

Skibiński, Sławomir

Efektywność odsalania kamieni metodą elektrodializy membranowej

Acta Universitatis Nicolai Copernici. Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo 12 (164), 187-197

1987

Artykuł został opracowany do udostępnienia w internecie przez Muzeum Historii Polski w ramach prac podejmowanych na rzecz zapewnienia otwartego, powszechnego i trwałego dostępu do polskiego dorobku naukowego i kulturalnego. Artykuł jest umieszczony w kolekcji cyfrowej bazhum.muzhp.pl, gromadzącej zawartość polskich czasopism humanistycznych i społecznych.

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach dozwolonego użytku.

Zakład Konserwacji Elementów
i Detali Architektonicznych

Stawomir Skibiński

EFEKTYWNOŚĆ ODSALANIA KAMIENI METODĄ ELEKTRODIALIZY MEMBRANOWEJ

Zarys treści. W pracy przedstawiono badania, których celem było porównanie metody elektrodializy membranowej z metodami kąpieli statycznej i migracji soli do rozszerzonego środowiska. Odsalaniu wymienionymi metodami poddano próbki wapieni z Kars i z Pińczowa oraz piaskowce z Nietuliska i Żerkowic zasolone 10-procentowym roztworem chlorku sodowego. Do odsalania kamieni w kąpieli statycznej stosowano w zbiorniku 1,5 dcm³ wody destylowanej. Jako tzw. rozszerzone środowisko użyto kompresów z ligniny. Odsalanie metodą elektrodializy membranowej przeprowadzono w pięciokomorowym elektrodializerze z membranami jonoselektywnymi typu KESD-2 i AESD-2a syntetyzowanymi w Politechnice Wrocławskiej.

Przeprowadzone przez W. Domasłowskiego oraz współpracowników badania nad zastosowaniem elektrodializy membranowej¹ do odsalania kamieni naturalnych i sztucznych pozwoliły na ustalenie parametrów decydujących o efektywnym przeprowadzeniu tego zabiegu².

Stwierdzono między innymi, że dzięki zastosowaniu do odsalania urządzenia pięciokomorowego, składającego się z dwóch komór elektrodowych, dwóch komór kumulacyjnych oraz komory odsalania przedzielonych membranami jonoselektywnymi można całkowicie usunąć z kamienia szkodliwe łatwo rozpuszczalne w wodzie sole. Największą wydajność tego procesu uzyskano odsalając w podwyższonej temperaturze kamienie maksymalnie wypełniające komorę odsalania.

Wyniki tych doświadczeń nie w pełni wykazały wpływ stałego pola elektrycznego na wzrost efektywności odsalania realizowanego metodą

¹ W. Domasłowski, R. Dąbek, S. Skibiński, Sposób i urządzenie do odsalania materiałów porowatych. Zgłoszenie wynalazku w Urzędzie Patentowym PRL nr P-226216.

² W. Domasłowski, R. Dąbek, S. Skibiński, Zastosowanie jonitów do odsalania kamiennych obiektów zabytkowych. Część II. Odsalanie przy pomocy elektrodializy membranowej (praca w przygotowaniu do druku).

elektrodializy membranowej w porównaniu z metodami najczęściej stosowanymi w praktyce konserwatorskiej. W związku z tym podjęto badania, których celem było porównanie metody elektrodializy membranowej z metodami kąpieli statycznej³ i migracji soli do rozszerzonego środowiska⁴.

1. MATERIAŁY

Do badań użyto wyselekcjonowanych próbek wapieni Kars, Pińczów oraz piaskowców Nietulisko i Żerkowice w kształcie prostopadłościanów o wymiarach 5×5×15 cm. Niektóre fizyczne właściwości próbek przedstawiono w tab. 1.

Do zasilania kamieni stosowano 10-procentowe wodne roztwory chloru sodowego cz.d.a. Jako tzw. rozszerzone środowisko, względem kamieni zastosowano kompresy z ligniny. Do kąpieli stosowano wodę destylowaną o przewodnictwie właściwym ok. 18 μ S. W urządzeniu do odsalania użyto membran jonoselektywnych pseudojednorodnych — kationitowej KESD-2 oraz anionitowej AESD-2a syntetyzowanych w Politechnice Wrocławskiej. Podstawowe właściwości membran przedstawia tab. 2.

