

Skibiński, Sławomir / Kwiatkowski, Daniel

Usuwanie nawarstwień gipsowych z kamieni metodą elektrodializy membranowej

Acta Universitatis Nicolai Copernici. Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo 18 (227), 105-120

1991

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.

*Institut Zabytkoznawstwa
i Konserwatorstwa UMK*

Sławomir Skibiński, Daniel Kwiatkowski

USUWANIE NAWARSTWIEN GIPSOWYCH Z KAMIENI METODĄ ELEKTRODIALIZY MEMBRANOWEJ

Zarys treści. W pracy przedstawiono nową metodę usuwania z kamieni nawarstwień gipsowych. Omówiono budowę nawarstwień. Badania prowadzono stosując pięciokomorowy elektrodializer membranowy i laboratoryjnie przygotowane próbki gipsu oraz próbki nawarstwień naturalnych. Zbadano wpływ podstawowych czynników na efektywność zabiegu.

1. WPROWADZENIE

W wyniku oddziaływania środowiska korozyjnego na kamienie, narzuty itp. zawierające węglan wapnia, powstają nawarstwienia gipsowe¹. Tabela 1 prezentuje wybrane przykłady identyfikacji gipsu w nawarstwieńiach.

Nawarstwienia zmieniają odbiór estetyczny dzieła, są powodem zacierania rysunku i opracowania rzeźbiarskiego. Ponadto, ze względu na różne od kamienia właściwości fizyczne i chemiczne, są przyczyną szeregu niekorzystnych procesów, powodujących dalszą dezintegrację kamienia.

Badania dowodzą, że w skład tych nawarstwień, obok głównego składnika jakim jest gips, wchodzi: kwarc, krzemionka, krzemiany i glinokrzemiany, minerały ilaste oraz sadza, substancje smoliste i pyliste o nieustalonym składzie². Mechanizm tworzenia się nawarstwień gipsowych nie jest w pełni wyjaśniony³. W przyrodzie znane są dwie odmiany siarczanów wapnia: anhydryt naturalny (β - CaSO_4) oraz gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Charakterystyczną cechą struktury anhydrytu naturalnego, krystalizującego w klasie bipyramidy rombowej, jest bardzo ściśle i zagęszczone ułożenie jednostek strukturalnych Ca^{+2} i SO_4^{-2} oraz równomierne rozmieszczenie ich w trzech podstawowych kierunkach przestrzennych. Wskazuje na powyższe największa gęstość, jaką osiąga anhydryt natura-

Tabela 1

Przykłady identyfikacji minerałów siarczanowych w próbkach pochodzących z różnych obiektów zabytkowych

Lp.	Miejscowość	Obiekt	Miejsce pobrania próbki	Metoda identyfikacji	Materiał kamienny	Rodzaj minerału siarczanowego
1	Frankfurt n/M	malowidła ścienne klasztor Karmelitów 1978	ściana płn.	analiza mikrochemiczna	zaprawa wapienna	gips
2	Kazimierz nad Wisłą	Kamienica Celejówka 1978	próbka z powierzchni	TAR	narzut wapienno-piaskowy	gips, 95,6 %
3	Bańska Szczawnica (CSRR)	Pomnik św. Trójcy 1979	próbka z powierzchni	TAR	porfir riolitowy	gips, 1 %
			próbka z powierzchni	RTG IR	porfir riolitowy	epsonit kizeryt ?
4	Puławy	Portyk pałacu Czartoryskich 1981	druga arkada prawa strona - nawarstwienie	TAR	piaskowiec	gips 70,1 %
5	Toruń	Konsola z popiersiem Mojżesza z kościoła św. Jana" 1981	z głębszych partii kamienia i z tyłu rzeźby	RTG	wapień silifikowany	gips (ilość śladowa)
			z powierzchniowych partii kamienia z tyłu rzeźby	RTG	wapień silifikowany	gips
			proszek pobrany z powierzchni rzeźby od strony lica	RTG	wapień silifikowany	gips
6	Piotrków Trybunalski	kamienne obramienia na zamku 1982	strona pld. parter trzecie okno od lewej strony, głębokość 1,5 cm	RTG TAR IR	wapień pińczowski	gips 3,34 % (TAR)

" Pomiary RTG wykonał J. Raufleisch, Instytut Chemii UMK, natomiast TAR - B. Rudnicka, PP PKZ oddz. Warszawa (Bańska Szczawnica), B. Peszyńska, Instytut Chemii UMK (Kazimierz i Puławy) oraz M. Kęsy-Lewandowska (Piotrków Trybunalski). Pomiary wykonali B. Chudzińska-Niewiarowska, Instytut Chemii UMK (Bańska Szczawnica) oraz W. Domagalski (Piotrków Trybunalski). Badania mikrochemiczne oraz interpretację wyników RTG, TAR i IR dla potrzeb konserwatorskich wykonał S. Skibiński.

lny w porównaniu z gęstością innych form siarczanu wapniowego, co przedstawia następujące zestawienie⁴.

