.

La relación agua / sólidos se ha mantenido constante e igual a 0,4 en todos los casos.

7.2.6.1 Condiciones ambientales durante el periodo de curado

Como se ha indicado antes, para este estudio se han utilizado morteros con cenizas volantes de carbón (morteros M) y cenizas de orujillo (morteros MB); todas las muestras fueron desmoldadas al día siguiente de su fabricación y se sometieron a continuación a diferentes condiciones ambientales durante los 28 días de curado.

Las condiciones ambientales seleccionadas han sido:

- Condiciones normales (CN): 20°C y una humedad relativa comprendida entre 45-55%.
- Condiciones de saturación (SAT): 20°C (100% de humedad relativa).
- Condiciones de secado (105): tras 1 día en condiciones ambiente normales (CN), las muestras se han desmoldado y se han sometido durante los 27 días siguientes a una temperatura de 105°C con un 0% de humedad relativa. El día en condiciones normales no ha sido posible suprimirlo, debido a la imposibilidad de introducir el molde en la mufla a 105°C, sin que este se deformase y afectara a la forma del mortero que contiene.

Todas las propiedades han sido medidas en condiciones del laboratorio, tras los 28 días de curado en las condiciones ambientales antes indicadas.

a) Propiedades aislantes

En la Tabla 7.26 se muestran los resultados obtenidos en la medida de E y t_m en las composiciones anteriormente descritas.

Referencia	Tipo de atmósfera	t_m (min)	E (J/g)
M-CN	CN	2,81	76,9
M-105	105	-	22,8
M-SAT	SAT	8,4	232,4
MB-CN	CN	8,15	250,8
MB-105	105	-	56,1
MB-SAT	SAT	10,4	305,7

Tabla 7.26 Propiedades aislantes de morteros curados en diferentes ambientes

Como se desprende de los datos presentados, el tipo de ambiente influye claramente en las propiedades aislantes de los morteros. Así, la exposición de estos a una atmósfera de secado disminuye notablemente sus propiedades aislantes, debido a la eliminación del agua libre (humedad) almacenada en los morteros. Además, parte del agua químicamente unida también es eliminada, al someter a los morteros a temperaturas por encima de 100°C.

La exposición de las muestras a condiciones de saturación produce en cambio un incremento claro del contenido de agua de los morteros, posiblemente porque aumenta muy significativamente el agua libre retenida en los poros, de forma que el pico que aparece en el DSC a 60°C, llega incluso a solaparse con el pico del agua químicamente unida al yeso (como se observa en la Figura 7.37 para los morteros con cenizas de orujillo). La exposición de dichos morteros a una atmósfera de secado (105), disminuye notablemente sus propiedades aislantes, debido a la eliminación de la humedad.

Como se ha señalado en el apartado 7.2.2.2, las cenizas de la combustión de orujillo sufren una evolución con el tiempo, posiblemente debida a su carbonatación, de forma que las cenizas O-PINA se pueden considerar unas cenizas de orujillo carbonatadas, si se comparan con las O-LOMAS. En la Figura 7.37 se muestran las diferencias observadas en el DSC de morteros similares de yeso, uno con cenizas de O-LOMAS (no carbonatada) y otro con cenizas O-PINA (carbonatada), después de 28 días de curado en condiciones normales. Como se puede apreciar claramente, en el mortero de O-PINA se producen cambios que se manifiestan en la aparición de tres picos bien diferenciados, mientras que en el mortero con cenizas O-LOMAS sólo aparece un pico principal. Esto indica que, además de la evolución de las cenizas con el tiempo, en el mortero parece darse también algún tipo de reacción entre el yeso y la ceniza, lo que explicaría los cambios producidos.

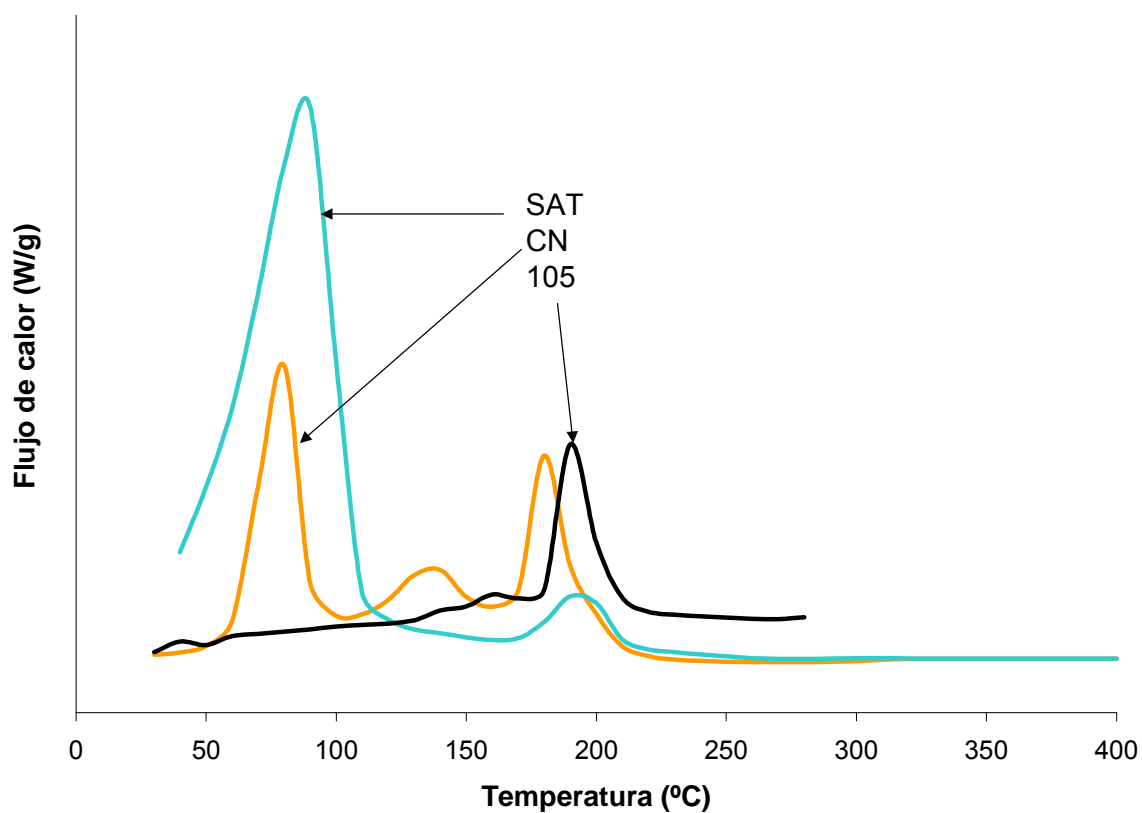


Figura 7.37 DSC de morteros de biomasa en diferentes condiciones de curado

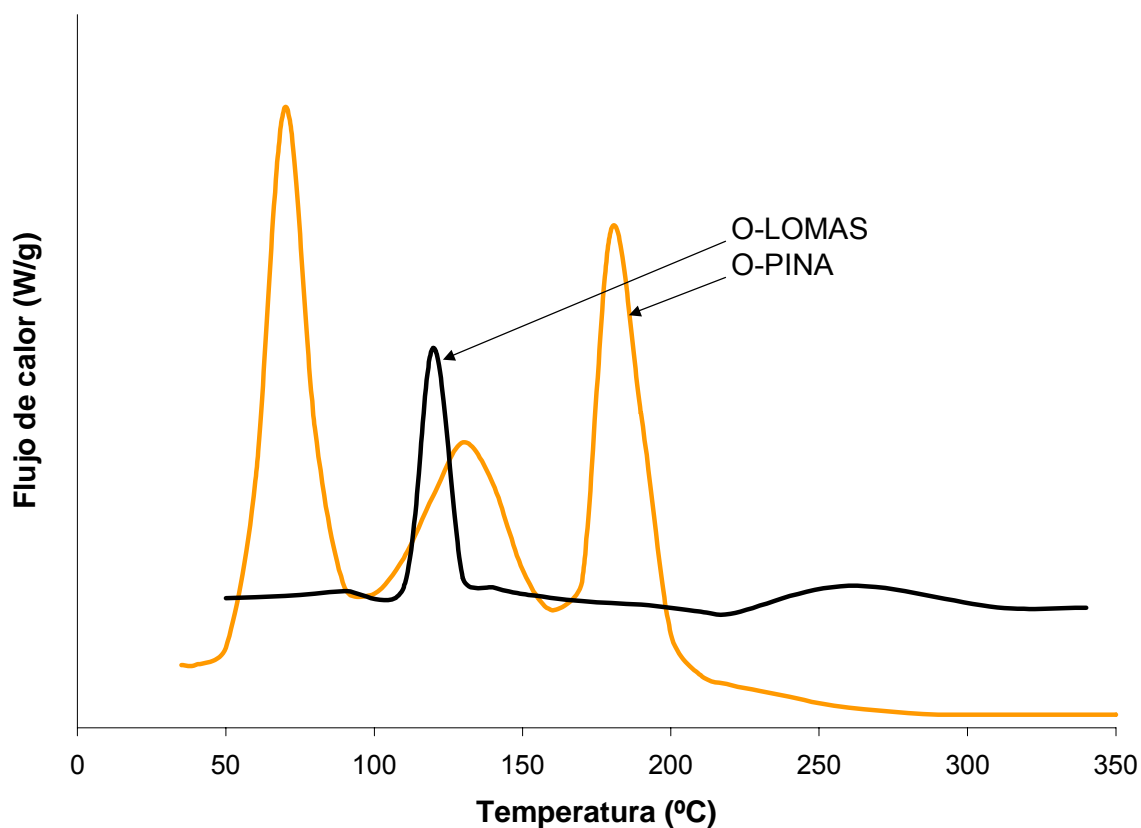


Figura 7.38 DSC de morteros con cenizas O-PINA y O-LOMAS

Resulta difícil, sin realizar otras pruebas complementarias, aclarar las transformaciones del mortero, pero podría interpretarse que de los tres picos observados en DSC del mortero con O-PINA, el primero podría ser debido a la humedad, el segundo, al agua aportada por el yeso (químicamente unida), que se reduce con respecto al tamaño que presenta en el mortero con cenizas O-LOMAS, y el último, a transformaciones sufridas por algunos de los productos de degradación de la ceniza, anteriormente comentados en el punto 7.2.2.2 (evolución con el tiempo de las cenizas de orujillo).

En la Figura 7.37 se muestran los termogramas DSC correspondientes a los morteros de cenizas de orujillo O-PINA curado en las tres condiciones estudiadas. A la vista de la interpretación anterior, se puede decir que la exposición del mortero a una atmósfera de saturación aumenta muy significativamente el agua libre retenida en los poros, de forma que se produce un recrecimiento del pico a 60°C que acaba solapándose con el correspondiente al agua químicamente unida al yeso (2º pico). En cambio, al someter al mortero a temperaturas por encima de 200°C, desaparece el agua libre y prácticamente lo hace también el agua ligada. Según esta interpretación, el pico del yeso casi habría desaparecido tras el calentamiento del mortero a 105°C, una temperatura que aceleraría las reacciones antes comentadas entre el yeso y la ceniza.

En los morteros con cenizas de orujillo curadas en atmósfera saturada, además de aumentar el tamaño de la meseta de evaporación por el agua libre, los morteros no se rompen durante el ensayo de resistencia al fuego como les ocurre a los morteros curados en condiciones normales. Esto es debido probablemente a que el mortero curado en condiciones de saturación contiene más agua, y como consecuencia de su evaporación genera una mayor porosidad, lo que facilita la difusión del vapor de agua.

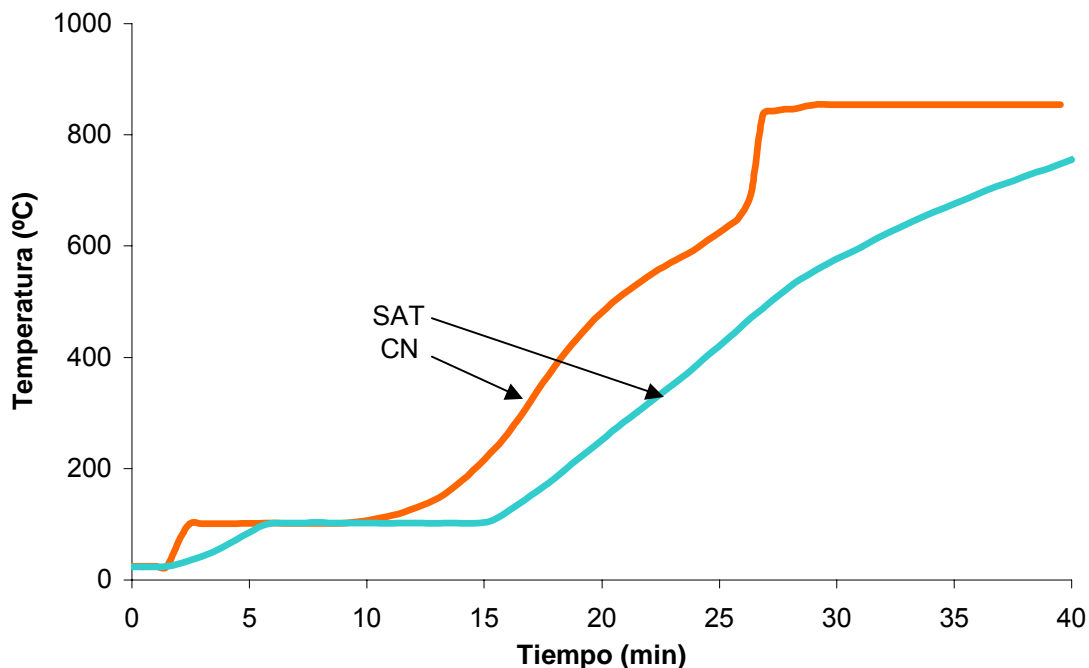


Figura 7.39 Medida de la capacidad aislante de morteros con cenizas de orujillo en diferentes condiciones de curado

Como se observa en la Figura 7.39, la pendiente de la curva se hace menor en el mortero curado en atmósfera de saturación, lo que produce un aumento de su t_{400} . En la misma figura se puede apreciar la clara rotura de la muestra que aparece en el mortero curado en condiciones normales, cuando la temperatura en el centro del cilindro se sitúa en torno a los 600°C.

b) Propiedades mecánicas

En la Tabla 7.27 se recogen los datos correspondientes a la densidad, la resistencia a compresión antes del ensayo de resistencia al fuego, el módulo dinámico de elasticidad y la dureza superficial de las composiciones anteriormente mencionadas.

Referencia	ρ (kg/m ³)	$R_c(0)$ (MPa)	E_d (MPa)	D (Shore C)
M-CN	1290	0,8	2,1	47
M-105	1240	0,7	1,3	44
M-SAT	1330	1,1	-	47
MB-CN	1270	3,2	1,9	62
MB-105	1245	0,5	1,3	36
MB-SAT	1352	0,6	-	16

Tabla 7.27 Propiedades mecánicas de morteros curados en diferentes atmósferas

En atmósfera saturada se produce un aumento de peso de los morteros respecto al inicial, debido al agua retenida por el mortero, y el consiguiente aumento de su densidad.

En morteros con cenizas de carbón, el curado en atmósfera húmeda produce un pequeño incremento de sus propiedades mecánicas, mientras que el curado en atmósfera seca, las reduce ligeramente.

En morteros con cenizas de orujillo las condiciones de curado influyen significativamente en las propiedades mecánicas. En condiciones húmedas, el exceso de agua disminuye las características mecánicas del mortero en gran medida.

En cambio, en atmósfera seca, la ausencia de agua dificulta el proceso de hidratación del material durante el fraguado (tiempo final de fraguado = 38,3 horas).

7.2.6.2 Condiciones ambientales tras el periodo de curado

En este apartado se ha estudiado el efecto que tiene la exposición a sucesivos ciclos de condiciones SAT y CN, sobre las propiedades aislantes y mecánicas de los morteros que contienen cenizas volantes, tal y como se puede observar

en la Figura 7.40. Para este estudio se han seleccionado morteros, tanto con cenizas de carbón (BARR), como con cenizas de biomasa (O-PINA).

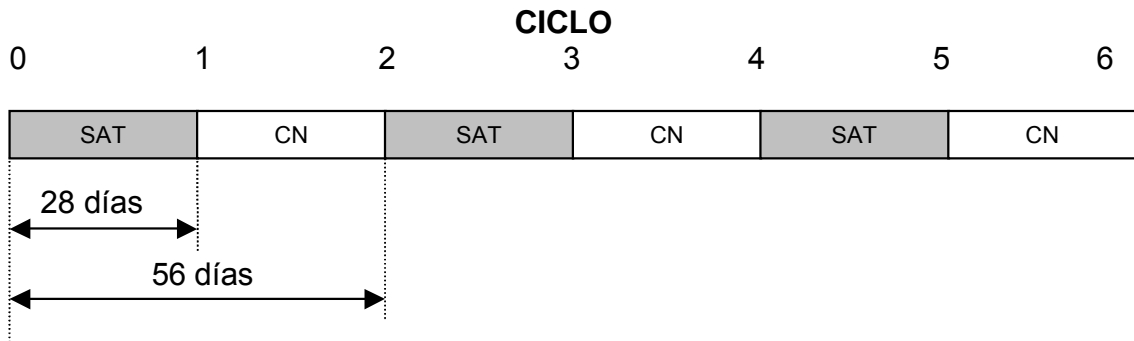


Figura 7.40 Esquema de los ciclos de exposición de los morteros

a) Efectos en morteros con cenizas de carbón

En la Figura 7.41 se muestran los resultados obtenidos mediante calorimetría de barrido diferencial, en diferentes momentos de los ciclos de exposición realizados, con morteros de cenizas de carbón. Como se muestra en la figura, las curvas correspondientes después de los ciclos de saturación (1 y 3 ciclos) son muy similares entre sí, de igual forma las energías absorbidas por el mortero tras un periodo en condiciones CN son similares entre sí (2 y 4 ciclos).

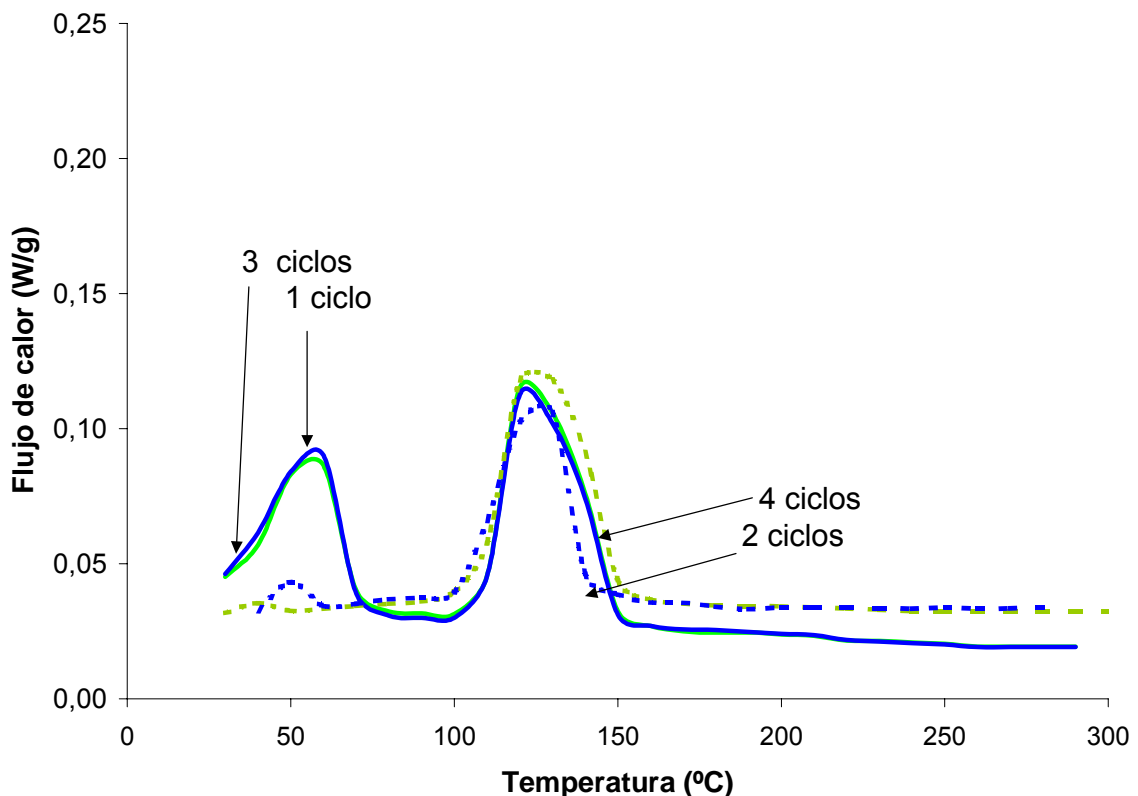


Figura 7.41 Evolución de la energía absorbida por los morteros con cenizas de carbón, tras diferentes ciclos de saturación-condiciones normales

Sin embargo, si se comparan periodos en condiciones CN con periodos en condiciones SAT, la energía absorbida disminuye, debido a que la cantidad de agua retenida en atmósfera normal es muy inferior, reduciéndose el pico que aparece a 60°C. Por el contrario, el pico debido al yeso (120-130°C) en todo momento es muy parecido.

La evolución de la resistencia a compresión de los morteros tras la exposición a un cierto número de ciclos se muestra en la Tabla 7.28. Como se puede observar, los morteros con cenizas de carbón experimentan un ligero, pero continuado incremento con el paso del tiempo, independientemente del tipo de ciclo.

Ciclo	R _c (0) (MPa)
1	0,91
2	0,92
3	0,97
4	1,02
5	1,05
6	1,06

Tabla 7.28 Evolución de la resistencia a compresión de morteros con cenizas de carbón, tras diferentes ciclos de saturación-condiciones normales

b) Efectos en morteros con cenizas de orujillo

En los morteros con cenizas de orujillo, la energía absorbida después de cada ciclo SAT (ciclo impar) es muy parecida en todos los casos. Sin embargo, la energía absorbida después de cada periodo en condiciones CN (ciclos pares) disminuye respecto a la energía absorbida después de un periodo en condiciones SAT (Figura 7.42).