2. APARATURA ZASTOSOWANA DO BADAŃ

2.1. CHARAKTERYSTYKA URZĄDZENIA DO ODSALANIA

W celu przeprowadzenia odsalania kamieni metodą elektrodializy membranowej użyto pięciokomorowego elektrodializera — urządzenia do odsalania własnej konstrukcji (oznaczone symbolem DDS-2) i pokazanego na rys. 1. Różnił się on od zwykle spotykanych rozwiązań elektrodializatorów do demineralizacji wody, a różnica polegała na tym, że objętość komory odsalania była kilkakrotnie większa od objętości komór kumulacyjnych. Dane techniczne przedstawiono w tab. 3.

Elektrodializer składa się z pięciu elementów wykonanych z polimektakrylanu metylu i membran jonoselektywnych. W skrajnych komorach elektrodowych wmontowane są elektrody grafitowe. Roztwory elektrolitu doprowadzone są do komór przyelektrodowych przez kanały znajdujące się w odpowiednich elementach elektrodializera. Przepływ roztworu wymuszony jest różnicą poziomu zbiorników z elektrolitami i elektrodializera. W ten sposób utrzymywano w przybliżeniu stałe przewodnictwo

³ H. Jędrzejewska, *Removal of soluble salts from stone*, [w:] *Conservation of Stone*, New York 1970, s. 19 i n.; *Profilaktyczna konserwacja obiektów zabytkowych*, Toruń 1975, s. 123—125; R. Wihr, *Restaurierung von Steindenkmälern*, München 1980, s. 90—91; tenże, *Zur Erhaltung von Flurdenkmalern*, [w:] *Steinkonservierung*, t. 4, München 1979, s. 17—18; M. H. Lebel, *Konservacija antičnoj skulptury iz kamnija*, [w:] *Chudožestvennoe*, Moskwa 1977, s. 134.

⁴ H. J. Plenderleith, *The Conservation of Antiquities and Works of art*, Londyn 1958, s. 15.

Tabela 1

Niektóre właściwości fizyczne kamieni

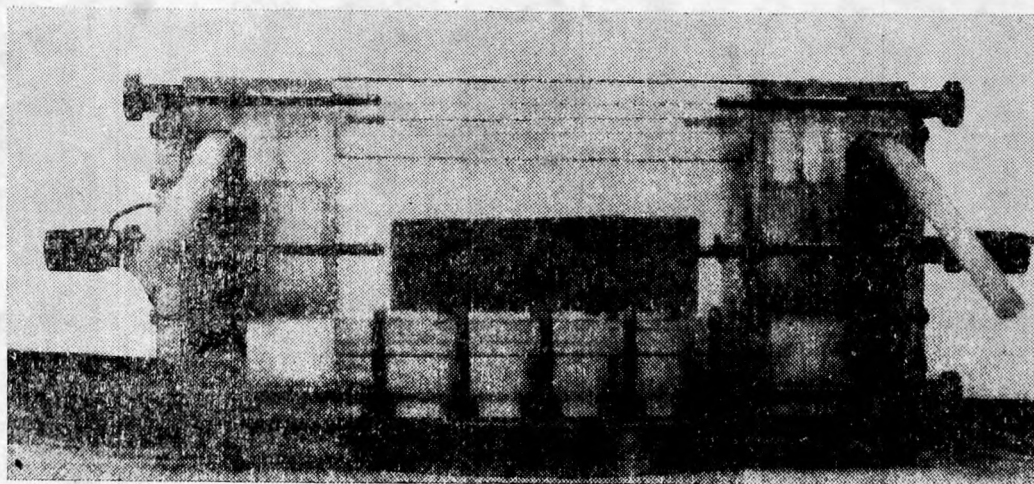
Lp.	Rodzaj kamienia	Nasiąkliwość wagowa (%)	Porowatość otwarta (%)	Objętość porów * otwartych (cm ³ /g)	Rozkład porów *			
					mikropory do 100 Å°	pory przejściowe od 100 do 1000 Å°	submakropory od 10° do 10 ⁴ Å°	makropory właściwe do 75 000 Å°
1	Wapień „Kargi”	25,9—27,5	37,2—39,5	0,3872	8	39	47	6
2	Wapień „Pińczów”	17,9—19,8	29,9—32,1	0,1757	2	6	65	27
3	Piaskowiec „Nietulisko”	9,4—12,4	17,9—23,6	0,0252	—	19	34	47
4	Piaskowiec „Zerkowice”	7,2—8,2	14,1—16,1	0,0334	6	16	59	19