β - CaSO_4 - anhydryt naturalny: 2,93-2,97 g/cm³
odmiana α : 2,737 g/cm³

$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ odmiana β : 2,619-2,637 g/cm³

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - gips naturalny : 2,31 g/cm³

Malejąca gęstość od anhydrytu do gipsu wskazuje na stopniowe rozluźnienie budowy sieci przestrzennej powyższych związków w wyniku wprowadzenia cząsteczek wody oraz zmiany w budowie struktury przestrzennej.

W strukturze gipsu cząsteczki wody są silnie powiązane z łańcuchami CaSO_4 . Wydalenie wody w procesach dehydracji gipsu powoduje całkowite przeobrażenie sieci przestrzennej i powstanie nowych struktur: w pierwszej kolejności gipsu półwodnego, a następnie anhydrytu.

Istotnymi elementami struktury gipsu krystalizującego w klasie słupa jednoskośnego są jony Ca^{+2} i SO_4^{-2} oraz polarne cząsteczki wody. Charakterystyczny dla gipsu jest fakt ułożenia warstwowego CaSO_4 i H_2O , przy czym warstwy podwójne, utworzone z cząsteczek wody wykazują najmniejszą spójność i dlatego gips naturalny ma wyższą rozpuszczalność niż anhydryt.

Na podstawie badań laboratoryjnych, jak również obserwacji przyrody stwierdzono, że w temperaturze poniżej 302 K krystalizuje z wodnych roztworów soli gips. Natomiast w temperaturze powyżej 302 K, w przypadku nieobecności soli łatwo rozpuszczalnych w wodzie, tworzy się anhydryt naturalny. W roztworach soli o dużych stężeniach soli łatwo rozpuszczalnych szczególnie takich jak NaCl i MgCl_2 , w temperaturze poniżej 302 K krystalizuje anhydryt, a nie gips. Świadczy to o tym, że obok temperatury i stężenia jonów Ca^{+2} i SO_4^{-2} w roztworach znajdujących się w porach kamienia również stężenie soli rozpuszczalnych w wodzie ma istotny wpływ na możliwość powstania gipsu lub anhydrytu.

Ponadto gips jest fazą trwałą jedynie wtedy, gdy ciśnienie pary wodnej jest wyższe lub równe ciśnieniu pary wodnej samego gipsu dwuwodnego⁵. Przejście anhydrytu do gipsu towarzyszy zwiększeniu objętości molowej tego pierwszego (z 46,00 do 55,00 cm³). Proces hydratacji anhydrytu wywołuje ciśnienie hydratacyjne rzędu 1100 atm⁶, powodując destrukcję powierzchniowych warstw kamienia⁷. Powyższe procesy zachodziły np. na powierzchni konsoli z popiersiem Mojżesza z kościoła św. Jana w Toruniu.

Gips w nawarstwieńcach może tworzyć dwie różniące się między sobą struktury - krystalizacyjną oraz koagulacyjną. Struktura krystalizacyjna to struktura z bezpośrednio zrastających się z sobą kryształów. Struktura koagulacyjna polega na przeplataniu się kryształów gipsu, które utworzone zostały w wyniku nakładania się jednego na drugi. Takie ułożenie kryształów gipsu wywołuje znaczną wytrzymałość nawarstwieńca w stanie suchym, a prawie zerową przy zawilgoceniu. Przyczyną takiego zachowania się nawarstwieńca jest wprowadzona woda, która

rozsuwa kryształy. Jest więc ona swego rodzaju „smarem” ułatwiającym zdejmowanie nawarstwienia.

Jakościowy i ilościowy wpływ innych składników na właściwości nawarstwień nie został poznany. Często różnice w składzie i strukturze nawarstwień nawet w obrębie jednego obiektu powodują trudności w praktyce konserwatorskiej z doбором odpowiednich środków do ich usuwania.