En la Figura 7.43 se muestra la evolución de la resistencia a compresión de morteros con cenizas de biomasa. Durante el primer ciclo (SAT) se obtiene un mortero con una baja resistencia a compresión, tal y como se ha mostrado en el apartado 7.2.6.1. Sin embargo, tras un ciclo en condiciones CN, la resistencia a compresión se incrementa, aunque sin llegar a alcanzar el valor obtenido cuando el curado inicial se produce en condiciones CN (3,2 MPa). Posteriormente tras otro periodo en condiciones SAT, la resistencia a compresión vuelve a disminuir, de forma que se puede concluir que tras un periodo en atmósfera húmeda, el mortero disminuye sus propiedades mecánicas, produciéndose una evolución cíclica, con incrementos seguidos de reducciones de las mismas.

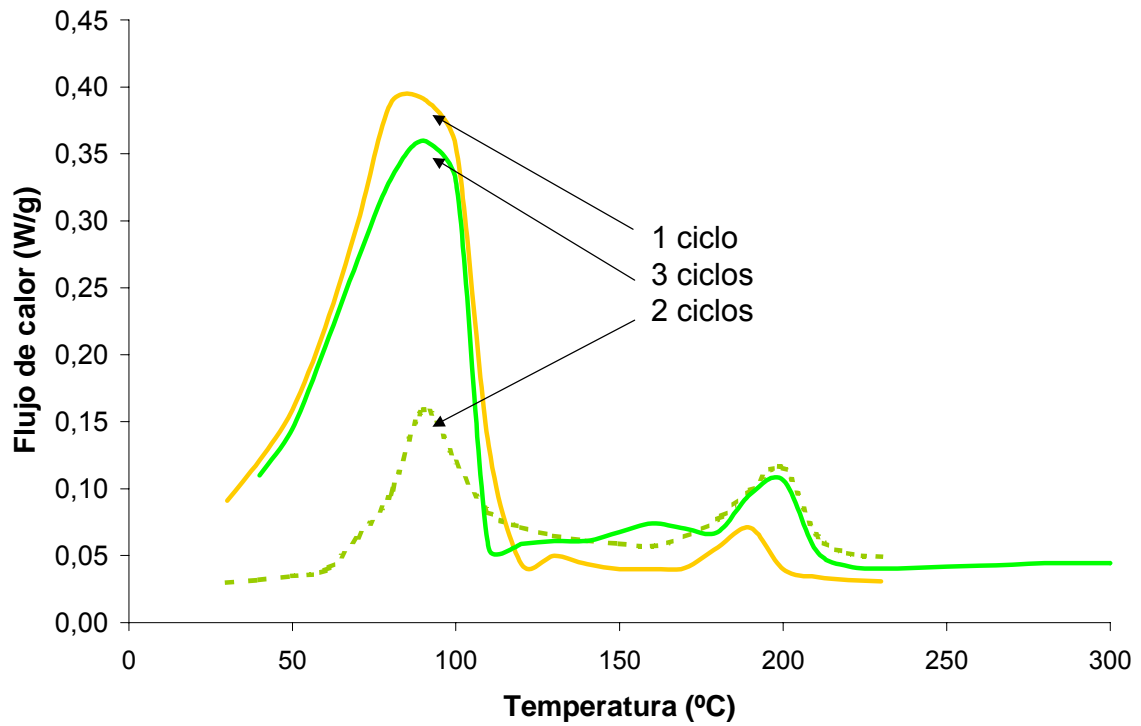


Figura 7.42 Evolución de la energía absorbida por los morteros con cenizas de orujillo, tras diferentes ciclos de saturación-condiciones normales

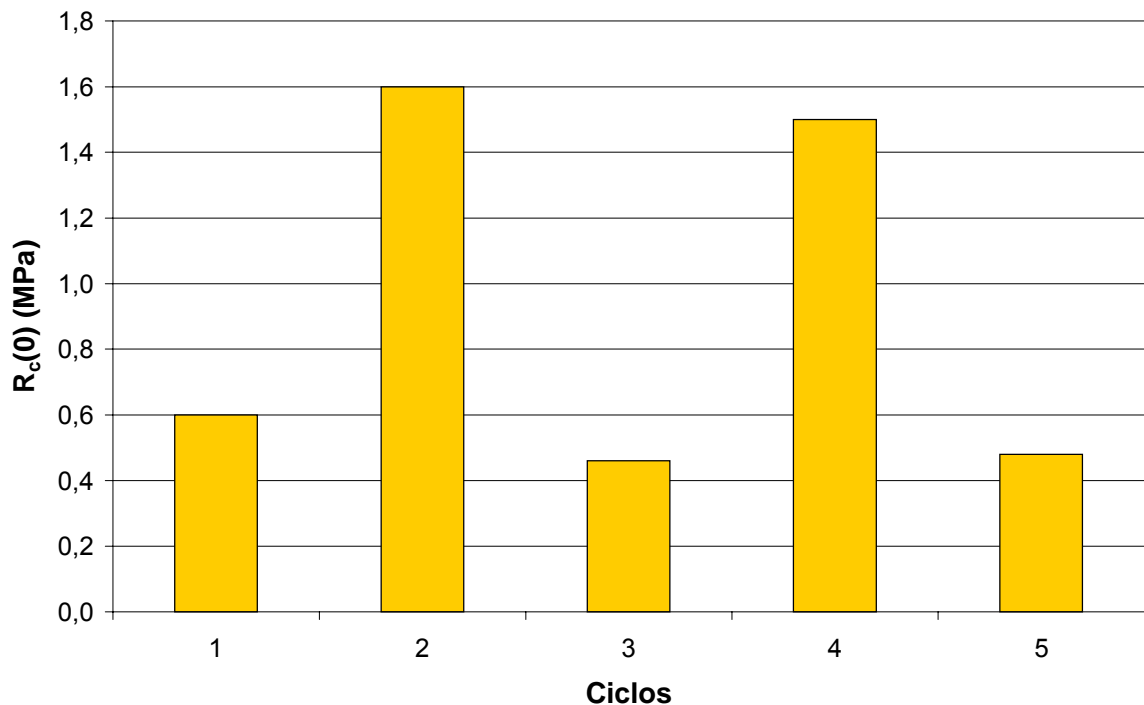


Figura 7.43 Comparación de la resistencia a compresión de morteros con ceniza de orujillo en diferentes momentos de los ciclos de curado

7.2.7 INFLUENCIA DE LOS ADITIVOS

En este apartado se ha estudiado la influencia en las propiedades aislantes y mecánicas de ciertos aditivos, añadidos en casi todos los casos en pequeñas proporciones a las composiciones del mortero (0-10%). La dosis empleada (d) se ha definido en esta tesis como:

$$d = \text{g de A} / (\text{g de C+AG})$$

donde: - A: aditivo
- C: ceniza
- AG: aglomerante

El efecto de los aditivos se ha determinado pues, estudiando la variación que provocan en las propiedades de un mortero con una relación ceniza / aglomerante 4. La relación agua / sólidos se ha mantenido constante e igual a 0,4 en todos los casos. Todas las propiedades de los morteros se han medido tras un periodo de curado de 28 días, en condiciones normales de laboratorio.

Los aditivos estudiados pertenecen a una de las dos siguientes categorías: los que pretenden mejorar las propiedades aislantes, pudiendo afectar positiva o negativamente a las propiedades mecánicas y los que persiguen mejorar exclusivamente las propiedades mecánicas, sin afectar a las propiedades aislantes.

La ceniza empleada en este apartado ha sido ceniza BARR o MEIR, mientras que el aglomerante puede ser cemento Pórtland (CPO) o yeso (Y).

Se han estudiado aditivos que afectan fundamentalmente a las propiedades aislantes, dentro de este tipo de aditivos se ha estudiado el efecto de distintas sales hidratadas: $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, además se han estudiado otras como: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ pero éstas últimas han presentado resultados muy similares a las mostradas en esta tesis. Se han estudiado otros aditivos que se descomponen endotérmicamente: $\text{Al}(\text{OH})_3$ y $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Otros aditivos producen un efecto mixto: los cementos Sorel y la vermiculita afectan a las propiedades aislantes y mecánicas de los morteros.

Existen aditivos que mejoran exclusivamente las propiedades mecánicas, sin afectar a las propiedades aislantes, entre ellos se han ensayado silicatos y fibras, dentro de los silicatos se han utilizado el silicato de etilo y el silicato de sodio, pero los resultados de este último no mejoran los obtenidos con el de etilo, por lo que no se muestran en este trabajo. Dentro de las fibras se han estudiado tanto inorgánicas (fibras de vidrio) como sintéticas (polipropileno).

7.2.7.1 Aditivos

Cloruro de magnesio (A)

El análisis del proceso de descomposición del $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ por calentamiento no está perfectamente definido, sin embargo, según algunos autores [Esmail et al., 2001], cuando el compuesto se somete a una alta temperatura, pueden distinguirse tres pasos en su descomposición: primero, pérdida de agua hasta $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; segundo, transformación en $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y tercero, descomposición del $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en óxido de magnesio y clorhídrico.

Para el estudio de este aditivo se han comparado las propiedades de morteros que utilizan cemento Pórtland como aglomerante, y diferentes dosis de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. En la Tabla 7.29 se muestran tanto las composiciones ensayadas, como los valores de las propiedades aislantes y mecánicas medidas.

Referencia	d	ρ (kg/m^3)	E (J/g)	$R_c(0)$ (MPa)
BARR-CPO-A0	0	1363	16,9	1,3
BARR-CPO-A5	5	1320	34,5	1,0
BARR-CPO-A10	10	1282	86,6	0,9

Tabla 7.29 Propiedades de morteros con $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Como puede observarse en la tabla anterior, la adición de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ produce un aumento considerable de las propiedades aislantes (contenido de agua y E), debido a que esta sal aporta una gran cantidad de agua que es liberada a unos 60°C , tal y como se muestra en la Figura 7.44. Por otro lado, este aditivo provoca un descenso general de las propiedades mecánicas, aunque en todos los casos se consigue una mínima resistencia mecánica.

Sulfato de magnesio (B)

En este caso se trata de una sal hidratada cuya fórmula molecular es $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

La entalpía de evaporación de toda el agua contenida en el $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ vale $1366,6 \text{ J/g}$, cuyo DSC se muestra en la Figura 7.45, un valor que hace a este aditivo interesante desde el punto de vista de la protección pasiva contra el fuego

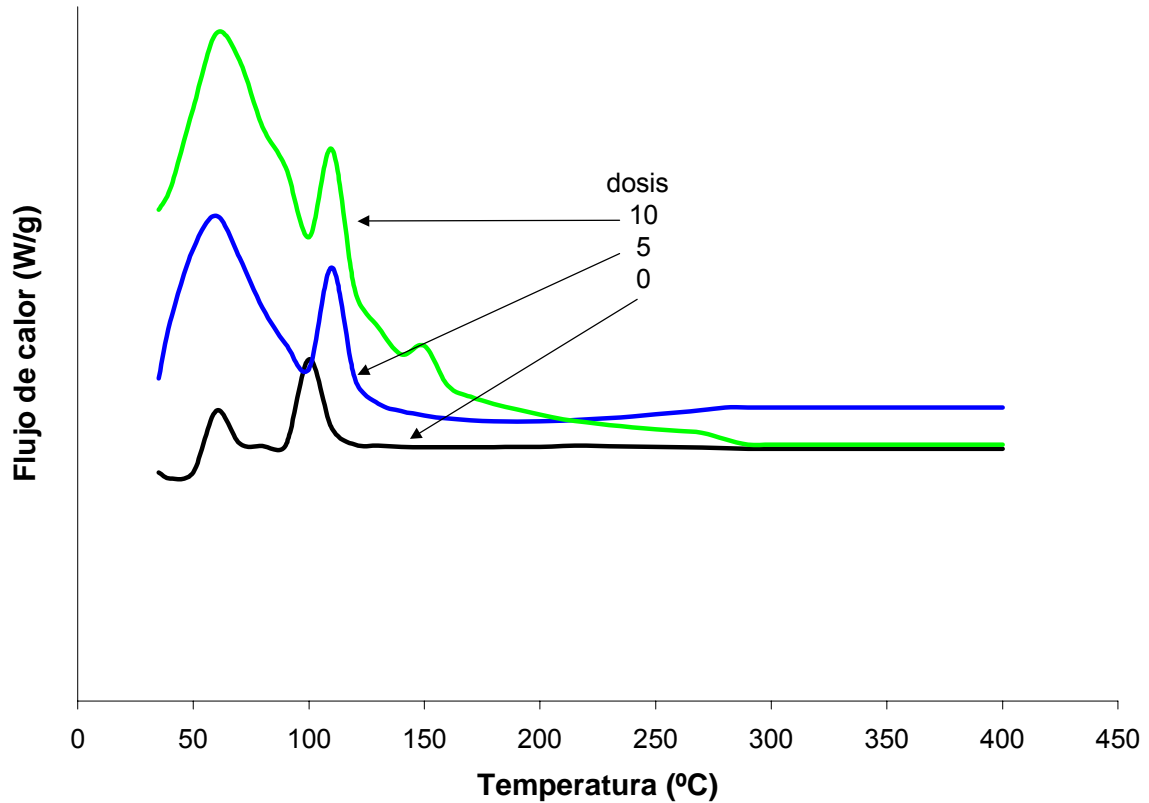


Figura 7.44 Ensayos DSC de diferentes morteros con $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

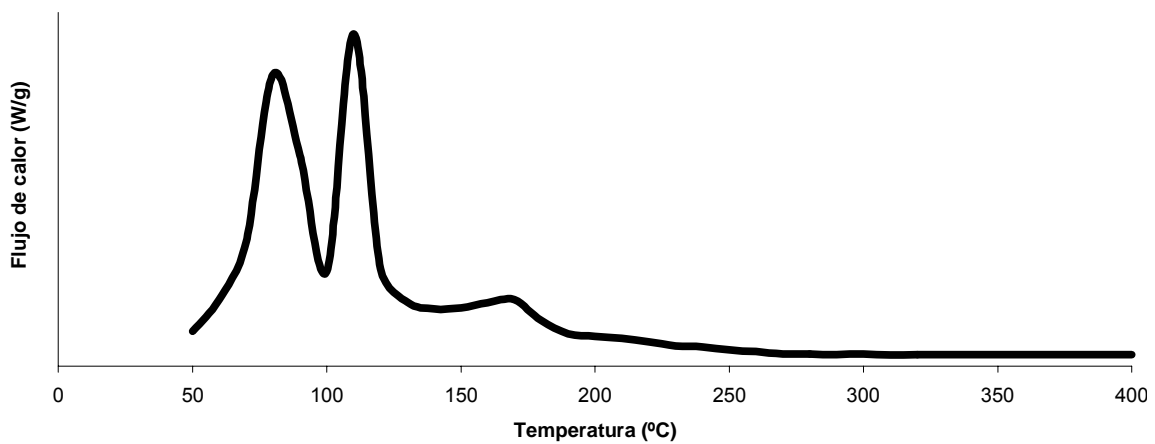


Figura 7.45 DSC del $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ puro

En la Tabla 7.30 se muestran las composiciones utilizadas para estudiar el efecto del sulfato de magnesio, en morteros de cenizas con yeso.

Como se puede apreciar, el uso de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ aumenta la energía absorbida. Este incremento es debido al aumento del pico correspondiente al agua libre (70°C), tal y como se observa en la Figura 7.46. Además, el pico a 120°C se ensancha apreciablemente, mientras que la descomposición a 180°C produce un pico muy pequeño.

Referencia	d	ρ (kg/m ³)	E (J/g)	R _c (0) (MPa)
BARR-Y-B0	0	1290	76,7	0,8
BARR-Y-B5	5	1333	83,1	0,9
BARR-Y-B10	10	1378	116,8	2,2

Tabla 7.30 Composiciones y parámetros de morteros con MgSO₄·7H₂O como aditivo

En la tabla anterior también aparece la resistencia a compresión del mortero con y sin aditivo, antes de ser sometido al ensayo de la medida de la capacidad aislante. La resistencia a compresión del mortero aumenta con la cantidad de aditivo debido, a la formación de CaSO₄ por reacción entre el SO₄²⁻ del sulfato de magnesio y el Ca²⁺ presente en la ceniza [Chimenos et al., 2005].

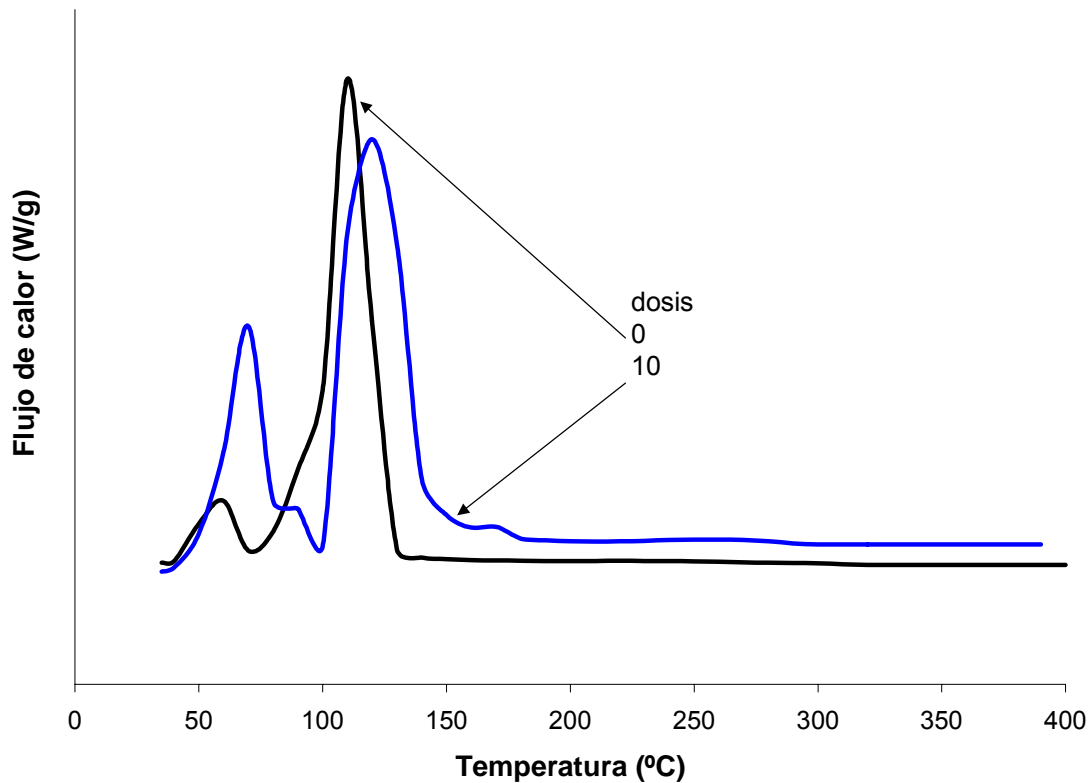


Figura 7.46 DSC de los morteros ensayados con sulfato de magnesio como aditivo

Cemento Sorel (C)

En este apartado se trata de estudiar el efecto de la adición conjunta de MgCl₂·6H₂O y MgO en presencia de agua, en proporciones molares 1:5:13 respectivamente, de forma que se pueden formar dos posibles compuestos: 5Mg(OH)₂MgCl₂·8H₂O, comúnmente llamado fase 5, y 3Mg(OH)₂MgCl₂·5H₂O, llamado fase 3.

En la Tabla 7.31 se muestran las composiciones utilizadas para estudiar el efecto de la adición de Cemento Sorel a los morteros. Este estudio se ha realizado en morteros con cemento Pórtland.

Referencia	d	ρ (kg/m ³)	E (J/g)	R _c (0) (MPa)
BARR-CPO-C0	0	1360	16,9	1,3
BARR-CPO-C10	10	1283	93,2*	3,0

Tabla 7.31 Composiciones y parámetros de morteros con cemento Sorel como aditivo

*NOTA: E incluye todos los picos que aparecen en el DSC

Como se desprende de los datos recogidos en la tabla anterior, la adición de cemento Sorel produce un aumento de la energía absorbida por los morteros, debido a la aparición de un nuevo pico a 220°C (Figura 7.47).

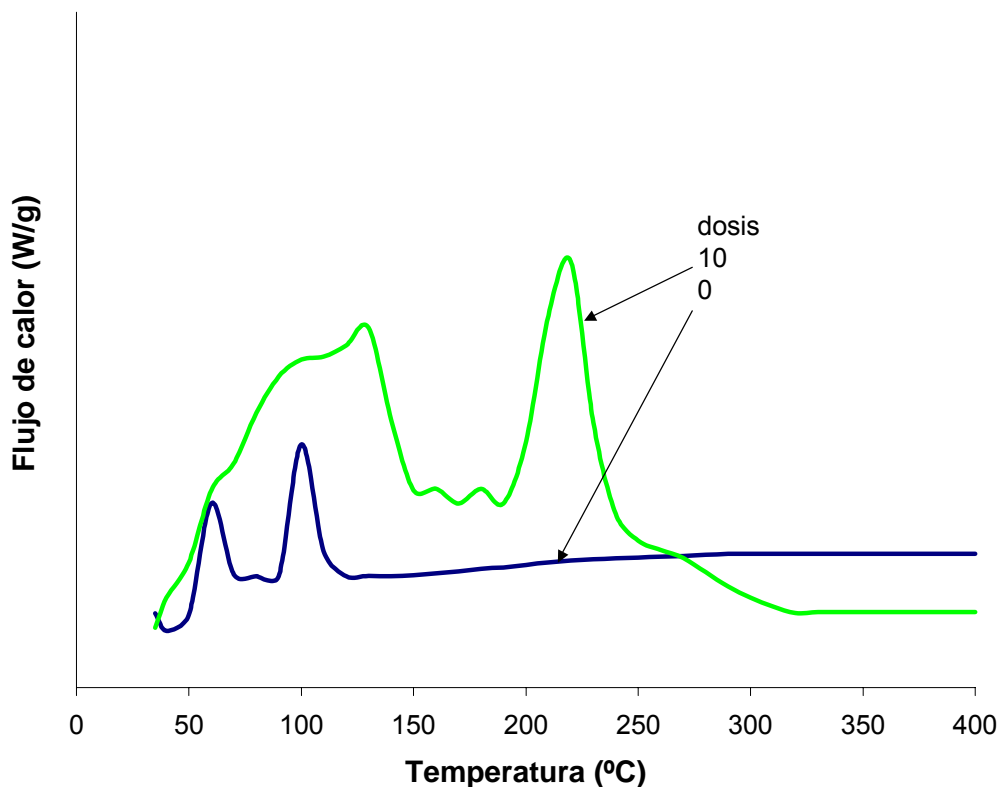


Figura 7.47 DSC de morteros con cemento Sorel como aditivo

Además, la adición de cemento Sorel, disminuye la densidad y produce un aumento significativo de la resistencia a compresión del mortero.

