



Kinetics of Bleaching of Yellow Bricks Obtained on a Base of Sedimentary Rocks

Marieta GACHEVA, Nelly GIDIKOVA, Lyuben LAKOV,
Stefan RAFAILOV, Stanislav ASENOV

Bulgarian Academy of Sciences, Institute of Metal Science, Equipment and Technologies with Hydro- and
Aerodynamics Centre “Acad. A. Balevski”, 67, "Shipchenski Prohod" Blvd, 1574 Sofia, Bulgaria
e-mail: mvgacheva@abv.bg

Abstract

The corrosion resistance of prototypes of so-called yellow bricks in H_2SO_4 aqueous solutions of different concentrations was investigated. Changes in sample weight with change in concentration and test time were observed. Corrosion resistance has been found to increase with sulfuric acid concentration, with concentrated H_2SO_4 loss in weight at zero over 140 hours. A reduced content of Al_2O_3 , CaO and FeO in the bleached part has been demonstrated after treatment with sulfuric acid and at the same time an increase in the K_2O and SiO_2 content. A thickness of the bleached layer was found. The presence of crystalline phases $CaAl_2Si_2O_8$ and $CaMgSi_2O_6$ in the X-ray diffraction pattern was determined by the X-ray analysis of the initial sample, whereas only the crystalline phase $CaMg(Si_2O)_6$ was present on the bleached surface. The colour of the specimens is determined.

Keywords: yellow bricks, corrosion, sulfuric acid

Кинетика на избелване на жълти павета, получени на база седиментни скали

Мариета ГАЧЕВА, Нели ГИДИКОВА, Любен ЛАКОВ,
Стефан РАФАИЛОВ, Станислав АСЕНОВ

1. Въведение

Темата за така известните „жълти павета“ в центъра на София, обявени през 2013 година за културна ценност е особено актуална, най-вече с предстоящото възстановяване на повредената и унищожена през годините настилка. През последните три години учени от ИМСТЦХА – БАН съвместно със специалисти от фирма „Родна индустрия“ ООД, гр. Попово проведоха комплексни и задълбочени изследвания по охарактеризиране и възстановяване на паветата [1-6]. При полупромишлени условия са произведени прототипи на „жълти павета“ със същите размери и еквивалентен цвят с изделията внесени у нас от Австро-Унгария в началото на миналия век. Въз основа на съществуващият опит от други тематични области [7-11] са анализирани технологичните възможности за частично изменение на характеристиките на продукта и разширяване на перспективите за неговото приложение.

Възниква въпросът дали от произведените „жълти павета“, чрез химично третиране могат да се получат павета с бял цвят, които да послужат за полагане на трайна надлъжна и напречна пътна маркировка, особено на местата, където настилката е от павета. Това би довело, при едно предстоящо бъдещо внедряване, до сериозен икономически ефект, като се избегне периодичното нанасяне на бели бои. Разработката е съобразена с изискванията към пътната маркировка, регламентирана в Правилника за прилагане на

Закона за движението по пътищата (ППЗДвП) и съответно в Наредба №18 и Наредба №2 на МРРБ от 2001 г. [12].

Целта на настоящата работа е да се изследва кинетиката на избелване на „жълтите павеа“ и след уточняване на технологичните условия за получаване на белия слой получените образци да се изследват по отношение на химичен състав и всички необходими физико-химични показатели.

2. Експериментална част

Изследването на кинетиката на избелване е проведено върху прототипни образци със състав, структура и еквивалентен жълт цвят отговарящи на произведените от нас жълти павеа. За изготвяне на прототипите е приложен установения рецептурен състав. Изпитваните образци са изработени във формата на плочки с размери 50 x 50 x 10mm.

Корозионните изпитвания на керамичните прототипи са направени с различна концентрация на H_2SO_4 – 5, 7, 10, 15, 20%. Водните разтвори с различна концентрация се приготвят от концентрирана сярна киселина, производство на фирма MERCK със съдържание 98% H_2SO_4 и плътност при 20° С 1,84g/cm². Изследваният лабораторен образец е потопен в разтвор със съответната концентрация, като е окачен по специален начин, така че да не опира в стените на съда. Пробите се третираат при температура 35°С. През равен интервал от време се изваждат, промиват се с чиста вода и се изсушават при температура 100°С. След претегляне на аналитична везна с точност $\pm 1.10^{-4}$ се връщат отново в разтвора. Общото време на престой в разтвора е 150 часа.