Wyboru określonego postępowania zmierzającego do usuwania nawarstwienia można szukać drogą badań składu fazowego oraz struktury nawarstwień⁸ i na tej podstawie ustalenia metodyki zdejmowania nawarstwień, lub praktycznie poprzez wszechstronne badania porównawcze metod i środków stosowanych do ich usuwania na standardowych nawarstwieniach. Tabela 1 ilustruje rozwój metod badań składu nawarstwień.

Znane w chwili obecnej metody badań nawarstwień, a z drugiej strony przede wszystkim zmienność składu oraz struktury nawarstwień, w obrębie jednego obiektu nie pozwalają na dokonanie z góry praktycznego wyboru metod i środków do ich usuwania. Problem ten dzisiaj rozwiązany jest przez konserwatora drogą prób.

Najczęściej nawarstwienia gipsowe usuwa się metodą mechaniczną (np. poprzez mikropiaskowanie) lub chemiczną, za pomocą roztworów i past opartych na węglanach amonu lub soli kwasu etylenodwuamionoczerooctowego⁹.

Ostatnio podjęto próby zastosowania jonitów ziarnistych do usuwania nawarstwień gipsowych¹⁰. W tym miejscu należy przypomnieć, że stosowane metody i środki do usuwania nawarstwień muszą spełnić określone wymagania konserwatorskie¹¹, a mianowicie:

- zastosowane środki powinny umożliwiać łatwe, skuteczne i szybkie usuwanie nawarstwień z obiektu kamiennego, bez uszkodzenia jego powierzchni oraz warstw głębszych;
- przeprowadzone zabiegi oraz stosowane środki nie powinny powodować zmian właściwości fizycznych i chemicznych kamienia, jak również nie powinny negatywnie wpływać na jego stan zachowania w okresie późniejszym;
- użyte substancje oraz produkty ich reakcji ze składnikami nawarstwień powinny być łatwo usuwalne z obiektu;
- kamień powinien odzyskiwać swoją pierwotną porowatość z zachowaniem tzw. patyny pierwotnej.

Ponadto, wybór metod i środków zastosowanych do usuwania nawarstwień podporządkowany winien być końcowemu efektowi estetycznemu konserwacji, z zachowaniem pierwotnego wyglądu zabytku.

Podczas badań nad zastosowaniem elektrodializy membranowej do odsalania kamiennych obiektów zabytkowych obserwowano, że wraz ze wzrostem czasu odsalania rośnie liniowo ilość rozpuszczonego węglanu

wapnia, głównego składnika wapieni¹², w porównaniu z próbką odsalaną w kąpeli bez przyłożonego zewnętrznego pola elektrycznego. Ponieważ rozpuszczalność kalcytu, głównego składnika wapienia, jest mniejsza od rozpuszczalności gipsu dwuwodnego, a tym bardziej znacznie mniejsza od gipsu półwodnego, stąd gips w warunkach elektrolizy membranowej będzie się rozpuszczał szybciej niż węglan wapnia. Ponadto efekt wspólnego jonu ogranicza rozpuszczanie kalcytu.

Podczas wspomnianych badań jednocześnie zauważono usuwanie z kamienia „luźno” związanych ze strukturą porowatego kamienia cząstek¹³. Autor tych badań nie wyjaśnia charakteru oddziaływań powodujących utrzymanie tych cząstek w kamieniu. Oddziaływania te mają charakter złożony i do chwili obecnej nie w pełni poznany. Mogą być to siły dużego zasięgu, tzw. siły elektrostatyczne uwarunkowane przyciąganiem kulombowskim lub powstające w wyniku wzajemnego przenikania się rozmytych podwójnych warstw elektrycznych, czy wreszcie siły dyspersyjne. Obok oddziaływań elektrostatycznych i dyspersyjnych mogą występować wiązania wodorowe oraz oddziaływania między cząsteczkami dipolowymi zorientowanymi ku powierzchni porów lub między zaadsorbowanymi związkami powierzchniowo czynnymi¹⁴.

Wymienione oddziaływania nawzajem nakładają się, a ich wypadkowa utrzymuje cząsteczkę wewnątrz porów. W wyniku przyłożenia odpowiednio dużego pola elektrycznego następuje przewyżczenie wypadkowej siły tych oddziaływań. Dlatego też cząstka, która posiada stały moment dipolowy, lub otrzymuje indukowany stałym polem elektrycznym moment dipolowy ustawia się równolegle do linii sił pola elektrycznego. Następuje zwiększenie odległości między cząstką a powierzchnią kapilar, przez co zmniejszają się oddziaływania utrzymujące ją w kamieniu. Wówczas ta cząstka przemieszcza się w porach tak długo, dopóki nie napotka bariery uniemożliwiającej jej ruch, lub do chwili ustania działania pola elektrycznego.