* Pomiarów porozymetrem rтęciovym firmy Carlo-Erba prod. włoskiej dokonał A. Arcimowicz z Zakładu Podstaw Chemii Instytutu Chemii UMK.

Tabela 2

Własności membran jonoselektywnych

Lp.	Cecha	Rodzaj membrany	
		KESD-2	AESD-2a
1	Postać dostawy	arkusze	arkusze
2	Szerokość arkusza, mm	500	500
3	Grubość, mm	0,25±0,03	0,17±0,03
4	Barwa	żółta	jasnożółta
5	Forma jonowa	Na ⁺	Cl ⁻
6	Pojemność wymienna w formie sodowej (chlorkowej m val) suchej	1,8—2,2	1,2—1,5
7	Zawartość wody w formie sodowej lub chlorkowej (%)	40—50	20—25
8	Opór właściwy w 0,5 M NaCl Om/m ²	2—4	4—6
9	Opór efektywny w 0,5 M NaCl	5—10	8—12
10	Liczba przenoszenia w 0,5 M/1, 0 M NaCl	powyżej 0,93	powyżej 0,95
11	Wytrzymałość na rozciąganie w formie sodowej lub chlorkowej (w NPa)	10—12	11—13
12	Wydłużenie względne przy rozciąganiu (%)	300—350	200—250



1. Urządzenie do odsalania typu DDS-2. Fot. M. Głowacki

Tabela 3
Charakterystyka elektrodializera DDS-2

Lp.	Cecha	Dane techniczne
1	Odległość między elektrodami	0,31 m
2	Długość komory odsalania	0,2 m
3	Długość komory kumulacyjnej	0,03 m
4	Szerokość komory odsalania	0,10 m
5	Całkowita objętość komory odsalania	2,6 dcm ³
6	Całkowita objętość komory kumulacyjnej	0,350 dcm ³
7	Całkowita objętość komory elektrodowej	0,500 dcm ³
8	Powierzchnia czynna membran	1 dcm ²
9	Powierzchnia elektrod	1,21 dcm ²
10	Materiał elektrod	grafit
11	Materiał komór	polimetakrylan metylu

roztworu w komorach elektrodowych, usuwano produkty elektrodowe oraz powodowano zmniejszenie polaryzacji elektrod oraz membran. Doświadczalnie ustalono optymalną szybkość wymiany roztworów w komorach elektrodowych, która wynosiła 0,6 dcm³ na godzinę. Przez komorę katodową przepuszczano 0,1 n wodny roztwór chlorku sodowego, a przez komorę anodową wodny roztwór złożony z 0,1 n chlorku sodowego, 0,1 n wodorotlenku sodowego oraz 0,01 n siarczanu sodowego.