Изчисляват се загубите на теглото отнесено към единица повърхност и време по формулата:

$$\Delta g = \frac{g_2 - g_1}{S.t} \quad (1)$$

където:

g_1 – първоначално тегло, g;

g_2 – тегло след третиране, g;

S – площ, cm²;

t – време на изпитване, h;

Δg – загуби на тегло на образца за времето на изпитване, mg.

Получените резултати са обработени и представени на фигури 4 и 5.

Качественият и количественият състав на високотемпературния течно фазов синтезиран продукт е определен с рентгенодифракционен анализ на автоматичен прахов рентгенов дифрактометър Bruker D8 Advance с Cu K лъчение и регистрация от твърдотелен детектор СунхЕуе. Количественият анализ е извършен по метода на Ритвелд с програмата Топаз 4.2. с точност на определението ± 1 %.

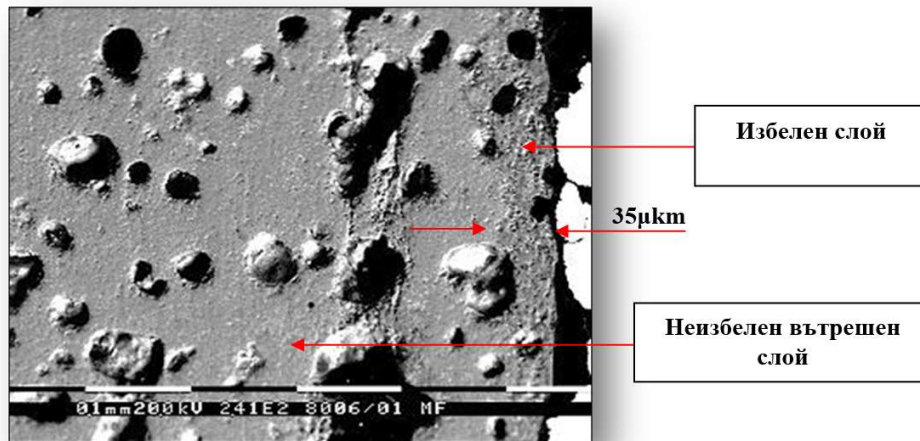
Определянето на киселинностойчивост на керамичните образци, предназначени за външно приложение се извършва по стандартен метод. Резултатите се изразяват със загубите от масата на пробата, получени в резултат на третирането с киселина [13], като процент от изходната маса. Резултатът се отчита с точност до 0,1%.

Извършено е определяне на цвета на образците по системата Munsell. [14]

3. Резултати и дискусия

Чрез сканиращ електронен микроскоп (SEM) е изследвана морфологията на образца (фиг.1). Направен е напречен разрез. На фигурата се вижда, че избелената повърхност в сравнение с вътрешната част не е гладка, с повече шупли, което е в резултат

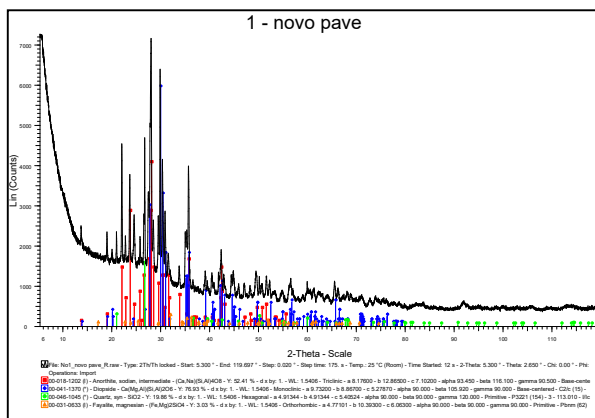
на разяждане. Дебелината на избеления слой е 35 микрона. Химичният състав на избеления и неизбеления (вътрешен) слоеве е представен на таблица 1. От таблицата се вижда, че след обработка със сярна киселина в избелената част е намаляло значително съдържанието на Al_2O_3 , CaO и FeO . В замяна на това е увеличено съдържанието на K_2O и SiO_2 .