Vermiculita exfoliada (D)

La vermiculita es un silicato hidratado de magnesio, aluminio y hierro, de estructura escamosa, habitualmente presente en morteros usados para la protección contra el fuego [Vilches et al. (2002b), Vilches et al. (2003)].

Se ha estudiado el efecto de la adición de vermiculita (molida (VER1) y sin moler (VER2)). En este caso se ha empleado yeso como aglomerante.

En la Tabla 7.32 se muestran los diferentes parámetros medidos en morteros con vermiculita.

Referencia	Aditivo	d	ρ (kg/m ³)	E (J/g)	R _c (0) (MPa)
BARR-Y-D0	-	0	1290	76,6	0,8
BARR-Y-DM7,5	VER1	7,5	1160	79,2	2,0
BARR-Y-D7,5	VER2	7,5	1090	71,8	1,6

Tabla 7.32 Propiedades de morteros con vermiculita

Como puede apreciarse, el mortero con vermiculita molida presenta una E similar a las del mortero sin vermiculita, mientras que es menor en el mortero con vermiculita original (sin moler). En resumen, el efecto de este aditivo desde el punto de vista aislante, es similar al del yeso en la vermiculita molida o inferior en la vermiculita original, como se observa en la Figura 7.48, ya que la menor duración de la meseta en el mortero con vermiculita sin moler se traduce en una menor t_{400} .

La densidad del mortero disminuye con la adición de vermiculita, tanto molida como sin moler. Las propiedades mecánicas de los morteros con vermiculita se ven claramente alteradas, aumentando la resistencia a la compresión, especialmente en el caso de la vermiculita molida en más de un 100%.

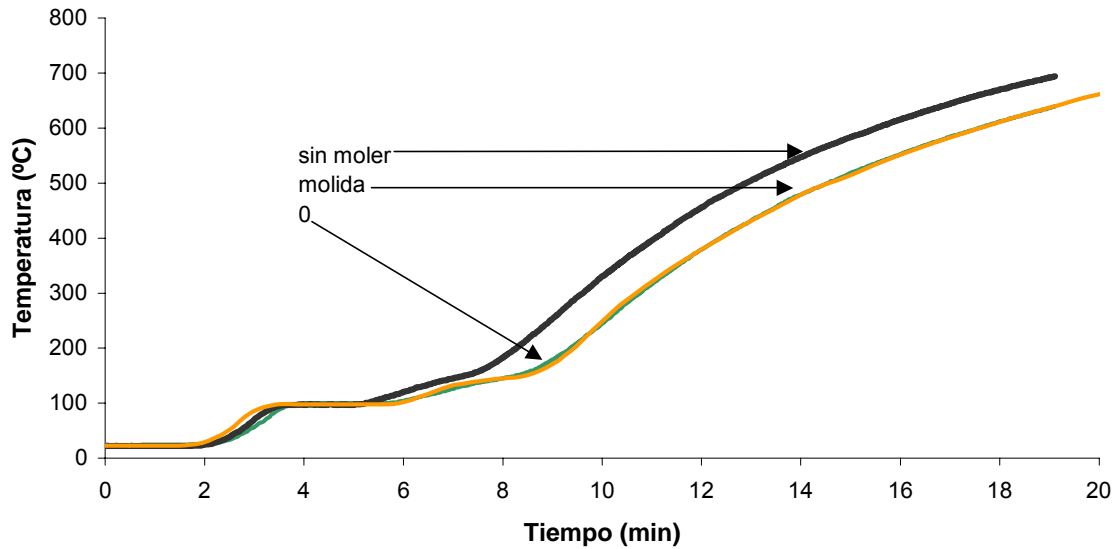


Figura 7.48 Ensayo de resistencia al fuego de morteros con vermiculita

Hidróxido de aluminio (E)

El $\text{Al}(\text{OH})_3$ es un compuesto usado como retardante del fuego, debido a que cuando se calienta en torno a los 250°C , se produce su descomposición endotérmica según la reacción [Camino et al., 2001]:



de forma que absorbe calor, liberando agua en forma de vapor.

Para el estudio de este aditivo se utilizó yeso como material aglomerante.

En la Tabla 7.33 se muestran las composiciones ensayadas y los distintos valores de las propiedades aislantes y mecánicas medidas.

Referencia	d	ρ (kg/m^3)	E (J/g)	$R_c(0)$ (MPa)
BARR-Y-E0	0	1290	76,7	0,8
BARR-Y-E5	5	1280	138,6*	1,2
BARR-Y-E7,5	7,5	1272	149,2*	1,4

Tabla 7.33 Propiedades de morteros con $\text{Al}(\text{OH})_3$

*NOTA: E incluye todos los picos que aparecen en el DSC.

El hidróxido de aluminio produce un aumento significativo del valor de la energía absorbida por los morteros en todos los casos, si bien cabe destacar que dicho aumento es debido a la extensión de la integración hasta 270°C , para incluir un nuevo pico. Este fenómeno es debido a la descomposición del $\text{Al}(\text{OH})_3$, reacción que como se ha comentado anteriormente, se produce en torno a los 250°C , tal como se manifiesta en la Figura 7.49.

La adición de hidróxido de aluminio produce además un aumento de la resistencia a compresión, directamente relacionado con la dosificación empleada.

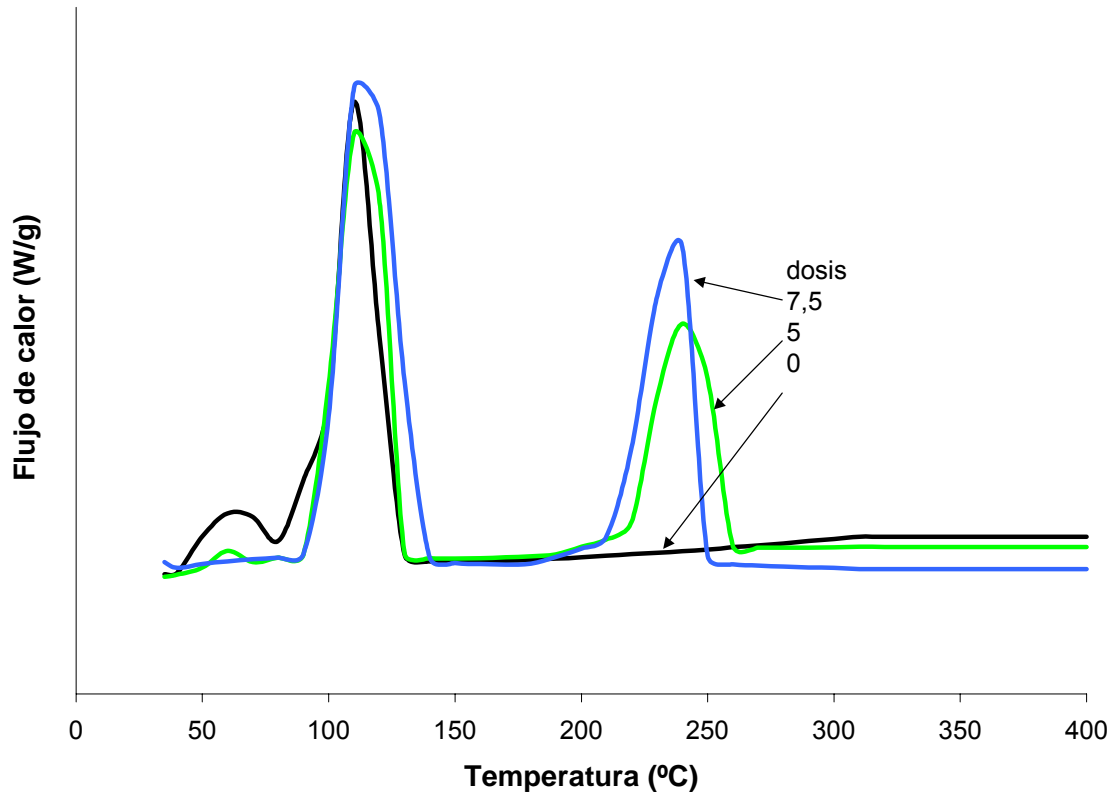


Figura 7.49 DSC de morteros con $\text{Al}(\text{OH})_3$ como aditivo

Los morteros con $\text{Mg}(\text{OH})_2$ presentan en el ensayo en DSC un pico a 320°C , similar al estudiado para el $\text{Al}(\text{OH})_3$, sin embargo, la resistencia a compresión disminuye notablemente al incrementar la dosis de hidróxido de magnesio.

Silicato de etilo (K)

En la Tabla 7.34 se muestran las diferentes composiciones empleadas para estudiar el efecto del silicato de etilo, sus propiedades mecánicas y sus propiedades aislantes.

Las muestras se han preparado manteniendo una relación ceniza / aglomerante constante e igual a 4, y se han dejado curar durante 28 días en condiciones normales (CN) de laboratorio. Tras los 28 días de curado, las muestras se han sumergido totalmente en un baño con silicato de etilo, durante 24 horas, y posteriormente se han dejado durante 28 días más al aire, en las condiciones normales de laboratorio. Durante este segundo periodo de 28 días se supone que se ha producido la polimerización del silicato en el mortero, y por tanto la consolidación del producto. El estudio realizado se refiere a la variación de las propiedades en diferentes morteros, tras el proceso de consolidación.

Como se puede observar de los datos aportados, la energía absorbida por los morteros disminuye levemente en casi todos los casos. La razón de este comportamiento probablemente tiene que ver con la naturaleza hidrófuga del silicato de etilo, lo que reduce la presencia de humedad en las muestras.

Referencia	E (J/g)	ρ (kg/m ³)	R _c (0) (MPa)	E _d (GPa)	D (Shore C)
BARR-CPO-K	8,6 (19,6)	1385 (1363)	7,1 (1,3)	4,5 (2,8)	71 (63)
BARR-Y-K	70,9 (76,7)	1375 (1290)	4,0 (1,1)	4,8 (2,1)	70 (50)
BARR-HC-K	0,4 (2,5)	1320 (1219)	8,4 (0,4)	3,5 (1,5)	69 (45)
BARR-MKP-K	238,9 (247,1)	1395 (1147)	3,1 (0,7)	1,5 (2,2)	57 (52)
MEIR-Y-K	79,6 (81,9)	1000 (811)	1,4 (0,5)	1,2 (0,5)	48 (24)
ALP129F-Y-K	83,7 (74,6)	875 (675)	0,7 (0,1)	0,2 (0,2)	36 (9)
ALP133F-Y-K	74,3 (81,1)	1030 (896)	4,8 (0,3)	1,9 (0,33)	50 (38)

Tabla 7.34 Propiedades de los morteros tras el proceso de consolidación con silicato de etilo

NOTA: los valores entre paréntesis son los de las composiciones sin consolidante

La densidad aumenta en todos los casos debido al proceso de impregnación posible relleno de poros que ocurre en el mortero. Desde el punto de vista mecánico, se puede observar en cambio, como el empleo del silicato de etilo produce un extraordinario desarrollo de las propiedades mecánicas, aumentando R_c(0) en todos los casos más de un 250%. La dureza superficial aumenta también en todos los casos, al igual que el módulo dinámico de elasticidad, por lo que es de esperar que también aumente la resistencia a flexión (ver apartado 7.1.2.1).

Para comprender el efecto del silicato de etilo en los morteros se ha estudiado la evolución de la resistencia a compresión durante los períodos de fraguado y consolidación. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 7.50. En ella se puede observar como justo tras la inmersión de la muestra, se produce un importante aumento de la resistencia a compresión de las dos composiciones representadas, estabilizándose ésta a los 15 días de la consolidación.

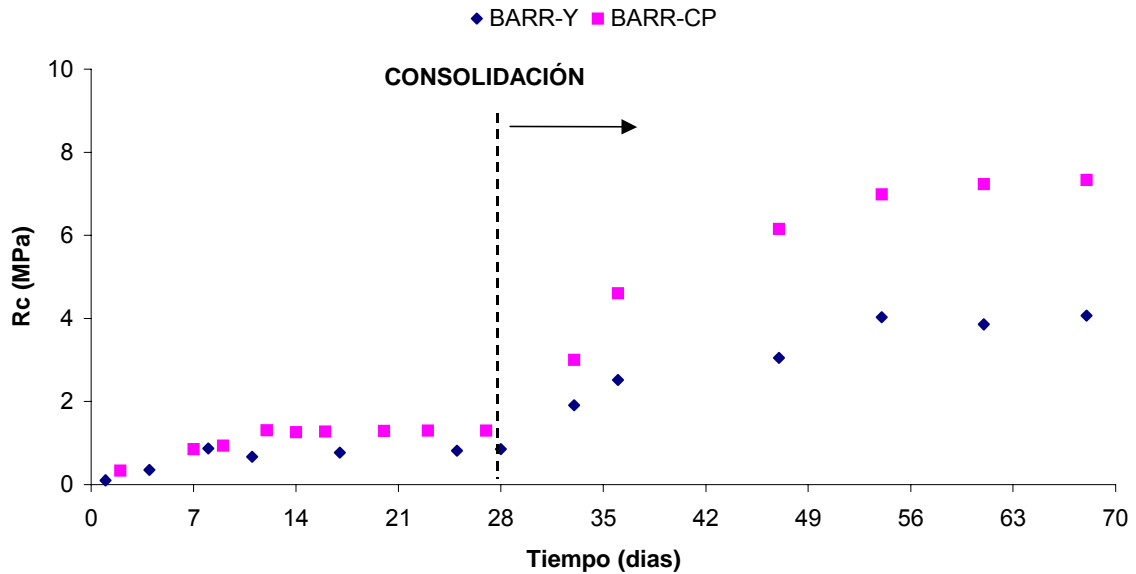


Figura 7.50 Evolución de la resistencia a compresión de morteros durante el curado y la consolidación con silicato de etilo

El tratamiento con silicato de sodio ha producido morteros con menores propiedades mecánicas que las alcanzadas con silicato de etilo, no llegándose para ninguna de las muestras ensayadas a incrementos de la resistencia a compresión mayores del 20%.

Fibra de vidrio (L)

En este apartado se describe el efecto de una fibra inorgánica, en este caso la de vidrio, sobre morteros con cenizas BARR, tanto en morteros con cemento como con yeso. En la Tabla 7.35 se muestran las diferentes composiciones estudiadas, y sus propiedades mecánicas.

Referencia	d	ρ (kg/m ³)	R _c (0) (MPa)	R _f (MPa)
BARR-CPO-L0	0	1363	1,3	1,3
BARR-CPO-L1	1	1290	2,3	1,9
BARR-Y-L0	0	1290	0,8	1,1
BARR-Y-L0,5	0,5	1260	2,3	1,6
BARR-Y-L1	1	1220	2,1	1,4
BARR-Y-L2,7	2,7	1201	1,9	1,3

Tabla 7.35 Propiedades de morteros con fibra de vidrio

Como se puede apreciar, la resistencia a compresión de los morteros con fibra de vidrio aumenta en todos los casos, si bien existe un óptimo para la dosis en torno a 0,5. Lo mismo ocurre con la resistencia a flexión.

En cambio, la dureza superficial de morteros con fibra de vidrio disminuye en todos los casos, posiblemente debido a las discontinuidades que dichas fibras producen en el material.

Se ha estudiado también el efecto de la fibra de vidrio sobre la capacidad aislante de los morteros, observándose que esta no varía apreciablemente para las dosificaciones empleadas (Figura 7.51).

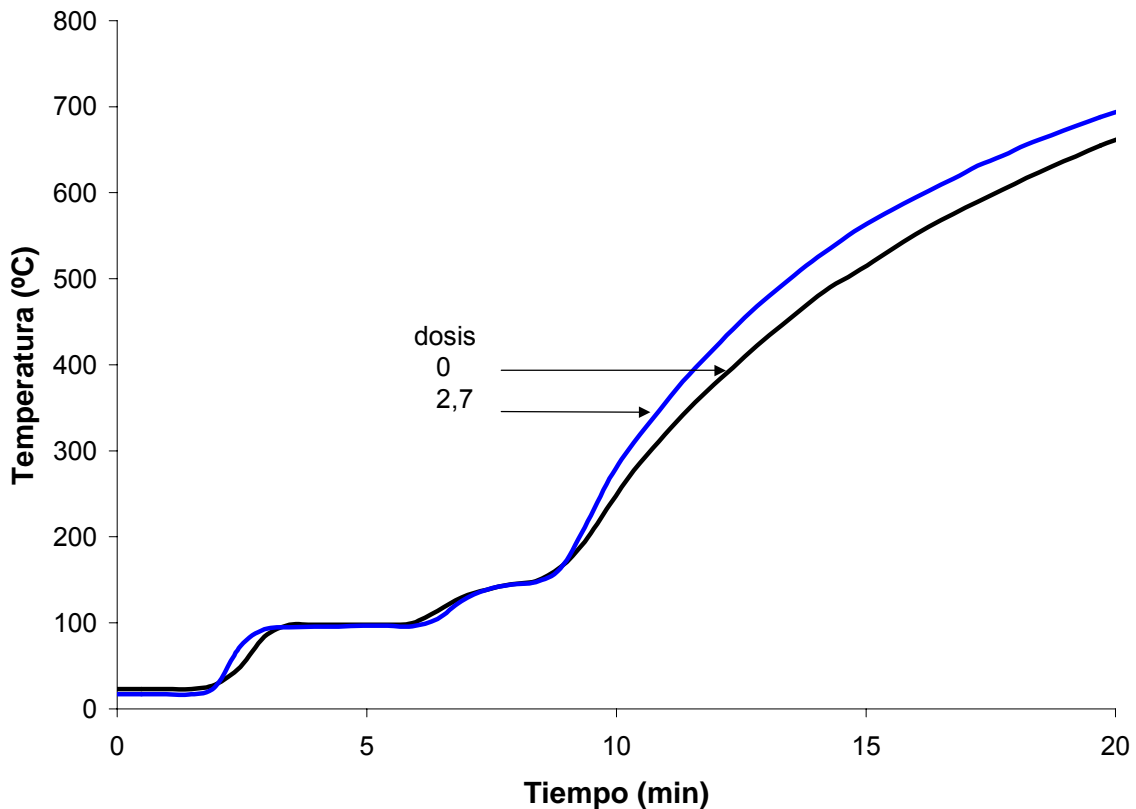


Figura 7.51 Influencia de la fibra de vidrio en la capacidad aislante de los morteros

Fibra de polipropileno (M)

Para ver el efecto producido por las fibras sintéticas, y poder compararlas con la fibra inorgánica, se ha estudiado la adición de fibras de polipropileno en morteros con diferentes cenizas de carbón (BARR y MEIR) y yeso.

Para poder emplear estas fibras, que originalmente se encuentran en forma de redes plegadas de 3-4 cm de longitud, es necesario incrementar el tiempo de amasado, ya que estas se abren durante dicho proceso.

Referencia	d	ρ (kg/m ³)	R _c (0) (MPa)	R _f (MPa)
BARR-Y-M0	0	1290	0,8	1,1
BARR-Y-M1	1	1270	2,9	2,8
MEIR-Y-M0	0	811	0,5	0,2
MEIR-Y-M1	1	826	0,5	0,3
MEIR-Y-M2	2	753	1,3	0,2

Tabla 7.36 Propiedades de morteros con fibras de polipropileno

Como se desprende de los datos indicados en la Tabla 7.36, todas las resistencias a compresión y flexión se ven sensiblemente mejoradas por la adición de este tipo de fibra para unas dosis (d) de 1-2. En resumen, las fibras de polipropileno presentan un comportamiento muy similar al de la fibra de vidrio.

7.2.7.2 Resumen del estudio de los aditivos

En los apartados anteriores se ha estudiado la influencia de varios aditivos, en las propiedades aislantes y mecánicas de morteros de cenizas. Desde el punto de vista de su efecto pueden clasificarse en dos categorías: aditivos que mejoran fundamentalmente las propiedades aislantes (sales hidratadas y compuestos que se descomponen endotérmicamente) y aditivos que mejoran las propiedades mecánicas (silicatos y fibras).

Las sales hidratadas presentan la ventaja de un aporte importante de agua al mortero, si bien presentan los siguientes inconvenientes:

- Gran parte del agua que suministran se evapora a baja temperatura (<80°C), lo cual hace que las condiciones ambientales de preparación y trabajo del mortero influyan notablemente en su contenido de agua.
- Una parte de las sales se disuelve durante el amasado con agua, disminuyendo el efecto que pueden producir.
- En general, al aumentar la dosis se produce una disminución de las propiedades mecánicas del mortero.

Los aditivos que se descomponen endotérmicamente (hidróxidos de aluminio y magnesio) presentan las siguientes características:

- Los morteros que los contienen muestran picos en DSC a temperaturas mayores de 200°C, con lo cual no les influyen las condiciones ambientales de operación. Sin embargo, este comportamiento no mejora excesivamente su aplicación en placas de compartimentación, donde la temperatura crítica es de 180°C en la cara no expuesta al fuego. Por el contrario, en otras aplicaciones, donde la temperatura sea superior, el empleo de estos aditivos puede ser interesante.

- Tienen una influencia dispar en las propiedades mecánicas de los morteros.

El cemento Sorel aumenta la cantidad de agua en el mortero, en diferentes picos, consiguiendo una disminución de la densidad y un notable aumento de las propiedades mecánicas.

La vermiculita exfoliada tiene unas cualidades interesantes. Por un lado aumenta la cantidad de agua retenida y además permite la obtención de morteros más ligeros, lo cual la hace muy atractiva desde el punto de vista de su aplicación en paneles de compartimentación, puesto que mejoran las propiedades mecánicas.

Los aditivos estudiados para mejorar las propiedades mecánicas se pueden dividir en silicatos y fibras. De los silicatos empleados, el de etilo es el que consigue las mejores propiedades, pero este aditivo presenta los siguientes inconvenientes:

- Aumenta la densidad del producto.
- Incrementa el tiempo necesario para su fabricación, ya que es necesario un periodo de consolidación (28 frente a 56 días).

Las fibras estudiadas (inorgánicas y sintéticas) presentan un comportamiento similar. Como características más importantes de las mismas cabe destacar:

- Aumentan las propiedades mecánicas de los morteros, sin elevar la densidad.
- Los valores máximos en sus propiedades mecánicas se alcanzan con dosificaciones bajas de aditivos (dosis (d) entre 1-2).

Se puede concluir que el tipo de aditivo y su dosificación deben ser escogido teniendo en cuenta la aplicación que se vaya a hacer del mortero y en función de las características y requerimientos exigibles al mortero.

7.3 ESPECIFICACIONES TÉCNICAS DE UN PRODUCTO SEMI-INDUSTRIAL

7.3.1 COMPOSICIÓN

En este capítulo se describen los resultados obtenidos con un mortero conformado en forma de placas, para ser usadas como elemento constructivo de separación para la protección contra el fuego en edificios o naves industriales.