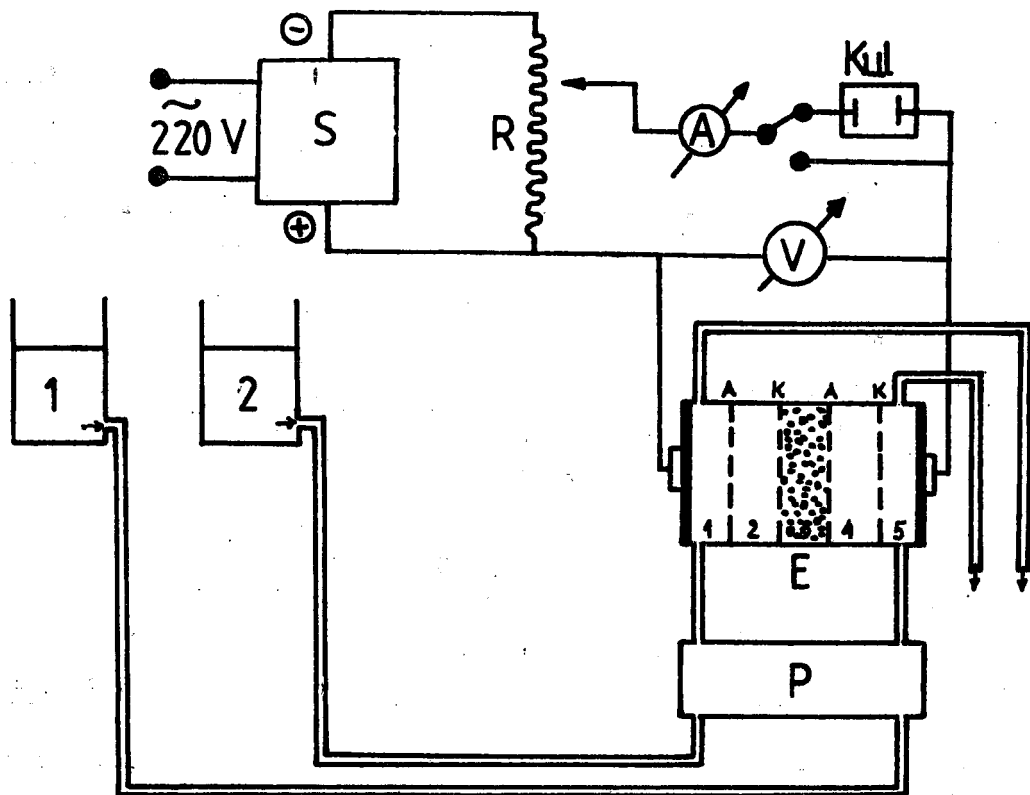
2.2. ZASILANIE I ZESTAW KONTROLNO-POMIAROWY

Jako źródło prądu stałego do zasilania urządzenia do odsalania użyto zasilacza stabilizowanego typu ZTR 1/71 produkcji polskiej, firmy INCO. Ilość ładunku elektrycznego przepływającego przez elektrodializer mierzono za pomocą kulometru miedziowego. Przebieg elektrodializy kontrolowano przez pomiar natężenia prądu i napięcia zaciskowego. Schemat zestawu kontrolno-pomiarowego przedstawiono na rys. 1.

3. METODA BADAŃ

3.1. PRZYGOTOWANIE KAMIENI DO BADAŃ

Próbki kamieni oczyszczone i wypłukane w wodzie destylowanej suszono do stałej masy w temperaturze 378 ± 5 K. Następnie w celu ich zasolenia przenoszono do naczynia, na dno którego wlewano roztwór zasa-



2. Schemat zestawu aparatury do odsalania kamieni metodą elektrodializy membranowej

E — urządzenie do odsalania: 1, 5 — komory elektrodowe, 2, 4 — komory kumulacyjne, 3 — komora odsalania

S — prostownik, R — opornica suwakowa, A — amperomierz, V — woltomierz, Kul — kulometr, P — pompa perystaltyczna