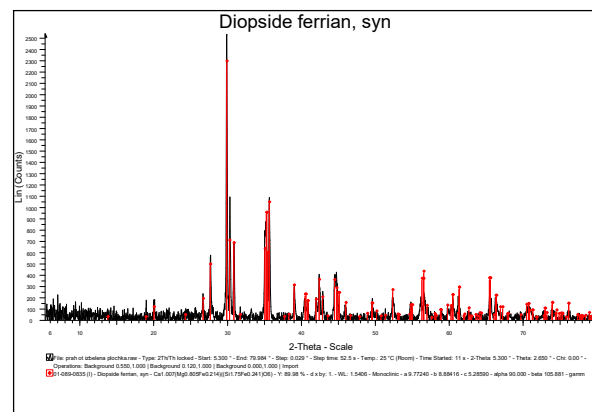
Фиг. 1 Микроструктура на обработен със сярна киселина петрургичен материал

Таблица 1. Химичен състав на неизбелен и избелен слой на петрургичен образец

Състав на неизбелен вътрешен слой, тегл. %	Състав на избелен слой, тегл. %
MgO - 0.66%	MgO - 0.58%
Al_2O_3 - 21.65%	Al_2O_3 - 0.59%
SiO_2 - 54.50%	SiO_2 - 75.78%
K_2O - 2.67%	SO_3 - 0.68%
CaO - 15.25%	K_2O - 4.61%
TiO_2 - 0.82%	CaO - 5.91%
FeO - 4.04%	TiO_2 - 0.84%
	FeO - 3.00%






Фиг. 2 Дифрактограма (XRD) на изходния образец



Фиг. 3 Дифрактограма (XRD) на избеления слой

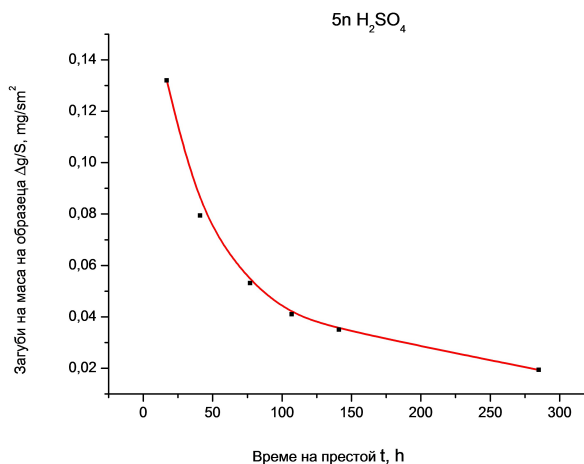
Изследван е фазовия състав на изходния образец и избеления слой чрез рентгенодифракционен анализ (XRD). Получените резултати са дадени на фиг. 2 и фиг. 3. От фигура 2 се вижда присъствието предимно на кристалните фази - анортит $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ и диопсид $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, до като при избелената повърхност (фиг. 3) е установено наличието само на кристалната фаза диопсид фериан $\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O})_6$.

Таблица 2. Цвят на изследваните образци

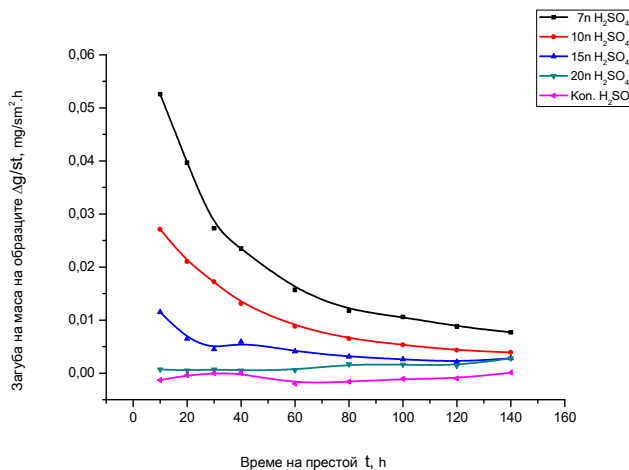
№	Проба	Цвят	Снимка
1	Паве/ повърхност 1	2,5Y 8/3 Pale yellow (Нюанс - 2,5 жълто, стойност - 8, цвят - Бледо жълт)	
2	Паве/ повърхност 2	2,5Y 8/3 Pale yellow (Нюанс - 2,5 жълто, стойност - 8, цвят - Бледо жълт)	
3	Плочка/ повърхност 1	2,5Y 8/2 Pale yellow (Нюанс - 2,5 жълто, стойност - 8, цвят - Бледо жълт)	
4	Плочка/ повърхност 2	7,5YR 8/3 Pink (Нюанс - 7,5 жълто- червен, стойност - 8, цвят - розов)	