Stwierdzono również, że na powierzchniach od strony anody odsalanego wapienia występuje wybarwienie pochodzące od gromadzących się tam substancji ilastych oraz związków żelaza¹⁵. Udowodniono, że szybkość migrujących z wodą wymienionych substancji zależy między innymi od natężenia pola elektrycznego.

Opisane zjawiska postanowiono wykorzystać do usuwania kamieni nawarstwień gipsowych, szczególnie o strukturze koagulacyjnej.

Jak wiadomo, o szybkości rozpuszczania gipsu decyduje proces najwolniejszy – dyfuzja jonów w głąb fazy ciekłej, a wody w kierunku fazy stałej. Szybkość rozpuszczania możemy zwiększać np. przez mieszanie lub ogrzewanie. Nie możemy jednak zlikwidować cienkiej warstwy cieczy przylegającej do fazy stałej.

Przy samej powierzchni fazy stałej roztwór jest nasycony względem

gipsu. Stężenie to maleje w głąb roztworu, od największego w warstwie nie poddającej się mieszaniu, do stężenia jednakowego dla całego roztworu. Szybkość rozpuszczania gipsu w czasie znacznie maleje, ponieważ stężenie roztworu rośnie i ustaje, gdy roztwór osiągnie stan nasycenia. W wyniku przyłożenia stałego pola elektrycznego proces rozpuszczania będzie intensywniejszy, ponieważ usuwane będą z roztworu jony Ca^{+2} i SO_4^{-2} , więc i gradient stężenia między powierzchnią fazy stałej a roztworem będzie odpowiednio duży. Jednocześnie zmniejsza się stężenie jonów w warstwie nie poddającej się mechanicznemu mieszaniu, w wyniku migracji jonów w polu elektrycznym.

W związku z powyższym, proces rozpuszczania gipsu obecnego w nawarstwieniach, prowadzony w stałym polu elektrycznym będzie przebiegać szybciej, z szybkością zależną od natężenia pola elektrycznego do chwili jego całkowitego rozpuszczenia.

Również inne cząstki obecne w nawarstwieniach gipsowych np. sadza, kurz, minerały ilaste itp. poddane działaniu pola elektrycznego będą z niego usuwane ze względu na występowanie stałego lub indukowanego momentu dipolowego.

W celu doświadczalnego sprawdzenia powyższych teoretycznych założeń przeprowadzono badania, których celem było zbadanie wpływu różnych czynników na efektywność tego zabiegu, oraz porównanie skuteczności tej metody z metodą chemiczną usuwania nawarstwień przy zastosowaniu węgla amoniu. Doświadczenia przeprowadzono w pięciokomorowym elektrodializerze, stosując jonoselektywne membrany syntetyzowane w Politechnice Wrocławskiej.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

2.1. APARATURA STOSOWANA DO BADAŃ

W celu ustalenia parametrów decydujących o efektywności procesu usuwania nawarstwień gipsowych za pomocą elektrodializy membranowej użyto małego laboratoryjnego pięciokomorowego elektrodializera typu DDS.

Elektrodializer składał się z pięciu elementów wykonanych z polimetakrylenu metylu i membran kationo- i anionoselektywnych. W skrajnych komorach elektrodowych wmontowane zostały elektrody grafitowe.

Roztwory elektrolitu doprowadzono do komór przeelektrodowych przez kanały znajdujące się w odpowiednich elementach elektrodializera.

W badaniach użyto membran syntetyzowanych w Politechnice Wrocławskiej: kationoselektywną KESD-2 oraz anionoselektywną AESD-2.

Właściwości i sposób przygotowania membran do badań opisano w pracy¹⁶. Powierzchnia czynna membran wynosiła 12,56 cm². Objętość

komór kumulacyjnych i odsalania wynosiła po 20 cm³, a komór elektrodowych – 30 cm³.

Jako źródło prądu stałego stosowano zasilacz tranzystorowy ZTR 1/71 firmy INCO (prod. polskiej). Ilość prądu przepływającego przez elektrodializator mierzono miernikiem galwanizerskim typu UMG prod. polskiej.

