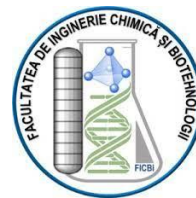




Universitatea Națională de Știință și Tehnologie
Politehnica București
Facultatea de Inginerie Chimică și Biotehnologii



TEZĂ DOCTORAT

Valorificarea deșeurilor de sticlă la obținerea de materiale pentru protecția pasivă împotriva incendiilor

Doctorand

Ing. Florentina-Nicoleta Cîrstea

Coordonator științific

Prof. Dr. Ing. Alina Bădănoiu

2023

Cuprins

1. Deșeuri de sticlă. Modalități de valorificare.....	5
1.1. Tipuri de deșeuri de sticlă. Aspecte tehnologice și legislative referitoare la reciclarea diferitelor tipuri de deșeuri de sticlă.....	6
1.2. Modalități de valorificare ale deșeurilor de sticlă în obținerea de materiale de construcții.....	8
1.2.1. Valorificarea deșeurilor de sticlă în obținerea de ciment portland, mortare și betoane.....	9
1.2.2. Valorificarea deșeurilor de sticlă în obținerea de materiale activate alcalin.....	15
1.2.3. Valorificarea deșeurilor de sticlă în obținerea de materiale intumescente.....	20
2. Materiale pentru protecția pasivă la foc a construcțiilor.....	23
2.1. Acoperiri intumescente organice și anorganice.....	23
2.2. Acoperiri pe bază de lianți fosfatici.....	29
3. Obiectivele tezei de doctorat.....	33
4. Materiale și metode.....	34
4.1. Materii prime și materiale.....	34
4.2. Metode.....	43
5. Vopsele intumescente organice pe baza de rășini (acrilică, epoxidică, poliuretanică) și adaosuri de materiale activate alcalin.....	47
5.1. Rezultate și discuții.....	49
5.2. Concluzii.....	55
6. Vopsele intumescente silicatică cu adaosuri de sticlă activată alcalin.....	57
6.1. Rezultate și discuții.....	59
6.2. Concluzii.....	66
7. Acoperiri rezistente la foc pe bază de lianți fosfatici.....	68
7.1. Influența unor adaosuri (pulbere sticlă, cenușă de termocentrală, polimer organic, grafit expandabil) și a condițiilor de procesare asupra principalelor proprietăți ale lianților fosfatici utilizați ca acoperiri de protecție la foc a oțelului.....	68
7.1.1. Rezultate și discuții.....	70
7.1.2. Concluzii.....	84
7.2. Influența folosirii unor agregate ușoare (perlit sau agregat pe bază de sticlă activată alcalin) asupra principalelor proprietăți și a comportării la foc a acoperirilor fosfatice.....	85
7.2.1. Rezultate și discuții.....	87
7.2.1. Concluzii.....	106
8. Concluzii generale.....	108
9. Contribuții originale.....	113
10. Perspective de dezvoltare ulterioară.....	113
11. Diseminarea rezultatelor obținute în cadrul tezei de doctorat.....	114
12. Bibliografie.....	115

Focul este esențial pentru activitatea umană, dar incendiile pot provoca catastrofe care duc la pierderi de vieți, distrugeri materiale precum și la poluarea mediului. Incendiile au devenit tot mai frecvente în ultimii ani și din acest motiv găsirea unor metode care permit limitarea efectelor lor reprezintă un subiect de cercetare de mare importanță și actualitate. O atenție deosebită trebuie acordată protecției la foc a construcțiilor cu structură de rezistență din oțel, deoarece rezistențele mecanice ale acestor structuri sunt serios afectate atunci când, în cazul unui incendiu, se ating temperaturi mai mari de 500-600°C.

În acest context, principalul obiectiv al acestei teze de doctorat a fost realizarea de materiale pentru protecția pasivă la foc a construcțiilor cu structură de rezistență din oțel, prin valorificarea deșeurilor de sticlă.

Astfel, s-au obținut și testat vopsele intumescente (organice și anorganice) și acoperiri magneziano-fosfatice, cu conținut de deșeuri de sticlă, materiale care depuse pe substratul metalic (oțel) protejează structurile de rezistență ale clădirilor, în cazul expunerii la temperaturi ridicate.

Contribuțiile proprii aduse în această teză de doctorat sunt prezentate în continuare.

Astfel, sunt prezentate rezultate referitoare la obținerea și caracterizarea unor *vopsele intumescente organice* pe bază de rășină acrilică / poliuretanică / epoxidică în care s-au introdus (unul sau mai multe) materiale intumescente, obținute prin activarea alcalină cu soluție NaOH a unor deșeuri de sticlă cu/ fără diverse adaosuri (zgură, borax sau carbonat de sodiu). Aceste acoperiri au fost aplicate pe plăcuțe metalice cu scopul de a evalua comportamentul lor la contactul cu flacăra; astfel, fața acoperită a plăcuței acoperite a fost pusă în contact direct cu flacăra, iar temperatura feței opuse (a substratului de oțel) a fost măsurată cu ajutorul unui termometru digital cu infraroșu, din minut în minut.