1, 2 — zbiorniki z roztworami elektrolitów

lający o temperaturze pokojowej do $\frac{1}{4}$ wysokości próbek. Po upływie 2 godz. dolewano roztworu do $\frac{1}{2}$ wysokości próbek, a po dalszych 3 godz. do $\frac{3}{4}$ wysokości próbek. Próbkę kamienia pozostawiały w roztworze zasalającym jeszcze 19 godz., tj. razem 24 godz. (licząc od chwili rozpoczęcia nasycania próbek roztworem chlorku sodowego). Po upływie tego czasu próbki kamienia zalewano roztworem zasalającym tak, aby górna powierzchnia znalazła się ok. 2 cm poniżej zwierciadła wody i pozostawiano w roztworze przez 24 godz. Następnie próbki wyjmowano z roztworu, usuwano jego nadmiar lnianą ściereczką, ważono z dokładnością do 0,01 g i ponownie zanurzano w roztworze. Następne ważenia wykonywano co 24 godz. Nasycenie uważano za zakończone, gdy dwa kolejne ważenia nie różniły się więcej niż o 0,02 g. Masę roztworu zasalającego (m) wprowadzonego do kamienia wyznaczono z różnicy mas: kamienia nasyczonego roztworem zasalającym i kamienia suchego. Masę soli wprowadzonej do kamienia obliczono ze wzoru:

$$Z = \frac{m \cdot C_p}{\gamma \cdot 100} \quad (1)$$

gdzie:

Z — masa soli zawarta w kamieniu po jego nasyceniu roztworem zasalającym, g

C_p — stężenie roztworu zasalającego, ‰

m — masa roztworu zasalającego wprowadzonego do kamienia podczas zasalania, g

γ — gęstość roztworu zasalającego, g/cm³.

3.2. ODSALANIE KAMIENI METODĄ KĄPIELI STATYCZNEJ

Zasolone próbki kamieni umieszczono w zbiorniku o wymiarach 0,10×0,10×0,30 m, a następnie wlewano wodę destylowaną o temperaturze 293 ± 1 K w ilości 1,5 dcm³. Po 24 godz. oznaczono w kąpeli ilość wyprowadzonej soli miareczkując chlorki metodą Mohra⁵. Wyniki zestawiono w tab. 4.

3.3. ODSALANIE KAMIENI METODĄ MIGRACJI SOLI DO ROZSZERZONEGO ŚRODOWISKA

Na wszystkie boki zasolonej próbki kamienia nałożono 10 warstw zwilżonej wodą ligniny i pozostawiono ją przykrytą folią w celu ograniczenia szybkości wysychania okładu. Odsalanie przeprowadzono w temperaturze 292 ± 2 K oraz wilgotności względnej otoczenia wynoszącej 56 ± 5%. Po 7 dobach odsalania zdejmowano okłady i kilkakrotnie z nich ekstrahowano wodą destylowaną chlorek sodowy. Koniec ekstrakcji określono na podstawie negatywnej reakcji kolejnego ekstraktu z chlorkiem srebrnym. Następnie zawartość soli w ekstrakcie oznaczano przez miareczkowanie chlorków metodą Mohra. Wyniki badań prezentuje tab. 4.

3.4. ODSALANIE KAMIENI METODĄ ELEKTRODIALIZY MEMBRANOWEJ

Przed badaniem elektrodializer DDS-2 montowano, a następnie wypełniano komory przyelektrodowe roztworami elektrolitów i wymuszano ich przepływ. Komory kumulacyjne napełniano 0,350 dcm³ wody destylowanej. Po umieszczeniu zasolonej próbki w komorze odsalania napełniano ją 1,5 dcm³ wody, a następnie elektrodializer podłączano do źródła prądu oraz zestawu kontrolno-pomiarowego i włączano prąd elektryczny. Po upływie 24 godz. pobierano do badań roztwory z anodowej komory kumulacyjnej i komory odsalania, wyjmowano kamień z komory odsalania i wyłączano dopływ prądu do elektrodializera. Ilość wyprowadzonego

⁵ H. Hermanowicz i in., *Fizyczno-chemiczne badania wody i ścieków*, Warszawa 1976, s. 333-336.

chlorku sodowego oznaczano drogą miareczkowania roztworów pobranych z komory odsalania i komory kumulacyjnej. Średnią membranową gęstość prądu obliczano ze wzoru:

$$\bar{J}_m = \frac{Q}{t \cdot S} \quad (2)$$

gdzie:

\bar{J}_m — średnia membranowa gęstość prądu, mA/cm²

Q — wielkość ładunku elektrycznego, który przepłynął przez elektrodializator zmierzona kulometrem miedziowym, C

S — powierzchnia czynna membran, cm².