Proces kontrolowano przez pomiar napięcia zaciskowego oraz natężenia płynącego prądu¹⁷.

2.2. MATERIAŁY

Do badań nad usuwaniem nawarstwień zastosowano:

- mielony uwodniony gips budowlany,
- kostki o wymiarach 2,5 × 2 × 0,5 cm wykonane z zaczynu gipsu budowlanego o współczynniku W/G = 0,8 i sezonowane przez 4 tygodnie w środowisku 100% wilgotności.

Wymienionych materiałów użyto do badania wpływu różnych czynników na efektywność procesu usuwania gipsu.

Ponadto do oceny wpływu elektrodializy na kamienie zawierające węglan wapnia użyto próbek o wymiarach 2,5 × 2 × 0,5 cm wykonanych z wapieni „Karsy” i „Pińczów” oraz marmuru „Biała Marianna”.

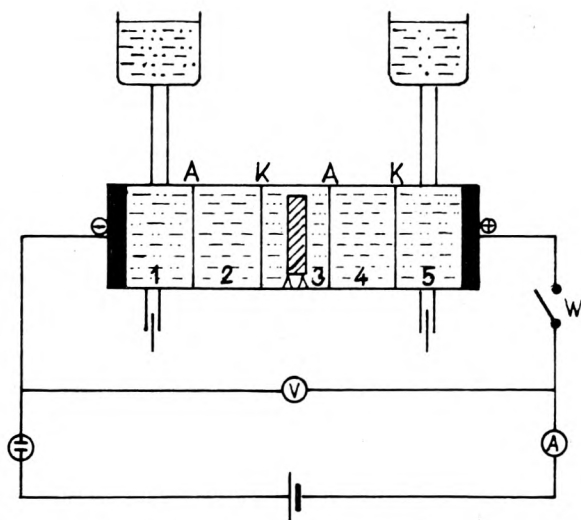
Dla porównania skuteczności elektrodializy membranowej z metodą chemiczną usuwania nawarstwień pobrano próbki z naturalnymi nawarstwieniami z kamiennych okładzin budynku użytkowanego przez Instytut Zabytkoznawstwa i Konserwatorstwa UMK, Toruń przy ul. Sienkiewicza 30/32.

2.3. METODYKA BADAŃ

Rozdrobniony gips, próbki gipsu lub próbki z naturalnymi nawarstwieniami w kształcie prostopadłościanów umieszczono w komorze odsalania (3) elektrodializera (rys. 1). Następnie komory (2), (3) i (4) napelniono odmierzoną ilością wody destylowanej, a komory elektrodowe (1) i (5) roztworem wodnym 0,1 n NaCl. Roztwór chlorku sodowego w komorach (1) i (5) w trakcie trwania badania wymieniano kilkakrotnie w celu usunięcia produktów elektrolizy. W komorach kumulacyjnych (2) i (4) roztworów nie wymieniano ze względu na późniejsze oznaczenia analityczne. Po włączeniu stałego prądu elektrycznego prowadzono elektrodializę przez odpowiedni czas.

Ilość usuniętego z komory odsalania (3) gipsu obliczono na podstawie oznaczenia w odpowiedniej komorze kumulacyjnej stężenia jonów Ca⁺² lub SO₄⁻².

Stężenie jonów wapniowych w roztworach pobieranych z komory kumulacyjnej (od strony katody) oznaczono metodą kompleksometryczną przy zastosowaniu 0,01 m roztworu EDTA. Miareczkowanie wykonano wobec czerni eriochromowej T, w środowisku buforu amoniakalnego o pH 10, do zmiany zabarwienia roztworu miareczkowanego z różowofioletowego na niebieski.



Schemat budowy elektrodializera membranowego

Ilość usuwanego Ca^{+2} z komory odsalania obliczono na podstawie wzoru:

$$X = Q \cdot M \cdot 0,04008 \cdot R$$

Q – objętość zużytego EDTA podczas miareczkowania cm^3

M – miano roztworu EDTA, mol/dcm^3 nastawiona na wzorcowy roztwór wapnia

0,04008 – ilość Ca (g) odpowiadająca 1 cm^3 1 m roztworu EDTA

R – rozcieńczenie roztworu badanego.

W tabelach podano ilości usuwanego podczas elektrodializy wapnia w przeliczeniu na siarczan dwuwodny.