Rezultatele obținute în acest studiu permit formularea următoarelor concluzii:

✓ vopsele intumescente pe bază de rășină acrilică, cu adaos de materiale intumescente, au redus considerabil temperatura substratului metalic în timpul contactului direct cu flacăra comparativ cu cele pe bază de rășină epoxidică sau poliuretanică; combinațiile de 3 sau 4 tipuri de materiale intumescente în compoziția vopselelor pe bază de rășină acrilică, conduc la o bună comportarea la foc a acestor acoperiri, prelungind timpul în care substratul de oțel atinge temperatura critică;

- ✓ adaosul de material intumescent (42,6 %) în vopselele pe bază de rășină acrilică a dus la o creștere semnificativă a viscozității vopselelor, precum și la o durată scurtă de utilizare - maximum două săptămâni de la preparare;
- ✓ introducerea unei cantități mai mici de material intumescent (32,2 %) în compoziția vopselelor pe bază de rășina acrilică și creșterea grosimii stratului de material depus pe plăcuța metalică, de la 1,75 mm la 4 mm, poate întârzia creșterea inițială a temperaturii substratului de oțel, dar datorită desprinderii acoperirilor de pe suprafața oțelului în timpul contactului cu flacără, temperatura substratului poate atinge și depăși valoarea critică de 500-600°C.

Rezultatele referitoare la obținerea și testare *vopselelor intumescente anorganice*, pe bază de silicat de sodiu cu adaos de materiale intumescente (obținute prin activarea alcalină cu soluție NaOH a unor deșuri de sticlă silico-calco-sodică cu/fără adaos de zgură sau borax), pot fi sintetizate astfel:

- ✓ substituirea talcului, folosit ca filler în compoziția vopselei silicatică de referință, cu materiale intumescente, obținute prin activarea cu NaOH a unui amestec de pulbere de sticlă și borax sau zgură, a dus la creșterea coeficientului de intumescență (până la 65%) și scăderea temperaturii de activarea a acestui proces.
- ✓ acoperirile intumescente studiate, aplicate pe plăci de oțel, au protejat eficient suportul metalic în cazul contactului feței acoperite cu o flacără de butan timp de o oră, și au prevenit creșterea temperaturii substratului metalic peste temperatura de 600°C.
- ✓ viteza de creștere a temperaturii substratului de oțel a fost mult mai mică în cazul plăcuțelor protejate de acoperirile care conțin materiale intumescente în comparație cu acoperirea de referință (cu talc). Aplicarea succesivă a două straturi de acoperiri diferite și creșterea grosimii stratului depus, a dus la o protecție mai bună, în caz de incendiu, a suportului de oțel.

Rezultatele experimentale obținute în cadrul studiului *acoperirilor de ciment magneziano-fosfatic (MPC)* cu diferite adaosuri (pulbere sticlă, cenușă de termocentrală, polimer organic, grafit expandabil) permit formularea următoarelor concluzii:

- ✓ adaosul de suspensie apoasă de polimer sau/și pulbere de deșuri de sticlă determină o creștere a timpului de priză al pastelor liante magneziano-fosfatice. Substituția magneziei în proporție de 10% cu pulbere din deșuri de sticlă și 40% cenușă zburătoare de termocentrală

și adăugarea de suspensiei de polimer, corelată cu creșterea raportului apă/solid, determină de asemenea o întârziere prizei pastelor liante magneziano-fosfatice;

✓ tratamentul termic realizat conform curbei de încălzire ISO 834:2019 (temperatura maximă de tratament termic de 1050°C) aplicat probelor de lianți magneziano-fosfatici, a determinat o contracție a probelor și o pierdere de masă cuprinsă între 25-33%. Aceste schimbări pot fi corelate cu modificările compoziției mineralogice rezultate în urma tratamentului termic; pentru probele care conțin și pulbere de deșeuri de sticlă cu/fără adaos de polimer, principalul proces care are loc la aplicarea tratamentului termic este deshidratarea K-struvitului, format în reacția dintre MgO și soluția de KH₂PO₄. În cazul probei care conține 10% pulbere de sticlă și 40% cenușă de termocentrală, tratamentul termic la 1050°C conduce la formarea forsteritului în reacția dintre MgO (care nu s-a consumat integral în reacția cu soluția de KH₂PO₄) și SiO₂.

✓ valorile rezistențelor la compresiune ale pastelor magneziano-fosfatice, înainte și după aplicarea tratamentului termic, sunt corelate cu compoziția mineralogică a probelor. Reducerea cantității de magnezie (datorită substituției cu cenușă de termocentrală și/sau pulbere de deșeuri de sticlă) determină o scădere a rezistențelor la compresiune (înainte de tratamentul termic), corelată cu formarea în cantitate mai mică a K-struvitului. După tratamentul termic, rezistențele la compresiune cresc datorită formării forsteritului.