Определянето на цвета на образците е извършено по карта на Munsells Soil Color, като изпитваните образци са поставени директно зад отвора, разделящ най-близките цветни определители в картата. Получените резултати са обобщени и представени в таблица 2.

Корозионната устойчивост на образците във водни разтвори на сярна киселина с различна концентрация е изследвана по гравиметричния метод при температура 35°C. Оразмерените и претеглени на аналитична везна плочки се фиксират с платинени жички, потапят се в съответния разтвор на H_2SO_4 , така че целия образец да е покрит и се поставят в термостат. По време на изследването се следи образците да бъдат покрити с разтвора. След определено време пробите се изваждат, измиват, сушат и се претеглят на аналитична везна с точност $\pm 1.10^{-4}$. След изчисляване на загубите на теглото получените резултати са обработени и представени на фигури 4 и 5.



Фиг. 4. Изменение на теглото на образеца в разтвор на 5n H₂SO₄ от времето на изпитание

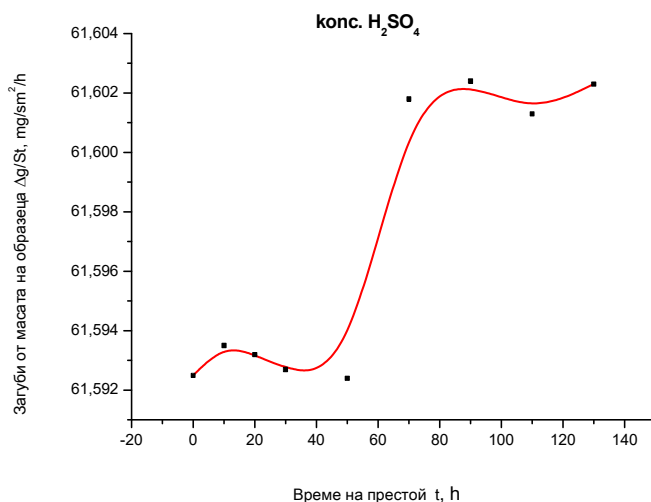


Фиг. 5. Изменение на теглото на образците в разтвори на H₂SO₄ с различна концентрация от времето на изпитание

От фигура 5 се вижда, че корозията на лабораторните плочки намалява с времето за всички концентрации на сярната киселина. Устойчивостта на корозията се повишава с концентрацията на H₂SO₄, като в концентрираната киселина загубите на теглото на образеца са нулеви за времето на престой от 140 часа. Същото се отнася и за 20n H₂SO₄.

Интересно е изменението на корозионната устойчивост в концентрираната киселина (фиг. 6). Тя намалява при време на престой над 80 часа. Измереното относително тегло на киселината е около 1.6, което говори, че киселината действа като сушител и се разрежда.

Установено е, че устойчивостта на корозия на изследвания образец от жълти павеа на база седиментни скали намалява с понижаване концентрацията на сярната киселина. Може да се предположи, че водородните катиони, по-точно хидроксониевите йони H³O⁺ действат увеличаващо на част от компонентите на петургичния материал (табл. 1). С повишаване концентрацията на сярната киселина се получава сулфатен филм върху изследвания материал и корозията е почти нулева.



Фиг. 6. Изменение на теглото на образеца в разтвор на конц. H₂SO₄ от времето на изпитание

4. Заключение

По гравиметричния метод при температура 35°C е изследвана корозионната устойчивост на експерименталните образци (прототипи жълти павета) във водни разтвори на сярна киселина с различна концентрация – 5, 7, 10, 15, 20 %.