Después del estudio descrito en apartados anteriores, en los que se ha expuesto el efecto de distintos componentes potenciales de los morteros en sus propiedades aislantes y mecánicas, en este apartado se describe el proceso de selección de componentes y las especificaciones técnicas exigidas al producto. Además, con el fin de avanzar en la línea de desarrollo desde el laboratorio hasta un producto industrial, se ha llevado a cabo un estudio completo de unas placas diseñadas de acuerdo con las consideraciones anteriores, y fabricadas a un nivel semi-industrial.

Desde el primer momento se han distinguido en los morteros estudiados tres tipos de componentes:

- Una ceniza
- Un aglomerante
- Uno o varios aditivos

La elección de éstos, tanto su naturaleza como su proporción en la mezcla viene dada por una serie de objetivos a alcanzar con el producto. Estos objetivos, en orden de importancia, son:

- 1) El mortero debe estar compuesto, mayoritariamente por residuos (>50 %p).
- 2) La densidad del mortero debe ser inferior a 900 kg/m^3 .
- 3) El método de fabricación debe ser sencillo.
- 4) La resistencia al fuego debe ser lo más alta posible.
- 5) La resistencia a compresión debe ser superior a 1 MPa.

El primer paso ha consistido en seleccionar la ceniza. Para ello, se ha elegido la ceniza volante de la Central Térmica de Las Lomas (O-LOMAS). Aunque la ceniza que mejores propiedades aislantes y mecánicas aportan a los morteros ha sido la ceniza de orujillo carbonatada, no se disponía de ceniza suficiente para fabricar las cantidades de mortero deseado. Las cenizas procedentes de

la incineración de residuos sólidos urbanos también presentan un buen comportamiento aislante, pero están consideradas como residuos peligrosos, por lo que también se han desechado. Del resto, las cenizas que mejores propiedades aislantes y mecánicas aportan al mortero y de las que se ha dispuesto una mayor cantidad, eran las cenizas de orujillo no completamente carbonatadas (O-LOMAS).

Para satisfacer los puntos anteriores el mortero se ha fabricado con un 60 %p de ceniza volante, con vermiculita exfoliada sin moler como aditivo. El método de fabricación del producto ha implicado en primer lugar la mezcla simple de los componentes del mortero en hormigonera. A continuación, la pasta se ha descargado en moldes adecuados (Apartado 6.3). Todo el proceso de mezclado y fraguado se ha desarrollado en condiciones ambientales normales (CN). La ceniza se ha empleado sin ningún tratamiento previo para eliminar inquemados. Como material aglomerante se ha escogido el yeso, ya que es el que aporta mayor capacidad aislante, manteniendo unas propiedades mecánicas aceptables. Para satisfacer el punto 5) se ha optado por aditar fibras, una parte en forma de malla de fibra de vidrio y otra parte en forma de fibra monofilamento de polipropileno, de manera que la malla desarrolle la resistencia a flexión e impacto, y la monofilamento mejore la resistencia a compresión.

La relación agua / sólidos empleada ha sido de 0,45, un valor algo mayor que el óptimo determinado en laboratorio, debido a que la fabricación de grandes masas de mortero requiere cantidades superiores de agua para lograr un buen mezclado en la hormigonera.

La composición definitiva del mortero se indica en la Tabla 7.37.

Componente	Porcentaje (%p)
Ceniza	60
Yeso	30
Vermiculita sin moler	9,5
Fibra	0,5

Tabla 7.37 Composición del mortero semi-industrial

7.3.2 ESPECIFICACIONES TÉCNICAS

7.3.2.1 Tiempo de fraguado

En la Figura 7.52 se muestra la evolución del tiempo de fraguado de morteros con la composición indicada anteriormente, medida por la penetración de la aguja de Vicat.

El tiempo inicial de fraguado (0,27 h) es algo alto, debido a que este parámetro está directamente relacionado con el contenido de potasio [Cheng y Chiu, 2003]. Este hecho favorece la trabajabilidad de estos morteros de cara al establecimiento de un proceso de fabricación de paneles a escala industrial. El tiempo final, en cambio, no es alto (1,12h), lo cual facilita la consolidación del mortero.

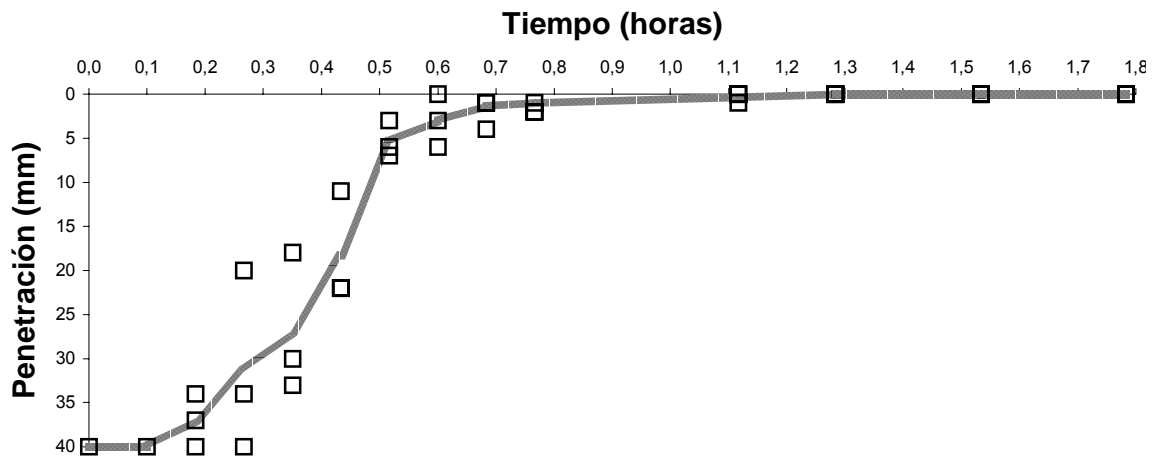


Figura 7.52 Evolución del tiempo de fraguado

7.3.2.2 Densidad aparente

La densidad aparente a temperatura ambiente se ha determinado por la medida del peso y el volumen de muestras del mortero. Además, mediante medidas termogravimétricas se ha determinado la pérdida de peso del mortero con la temperatura, lo que ha permitido conocer la variación de la densidad con la temperatura.

El volumen del mortero se ha considerado constante, debido a que no se han observado variaciones significativas de éste durante los ensayos de resistencia al fuego. La densidad del mortero medida a temperatura ambiente resulta ser de 800 kg/m^3 , lo cual clasifica a la placa como de baja densidad, según la norma UNE-EN 12859.

En la Figura 7.53 se muestra la pérdida de peso con la temperatura. El ensayo ha sido realizado en una termobalanza, a una velocidad de calentamiento de $20^\circ\text{C} / \text{min}$ y en atmósfera de aire.

Como se puede observar, el peso de la muestra permanece casi constante hasta unos 60°C . A partir de ese momento, se produce una disminución gradual, que se puede interpretar mediante los diferentes picos que muestra la curva correspondiente a su primera derivada, de la siguiente forma: el primer pico, corresponde al agua libre que contiene el material (100°C); el segundo, es debido a la pérdida del agua de hidratación químicamente unida, fundamentalmente en forma de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (120°C), mientras que el tercero, probablemente se corresponda con el agua retenida por los compuestos

potásicos presentes en estos morteros (185°C). El conjunto de estos tres picos provoca una pérdida de masa de un 4%, aproximadamente.

En torno a 300°C, el material sufre una nueva pérdida de peso, debida a la liberación del agua retenida por la vermiculita, la cual produce una disminución del 2% del peso del material.

En el intervalo comprendido entre los 600°C y los 800°C se produce la combustión de los inquemados presentes en las cenizas de orujillo y la descomposición de algunos carbonatos presentes, con la consiguiente pérdida de peso que alcanza aproximadamente un 9%.

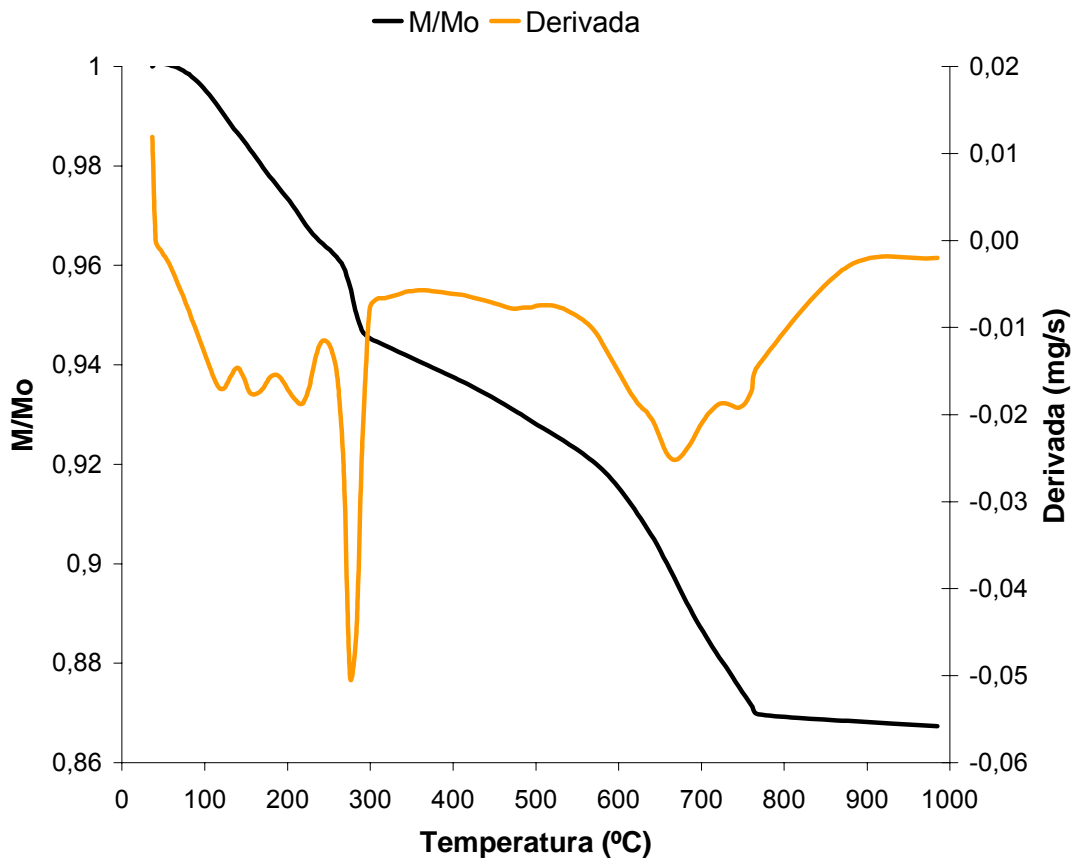


Figura 7.53 Curvas termogravimétricas del mortero

7.3.2.3 Conductividad térmica

La variación de la conductividad térmica del mortero con la temperatura se muestra en la Figura 7.54.

La normativa española [UNE-EN 12859] especifica para productos del tipo paneles de yeso, con una densidad de 800 kg/m^3 , que el material debe tener una conductividad térmica a 23°C de $0,26 \text{ W / MC}$. Como se desprende de la figura anterior, esa especificación se cumple.

La conductividad térmica permanece casi constante hasta 100°C, al igual que lo hacía la densidad, lo cual es razonable, ya que la conductividad térmica es directamente proporcional a la densidad de los morteros [Demirboga y Gül, 2003].

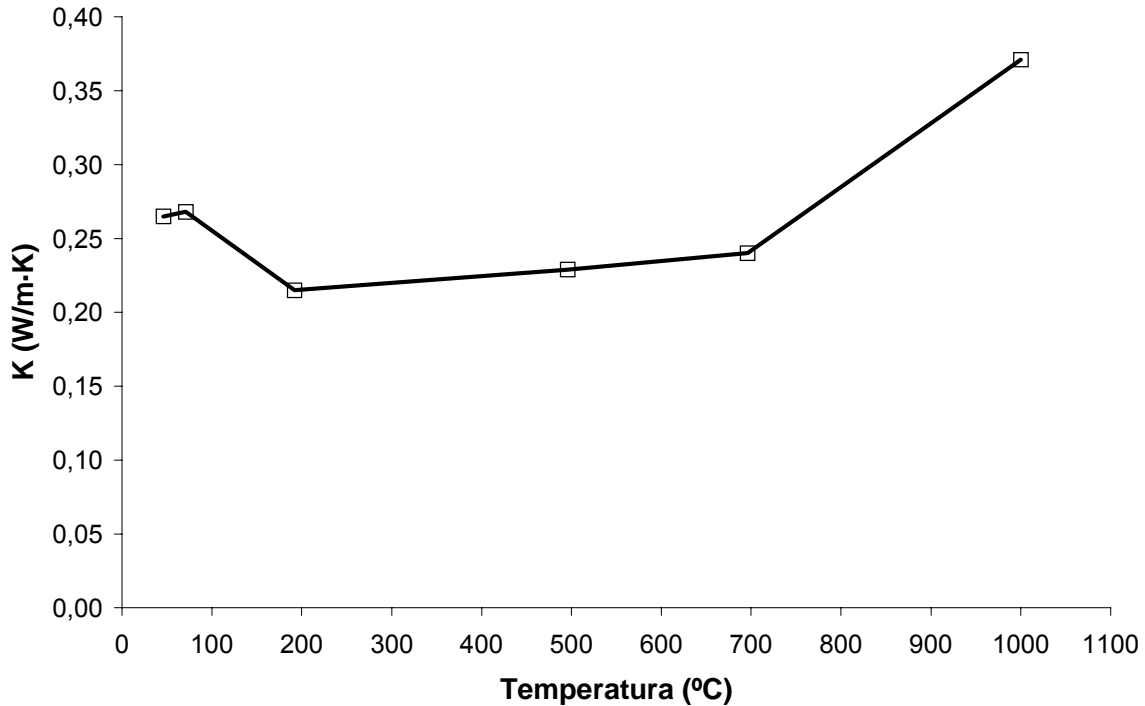


Figura 7.54 Variación de la conductividad térmica del mortero con la temperatura

Entre 100°C y 200°C se produce una disminución de la conductividad debido a que a esas temperaturas se produce la evaporación del agua. Esto produce dos efectos que varían la conductividad del material; por una parte, la conductividad térmica de vapor de agua generado es muy diferente a la del agua líquida; y por otra parte, la rápida generación de este vapor de agua produce la aparición de sobre-presiones en los materiales porosos, dando lugar a la aparición de caminos preferenciales para la evacuación del vapor generado y el consiguiente incremento de la porosidad. Este incremento de la porosidad produce una disminución de la densidad, lo cual lleva a una disminución de la conductividad térmica [Dermibaç, 2004].

Entre 200°C y 700°C la conductividad térmica permanece constante o aumenta levemente, debido al aumento de la energía de las moléculas que conforman el material, produciéndose a partir de 700°C un aumento notable de la conductividad, debido tanto al incremento de la energía de las moléculas, como a la combustión de los inquemados [Thomas, 2002].

7.3.2.4 Capacidad calorífica

En la Figura 7.55 se muestra la variación de la capacidad calorífica del mortero, en función de la temperatura. La capacidad calorífica expresada por unidad de masa inicial de mortero, se ha medido mediante la técnica de DSC, a una velocidad de 2°C / min. La capacidad calorífica a temperatura ambiente se ha estimado en 1,173 J / g·K.

Como se aprecia en la figura, y con una interpretación coherente con la realizada en el apartado 7.3.2.3, a 80°C aparece un pico debido a la evaporación del agua libre presente en el mortero. El pico a 110°C es debido a la deshidratación y posterior evaporación del agua químicamente unida al yeso y a los compuestos potásicos presentes. El pico a 260°C se debe a la descomposición presente en la vermiculita. En torno a los 700°C comienza una disminución de la capacidad calorífica del mortero, probablemente debido a la combustión de los inquemados, lo que supone una reducción de la capacidad de retención de energía de la muestra.

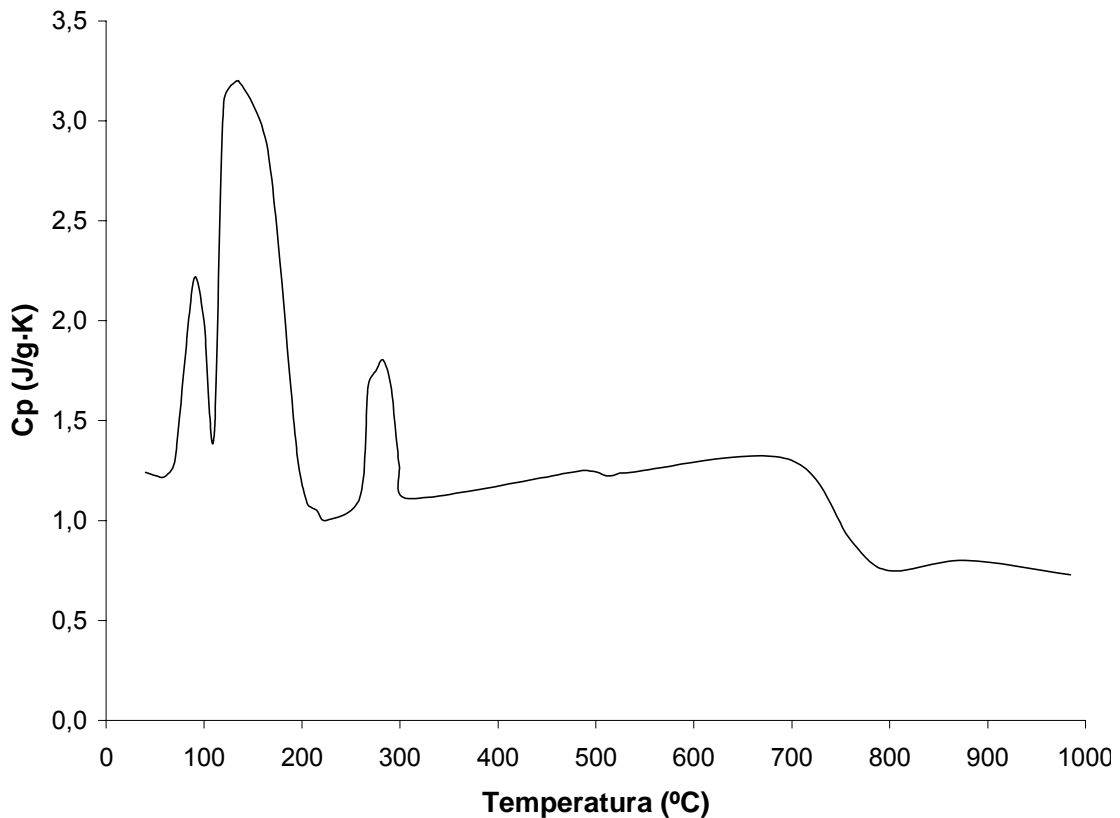


Figura 7.55 Variación de la capacidad calorífica del mortero

7.3.2.5 Ensayos de resistencia al fuego

a) Ensayos de placas en horno piloto

Se ha estudiado la resistencia al fuego de placas de diferentes espesores (15, 20 y 40 mm) para la composición escogida con unas dimensiones de 18 x 28 cm. Este ensayo se ha realizado con el objetivo de eliminar ciertas incertidumbres en el posterior ensayo en condiciones homologadas, como son la posible aparición de fisuras, desmoronamiento de la placa o emisiones de gases.

Como se muestra en la Figura 7.56, la resistencia al fuego aumenta al incrementar el espesor, debido fundamentalmente al gran crecimiento de la meseta de evaporación. Como puede observarse la duración de la meseta de evaporación no varía linealmente con el espesor, sino que muestra una relación cúbica como se muestra en trabajos anteriores [Vilches, 2002a].

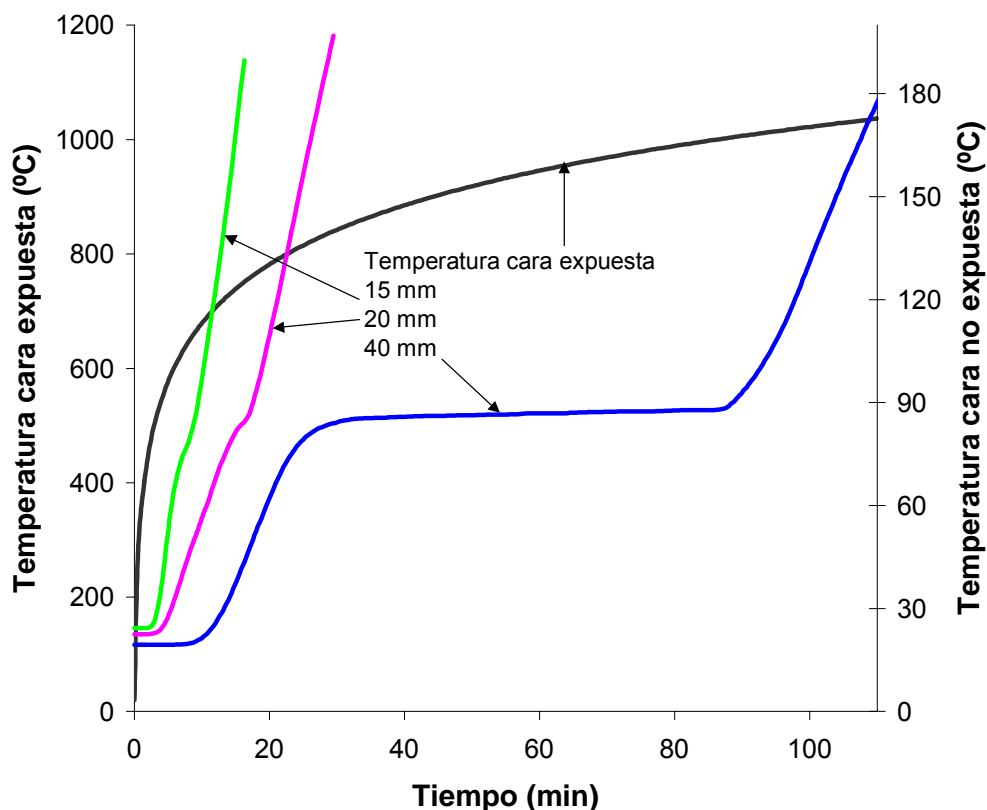


Figura 7.56 Distribución de temperaturas en el ensayo de resistencia al fuego de placas con diferentes espesores

Las placas no presentaron desmoronamientos, roturas ni fisuras en este ensayo, ni produjeron emisiones de gases peligrosos.

b) Ensayo de placa en horno homologado

El ensayo de resistencia al fuego en horno homologado se ha realizado en una placa de 4 cm de espesor, por 1 m de alto y 0,6 m de ancho. Se ha escogido este espesor debido a que es el que más tiempo estará sometido al ensayo, de forma que la cara expuesta alcanzará temperaturas más altas, y las condiciones del ensayo van a ser más extremas, pudiéndose analizar mejor el comportamiento de esta composición. El ensayo ha sido realizado en las instalaciones que AFITI-ALICOF, organismo acreditado para la realización de ensayos de resistencia al fuego en laboratorio, posee en Arganda del Rey (Madrid).