✓ la contactul direct cu flacăra a acoperirilor magneziano-fosfatice aplicate pe plăcuțe de oțel, temperatura substratului de oțel este cu aproximativ 30% mai scăzută decât în cazul celei înregistrate pe plăcuța metalică neacoperită.

✓ aderența la suportul metalic a acoperirilor studiate a fost foarte bună, fără a fi vizibilă desprinderea stratului de material în timpul și după contactul direct cu flacăra.

S-a studiat și efectul introducerii în compoziția lianților magneziano-fosfatice a unor agregate ușoare (perlit sau agregat obținut prin tratamentul termic al unor compoziții pe bază de sticlă activată alcalin - Gt) asupra principalelor proprietăți și a comportării la foc a *acoperirilor magneziano-fosfatice*.

Rezultate obținute în acest studiu permit formularea următoarelor concluzii:

✓ utilizarea agregatelor ușoare (perlit expandat sau Gt) în compoziția lianților magneziano-fosfatici, corelată cu creșterea raportului apă/solid folosit la prepararea pastelor liante, a condus la o scădere a rezistenței la compresiune, ca urmare a creșterii porozității materialului, dar aderența acoperirilor la substratul de oțel a fost în continuare foarte bună. Introducerea în

compozițiile liantului magneziano-fosfatic a agregatului ușor Gt, a condus la o creștere a rezistenței la compresiune a acestor tipuri de acoperiri, comparativ cu cele cu perlit;

✓ substituția parțială a KH_2PO_4 cu K_2HPO_4 , determină o întârziere a prizei, mai ales în cazul în care este prezent și boraxul în sistem. Se constată de asemenea, o scădere a rezistenței la compresiune și a aderenței la suportul de oțel;

✓ pentru toate acoperirile MPC studiate, după cele două testări succesive în flacără (punerea în contact cu o flacără de butan timp de o oră), aderența acoperirii la substratul de oțel, a rămas foarte bună, cu excepția compozițiilor în care s-a substituit parțial KH_2PO_4 cu K_2HPO_4 , și grosimea acoperirii a fost mare. Creșterea grosimea acoperirii determină scăderea temperaturii substratului de oțel;

✓ substituția parțială a magneziei cu pulbere de deșeuri de sticlă în compoziția materialelor magneziano-fosfatice studiate, precum și utilizarea pulberii de sticlă pentru obținerea agregatului ușor Gt, reprezintă o modalitate viabilă și prietenoasă cu mediul de a valorifica superior aceste deșeuri.

Acoperirile studiate în cadrul acestei teze de doctorat pot proteja structurile metalice în cazul producerii unui incendiu, prelungind timpul în care se atinge temperatura critică la care se poate produce degradarea avansată și prăbușirea clădirilor cu structura de rezistență din oțel.

Această temă de cercetare răspunde, de asemenea, nevoilor actuale de valorificare a unor deșeuri (sticlă, cenușă de termocentrală, zgură metalurgică) așa cum sunt definite în prezent în politicile de mediu la nivel mondial, european și național.

Cuvinte cheie: deșeuri de sticlă, materiale intumescente, vopsele organice, vopsele anorganice, lianți magneziano-fosfatici, testare în flacără.

Diseminarea rezultatelor obținute în cadrul tezei de doctorat

Articole publicate în reviste ISI

1. **Nicoleta Florentina Cirstea**, Alina Badanoiu, Aurelian Cristian Boscornea, Intumescent Silicate Coatings with the Addition of Alkali-Activated Materials, Polymers, May 2022 10;14(10):1937, doi: 10.3390/polym14101937
2. **Nicoleta Florentina Cirstea**, Alina Badanoiu, Georgeta Voicu, Robert Catalin Ciocoiu, Aurelian Cristian Boscornea, Fire Behavior and Adhesion of Magnesium Phosphate Coatings for the Protection of Steel Structures, December 2022, Applied Sciences 12(24):12620, DOI:10.3390/app122412620
3. **Nicoleta Florentina Cirstea**, Alina Badanoiu, Georgeta Voicu, Adrian Ionut Nicoara, Waste glass recycling in magnesium phosphate coatings for the fire protection of steel structures, Journal of Building Engineering, Volume 76, 1 October 2023, 107345, doi.org/10.1016/j.job.2023.107345
4. **Nicoleta Florentina Cirstea**, Alina Badanoiu, Aurelian Cristian Boscornea, Influence of intumescent inorganic polymer additions on the fire behavior of paints based on organic resins, U.P.B. Sci. Bull., Series B, Vol. 84, Iss. 4, 2022

Prezentare conferință națională

5. **Prezentare conferință națională** - Alina Badanoiu, Georgeta Voicu, Taha Al Saadi, Oana Cirstea, Adrian Nicoara, **Nicoleta Florentina Cirstea**, Cristian Boscornea, Intumescent materials based on waste glass, Conferința CHIMIA 2020, 27-29 mai 2021, Constanța, România.