Zawartość siarczanów w komorze kumulacyjnej (od strony anody) oznaczono metodą pośrednią:

Jony siarczanowe w pierwszej kolejności strącono w postaci trudno-rozpuszczalnego siarczanu baru. Po odsączeniu i przemyciu osadu BaSO_4 rozpuszczano go w nadmiarze mianowanego roztworu 0,01 m EDTA w środowisku amoniaku. Nadmiar EDTA odmiareczkowałyśmy 0,01 m MgCl_2 w środowisku buforu amoniakalnego o pH 10, wobec czerni eriochromowej T.

Ilość usuwanych siarczanów z komory odsalania obliczono w następujący sposób:

$$y = (VM - V_1 M_1) \cdot 0,09606 \cdot R$$

gdzie:

V – objętość 0,01 EDTA, cm^3

M – molowość roztworu EDTA, mol/dcm^3

- V_1 – objętość roztworu 0,01 m $MgCl_2$, cm^3
 M_1 – stężenie roztworu magnezu, mol/dcm³
 0,09609 – mnożnik
 R – rozcieńczenie.

Wyniki oznaczeń siarczanów podano w tabelach w przeliczeniu na siarczan dwuwodny.

Stopień usunięcia nawarstwień naturalnych oceniano makroskopowo i dokumentowano fotograficznie.

2.4. OCENA WYDAJNOŚCI PROCESU

W celu oceny wydajności procesu usuwania nawarstwień metodą elektrodializy membranowej posłużono się trzema kryteriami¹⁸:

- wydajnością całkowitą procesu, W_p
- wydajnością prądową, W_d
- wydajnością przestrzenno-czasową, W

Wydajność całkowitą procesu usuwania gipsu z komory odsalania (W_p) obliczono ze wzoru:

$$W_p = \frac{\bar{y}}{z} \cdot 100\%$$

\bar{Y} – ilość gipsu usuniętego z komory odsalania obliczona na podstawie oznaczenia Ca^{+2} lub SO_4^{-2} , g

Z – początkowa ilość gipsu dwuwodnego, g

Wydajność prądową (W_d) obliczano na podstawie wzoru:

$$W_d = \frac{\bar{y}}{y_t}$$

gdzie:

y_t – teoretyczna ilość gipsu usuniętego z komory odsalania pod wpływem prądu elektrycznego z prawa Faradaya.

Wydajność przestrzenno-czasowa (W) procesu charakteryzuje ilość usuwanego gipsu w jednostce czasu z jednostki objętości komory odsalania elektrodializera:

$$W = A_s \cdot \bar{J}_m \cdot K \cdot W_d \text{ (g cm}^{-3} \text{ s}^{-1}\text{)}$$

gdzie:

A_s – powierzchnia czynna membran w przeliczeniu na jednostkę objętości komory odsalania, cm^2/cm^3

\bar{J}_m – średnia membranowa gęstość prądu, A/cm^2

K – równoważnik elektrochemiczny dla gipsu

W_d – wydajność prądowa.

2.4. WYNIKI BADAŃ

2.4.1. Wpływ czasu trwania elektrodializy na efektywność procesu

Badania wpływu czasu trwania elektrodializy na wydajność procesu wykonano w sposób następujący:

W komorze odsalania (3) umieszczono 1 g gipsu i dodawano zawsze 18 cm³ wody destylowanej. Proces prowadzono 1, 2, 3, 4 i 6 godzin. W komorze kumulacyjnej od strony katody oznaczano jony Ca²⁺. Wyniki zestawiono w tab. 2.

Prezentowane w tabeli wyniki dowodzą, że ilość rozpuszczanego gipsu zwiększa się w czasie elektrodializy i jest ona po 6 godzinach trwania procesu przeszło 1000% większa niż maksymalna możliwa ilość rozpuszczonego gipsu w 18 cm³ wody, bez przyłożonego stałego pola elektrycznego. Proces rozpuszczania elektrochemicznego gipsu stabilizuje się po czterech godzinach elektrodializy, o czym świadczą podobne wielkości: średniej membranowej gęstości prądu, wydajności przestrzenno-czasowej oraz wydajności prądowej. Należy w tym miejscu zwrócić uwagę na małe wydajności prądowe procesu (od 0,099 do 0,28) spowodowane małym przewodnictwem wody i ogrzewaniem układu.