En la Figura 7. 57 se muestran los perfiles de temperaturas registrados durante el ensayo de resistencia al fuego por los 7 termopares (006-012) situados en la cara no expuesta de la placa y la temperatura media de los 5 colocados en la cara expuesta.

Como se puede observar, la temperatura en la cara no expuesta permanece casi constante durante los 5 primeros minutos del ensayo, a partir de los cuales comienza a subir de forma lineal hasta que aproximadamente a los 17 minutos se alcanzan 80°C, temperatura a la cual aparece la meseta de evaporación en este producto. Transcurrida una hora, se produce la finalización de la meseta de evaporación, y comienza una subida prácticamente lineal de la temperatura.

De acuerdo con las normas establecidas para este ensayo, el final del mismo puede llegar a producirse por dos diferentes tipos de fallos:

- 1) Porque la temperatura de algún termopar en la cara no expuesta del material supere los 180°C.
- 2) Porque la temperatura media de todos los termopares de la cara no expuesta supere una temperatura de $160^{\circ}\text{C} + T_{\text{Ambiental}}$.

El primer criterio fue el que marcó el final del ensayo, a los 80 minutos, ya que la temperatura ambiental el día en el que se celebraron las pruebas era de 11°C. El segundo criterio se alcanzó a los 84 minutos.

Durante la realización del ensayo no se observó ninguna emisión de gases. Además, la placa mantuvo la estabilidad mecánica antes, durante y después del ensayo, tanto en la cara expuesta como en la no expuesta, sin que se observara pandeo apreciable de la placa, como se muestra en la Figura 7.58.

Hay que destacar el notable cambio de color producido en la cara expuesta, que pasa de un verde grisáceo a un marrón claro; mientras que la cara no expuesta ha mantenido su color original.

Si se compara la resistencia al fuego obtenida en este ensayo (84 min) con la de la misma composición e igual espesor en laboratorio (110 min), se observa que ambos tiempos son similares, por lo que el ensayo a escala piloto presenta una buena correlación con el realizado en condiciones homologadas, si bien, la

resistencia al fuego obtenida en el ensayo en condiciones homologadas es menor, debido a que en pequeñas superficies, la pérdida de calor en la cara expuesta es mayor que en las grandes, lo cual conlleva la obtención de resistencias al fuego más altas a escala piloto.

7.3.2.6 Propiedades mecánicas

Los resultados obtenidos en la determinación de las propiedades mecánicas del producto se muestran en la Tabla 7.38.

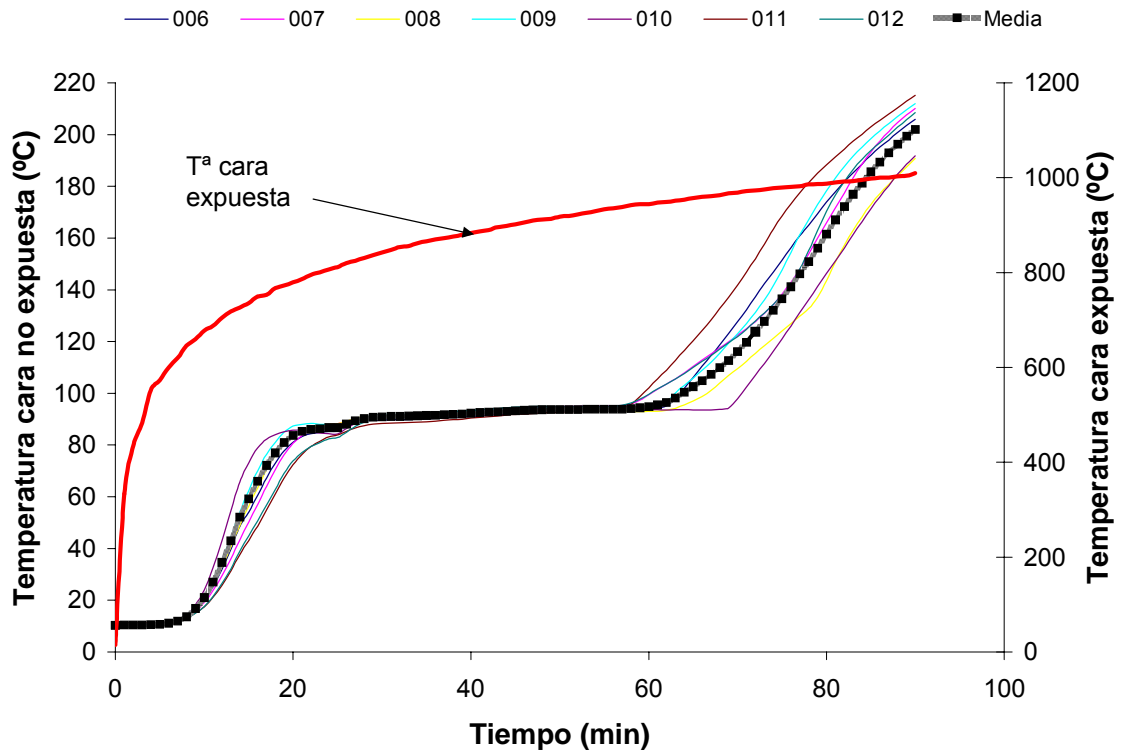


Figura 7.57 Distribución de temperaturas en el ensayo de resistencia al fuego en condiciones homologadas

Propiedad	Placa	Especificaciones*
$R_c (0)$	1,2 MPa	-
$R_c (1)$	0,4 MPa	-
$R_F (0)$	1,8 MPa	0,6 MPa
$R_F (1)$	0,1 MPa	-
Dureza superficial		
Antes de ensayo	39 Shore C	40 Shore C
Después del ensayo		
<i>Cara expuesta</i>	9 Shore C	-
<i>Cara no expuesta</i>	33 Shore C	-
R_l	2,4 cm	-

Tabla 7.38 Propiedades mecánicas del producto semi-industrial y especificaciones técnicas requeridas a este tipo de productos

(*) valor especificado en UNE-EN 12859

A) Cara expuesta al fuego



B) Cara no expuesta al fuego



Figura 7.58 Fotografías de las caras expuesta (A) y no expuesta (B) de la placa tras el ensayo de resistencia al fuego

Las propiedades mecánicas de este mortero indican que no se trata de un producto excesivamente resistente, pero que cumple las especificaciones técnicas que se exigen a placas de baja densidad para este tipo de aplicaciones.

La resistencia a compresión de la placa antes del ensayo de resistencia al fuego ha sido de 1,2 MPa, un valor relativamente alto de cara a la aplicación del producto como componente de elementos resistentes al fuego, tales como puertas y mamparas cortafuegos.

De cualquier manera, la contribución de las fibras de vidrio ha tenido un efecto muy positivo en la resistencia a compresión y flexión, de forma que casi ha triplicado estos valores respecto a la misma composición sin fibra de vidrio. Sin embargo, después de ser expuesta la placa al ensayo de resistencia al fuego, se produce una significativa reducción en la resistencia a compresión (0,4 MPa), debido a las reacciones químicas generadas y a pérdida de masa producida durante el ensayo.

La pérdida de masa de las muestras durante el ensayo ha sido del 11,9 %p. Esta disminución es algo menor que la mostrada en la Figura 7.53, ya que en este ensayo no toda la placa está sometida a la misma temperatura. Así, en la zona de la cara no expuesta, no se superan los 200°C, de forma que por ejemplo, en esas zonas no se pueden producir pérdidas de masa debidas a la combustión de inquemados.

La resistencia a flexión de la muestra presenta un valor de 1,8 MPa, por encima de los 0,6 MPa que imponen las normas para productos de densidad media ($800 < \rho < 1100 \text{ kg / m}^3$), ya que para placas de yeso de baja densidad no se especifican valores. Después del ensayo, la resistencia ha disminuido hasta 0,1 MPa, debido también a la pérdida de masa producida. Esta disminución es proporcionalmente más importante que la de la resistencia a compresión, ya que la resistencia a flexión depende fundamentalmente de la fibra (es 12 veces mayor con fibra que sin fibra), y durante el ensayo la fibra sufre un fenómeno de debilitamiento por la acción de la temperatura.

La dureza superficial del material antes del ensayo de resistencia al fuego ha sido de 39 Shore C. Este valor es muy similar al encontrado en otras placas usadas comercialmente, las cuales suelen presentar valores entre 45 y 70 Shore C, y es prácticamente igual al que marcan las especificaciones [UNE-EN12859] para productos de densidad igual a 800 kg/m^3 (un valor de 40 Shore C). Este resultado muestra que el producto desarrollado puede soportar impactos superficiales (puntillas, taladros, etc.), sin presentar riesgo de roturas. Después del ensayo de resistencia al fuego se produce una clara disminución de la dureza superficial, del mismo orden de la que muestran otras placas comerciales. De todas formas, la dureza superficial en la cara expuesta al fuego disminuye notablemente (9 Shore C), mientras que en la cara no expuesta esta disminución es mucho menos pronunciada (33 Shore C).

Finalmente, la resistencia al impacto (R_i) antes del ensayo de resistencia al fuego ha sido de 2,4 cm. Este valor es ligeramente superior al de otros productos comerciales (2,0-2,2 cm).

7.3.2.6 Ensayos de lixiviación

La legislación española no establece requerimientos legales para la reutilización de residuos en este tipo de productos, incluyendo límites para el reciclado de algunos tipos de residuos tratados como subproductos: escorias metalúrgicas y escorias de la incineración de RSU que impidan, si superan ciertos límites, ser usados en construcción. Para establecer el proceso de reutilización de dichas escorias se emplean los resultados de un ensayo de lixiviación normalizado, el ensayo DIN 38414-S4. Algunos países europeos como Alemania también tienen establecidos límites en el contenido de metales de algunos residuos susceptibles de reutilización [Cenni et al., 2001]. Allí, el uso de residuos minerales está regulado por la LAGA (1996). Dicha legislación alemana clasifica los residuos después de estimar la movilidad de sus metales, basándose también en los contenidos de metales en el lixiviado DIN 38414-S4. Se ha realizado la lixiviación DIN de la ceniza descrita en este apartado y se han analizado los metales que indica la normativa catalana de reciclado de escorias, habiéndose observado que hay dos metales, As y Pb, que superan los límites marcados (Tabla 7.39).

	Cd	Cr(VI)	Cr_{total}	Ni	Cu	Zn	As	Hg	Pb
Límite (mg / m²)	100	100	500	500	2000	2000	100	20	500
O-LOMAS (mg / m²)	5	---	<5	120	647	2	574	<50	920

Tabla 7.39 Resultados y límites de los metales para los lixiviados obtenidos en ensayo DIN

Para complementar al estudio anterior, se han comparado los datos de lixiviación DIN con los límites que marca la normativa europea de vertederos, en la que se establecen tres categorías de residuos: inertes, no peligrosos y peligrosos. Como se puede apreciar, los metales analizados en ningún caso superan el límite establecido para residuos peligrosos, y únicamente el As supera el límite de residuos no peligrosos. Además del As, superan el límite de residuos inertes, el Cu, Mo, Ni y Pb.

El reciclado de materiales secundarios en el sector de la construcción es muy común en Holanda. Más del 10% de todos los materiales granulares usados en construcción en dicho país son materiales reciclados. El decreto de materiales de construcción holandés contiene las reglas y procedimientos relacionados con el uso de dichos materiales. El objetivo de este decreto es prevenir la contaminación del suelo y de las aguas superficiales. El decreto obliga a la realización de un ensayo de lixiviación normalizado, tipo tanque, para materiales aglomerados o conformados, el ensayo NEN 7345.

Componente	Acumulado (mg / m²)	Límites NEN (mg / m²)
Sn	-	29
As	-	41
Hg	-	0,43
Se	-	1,4
Mo	-	1,4
Sb	-	3,7
Zn	43,77	200
Pb	-	120
Cd	-	1,1
Co	-	29
Ni	-	50
V	4,81	230
Cu	-	51
Ba	25,75	600
Cr	68,24	140

Tabla 7.40 Resultados del ensayo de lixiviación NEN 7345

Dado que las cenizas y escorias estudiadas son sólo uno de los componentes (aunque sea el mayoritario) del producto, se ha considerado razonable el prestar una mayor atención a la lixiviación del producto conformado que a la de la propia ceniza. Así, en la Tabla 7.40 se muestran los resultados de las concentraciones de metales acumuladas a los 64 días, según se indica en el ensayo NEN 7345 de la placa descrita en el apartado anterior.

De los datos incluidos en la Tabla 7.39 se puede concluir que el producto analizado no presenta inconveniente para su aplicación en construcción, por lo que respecta a los metales, según la normativa holandesa DBMD. El impacto ambiental del producto es mínimo, ya que en ningún caso se superan los límites del decreto (para los materiales de la categoría 1), y además, una gran mayoría de los metales analizados se encuentran por debajo del límite de detección de la técnica analítica empleada.

Además se ha medido el pH de la placa, obteniéndose un valor de 10,29, lo cual permite calificar esta placa como placa normal al tener su pH comprendido entre 8,5 y 10,5 [UNE-EN 12859].

Finalmente, tanto desde el punto de vista medioambiental, como del de higiene y seguridad, hay que recordar que los usos potenciales de los productos desarrollados en esta tesis incluyen placas, paneles, mamparas o puertas anti-fuego, en los que el producto final estará recubierto o protegido por algún material, que en el menor de los casos puede ser una capa de alguna pintura especial. No se espera pues un contacto directo con las personas, ni una exposición a la intemperie, con lo cual los riesgos asociados a la utilización serán mínimos.

7.3.3 COMPARACIÓN CON PRODUCTOS COMERCIALES

En este apartado se recogen los resultados del estudio comparativo realizado entre las propiedades aislantes y mecánicas del mortero desarrollado a escala semi-industrial, y las de otros 5 productos comerciales. Los productos escogidos han sido:

1. Producto de yeso y vermiculita (COM1). En este caso se han fabricado previamente placas en el laboratorio (20 mm), para lo cual se ha mezclado el producto con agua (relación 0,4 agua / sólidos), y se ha dejado curar durante 28 días a temperatura ambiente.
2. Placa de silicato cálcico (COM2) de 20 mm de espesor.
3. Placa de yeso laminado (COM3) de 15 mm de espesor.
4. Placa de yeso laminado especial contra el fuego (COM4) de 15 mm de espesor (Fabricante 1).
5. Placa de yeso laminado especial contra el fuego (COM5) de 15 mm de espesor (Fabricante 2).

Los tres últimos (COM3, COM4, COM5) constan de un alma de yeso de origen natural, otros compuestos y fibra de vidrio, recubierta por dos láminas de celulosa multihoja especiales, que es como se comercializan para su utilización. Los yesos laminados especiales contra el fuego (COM4 y COM5), además han sido tratados con una pintura ignífuga en una de las dos hojas de celulosa.

a) Propiedades aislantes

Para comparar las propiedades aislantes de los distintos productos comerciales, se han ensayado placas de 18 cm de ancho y 28 cm de alto. La placa con cenizas posee un espesor de 20 mm. Los ensayos se han realizado en el horno descrito en el apartado 6.2.2.1. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 7.59.

Como se desprende de la figura anterior, la capacidad aislante de las placas con cenizas de biomasa es similar a la de los productos comerciales. Hay que tener presente que, aunque las placas de los productos COM3, COM4 y COM5 tienen 5 mm menos de espesor, en compensación poseen una capa de celulosa tratada, en los dos últimos casos, con pintura ignífuga.

La conductividad térmica a temperatura ambiente de los productos comerciales varía entre 0,18 W / m·K de COM4 y 1,05 W / m·K de COM1 (estos datos han sido obtenidos de las especificaciones técnicas aportadas por los fabricantes), mientras que la placa con cenizas de orujillo presenta una conductividad de 0,25 W / m·K, es decir un valor del mismo orden.

b) Propiedades mecánicas

En la Tabla 7.41 se muestran algunas de las propiedades mecánicas de las placas comerciales con las placas de cenizas de orujillo. Como se desprende de los datos aportados, desde el punto de vista de la densidad, la placa con

cenizas de orujillo posee una densidad baja ($600 < \rho < 800 \text{ kg/m}^3$), similar a la del panel con silicato cálcico. El resto de productos comerciales se clasifican como materiales de densidad media ($800 < \rho < 1100 \text{ kg/m}^3$).

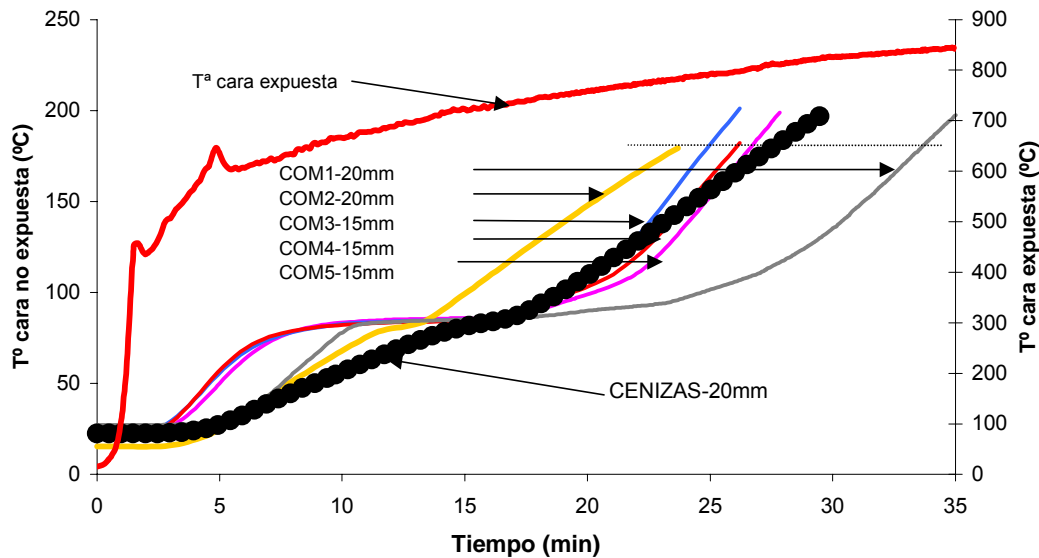


Figura 7.59 Comparación entre las capacidades aislantes de placas con cenizas y placas comerciales

	PLACA	COM1	COM2	COM3	COM4	COM5
Densidad (kg/m^3)	800	997	640	805	875	880
$R_c(0)$ (MPa)	1,2	1,9	3,5*	45*	55*	24*
$R_c(1)$ (MPa)	0,4	0,5	-	-	-	-
R_F (MPa)	1,8	0,9	2,3*	2,9*	3*	3,1*
D(0) (Shore C)	39	54	33	65	65	75
D(1) (Shore C)						
<i>C expuesta</i>	9	8	18	13	11	15
<i>C no expuesta</i>	33	14	26	19	15	20
R_i (cm)	2,4	1,8	2,1	2	2	2

Tabla 7.41 Comparación entre las propiedades mecánicas del mortero de cenizas y los comerciales

(*) Valores obtenidos de la hoja de especificaciones técnicas de los productos

Desde el punto de vista de las resistencias a compresión y flexión y de la dureza superficial antes del ensayo, la placa con cenizas de orujillo presenta unas propiedades inferiores a las de la mayoría de los productos comerciales, aunque esto es en buena medida debido a las hojas de celulosa.

En cambio, las propiedades de los materiales después del ensayo de resistencia al fuego son muy similares en todos los casos, ya que la

combustión de la capa protectora de celulosa provoca una fuerte disminución de sus propiedades mecánicas.

En resumen, el producto descrito en este apartado presenta propiedades térmicas muy similares a los de algunos productos empleados comercialmente. Desde un punto de vista mecánico, estos materiales son inferiores a algunos comerciales, si bien esto es debido muy posiblemente al empleo de un refuerzo de cartón, de forma que para poder realizar una comparación completa, habría que dotar al producto de una capa protectora similar.

7.4 CONSIDERACIONES SOBRE LAS CENIZAS

Este último apartado se refiere a las características que deben de poseer los residuos de combustión y gasificación a los que se refiere esta tesis doctoral para poder ser aplicados, o que serían deseables para su aplicación como componente de productos ignífugos susceptibles de ser usados en construcción.

CONSIDERACIONES MEDIOAMBIENTALES

En primer lugar, y como un requisito general para la utilización de materiales secundarios en lugar de materias primas vírgenes, el impacto medioambiental provocado por dicha utilización debe ser mínimo. En el caso concreto de cenizas y escorias, la primera exigencia es que no se trate de sustancias catalogadas como residuos peligrosos. En caso contrario, estas deberán de someterse a un pre-tratamiento que garantice la eliminación de los componentes peligrosos, lo que sólo en el caso de productos finales con un alto valor añadido justificará el coste adicional de la descontaminación.

Aunque es evidente la falta de una normativa que defina claramente las condiciones y las aplicaciones en las que pueden utilizarse estos subproductos, para la determinación del impacto provocado por su utilización, parece lógico recurrir a la realización de distintos tests de lixiviación. En general puede decirse que, a igualdad de otros factores, las cenizas de biomasa suelen producir un menor impacto que las de otros combustibles como el carbón, aunque esto no es del todo cierto en el caso de biomasa residual como por ejemplo, restos de madera de demolición o la fracción orgánica de los RSU. En este sentido, y para las aplicaciones desarrolladas en esta tesis, se ha considerado absolutamente necesario y conveniente la realización de ensayos de lixiviación sobre el producto final, es decir un ensayo sobre muestras monolíticas o sobre materiales aglomerados, tipo tanque, el cual permite una caracterización del impacto real mejor que la que proporcionan los ensayos realizados a los materiales originales.

CARACTERÍSTICAS FÍSICAS, QUÍMICAS Y MINERALÓGICAS

Algunas características que favorecen la utilización de cenizas y escorias en este tipo de aplicación son las siguientes:

- Desde el punto de vista de las propiedades mecánicas

- El contenido de inquemados no debe de ser alto. Valores de inquemados como máximo de un 15% pueden ser aceptables, pero valores mayores pueden hacer que, ante un incendio, las propiedades mecánicas del producto se pierdan por completo, favoreciendo la extensión del mismo.