Wyniki oznaczeń analitycznych przedstawiono w tab. 4. Warunki elektrodializy membranowej przedstawia tab. 5.

Tabela 5

Warunki prądowe elektrodializy membranowej

Lp.	Rodzaj kamienia	Warunki elektrodializy		
		czas (godz.)	J m (mA/cm ²)	W _z (V)
1	Wapień „Kars”	24	1,601	19,8±0,3
2	Wapień „Pińczów”	24	1,251	19,7±0,3
3	Piaskowiec „Nietulisko”	24	0,985	19,6±0,3
4	Piaskowiec „Żerkowice”	24	0,888	19,7±0,3

3.5. WYDAJNOŚĆ PROCESU ODSALANIA

W celu porównania metod odsalania obliczono dla poszczególnych metod wydajności procesu (W_p) wg wzoru:

$$W_p = \frac{y}{Z} \cdot 100\% \quad (3)$$

gdzie:

y — oznaczona miareczkowo ilość chlorku sodowego usuniętego z kamienia podczas odsalania,

Z — początkowa zawartość chlorku sodowego w kamieniu.

Wyniki obliczeń zestawiono w tab. 6.

4. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Na podstawie wyników doświadczeń przedstawionych w tab. 4 oraz obliczonych wydajności procesów odsalania dla poszczególnych rodzajów kamieni i obliczonego wzrostu wydajności całkowitej odsalania realizo-

Tabela 6

Wpływ pola elektrycznego na wydajność procesu odsalania

Lp.	Rodzaj kamienia	Wzrost W_p metody elektrodializy w stosunku do metody kąpieli statycznej (%)	Wzrost W_p metody elektrodializy membranowej w stosunku do metody migracji soli do rozszerzonego środowiska (%)
1	Wapień „Kars”	176	344
2	Wapień „Pińczów”	154	196
3	Piaskowiec „Żerkowice”	257	187
4	Piaskowiec „Nietulisko”	199	158

wanego metodą elektrodializy membranowej w stosunku do wydajności całkowitej metodą kąpieli statycznej i migracji soli do rozszerzonego środowiska (tab. 6) można stwierdzić, że użycie pola elektrycznego jako czynnika powodującego usuwanie soli z kamienia, przy stosowaniu niewielkich średnich gęstości prądowych (tab. 5), jest w każdym badanym przypadku korzystniejsze niż wykorzystanie jako siły napędowej procesu odsalania tylko dyfuzji lub migracji soli.

Zaobserwowano również, że wydajność procesu zależy przede wszystkim od metody odsalania oraz rodzaju kamienia. Wapienie z Kars i z Pińczowa, charakteryzujące się dużą ilością porów o małych średnicach (tab. 1), jest trudniej odsolić niż piaskowce Nietulisko i Żerkowice, mające głównie pory o dużych średnicach (o wymiarach powyżej 75 000 Å°).

Metoda migracji soli do rozszerzonego środowiska jest, z uwagi na małą jej wydajność, znacznie mniej przydatna od odsalania wapieni w porównaniu z metodą kąpieli statycznej. Zastosowanie pola elektrycznego jako siły napędowej procesu odsalania spowodowało, w zależności od rodzaju odsalanego kamienia, wzrost wydajności od ok. 150 do 260% w porównaniu z metodą kąpieli statycznej (tab. 6). Wzrost ten jest mniejszy dla wapieni, a większy dla piaskowców. W porównaniu z metodą migracji soli do rozszerzonego środowiska wzrost wydajności procesu elektrodializy jest największy dla wapienia z Kars (ok. 340%), następnie — z Pińczowa (ok. 200%), piaskowców Żerkowice (ok. 190%), Nietulisko (ok. 160%) (tab. 6). Należy w tym miejscu zauważyć, że wydajność dla procesu odsalania metodą elektrodializy membranowej obliczono po 24 godz. trwania procesu, a dla procesu realizowanego metodą migracji soli do rozszerzonego środowiska po 7 dobach.