2.4.2. Wpływ ilości gipsu w komorze odsalania na efektywność procesu

Wpływ ilości gipsu na efektywność procesu zbadano umieszczając kolejno 1 g i 5 g rozdrobnionego gipsu w komorze odsalania. Proces prowadzono każdorazowo po 4 godziny.

W tab. 3 przedstawiono parametry procesu oraz wyniki badań.

Jak wynika z tab. 3, wzrost ilości gipsu w stosunku do ilości wody w komorze odsalania powoduje niezbyt duże zwiększenie wydajności prądowej i wydajności przestrzenno-czasowej oraz bezwzględnej ilości rozpuszczanego gipsu; w wyniku elektrodializy wzrost o 956% dla 1 g i 1070% dla 5 g gipsu w komorze odsalania.

2.4.3. Wpływ wstępnego ogrzewania gipsu na efektywność procesu

Badania wykonano w dwóch seriach pomiarowych. W pierwszej serii metodą elektrodializy rozpuszczano kostkę gipsu, a w drugiej również

Tabela 2

Wpływ czasu trwania elektrodializy membranowej na wydajność procesu

Lp.	Czas godz	J _m (mA/cm ²)	U _z (V)	Masa gipsu przed zabiegiem	Masa gipsu po zabiegu (g)	W _d	W _p (%)	W 10 ⁻⁷	Wzrost rozpuszczania gipsu (%)
1	1	8,1	21,5 ± 0,5	1,000	0,820	0,283	18,0	9,26	213
2	2	10,0	21,3 ± 0,5	1,000	0,778	0,137	22,2	5,55	515
3	3	11,2	21,4 ± 0,5	1,000	0,732	0,099	26,8	4,48	618
4	4	9,3	21,4 ± 0,5	1,000	0,585	0,128	41,5	4,81	956
5	6	9,4	21,2 ± 0,5	1,000	0,421	0,128	57,9	4,86	1120

Maksymalna masa rozpuszczonego gipsu w 18 cm wody wynosi 0,043 g

Tabela 3

Wpływ ilości gipsu w komorze odsalania na efektywność procesu

Lp.	Ilość gipsu przed zabiegiem (g)	Ilość wody w komorze (3)	Czas trwania zabiegu (godz.)	J_m mA/cm ³	U_z (V)	Ilość gipsu pozostała po zabiegu (g)	W_d	W_p (%)	W 10 ⁷	Wzrost rozpuszczenia gipsu (%)
1	1,000	18	4	9,30	21,4 ± 0,5	0,585	0,128	41,5	4,81	956
2	5,000	18	4	8,00	21,4 ± 0,5	4,5364	0,180	9,27	5,82	1068

kształtkę gipsu, ale uprzednio poddaną w ciągu 1 godziny działaniu temperatury (393 K).

Wyniki badań przedstawiono w tab. 4.

Tabela 4

Wpływ wstępnego ogrzewania gipsu na efektywność procesu

Lp.	Zabieg	Czas godz.	J_m mA/cm ³	U_z (V)	Ilość usuniętego gipsu(g)	W_d	W_p (%)	W 10 ⁷
1	Próbka gipsu bez ogrzewania	1,5	3,51	21,1 ± 0,5	0,185	5,3	0,36	5,11
2	Próbka gipsu po ogrzaniu (363 K)	1,5	4,65	21,1 ± 0,5	0,243	8,1	0,38	7,14

W wyniku ogrzewania gips dwuwodny jak wiadomo ulega przejściu w gips półwodny. Gips półwodny jest solą lepiej rozpuszczalną w wodzie niż gips dwuwodny i stąd lepszy efekt usuwania go z komory (3) (zob. wyniki zawarte w tab. 4). Obserwujemy więc zwiększenie się wydajności przestrzenno-czasowej, przy prawie nie zmienionej wydajności prądowej. Jest to wynik zwiększania przewodnictwa komory odsalania, z uwagi na większą rozpuszczalność gipsu półwodnego niż gipsu dwuwodnego, a tym samym zgodnie z prawem Ohma uzyskano większą gęstość prądu i stąd większą efektywność procesu.

Wpływ wstępnego nasycenia próbek gipsowych wykonano, nasycając je 10% wodnym roztworem węglanu amonu. Po elektrodializie oznaczano w komorach kumulacyjnych zarówno zawartość jonów Ca^{+2} , jak i SO_4^{-2} .