- La presencia de componentes higroscópicos en la ceniza puede en algunos casos repercutir negativamente en las propiedades mecánicas del mortero, en el sentido de que éstas pueden fluctuar, cuando el producto final se encuentre sometido a condiciones muy cambiantes de humedad ambiente.

- Un alto contenido de ciertos compuestos de K, como los que existen en las cenizas de biomasa, retrasa el tiempo inicial de fraguado, con lo que se obtiene una pasta que posee una mejor trabajabilidad.

- Un mayor carácter puzolánico de la ceniza favorecerá la obtención de morteros con unas mejores propiedades mecánicas.

- El tamaño de partícula de las cenizas debe de ser lo más pequeño posible. Además del efecto favorable que este parámetro produce de forma directa en las propiedades del mortero, hay que tener en cuenta que un menor tamaño de partícula (y la reducción consiguiente de superficie específica) hace más reactiva a la ceniza, por ejemplo, frente a las reacciones puzolánicas.

➤ Desde el punto de vista de las propiedades aislantes y de resistencia al fuego

- El límite del 15% de inquemados antes comentado con relación a las propiedades mecánicas, no supone ningún inconveniente desde el punto de vista de la resistencia al fuego en el tipo de morteros estudiado en esta tesis. Se pueden utilizar cenizas con contenidos incluso mayores, sin que se observen efectos negativos en esta propiedad.

- En general, las cenizas de biomasa presentan una cierta ventaja frente a las de carbón debido a su mayor contenido de componentes alcalinos (sobre todo de K) que favorecen la absorción de humedad y de retención de agua, lo que repercute en una mejora de las propiedades de resistencia al fuego del mortero. Asimismo, muchas de estas cenizas se carbonatan, lo que mejora con el tiempo sus propiedades tanto mecánicas, como de aislamiento térmico.

- La presencia en la ceniza de componentes mineralógicos tales como cuarzo, magnetita, mullita, wollastonita y anhídrita, con una baja difusividad térmica, disminuye la pendiente de la curva temperatura-tiempo del mortero, lo que aumenta su resistencia al fuego.

8 MODELO DE SIMULACIÓN DE LA RESPUESTA DE PLACAS EXPUESTAS AL FUEGO

8 SIMULACIÓN DE LA RESPUESTA TÉRMICA DE PLACAS EXPUESTAS AL FUEGO

8.1 MODELO PROPUESTO

Para complementar el estudio experimental realizado, se ha desarrollado un modelo numérico basado en el método de las diferencias finitas, cuyo objetivo es calcular la temperatura en la cara no expuesta de una placa cuando ésta se somete al ensayo de resistencia al fuego. El objetivo perseguido por el modelo es el de poder estimar así la capacidad aislante del producto en función de las propiedades térmicas de sus componentes, del tipo de incendio producido y del espesor de la placa. Se trata de minimizar el número de experimentos reales que es preciso realizar para conocer el espesor de placa necesario para alcanzar una determinada capacidad aislante.

8.2 ESTUDIO TÉRMICO

Admitiendo que la transmisión de calor en el interior de las placas se produce fundamentalmente por conducción, se presenta a continuación un modelo de transmisión de calor que simula lo que ocurrirá en la placa al ser expuesta a un incendio por una de sus caras.

La finalidad de este programa es la de establecer la temperatura que se alcanza en cada instante en cualquier punto de la placa.

a) Transferencia de calor sin reacciones químicas

El modelo matemático más sencillo para determinar la transmisión de calor en el interior de una placa es aquél en el que no existe generación de calor como consecuencia de reacciones químicas. Las hipótesis admitidas en este modelo son las siguientes:

- No se tiene en cuenta el intercambio energético como consecuencia de la variación de entalpía asociada a reacciones químicas.
- Geométricamente la placa se considera un paralelepípedo.
- La conductividad térmica, la densidad y el calor específico se ven afectados por cambios en la temperatura.

La variación de la temperatura en función de la posición y del tiempo viene dada por la siguiente expresión:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha(T) \nabla^2 T \quad (8.1)$$

donde T es la temperatura, t es el tiempo y $\alpha(T)$ representa la difusividad térmica (medida en m^2/s), definida como:

$$\alpha(T) = \frac{k(T)}{\rho(T) \cdot c_p(T)} \quad (8.2)$$

donde:

$k(T)$: conductividad térmica ($W / m \cdot K$)

$\rho(T)$: densidad (kg/m^3)

$c_p(T)$: calor específico ($J / kg \cdot K$)

En dos dimensiones, y en coordenadas cartesianas, la ecuación (8.1) se expresa como:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \left[\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right] \quad (8.3)$$

En la Figura 8.1 se ha representado esquemáticamente la placa y el sistema de coordenadas en dos dimensiones utilizado.

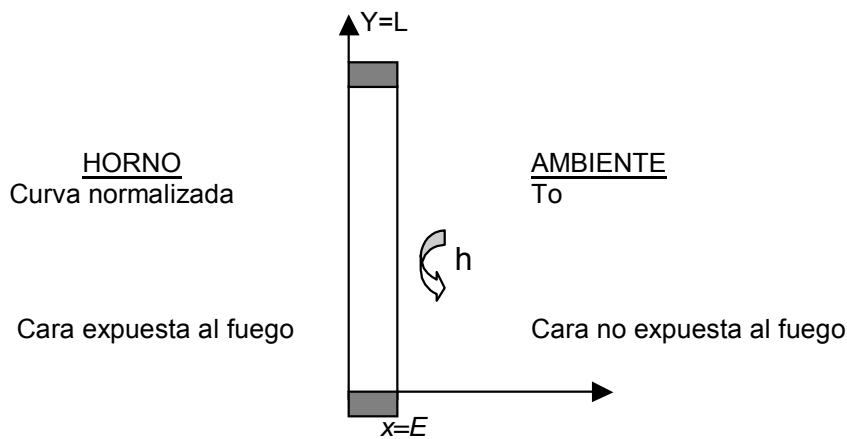


Figura 8.1 Dimensiones de la placa y sistema de referencia utilizado

Como se considera que la distribución del fuego es uniforme, esto da como resultado un problema simétrico en la dirección Y.

b) Transmisión de calor en la superficie de la placa

La primera cuestión que hay que solventar es la definición de las condiciones de contorno que presenta el problema. Se puede conocer la temperatura en la superficie expuesta de la placa, o bien los coeficientes de transmisión de calor por convección y radiación (en cuyo caso la temperatura en la superficie de la placa se obtiene como parte de la solución del problema).

Ambas definiciones de las condiciones de contorno presentan ventajas e inconvenientes. El mayor problema del uso de la temperatura en la superficie de la placa radica en la obtención de su valor. Esta tarea es especialmente compleja debido a la dificultad de situar elementos medidores próximos a la placa y debido a que, en determinados momentos del ciclo de calentamiento, la velocidad de calentamiento es muy elevada y la propia inercia de los elementos de medida o la perturbación que estos causan sobre la placa pueden ser importantes [Cantavella, 1998].

Si se opta por utilizar los coeficientes de transmisión de calor por convección y por radiación será suficiente con conocer la temperatura del ambiente, pero se requiere tener una estimación de sus valores. Hay que tener en cuenta además, que el coeficiente de transmisión de calor por radiación depende de la temperatura de la superficie de la placa, cuyo valor sólo es conocido tras la resolución del problema. Se necesita pues, calcular simultáneamente el coeficiente de transmisión de calor por radiación y la temperatura de la superficie de la placa, o bien utilizar ecuaciones aproximadas de estimación de los coeficientes.

La opción adoptada en este trabajo ha sido la de medir la temperatura de la superficie expuesta de la placa mediante la colocación de termopares en la superficie de esta, con lo que se obtendrá un valor aproximado de dicha temperatura.

Las condiciones de contorno empleadas han sido:

$$x = 0 \quad T = T_{x1}(t, y) \text{ temperatura en la superficie expuesta al fuego (}^{\circ}\text{C ó K)}$$

$$x = E \quad -K \cdot dT/dx = h_c [T(E) - T_{\infty}]$$

donde T_{∞} es la temperatura ambiente (20°C) y h_c es el coeficiente de convección y radiación

$$y = L \quad dT/dy = 0$$

$$y = 0 \quad dT/dy = 0$$

Para la evaluación del coeficiente de convección y radiación se ha tenido en cuenta que la transferencia de calor se realiza en flujo turbulento. En este caso el coeficiente viene dado por [Cejudo y Guerra, 1994]:

$$h_c = 1,42 \cdot [(T(E) - T_{\infty})/L]^{1/4} \quad \text{sí } T(E) - T_{\infty} < 50 \quad (8.4)$$

ó por

$$h_c = 1,3 \cdot (T(E) - T_{\infty})^{1/3} \quad \text{sí } T(E) - T_{\infty} > 50 \quad (8.5)$$

Para resolver el problema, es necesario conocer la distribución de temperaturas tanto en la cara expuesta al fuego como en el interior de la placa en el instante inicial. Esta temperatura puede considerarse constante e igual a la temperatura ambiente (T_0), de forma que:

$$t = 0 \quad T = T_0$$

8.3 METODOLOGÍA DE RESOLUCIÓN

Los métodos numéricos son muy útiles para resolver problemas de transferencia de materia y energía cuando estos no pueden ser resueltos con exactitud debido a sus no-linealidades, complejas geometrías o complicadas condiciones de contorno.

Dentro de los métodos para la resolución de ecuaciones diferenciales en derivadas parciales de transferencia de masa y energía existen dos grandes tipos:

- 1) Método de diferencias finitas
- 2) Método de elementos finitos

Cada método presenta sus ventajas y sus inconvenientes, dependiendo de la naturaleza física del problema que deba ser resuelto. El método de diferencias finitas es un método simple de formular, es fácilmente extensible a dos y tres dimensiones y es fácil de implantar en ordenador; por ello, en este trabajo, se ha considerado que este método es el más adecuado para la simulación del problema.

El método de las diferencias finitas se basa en la división del sólido bidimensional en una serie de celdas (Figura 8.2).

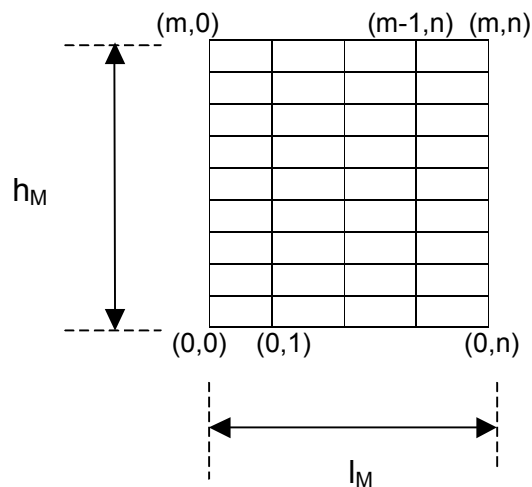


Figura 8.2 Esquema de la malla utilizada en la aplicación del método de diferencias finitas

En esta malla T_{ij} representa el valor de la temperatura en el nodo (i, j) en el instante t y T'_{ij} representa el valor de la temperatura en el mismo nodo en el instante $t+\Delta t$.

Existen varios métodos o formas de plantear la resolución de la ecuación diferencial utilizando la técnica de diferencias finitas. Entre las técnicas aplicables a problemas de transmisión de calor en dos dimensiones se encuentran el método *explícito*, el *implícito* y el *implícito en dirección alternante* [Özsisik, 1989]. En este trabajo se ha optado por este último, por las siguientes razones:

- Para garantizar que el método *explícito* converja hacia la solución exacta a medida que Δx , Δy e Δt disminuyen (*condicionalmente estable*), es necesario que se cumpla cierta relación entre los incrementos espaciales (Δx , Δy) y el temporal (Δt). Por el contrario, el método *implícito alternante* es estable de forma incondicional, es decir, independientemente de la relación entre los incrementos espacial y temporal.
- El método *implícito de dirección alternante* conduce a matrices tridiagonales que son muy fáciles de manipular, con lo que el cálculo puede realizarse muy rápidamente, al contrario de lo que ocurre con el método *implícito* que requiere el uso de matrices mayores, con lo que el cálculo en ordenador es más lento.

Para utilizar este método se parte de la definición de diferencia central en la dirección x [Croft y Lilley, 1961]:

$$\delta_x T_{ij} = \frac{T_{i+1/2,j} - T_{i-1/2,j}}{\Delta x} \quad (8.6)$$

$$\delta_x^2 T_{ij} = \frac{T_{i-1,j} - 2T_{ij} + T_{i+1,j}}{(\Delta x)^2} \quad (8.7)$$

y de otras definiciones análogas para $\delta_x T_{ij}$ y $\delta_x^2 T_{ij}$ en la dirección y. El método implícito de dirección alternante permite calcular T'_{ij} a partir de T_{ij} , operando en dos pasos.

En el primer paso se calcula $T^{\#}_{ij}$ a partir de T_{ij} , (Ecuación 8.8), mientras que en el segundo se calcula T'_{ij} a partir de $T^{\#}_{ij}$ (Ecuación 8.9).

$$\frac{T^{\#}_{ij} - T_{ij}}{\Delta t / 2} = \alpha_{ij} \delta_x^2 T^{\#}_{ij} + \alpha_{ij} \delta_y^2 T_{ij} \quad (8.8)$$

$$\frac{T'_{ij} - T^{\#}_{ij}}{\Delta t / 2} = \alpha_{ij}^{\#} \delta_x^2 T^{\#}_{ij} + \alpha_{ij}^{\#} \delta_y^2 T_{ij} \quad (8.9)$$

El símbolo # en $\alpha_{ij}^{\#}$ indica que la difusividad térmica ha sido calculada a la temperatura intermedia $T^{\#}_{ij}$.

Desarrollando la expresión (8.8) y definiendo el módulo de Fourier en las direcciones x e y como:

$$Fo_{xij} = \frac{\alpha_{ij} \Delta t}{(\Delta x)^2}; \quad Fo_{xij}^{\#} = \frac{\alpha_{ij}^{\#} \Delta t}{(\Delta x)^2} \quad (8.10)$$

$$Fo_{yij} = \frac{\alpha_{ij} \Delta t}{(\Delta y)^2}; Fo_{xij}^{\#} = \frac{\alpha_{ij}^{\#} \Delta t}{(\Delta y)^2} \quad (8.11)$$

se tiene, para $i = 1$:

$$\begin{aligned} & 2(1 + Fo_{xij})T_{ij}^{\#} - Fo_{xij}T_{i+1,j}^{\#} = \\ & = Fo_{yij}T_{i,j-1} + 2(1 - Fo_{yij})T_{ij} + Fo_{yij}T_{i,j+1} + Fo_{xij}T_{i-1,j}^{\#} \end{aligned} \quad (8.12)$$

Para $2 \leq i \leq m-2$:

$$\begin{aligned} & -Fo_{xij}T_{i-1,j}^{\#} + 2(1 + Fo_{xij})T_{ij}^{\#} - Fo_{xij}T_{i+1,j}^{\#} = \\ & = Fo_{yij}T_{i,j-1} + 2(1 - Fo_{yij})T_{ij} + Fo_{yij}T_{i,j+1} \end{aligned} \quad (8.13)$$

Para $i = m-1$:

$$\begin{aligned} & -Fo_{xij}T_{i-1,j}^{\#} + 2(1 + Fo_{xij})T_{ij}^{\#} = \\ & = Fo_{yij}T_{i,j-1} + 2(1 - Fo_{yij})T_{ij} + Fo_{yij}T_{i,j+1} + Fo_{xij}T_{i+1,j}^{\#} \end{aligned} \quad (8.14)$$

En notación matricial:

$$[B_{xj}]\{T_j^{\#}\} = \{T_j\} \quad (8.15)$$

La ecuación (8.15) tiene la forma de un sistema lineal de ecuaciones con una matriz tridiagonal (B_{XL}) de coeficientes, que puede resolverse mediante algoritmos muy eficientes, de forma que es posible conocer la distribución de temperaturas ($T_{ij}^{\#}$) en un instante $t^{\#}$ a partir de un instante anterior.

Una vez obtenidos estos valores, es posible utilizar (8.9) para calcular la temperatura en el instante $t + \Delta t$ (T'_{ij}). Desarrollando (8.9) se llega a:

Para $j = 1$:

$$\begin{aligned} & 2(1 + Fo_{yij}^{\#})T_{ij}^{\#} - Fo_{yij}^{\#}T_{i,j+1}^{\#} = \\ & = Fo_{xij}^{\#}T_{i-1,j} + 2(1 - Fo_{xij}^{\#})T_{ij}^{\#} + Fo_{xij}^{\#}T_{i+1,j}^{\#} + Fo_{yij}^{\#}T_{i,j-1}^{\#} \end{aligned} \quad (8.16)$$

Para $2 \leq j \leq n-2$:

$$\begin{aligned} & -Fo_{yij}^{\#}T_{i,j-1}^{\#} + 2(1 + Fo_{yij}^{\#})T_{ij}^{\#} - Fo_{yij}^{\#}T_{i,j+1}^{\#} = \\ & = Fo_{xij}^{\#}T_{i-1,j} + 2(1 - Fo_{xij}^{\#})T_{ij}^{\#} + Fo_{xij}^{\#}T_{i+1,j}^{\#} \end{aligned} \quad (8.17)$$

Para $j = n-1$:

$$\begin{aligned} & -Fo_{yij}^{\#}T_{i,j-1}^{\#} + 2(1 + Fo_{yij}^{\#})T_{ij}^{\#} = \\ & = Fo_{xij}^{\#}T_{i-1,j} + 2(1 - Fo_{xij}^{\#})T_{ij}^{\#} + Fo_{xij}^{\#}T_{i+1,j}^{\#} + Fo_{yij}^{\#}T_{i,j+1}^{\#} \end{aligned} \quad (8.18)$$

En notación matricial:

$$[B_{yi}]\{T_i'\} = \{T_i^{\#}\} \quad (8.19)$$

Para el cálculo de las temperaturas en el instante $t+\Delta t$, a partir de las temperaturas en el instante t , sería necesario conocer las propiedades térmicas del material en el instante $t+\Delta t$. Para resolver este problema y disminuir notablemente el tiempo de cálculo se van a estimar, a partir de las temperaturas en el instante t , las propiedades térmicas en el instante $t+\Delta t$, mediante la siguiente expresión [Özisk, 1993] :

$$K_{ij}(t+\Delta t) = K_{ij}(t) + (\delta k / \delta T)_{ij} \cdot [T_{ij}(t+\Delta t) - T_{ij}(t)] \quad (8.20)$$

Análogamente, se puede hacer lo mismo para c_p y ρ :

$$c_{p_{ij}}(t+\Delta t) = c_{p_{ij}}(t) + (\delta c_p / \delta T)_{ij} \cdot [T_{ij}(t+\Delta t) - T_{ij}(t)] \quad (8.21)$$

$$\rho_{ij}(t+\Delta t) = \rho_{ij}(t) + (\delta \rho / \delta T)_{ij} \cdot [T_{ij}(t+\Delta t) - T_{ij}(t)] \quad (8.22)$$

El programa ha sido realizado en MATLAB 5.3, usando una malla de 8×8 y con un $\Delta t = 30$ segundos.

8.4 APLICACIÓN DEL MODELO

La comparación del modelo con los resultados obtenidos en ensayos reales se muestra en las Figuras 8.3 y 8.4. En la Figura 8.3 se pueden observar los resultados obtenidos para la placa de cenizas de orujillo con diferentes espesores (1,5 cm y 2 cm) en planta piloto (7.3.2.5).

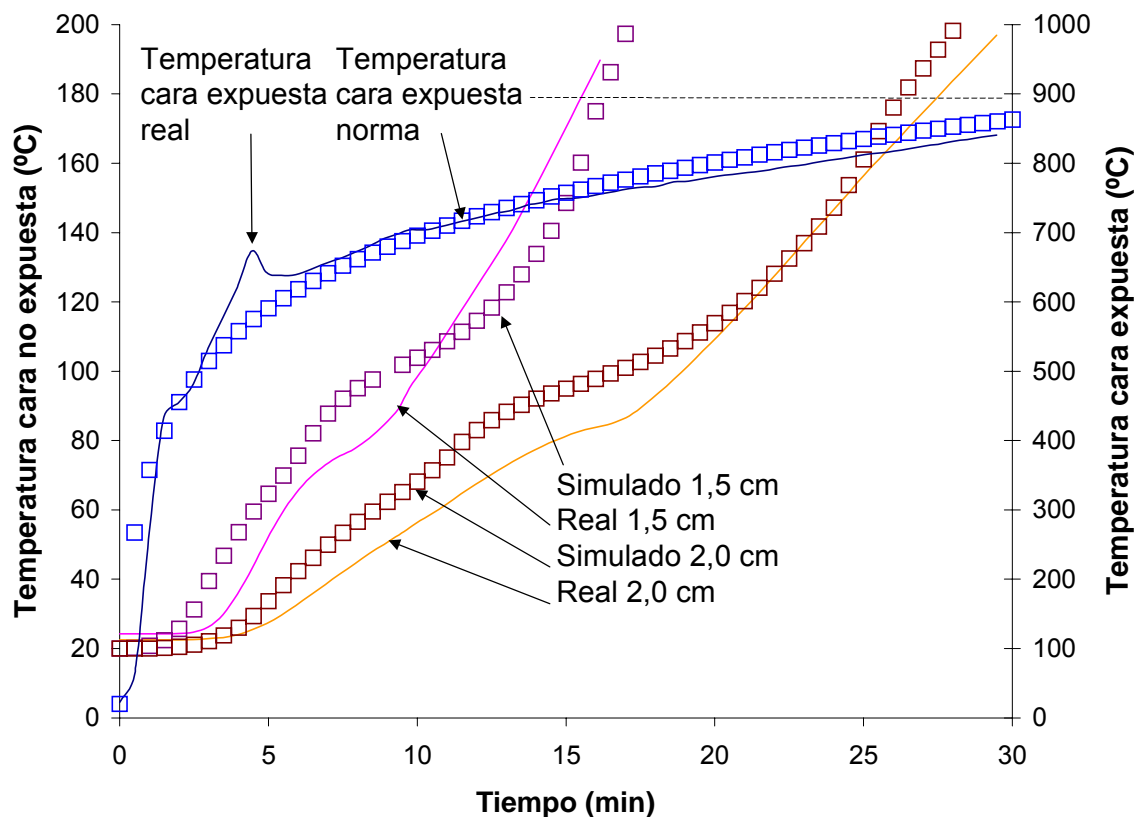


Figura 8.3 Comparación entre los resultados experimentales y los obtenidos por el modelo en el ensayo de placas de 28 x 18 cm

La concordancia entre los valores obtenidos en los ensayos en placa pequeña (28 x 18 cm) y los del modelo es razonables, excepto en lo que se refiere a la meseta de evaporación, la cual en el modelo se produce a una temperatura superior (100°C), y dura algo más que en el ensayo real.