Проследено е изменението на теглото на изследваните образци при вариране на концентрацията и времето на изпитание и е доказано, че корозионната устойчивост на изследвания лабораторен образец се повишава с повишаването на концентрацията на киселината, като при концентрираната сярна киселина загубите на теглото на образеца са нулеви за времето на престой от 140 часа.

Допуска се, че с повишаване концентрацията на сярната киселина се формира сулфатен филм върху петрургичния материал, който действа пасивиращо.

Чрез сканиращ електронен микроскоп (SEM) е изследвана морфологията на образеца и е констатирано, че при избелената повърхност има наличие на повече шупли в сравнение с вътрешната част на образците. Регистрирана е дебелина на избеления слой от 35 микрона.

След обработка със сярна киселина в избелената част на образците е установено понижено присъствие на Al_2O_3 , CaO и FeO и повишено съдържание на K_2O и SiO_2 .

При извършения рентгенофазов анализ на изходния образец е констатирано наличие предимно на кристалните фази анортит $CaAl_2Si_2O_8$ и диопсид $CaMgSi_2O_6$, до като при избелената повърхност е установено единствено $CaMg(Si_2O)_6$.

Литература

1. Цонев П., Л. Лаков, В. Василев. Петрургичен материал. Заявка за патент No. 112274/1304.2016.
2. Кандева М., Л. Лаков, П. Цонев, В. Василев, Кр. Тончева. Трибологични изследвания на нови български „жълти павета“. Сборник доклади на межд. конференция „Дни на безразрушителния контрол“, (187), 2016, стр. 235-240.
3. Лаков Л., Н. Стоименов, П. Цонев, В. Василев, Б. Живов, Кр. Тончева. Физикохимични, механични свойства и томографски анализ на нови „жълти павета“ от петрургичен материал. Сборник доклади на межд. научна конференция „Проектиране и строителство на сгради и съоръжения“, 15-17.09.2016, Варна, България, 2016, стр. 115-120.
4. Лаков Л., Св. Енчева, П. Цонев, В. Василев, Б. Живов, Кр. Тончева. Технология за производство, химичен и фазов състав на нови „жълти павета“, получени на базата на седиментни скали. Сборник доклади на межд. научна конференция „Проектиране и строителство на сгради и съоръжения“, 15-17.09.2016, Варна, България, 2016, стр. 121-127.
5. Encheva S., P. Petrov, D. Yanakieva, L. Lakov, K. Yankova. Why are the yellow bricks yellow?. In Proc. of the National Conf. of Bulg. Geol. Soc. “GEOSCIENCES 2016”, Sofia, BGS, 2016, pp. 25-26.
6. Стандарт за керамични павета, БДС EN 1344:2014, Керамични павета, Изисквания и методи за изпитване, 2014.
7. Gidikova N., Materials Science and Engineering A, 278 (1–2), 1999, pp. 181-186.
8. Kashchieva E., B. Jivov, Y. Dimitriev, V. Ivanova, S. Nedev. In: Proc. of the Second Balkan Conference on Glass Science and Technology, 14th Conference on Glass and Ceramics, 24-28.09.2002, Varna, Bulgaria, Vol. 1, USB Publ. House, 2005, pp. 307-312.

9. Gidikova N., M. Sulowski, V. Petkov, R. Valov, G. Cempura. Archives of Metallurgy and Materials, Volume 62: Issue 4, pp. 2421–2424, 2017.
10. Petkov V., N. Gidikova, V. Manolov, V. Valov, S. Stanev. Journal of Materials Science and Technology, Shenyang, 25(1), 2017, pp. 12-19.
11. Bachvarova-Nedelcheva A., R. Iordanova, K. L. Kostov, V. Ganev, St. Yordanov, Y. Dimitriev. Journal of Non-Crystalline Solids, 481, 2018, pp. 138-147.
12. Държавен вестник, Министерство на регионалното развитие и благоустройството, Министерство на вътрешните работи, Министерство на транспорта, информационните технологии и съобщенията, брой: 74/20.9.2016.
13. Бесков В.С., Обща химическа технология, Москва, ИКЦ Академкнига, 2005.
14. Кулев И. Археометрия. Унив. издателство „Св. Климент Охридски“, 839, 2012.