W związku z tym przeprowadzanie odsalania kamienia przy użyciu pięciokomorowego elektrodializera z wykorzystaniem membran jonoselek-

tywnych jest sposobem efektywnym oraz znacznie ogranicza czas przetrzymywania kamieni w wodzie — do niezbędnego minimum. Ponadto, jak wynika z tab. 4, piaskowce odsalano całkowicie metodą elektrodializy membranowej już po 24 godz., co nie było możliwe inną metodą.

5. WNIOSKI

Podsumowując prezentowane w pracy wyniki badań należy stwierdzić, że odsalanie kamieni metodą elektrodializy membranowej, pomimo stosowania małego natężenia pola elektrycznego oraz niewielkiej membranowej gęstości prądu, okazało się metodą znacznie bardziej efektywną w stosunku do metod powszechnie stosowanych.

Sławomir Skibiński

DIE EFFEKTIVITÄT DER STEINENTSALZUNG MITTELS MEMBRANE-ELEKTRODIALYSE

(Zusammenfassung)

In der Arbeit werden Untersuchungen geschildert, die den Vergleich der Methode der Membrane-Elektrodialyse mit den Methoden des Standbades und der Salzmigration ins verbreitete Medium zum Ziel hatten. Der Entsalzung mittels dieser Methoden wurden eingesaltze (10%-Natriumchloridlösung) Kalksteinproben aus Kars und Pińczów sowie Sandsteine aus Nietulisko und Zerkowice mit Ausmaßen 5×5×15 cm unterzogen. Zur Entsalzung der Steine im Standbad (statischen Bad) wurde im Behälter 1,5 dcm³ vom destillierten Wasser verwendet und als sog. verbreitetes Medium wirkten Ligninkompressen. Die Entsalzung mit der Membrane-Elektrodialyse-Methode wurde in einem 5-Kammer-Elektrodialysator mit ionoselektiven Membranen vom Typ KESD-2 und AESD-2a durchgeführt, die an der Technischen Hochschule Wrocław synthetisiert sind.

Die Analyse der Untersuchungsergebnisse ergab, daß die Prozeßleistung vor allem von der angewendeten Entsalzungsmethode und der Steinart abhängig ist. Die Kalksteine aus Kars und Pińczów, die sich durch große Mengen von Feinporen charakterisieren (Tab. 1) lassen sich schwieriger als die Sandsteine Nietulisko und Zerkowice entsalzen, die hauptsächlich Poren mit großem Durchmesser aufweisen (Ausmaße über 75 000 Å²).

Die Methode der Salzmigration ins verbreitete Medium ist infolge niedriger Leistung zur Kalksteinentsalzung weniger geeignet als die Methode des Standbades. Die Anwendung des elektrischen Feldes als Antriebskraft des Entsalzungsprozesses bewirkte — in Abhängigkeit von der Art des zu entsalzenden Steins — einen Leistungsanstieg von ca. 150 bis 260% im Vergleich zur Methode des Standbades (Tab. 6). Dieser Anstieg ist geringer bei Kalksteinen, höher bei Sandsteinen. Im Vergleich zur Salzigrationsmethode ins sog. verbreitete Medium ist der Anstieg des Elektrodialyseprozesses am größten bei Kalkstein „Kars“ (ca. 340%), folglich: „Pińczów“ (ca. 200%), bei Sandstein „Zerkowice“ (ca. 190%), „Nietulisko“ (ca. 160%) — siehe

Tab. 6. Darüber hinaus — wie das aus der Tab. 4 ersichtlich ist — wurden die Sandsteine mit der Membrane-Elektrodialyse-Methode bereits nach 24 Stunden völlig entsalzt, was mit anderen Methoden nicht möglich war.

Die erlangten Ergebnisse erlauben festzustellen, daß sich die Methode der Membrane-Elektrodialyse trotz Anwendung eines kleinen Spannungsabfalls im Elektrodialysator und kleiner Stromdichten als effektiver im Verhältnis zu anderen angewendeten Methoden erwies.