Hay también ligeras diferencias entre la temperatura en la superficie expuesta al fuego real y la de la curva normalizada, lo cual provoca leves diferencias entre la estimación y los resultados obtenidos en la cara no expuesta.

En la Figura 8.4 se muestra la comparación entre los resultados obtenidos en el ensayo realizado en el laboratorio homologado (descrito en el apartado 7.3) y el resultado de la simulación para placas de 4 cm de espesor.

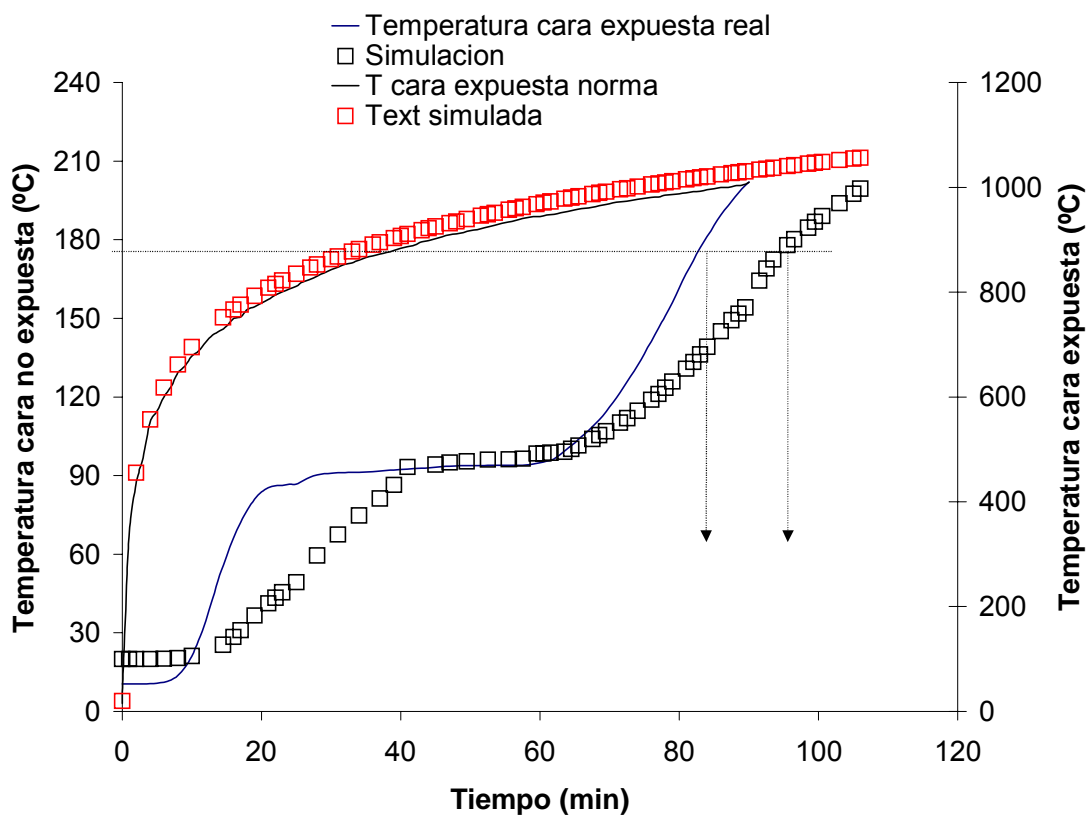


Figura 8.4 Comparación de los resultados experimentales obtenidos en el laboratorio homologado con los obtenidos por el modelo

Como se observa en la Figura 8.4, las diferencias obtenidas son más acusadas, sin embargo el tiempo final (t_{180}) no es muy diferente en ambos ensayos. Una primera diferencia se encuentra en la pendiente antes de la meseta de evaporación.

En el proceso simulado la pendiente es inferior, y la duración de la meseta es sensiblemente inferior, las razones de estas diferencias probablemente son debidas a la forma en la que el agua está presente en este tipo de materiales, que no se contempla en el modelo.

En el ensayo real toda el agua se ha evaporado de una sola vez, produciendo una única meseta, sin embargo en el programa de simulación los diferentes tipos de agua presentes (humedad, agua químicamente unida al yeso y agua unida a la vermiculita) no producen una sola meseta, sino que originan varios efectos. La humedad se evapora a bajas temperaturas, provocando la disminución de la pendiente antes de la meseta.

La meseta de evaporación en el programa sólo es producida por el agua químicamente unida al yeso, por lo cual su duración es menor. Por último, el agua aportada por la vermiculita al evaporarse es responsable de la disminución de la pendiente de la curva tras la meseta de evaporación.

Otra explicación para las diferencias observadas podría ser debida a que no se ha tenido en cuenta el proceso de evaporación-condensación que ocurre en estos materiales. Cuando una parte del agua es evaporada aparece un gradiente de presión que provoca la difusión del vapor hacia el interior (cara expuesta al fuego), pero durante este proceso el vapor se encuentra con material a más baja temperatura y condensa, volviéndose posteriormente a evaporar. Este mecanismo produce el solapamiento de todos los procesos de evaporación de los diferentes tipos de agua, lo que origina una mayor duración de la meseta de evaporación y un incremento de la pendiente de las curvas.

Este problema podría corregirse, si se resolviesen simultáneamente las ecuaciones que rigen la transferencia de calor y las de transferencia de materia en medio poroso (Apartado 2.4), sin embargo, la complejidad, número de ecuaciones y tiempo de cálculo para dicho modelo aumentarían enormemente, no habiéndose contemplado como objetivo en este trabajo.

De todas formas, el modelo desarrollado cumple los objetivos perseguidos, en tanto en cuanto, estima con suficientes garantías el tiempo t_{180} que marca la norma para el cálculo de la resistencia al fuego de las placas, en función de las propiedades térmicas (k , c_p y ρ) y el espesor de las mismas.

9 CONCLUSIONES

9 CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en la presente tesis permiten establecer las siguientes conclusiones:

De carácter general

- 1) Las cenizas y escorias procedentes de diversos procesos de generación de energía (combustión y gasificación) en los que se utilizan diferentes tipos de combustibles (carbón, biomasa) pueden, en general, reciclarse (en proporciones elevadas) en productos de compartimentación resistentes al fuego, sin ningún tipo de pre-tratamiento previo.
- 2) De las cenizas y escorias de combustión o gasificación pueden ser usadas como constituyentes mayoritarios en la preparación de materiales resistentes al fuego solo aquellas que poseen una mínima capacidad de fraguado.
- 3) La capacidad de acumulación y liberación de agua ha resultado ser una propiedad diferenciadora del comportamiento de las cenizas, de cara a analizar sus posibilidades de reciclado en productos resistentes al fuego. En general, las propiedades físicas, químicas y mineralógicas de las cenizas y escorias posibilitan su uso como materiales resistentes al fuego, especialmente aquellas propiedades que potencian la capacidad de retención de agua (como por ejemplo el contenido de ciertos carbonatos alcalinos de los mismos).
- 4) Se ha desarrollado un procedimiento de predicción y evaluación de la capacidad de liberación de agua de los materiales mediante la técnica de calorimetría de barrido diferencial, el cual permite evaluar el potencial uso de las cenizas en productos resistentes al fuego, sin grandes esfuerzos experimentales.
- 5) En general, distintas condiciones ambientales de humedad durante el proceso de fraguado y curado (28 días) de los morteros, no tienen repercusiones apreciables en sus propiedades aislantes. Sin embargo, en ciertos materiales, los que contienen cenizas de orujillo, el incremento de la humedad ambiental aumenta sensiblemente la cantidad de agua libre retenida y disminuye levemente su resistencia mecánica.
- 6) La exposición a ciclos repetidos de saturación-condiciones ambiente normales (a temperatura constante) no influye en las propiedades aislantes y mecánicas de los morteros de cenizas del carbón, mientras que en los morteros con cenizas con un alto contenido en carbonatos alcalinos (cenizas de orujillo carbonatadas) disminuyen levemente, debido a la disolución de parte de carbonato presente.
- 7) Diferentes cantidades de agua de amasado no producen diferencias apreciables en las propiedades aislantes de los morteros. Sin embargo,

se han encontrado diferencias en las propiedades mecánicas, obteniéndose un óptimo para cada tipo de residuo.

- 8) El contenido de inquemados, y en general, las diferencias en las propiedades de las cenizas procedentes de la combustión o gasificación de un combustible en una misma instalación de generación de energía, no produce cambios significativos en el comportamiento aislante de los materiales, aunque en todos los casos, las mismas cenizas con menor cantidad de inquemados producen materiales con mejores propiedades aislantes y mecánicas. En ningún caso de los estudiados, el contenido en inquemados de las cenizas ha representado un impedimento para su uso en materiales resistentes al fuego.
- 9) Se ha desarrollado y validado un modelo de predicción de la resistencia al fuego de soluciones constructivas de compartimentación, a partir del conocimiento de las propiedades térmicas de los morteros.
- 10) Se presentan las especificaciones técnicas de un producto, en forma de placa, constituido a base de cenizas procedentes de la combustión de biomasa (orujillo). Las propiedades de resistencia al fuego del producto se han contrastado a escala semi-industrial en condiciones de ensayo homologado, obteniéndose, un producto con especificaciones técnicas aislantes (ρ , c_p , y K) y mecánicas (resistencia a compresión, flexión e impacto y dureza superficial) dentro de los rangos correspondientes a placas comerciales a base de yeso y silicato cálcico.
- 11) Los productos se han fabricado mediante sencillos sistemas de mezcla y moldeado. Esto, junto con el coste cero del residuo presenta este producto con una clara expectativa de fabricación rentable.

De carácter específico:

- 12) Las cenizas procedentes de la combustión de orujillo en parrilla fija, presentan unas propiedades excepcionales para su uso en materiales resistentes al fuego, como consecuencia de su alta capacidad de retención de agua y del proceso de carbonatación que experimentan con el tiempo.
- 13) Todos los morteros preparados con cenizas de combustión de carbón pulverizado de clase F (ASTM), presentan similares propiedades aislantes.
- 14) La utilización de aditivos produce variaciones significativas en las propiedades aislantes. Se han estudiado sales hidratadas, capaces de aumentar la cantidad de agua almacenada, esta han aumentado la duración de la meseta de evaporación pero ha disminuido la resistencia mecánica del mortero. Se ha estudiado aditivos que reaccionan endotérmicamente, estos provocan la aparición de nuevas mesetas a la temperatura a la que se produce la reacción, aumentando la capacidad aislante del mortero. Se ha estudiado el efecto de la vermiculita, el cual

debido a su porosidad es capaz de aumentar la cantidad de agua libre retenida debido a su gran porosidad y produce reacciones endotérmicas debido a los silicatos hidratados que contiene, dota además al mortero de una baja densidad.

- 15) Se ha estudiado el efecto de aditivos sobre las propiedades mecánicas. Las fibras han demostrado un gran incremento de las propiedades mecánicas de los morteros, con dosis óptimas comprendidas entre 1 y 2. El empleo de silicatos produce un gran desarrollo de sus propiedades mecánicas, si bien aumenta la densidad del mortero obtenido y es necesario un periodo adicional de 28 días para poder obtener el material con sus propiedades finales. Ninguno de estos aditivos produce efecto alguno sobre sus propiedades aislantes.
- 16) Las cenizas de incineración de residuos sólidos urbanos estudiadas presentan unas propiedades aptas para su utilización en materiales contra el fuego, si bien al ser considerados residuos peligrosos es necesario un pre-tratamiento que permita su utilización.
- 17) La utilización de los productos desarrollados en esta tesis, no ha representado ningún riesgo importante para el medio ambiente. Se ha determinado el impacto ambiental producido por el producto semi-industrial desarrollado, habiéndose observado que, a pesar del elevado contenido de materiales residuales en el mismo, el impacto medido mediante pruebas de lixiviación es mínimo.

10 BIBLIOGRAFÍA

10 BIBLIOGRAFÍA

Ahluwalia, Y. "Substrate coated with a low bleed composition having the same ionic charge - comprising a filler and binder material is useful for the production of roofing shingles, air duct liners, filter media, head liners and fire walls". WO Patente 9900338-A; EP Patente 991602-A (1999).

Alba, N.; Vázquez, E.; Gassó, S. y Baldasano, J.M. "Stabilization /solidification of MSW incineration residues from facilities with different air pollution control systems. Durability of matrices versus carbonation". Waste Management. Volumen 21. Páginas 313-323. 2001

Ang, C.N. y Wang, Y.C. "The effect of water movement on specific heat of gypsum plasterboard in heat transfer analysis under natural fire exposure" Construction and Building Materials. Volumen 18 Páginas 505-515. 2004.

Aracil, J. "Apuntes de la asignatura Metodología e Historia de la Ingeniería". Escuela Superior de Ingenieros de Sevilla, 2005.

Arai, T.; Mochizuki, A.; Sawada, H.; Yoshina, A. y Mizuno, Y. "Fire resistance electric wire with improved fire resistance - comprises flame resistant layer and insulating layer of fly ash and salt hardening inorganic material respectively". Patente JP 8335412. 1997.

Asako, Y.; Otaka, T. y Yamaguchi, Y. "Fire resistance characteristics of materials with polymer gels which absorbed aqueous solution of calcium chloride". Numerical Heat transfer. Volumen 45. Páginas 49-66. 2004.

ASTM C 348-02: Método de ensayo estándar para la determinación de la resistencia a flexión y el módulo hidráulico en morteros.

ASTM C 618-89: Cenizas volantes y puzolanas naturales calcinadas para su uso como adición mineral en cemento Pórtland y hormigones.

ASTM D 3682-78 (33): Método para la determinación de los elementos mayoritarios y minoritarios en cenizas de carbón y coke por espectrofotometría de absorción atómica.

ASTM E 605-77: Método estándar para la medida de espesores y densidades de materiales resistentes al fuego aplicados a estructuras.

ASTM E 761-86: Resistencia a compresión de materiales resistentes al fuego aplicados a elementos estructurales.

Aubert, J.E., Husson, B. y Vaquier, A. "Utilization of municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash in blended cement. Part 1: Processing and characterization of MSWI fly ash" Journal of Hazardous Materials. In press. 2006.

Belikov, A.S.; Krikunov, G.N. y Stankevich, S.N. "Fire-resistant coatings used in building operations - contains fly ash, water glass, sulphanol and sugar production waste giving improved adhesion strength". Patente SU 1805118-A1. 1994.

Blair, J.H. y Stewart, M. "Method for manufacturing the fireproof door where fireproof core is made of foam perlite, gypsum, pulverized coal ash, cement and fiber glass". Patente TW 402658-A. 2001.

Blount, D.H. "Production of flame retardant open-celled porous organic mass - by coating wall of open cells with liquid containing carbonisation auxiliaries, fillers, flame retardant agents and adhesive agent". Patente US 5721281-A. 1998.

Borst, B. y Krijgsman, P. "Hydrothermal synthesis of light-weight insulating material using fly-ash" Waste Materials in Construction. Volumen 10. Páginas 659-662. 1991.

Brigewater, A. V. y Evans G. D. "An assessment of thermal conversion system for processing biomass and refuse". Harwell, UK, Environmental and Energy. 251 páginas. 1993

Burtscher, W. "Manufacture of cement-free hydrothermal hardened molded articles and their application". Patentee WO 200035826 B1. 2000.

Bykova, E.V.; Korshunova, G.K.; Dorofeev, A.A. y Laricheva, N.F. "Production of multi-layer thermal insulation panels by end-to-end assembly of individual blocks formed by outer layers and filler". Patente WO 200116442 A. 2001.

Cai, J. "Process for synthesising fireproof decoration board". Patente CN 1103830-A . 1997.

Camino, G.; Maffezzoli, A.; Braglia, M.; De Lazzaro, M. y Zammarano, M. "Effect of hydroxides and hydroxycarbonate structure on fire retardant effectiveness and mechanical properties in ethylene-vinyl acetate copolymer". Polymer Degradation and Stability. Volumen 74. Páginas 457-464. 2001.

Cantavella, V. "Simulación de la deformación de baldosas cerámicas durante la cocción". Tesis doctoral. Universidad Jaume I de Castellón. 1998.

Castellote, M.; Cruz Alonso, C.M.; Trillas, X. y Campo, J. "Composition and microstructural changes of cement pastes upon heating, as studied by neutron diffraction". Cement and Concrete Research. Volumen 34, Páginas 1633-1644. 2004.

Cejudo J.M. y Guerra, J. "Tablas y gráficos de Calor y Frío Industrial". Departamento de Ingeniería Energética y Mecánica de Fluidos de la Universidad de Sevilla. 1994.

- Cenni, R.; Janish, B.; Spiethoff, H. y Hein, R.G. "Legislative and environmental issues on the use of ash from coal and municipal solid sewage sludge co-firing as a construction material". Waste Management. Volumen 21. Páginas 17-31. 2001.
- Chen, W. "Fire-retardant and smoke-inhibiting type polyvinyl-chloride compositions and its preparation method". Patente CN 1288020-A. 2001.
- Cheng, T.W. y Chiu, J.P. "Fire-resistant geopolymers produced by granulated blast furnace slag". Mineral Engineering. Volumen 16. Páginas 205-210. 2003.
- Chimenos, J.M.; Fernández, A.I.; Cervantes, A.; Miralles, L.; Fernández, M.A. y Espiell, F. "Optimizing the APC residue washing process to minimize the release of chloride and heavy metals". Waste Management. Volumen 25. Páginas 686-693. 2005
- Chindapasirt, P.; Ruangsiriyakul, S.; Cao, H.T. y Bucea, L., "Influence of Mae Moh fly ash fineness on characteristics, strength and drying shrinkage development of blended cement mortars". 8ª Conferencia de Asia-Pacífico sobre Ingeniería y Construcción. Comunicación N° 1191. 2001.
- Chindapasirt, P.; Jaturapitakkul, C. Y. y Sinsiri, T. "Effect of fly ash fineness on compressive strength and pore size for blended cement paste". Cement and Concrete Composites. Volumen 27. Páginas 425-428 .2005.
- Chow, S. y Casilla, R.C. "Fire retardant formulation for lignocellulosic and plastic materials". Patente CA 2161315 AA. 1997.
- Clarke, L.B. "Applications for coal-use residues". IEACR/50. IEA Coal Research. 1992.
- Croft, D.R. y Lilley, D.G. "Heat transfer calculations by finite differences". International Textbook Company. 1961. 293 páginas.
- Demirboga, R. y Gül; R. "The effects of expanded perlite aggregate, silica fume and fly ash on the thermal conductivity of lightweight concrete" Cement and Concrete Research. Volumen 33. Páginas 723-727. 2003
- Dermibaç, A. "A discussion of the paper "The effects of expanded perlite aggregate, silica fume and fly ash on the thermal conductivity of lightweight concrete" by Ramzan Demirboga and Rüstem Gül". Cement and Concrete Research. Volumen 34. Página 725. 2004
- DIN 38414 S4: German standard procedure for water, wastewater and sediment testing. Group S (sludge and sediment). Determination of leachability (S4).

Ding, Z. y Li, Z. "Effect of aggregates and water contents on the properties of magnesium phospho-silicate cement" *Cement and Concrete Composites*, Volumen 27. Páginas 11-18. 2005.

ENV 1991-2-2:1998: Acciones en estructuras expuestas al fuego

Erdogu K. y Turker P. "Effects of fly ash particle size on strength of Portland cement fly ash mortars". *Cement and Concrete. Research*. Volumen 28. Páginas 1217–1222. 1998.

Esmail, W.A.; Darwish, A.M.Y.; Ibraim, O.A. y Abadir, M.F. "The effect of magnesium chloride hydrate on the fire resistant of cellulosic fibers". *Journal of Thermal and Calorimetry*. Volumen 63. Páginas 831-838. 2001.

Ferré, J. "EL DISEÑO FACTORIAL COMPLETO 2²". Departamento de Química Analítica y Química Orgánica. Universidad Rovira i Virgili (Tarragona). www.quimica.urv.es/quimio/general/doecast.pdf. 2004.

Fujimasu, J. "Fire-resistant resin compositions". Patente JP 08048808 A2. 1996.

Fujimasu, J. "Manufacture of lightweight aggregate using waste polyvinyl chloride resins and cement-based composition for high-strength lightweight concrete using the aggregate". Patente JP 2001240441 A2. 2001.

Grassi, G. "The biomass research and development program of the Commission of European Communities". *Energy from biomass and wastes XVI*, Orlando, FL, USA. Páginas 15-37. 1993.

Han, M.; Li, B. y Wang, G. "Research on production of lightweight building materials from fly ash". 15^o Proceedings of Annual. International. Pittsburgh Coal Conference. Páginas 1093-1100. 1998.

Han, X. y Chen, L. "Manufacture of lightweight cement board with steel mesh frame for building construction". Patente CN 1277946 A. 2000.

Hara, N.; Inoue, N.; Noma, H.; y Inoue, K. "Utilization of rice husk ash for calcium silicate products". 4^o International Proceeding Beijing Symposium of Cement and Concrete. China. Volumen 2. Páginas 466-472. 1998.

Hatta, I. y Muratmatsu, S. "High precision Heat Capacity Measurements by Modulated Differential Scanning Calorimetry". *Journal of Applied Physics*. Volumen 35. Páginas 858-860. 1996.

Hauser, A.; Eggenberger, U.; y Mumenthaler, T. "Fly ash from cellulose industry as secondary raw material in autoclaved aerated concrete". *Cement and Concrete Research*. Volumen 29. Páginas 297-302. 1999.

Häussler, K. y Schlegel, E. "Calciumsilicat-Wärmedämmstoffe". FreiburgerForschungshefte. A834 Grundstoff-Verfahrenstechnik Silikattechnik. Technische Universität Bergakademie Freiberg. 1995.

Hernández-Olivares, F. y Barluenga, G. "Fire performance of recycled rubber-filled high strenght concrete". Cement and Concrete Research. Volumen 34. Páginas 109-117. 2004.

Himeno, M. "Ash-containing curable compositions and their use for flexible dimensionally stable lightweight weather-and fire-resistant thermally-insulating building materials". Patente JP 2001220518 A2. 2001.

Ion, M.; Lencu, V. y Calota, S. "Fireproof silicate paints and their manufacture for wood". Patente RO 108873 B1. 1994.

Huang, C.L.A. y Ahmed, G.N. "Influence of slab thickness on responses of concrete walls under the fire". Numerical Heat Transfer, Part A, Volumen 19. Páginas 43-64. 1991.

Jin, Z.F.; Asako, Y.; Yamaguchi, Y. y Harada, M. "Fire resistance test for fire protection materials with high water content". International Journal of Heat and Mass Transfer. Volumen 43. Páginas 4395-4404. 2000.

John, A.J. y Quist, P.I. "Aqueous fire-resistant compositions containing metal silicates, calcined reactive fillers, and latent acid catalysts". Patente WO 2001044404. 2001.

Kamio, N.; Kimura, K.; Suzuki, M. y Kawamura, K. "Cement water-based slurry compositions for lightweight building materials and manufacture thereof". Patente JP 09086995 A2. 1997.

Kehr, E. y Krug, D. "Fire-resistant constructional material from waste products - contains lignite ash, reinforcing components, combination of polycondensation adhesive or cement and polyvinyl acetate dispersion as binder, and fire retardant". DE Patente 19625251-A1 (1998).

Kojima, A. Y. y Shimada, K. "Ceramic compositions containing coal ashes, shaped ceramic products, and their manufacture". Patente JP 09100153 A2. 1997.

Krafft, A.P. "Foamable paste and multicomponent paste compositions for obtaining porous inorganic rigid foam products, the fireproofing porous rigid foam products obtained, and process for their formation". Patente WO 9725291 A2 . 1997.

Krivtsov, J.V. y Ladygina, I.R. "Fireproof composition for concrete, metal and wood". Patente RU 2140400. 1999.

Lee, S.H.; Sakai, E.; Diamond M. y Bang, W.K. "Characterization of fly ash directly from electrostatic precipitator". *Cement and Concrete. Research.* Volumen 29. Páginas 1791–1797. 1999.

Lee, H.T.E. "Fire resistant frame for doors, etc. - is formed from water containing castable composition of cement and/or gypsum with light weight particulate aggregate and/or fibrous aggregate, preventing cracking, etc". Patente SG 41918-A1. 1998.

Lee, H.T.E. "Fire-resistant door or door frame - comprises a cast set and hardened material production from water containing castable composition. of cement and/or gypsum with a lightweight particulate and/or fibrous aggregate". Patente GB2285470-A y 2285470-B. 1995.

Li, J. "One-step formation tempered fire-resistant colour board - contains an infill panel which is made using high sintered fly ash as raw material". Patente CN 1198418-A. 1999.

Liodakis, S.E.; Sthateropoulos, M.; y Tzamtis, N.E.; Pappa, A.A. y Parissakis, G.K. "The effect of salt and oxide-hydroxide additives on the pyrolysis of cellulose and *Pinus halepensis* pine needles" *Thermochimica Acta.* Volumen 278. Páginas 99-108. 1996.

Liu, Y.; Chen, M.; Li, H.; Liu, Z. y Shang, Z. "Mold-pressed composite wall and floor and their manufacture". Patente CN 1218775 A. 1999.

Lu, L.; Zhou, C. y Lu, Y. "Manufacture of multi-function decoration board". Patente CN 1128774 A. 1996.

Mader, H.B. "Bricks and boards, and their manufacture". Patente DE 4432019 A1. 1996.

Maeda, A. y Yoshikawa, A. "Hardening of sewage sludge incineration ashes and hardened body". Patente JP 09155316 A2. 1997.

Mallow, W.A. "Recycled Material". *Proceedings of the 3rd Materials Engineering Conference.* ASCE, NY, USA. Páginas 828-835. 1994.

Mie, K. "Manufacture of calcium silicate porous substance, used as heat resistant material, involves performing hydrothermal process of boiled and settled refuse incineration ashes in presence of oxidizing agent and alkali". Patente JP 2001151506-A. 2001.

Nagatani, Y.; Okamura, K.; Fukushima, Y. y Yoshida, M. "Binder compositions for building materials with excellent durability and water resistance". Patente JP 2000001659 A2. 2000.

Nasser, K.W. y Marzouk, H.M. "Properties of mass concrete containing fly ash at high temperatures". *American Concrete Institute.* Volumen 76. Páginas 537-551. 1979.

NBE CPI-96: Condiciones de protección contra incendios en los edificios.

NEN 7345: Leaching Characteristics of Soil an Stony Building and Waste Materials-Leaching test- Determination of the Leaching of Inorganic Components from Building and Monolithic Waste Materials with the Diffusion Test.

NEN 7341:1995: Leaching characteristics of solid earthy and stony building materials and waste products-Leaching test-Determination of the availability for leaching of inorganic components.

Nozaki, Z. y Yamamoto, M. "Inorganic laminates having high durability and fire resistance for building materials". Patente JP 07304124 A2. 1995.

Oda, K. y Oda, M. "High-strength ceramic composite boards and their manufacture from fly ashes". Patente JP 10025170 A2. 1998.

Özisik, M. Necati "Boundary Value Problems of Heat Conduction" ISBN O-486-65990-9. Dover Publications Inc. 1989.

Özisik, M. Necati "Heat conduction" ISBN O-471-53256-8. Ed John Wiley & Son Inc. 1993.

Poon, C.S.; Azhar, S.; Anson, M. y Wong, Y.L. "Comparison of the strength and durability performance of normal- and high-strength pozzolanic concretes at elevated temperatures". Cement and Concrete Research. Volumen 31. Páginas 1291-1300. 2001.

Psyllides, A.M. "Fly ash-based mixtures for manufacturing of construction materials with predetermined properties". Patente GB 2344341 A1. 2000.

Querol, X.; Umaña, J.C.; Alastuey, A.; Bertrana, C.; López-Soler, A. y Plana, F. "Physico-chemical characterization of Spanish fly ashes". Energy Resources, Volumen 21. Páginas 883-898. 1999.

Ramachandran, V.S; Paroli, R.M.; Beaudoin, J.J. y Delgado, A.H. "Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials". Noyes Publications. 680 páginas. 2003.

Ramezaniampour, A.A. y Malhota, V.M. "Effect of curing on the compressive strenght, resistance to chloride-ion penetration and porosity of concretes incorporating slag, fly ash or silica fume". Cement and Concrete Composites. Volumen 17. Páginas 125-133.1995

Reading, M.; Luget, A. y Wilson, R. "Modulated Differential Scanning Calorimetry". Thermochemica Acta. Volumen 239. Páginas 295-307. 1994.

Rzechula, J.; Werling, J.Z.; Wrona, J.; Czerwinski, Z.; Marjanowski, J.; Ostrowski, J.; Dabrowski, A.; Adamczyk, M.; Kras, K.; y Karski, E.; "Sealing

compound for use on fire-resistant partitions, especially electric cable and ventilation duct passages". Patente PL 178360 B1. 2000.

Sahota, M.S. y Pagni, P.J. "Heat and mass transfer in porous media subject to fires". International Journal of Heat and Mass Transfer. Volumen 22. Páginas 1069-1081. 1979.

Sakamoto, M.; Kamiya, M.; y Hayamizu, Y. "Inorganic hardened material for purifying atmosphere - comprising reactive organic powder containing fly-ash, roasted fly-ash, fused fly ash, (fused) clay, or meta-kaolin, and titania, alkali metal silicate and water". Patente JP 8196902-A. 1996.

Sanuki, I. "Extrusion moulding of fire resistant strong inorganic sheet material - in which fire resistant cement blend of alumina, cement, fly ash and inorganic foaming aggregate is supplied to dovetail gutters of extruder, compressed and cut to length". Patente JP 5318437-A. 1994.

Sengirik, K. y Azuma, Y. "Fire resistant sheet contains predefined amount of fly ash, metal hydroxide and polyolefin". Patente JP 2000144581-A. 2000.

Shiotani, T. "Manufacture of ceramic moulding from coal ash". Patente JP 2000086348 A2. 2000.

Shishu, R.C.; Jagadeshwariah, S. y Pattabhi, V. "Prefabricated light-weight construction blocks and panels - having foamed core of mineral aggregate, pozzolanic material and cement". Patente AU 9714731-A. 1998.

Shitiwatt, M. y Berl, J.S. "Production method of safety fire-resisting door". CN Patente 1263200-A (2002).

Shiu, H. "Light-weight mineral fireproof complex plate and the cement material fill for the layered partition wall - with the harmless ingredient". Patente TW 411374-A. 2001.

Sloss L.L. "Trends in the use of coal ash". CCC/22 IEA Coal Research, London 1999.

Statheropoulos, M. y Kyriakou, S.A. "Quantitative thermogravimetric-mass spectrometric analysis for monitoring the effects of fire retardants on cellulose pyrolysis". Analytica Chimica Acta. Volumen 409. Páginas 203-214. 2000.

Stav, E.; Burkard, E.A.; Finkelstein, R.S.; Winkowski, D.A.; Metz, L.J. y Mudd, P.J. "Cementitious binder - contains calcium sulphate hemihydrate, Portland cement, fly ash or slag, and silica fume or rice husk ash". Patente WO 9852882-A; Patente EP 991606-A. 1999.

Stephens, D.K. "Manufacture of fine-celled foam composition having improved thermal insulation and fire retardant properties". Patente WO 2001085638 A1. 2001.

Strabala, W.M. "A Fly ash and lime powder compound for production. of strong lightweight building materials - is obtained by combining precipitated calcium carbonate and specified fly ash or bottom ash with water and allowing the material to dry". Patente WO 9709283-A. 1997.

Sun, Y.; Sun, X.; Zhou, J. y Yu, X. "Manufacture of calcium silicate thermal insulating fire-resistant material". Patente CN 1204678 A. 1999.

Susott, R.A.; George, C.W. "USDA Forest Service Research Paper INT-70". 1971.

Tan, K; y Gjorrv, O.E. "Perfomance of concrete under different curing conditions" Cement and Concrete Research. Volumen 26. Páginas 335-361. 1996.

Tanabe, E. y Matsura, K. "Compositions for ceramic foams for heat-resistant coatings on high-strength concrete and steel frames". Patente JP 10025174 A2. 1998.

Tanabe, S. "High strength thin ceramics and metallic mesh sheet manufacture- by burying sheet into slurry containing. fly ash and sodium silicate binder, shaping into thin sheet, drying and sintering". Patente JP 5279136-A. 1993.

Tanaka, K. "Electroconductive, fire resistant resin composition-comprises thermosetting resin and acid-treated scaly graphite, and used in floor paint for electronic workshop". Patente JP 6128411-A. 1994.

Teoranu, I. y Guliscov, G. "Mechanisms and effects of additives from the dihidroxy-compound class on Pórtland cement griding". Cement and Concrete Reseach. Volumen 29. Páginas 9-15. 1999.

Tharmarathan, K. y Tan, B.S. "Attenuation of ultrasonic pulse un cement mortar". Cement and Concrete Research. Volumen 20. Páginas 335-345. 1990.

Thomas, G. "Thermal Properties of Gypsum Plasterboard at High Temperatures". Fire and Materials. Volumen 26. Páginas 37-45. 2002.

Tian, X. "Fire-resistance, lightweight partition for use in buildings includes bentonite, fly ash and herbaceous and ligneous fibres as raw materials, and glass fibre or nylon ropes as reinforcement". Patente CN 1280962-A. 2001.

Tong, Z. "Energy-saving, imperious, water-proof and insulating mortar for building". Patente CN 1313260-A.2001.

UNE-EN 450-1995: Cenizas volantes como adición al hormigón. Definiciones, especificaciones y control de calidad.

UNE 102023-83: Placas de cartón-yeso: condiciones generales y especificaciones.

UNE-EN 102031:1999: Yesos y escayolas de construcción. Métodos de ensayo físicos y mecánicos.

UNE-EN 12859: Paneles de yeso: Definiciones, especificaciones y métodos de ensayo.

UNE-EN 1363-1:2000: Ensayo de Resistencia al fuego. Parte 1: Requerimientos generales.

UNE-EN 23727:1990: Ensayos de reacción al fuego de los materiales de construcción. Clasificación de los materiales utilizados en la construcción.

UNE-EN 23820 EX: Método de ensayo para determinar la contribución a la resistencia al fuego de elementos estructurales, mediante la aplicación de protección a los elementos estructurales en acero.

UNE-EN 83311-86: Determinación del tiempo de fraguado.

UNE-EN 993 Parte 15: Determinación de la conductividad térmica por el método del hilo caliente (paralelo).

UNE-EN ISO 13943:2001: Seguridad contra incendios. Vocabulario.

Vilches, L.F. "Desarrollo y método de evaluación de nuevos productos aislantes e ignífugos obtenidos a partir de materiales residuales". Tesis doctoral. Universidad de Sevilla. 2002a.

Vilches, L.F., Fernández-Pereira C; Olivares del Valle J.; y Vale, J. "Recycling potential of coal fly ash and titanium waste as new fire-proof products". Chemical Engineering Journal. Volumen 95. Páginas 155-161. 2003.

Vilches, L.F.; Fernández-Pereira, C.; Olivares del Valle J.; Rodríguez Piñero, M.A. y Vale, J "Development of new fire-proof products made from coal fly ash: the CEFYR project." Journal of Chemical Technology and Biotechnology: Volumen 77. Páginas 361-366. 2002b.

Vom Berg, W. y Feuerborn, H.J. "Use of CCPs in Europe-Development and trends". 14º Simposium Internacional de Gestión y Empleo de Residuos del carbón. 2001.

Wagh, A.S.; Jeong, S.; y Singh, D. "High strength phosphate cement using industrial by-products ashes" Argonne National Laboratory. 2004.

Wakamura, K. y Ohsawa, T. "Fire-resistant polyamide compositions and covers for segment bolt boxes therewith having high bending and compression strength". Patente JP 11043601 A2. 1999.

Wang, J.G. "Young's modulus of porous materials". Journal of Material Science. Volumen 19. Páginas 809-814. 1984.

Xu, Y.; Wong, Y.L; Poon, C.S. y Anson, M. "Impact of high temperature on PFA concrete". Cement and Concrete Research. Volumen 31. Páginas 1065-1073. 2001.

Yamamoto, K. "Fireproof insulation lining material for incinerator in chimney of industrial boiler - uses water containing. 40 to 90% by weight which knead to solidify fireproof insulator combining with 0 to 50% of grit". Patente JP 8145323-A. 1996.

Yang, E.; Sun, H. Ma, H. y Dong W. "Manufacture of light weight wallboards from low cost raw materials". Patente CN 1210831 A. 1999.

Yu, F.C. "Fireproof board for use as building board - comprises magnesium oxide and magnesium chloride mixed with organic filler material comprising e.g. sawdust, kiln dust, ashes or waste". Patente EP 867573-A. 1998.

Yungsong, J.; "A new type of light magnesium cement foamed material". Material letters. Volumen 56. Páginas 353-356. 2002.

Zhao, F. "Composite foamed material, used as insulating material in buildings - comprises burnt magnesium, magnesium chloride, rosin, polyacrylamide, coal ash and glass fibre". Patente CN 1193615-A. 1999.

Zhu, H.; Xu, Y. y An, B. "Inorganic heat insulating, sound-proof and fire-proof foam material is made from magnesium oxide, powdered coal ash, magnesium chloride solution, additive and reinforcing material". Patente CN 1150988-A. 2001.

11 NOMENCLATURA

11 NOMENCLATURA

A	Área de probetas (m^2)
α	Difusividad térmica ($m \cdot s^{-2}$)
β	Concentración de la sustancia en el eluato del ensayo DIN ($mg \cdot l^{-1}$)
ρ	Densidad ($kg \cdot m^{-3}$)
ϕ	Porosidad
ε	Permeabilidad
$\alpha_{ij}^{\#}$	Difusividad térmica en el punto i,j en el instante $t+\Delta t/2$ ($m \cdot s^{-2}$)
μ	Coefficiente de Poisson
α'_{ij}	Difusividad térmica en el punto i,j en el instante $t+\Delta t$ ($m \cdot s^{-2}$)
θ_g	Temperatura del fuego ($^{\circ}C$)
Γ_i	Producción de la especie i por unidad de volumen ($kg^{-3} \cdot s^{-1}$)
α_{ij}	Difusividad térmica en el punto i,j en el instante t ($m \cdot s^{-2}$)
Δt	Incremento de tiempo (s)
$\delta_x T_{ij}$	Diferencia central en la dirección x
$\delta_y T_{ij}$	Diferencia central en la dirección y
α	Difusividad térmica aparente ($m \cdot s^{-2}$)
A_c, B_c, C_c	Constantes de la ecuación de Clausius- Clapeyron
An	Antracita
a-s	Relación agua / sólido
ASTM	Normativa americana
A_t	Área del recinto (m^2)
A_v	Área de huecos verticales (m^2)
B	Anchura de la sección (cm)

Bi	Número de Biot ($h_c \cdot l_m / k$)
B _{xl}	Matriz de coeficientes entre el instante t y el t+ Δt /2 en la dirección x
B _{yl}	Matriz de coeficientes entre el instante t+ Δt /2 y el t+ Δt en la dirección y
CALD	Cal dolomítica
CN	Condiciones ambientales normales
C _p	Capacidad calorífica a presión constante ($J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$)
CPO	Cemento Pórtland Ordinario
Cr	Capacidad calorífica adimensional ($\rho_m \cdot c_{pm} \cdot \rho^{-1} \cdot c_p^{-1}$)
D	Dosis de aditivo ($g \text{ aditivo} \cdot g \text{ mortero}^{-1}$)
d _p	Diámetro de partícula
D	Dureza superficial (Shore C)
D _c	Coefficiente de difusión de la ley de Fick ($m^2 \cdot s^{-1}$)
DIN	Normativa alemana
DSC	Calorimetría de barrido diferencial
E	Energía absorbida por el mortero ($J \cdot g^{-1}$)
E _d	Módulo dinámico de elasticidad (GPa)
F	Carga (kg)
Fo [#] _{xij}	Número de Fourier en el punto i,j en la dirección x en el instante t+ Δt /2
Fo [#] _{yij}	Número de Fourier en el punto i,j en la dirección y en el instante t+ Δt /2
Fo _{xij}	Número de Fourier en el punto i,j en la dirección x en el instante t
Fo _{yij}	Número de Fourier en el punto i,j en la dirección y en el instante t
H	Altura de la sección (cm)
HC	Cal apagada
h _c	Coefficiente de convección ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)

h_{fg}	Calor de evaporación del agua ($J \cdot kg^{-1}$)
h_m	Altura del mallado (cm)
ITMA	Instituto Tecnológico de Asturias
K	Conductividad térmica ($W \cdot m^{-1} \cdot K$)
K_{CP}	Constante de calibración de la capacidad calorífica del calorímetro
k_D	Coefficiente de Darcy ($m^3 \cdot s \cdot kg^{-1}$)
Le	Número de Lewis ($D_0 \cdot \alpha_0^{-1}$)
l_m	Anchura del mallado (cm)
L_s	Distancia entre apoyos (cm)
LOI	Pérdida por calcinación
m_a	Masa de residuo en el desecador para el ensayo DIN
m_b	Masa de residuo que se seca a 105°C para el ensayo DIN
m_c	Masa de residuo después de secado a 105°C para el ensayo DIN
m_s	Masa de residuo original (kg)
M / M_0	Variación del peso de la muestra durante el curado
MDSC	Calorimetría de barrido diferencial modulada
MGO	Óxido de magnesio
MKP	Fosfato de magnesio y potasio
N	Número de ensayos
n_A	Número de átomos en la fórmula del óxido
NBE	Norma Básica de Edificación
n_i	Número de etapa del ensayo de lixiviación
NEN	Normativa holandesa
O	Factor de abertura: $A_v \cdot h^{1/2} \cdot A_t \cdot m^{-1/2}$

P	Coeficiente de significación
P	Presión
PA	Peso atómico
PM	Peso molecular
P_{sat}	Presión de saturación
P_v	Presión de vapor
Q	Calor
R_{cl}	Coeficiente de correlación lineal
R	Constante de los gases ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
$R_{\text{C}}(0)$	Resistencia a compresión antes del ensayo normalizado (MPa)
$R_{\text{C}}(1)$	Resistencia a compresión después del ensayo normalizado (MPa)
R_{D}	Resistencia térmica del disco de constantan
R_{F}	Resistencia a flexión (MPa)
R_{I}	Resistencia al impacto (cm)
RSU	Residuos sólidos urbanos
SAT	Condiciones saturadas
SEC	Condiciones secas
Sh	Número de Sherwood ($h_{\text{D}}\cdot L\cdot\rho_{\text{m}}^{-1}\cdot D^{-1}$)
T	Temperatura (K)
T	Tiempo (s)
$T^{\#}_{ij}$	Matriz de temperaturas en el instante $t+\Delta t/2$ (K)
$T^{\#}_{ij}$	Temperatura en el nodo i,j en el instante $t+\Delta t/2$ (K)
T'_{i}	Matriz de temperaturas en el instante $t+\Delta t$ (K)
T'_{ij}	Temperatura en el nodo i,j en el instante $t+\Delta t$ (K)

t_f	Tiempo final de fraguado (h)
TG	Termogravimetría
t_i	Tiempo inicial de fraguado (h)
T_{ij}	Temperatura en el nodo i, j en el instante t (K)
T_{ij}	Matriz de temperaturas en el instante t (K)
T_{in}	Temperatura en el interior del horno ($^{\circ}\text{C}$)
t_m	Tiempo de duración de la meseta de evaporación (min)
t_{400}	Tiempo en alcanzar los 400°C (min)
T_a	Temperatura inicial de la placa ($^{\circ}\text{C}$)
T_{out}	Temperatura en el exterior del horno ($^{\circ}\text{C}$)
$T_{x1}(t,y)$	Temperatura en la superficie expuesta al fuego ($^{\circ}\text{C}$ ó K)
T_0	Temperatura ambiente ($^{\circ}\text{C}$)
u_m	Velocidad de la masa aire vapor ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)
UNE	Normativa española
V	Volumen de la muestra (l)
V_E	Volumen de eluato filtrado en el ensayo DIN (l)
V	Velocidad de ultrasonidos ($\text{km}\cdot\text{s}^{-1}$)
V_L	Volumen del fluido lixiviante (l)
V_p	Volumen de la probeta (l)
W	Peso del material seco (g)
w_a	Masa de aire (kg)
Wc	Contenido de agua (%p)
W_{ES}	Proporción masa de sustancia / masa de residuo ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)
W_{ET}	Proporción masa de sustancia / masa de residuo seco ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

W _T	Residuo seco después del proceso de secado
Y	Yeso
YP	Yeso hemihidratado