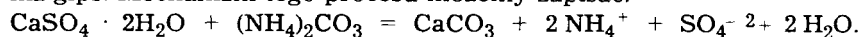
Na podstawie danych w tab. 5 stwierdzono dużą różnicę w ilości usuwanych jonów Ca^{+2} z komory (3) dla każdego z rozpatrywanych przypadków.

Elektrodializa próbek nie poddawanych nasyceniu węglanem amonu większą ilość jonów usuwanych z komory (3)¹⁹, w porównaniu z próbka-

Tabela 5
Wpływ wstępnego nasycenia gipsu węglanem amonu

Lp.	Zabieg	Czas godz.	J_m mA/cm^2	U_z (V)	Ilość usunię- tych jonów (g) Ca^{+2}	Ilość usunię- tych jonów (g) SO_4^{-2}	Ilość usunię- tego gipsu (g)	W_d	W_p (%)	W 10 ⁻⁷
1	Próbka gipsu nie nasycona	1,5	3,51	$21,1 \pm 0,5$	0,0041	0,0854	0,185	0,36	5,3	5,11
2	Próbka gipsu nasycona	1,5	7,35	$21,3 \pm 0,5$	0,0016	0,0848	0,152	0,17	6,3	5,05

mi z gipsu poddawany mi nasyceniu $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, co jest spowodowane tworzeniem się węglanu wapnia, soli trudniej rozpuszczalnej w wodzie niż gips. Mechanizm tego procesu możemy zapisać:



Jony wapniowe wiązane są w węglan wapniowy, który pozostał w komorze odsalania, natomiast jony siarczanowe były usuwane z komory odsalania (3).

Wprowadzenie węglanu amonowego spowodowało znaczny wzrost membranowej gęstości prądu, z uwagi na znacznie wyższe przewodnictwo wodnych roztworów węglanu amonu oraz siarczanu amonu w porównaniu z wodnym roztworem gipsu. Wyższa gęstość prądowa praktycznie nie wpłynęła na zwiększenie efektywności usuwania gipsu z komory odsalania, ponieważ w pierwszej kolejności były wyprowadzone sole o większej rozpuszczalności $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ i $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

2.5. WPŁYW POLA ELEKTRYCZNEGO NA ROZPUSZCZANIE SKŁADNIKÓW KAMIENI

Nawarstwienia gipsowe powstają głównie na kamieniach, w skład których wchodzi węglan wapnia (kalcyt). Będą to głównie wapienie, marmury, piaskowce o lepszemu krzemionkowym itp.

Badania wpływu pola elektrycznego na ilość rozpuszczanego węglanu wapnia zbadano stosując próbki wapieni („Karsy” i „Pińczów”) oraz marmuru („Biała Marianna”). Eksperymenty przeprowadzono w elektrodializerze typu DDS. Warunki prądowe oraz wyniki badań przedstawia tab. 6.

Ilość rozpuszczanego węglanu wapnia obliczano na podstawie prawa Faradaya zakładając, że wydajność prądowa jest równa jedności, czyli jest to maksymalna ilość CaCO_3 , która mogłaby się rozpuścić podczas elektrodializy (w praktyce wydajność prądowa jest mniejsza od jedności). Obserwując wyniki badań zawarte w tab. 6 można stwierdzić, że ubytek masy kamienia jest średnio rząd mniejszy niż usuwanego gipsu, przy czym próbki użyte do badań posiadały niewielkie wymiary, a więc przy większych obiektach procentowy ubytek masy kamienia byłby jeszcze mniejszy.

2.6. EFEKTYWNOŚĆ USUWANIA NATURALNYCH NAWARSTWIEŃ METODĄ ELEKTRODIALIZY MEMBRANOWEJ

W celu porównania efektywności usuwania naturalnych nawarstwień metodą elektrodializy wykonano dwie serie eksperymentalne.

W pierwszej serii usuwano nawarstwienia bez wstępnego sezonowania próbek w temperaturze 363K, w drugiej – sezonowanie w temperaturze 363K (fot.2.)

W celu porównania efektu zabiegu wykonanego metodą elektrodializy z metodą chemiczną przeprowadzono badanie, które polegało na tym, że na próbkę z naturalnym nawarstwieniem na okres 24 godzin nałożono kompres nasycony 15% wodnym roztworem węgla amonu. Wynik pokazano na zdjęciu nr 3. Wszystkie próbki po wykonanych badaniach myto wodą używając szczotki.

Porównując uzyskane rezultaty niewątpliwie można stwierdzić, że najlepsze efekty uzyskano w przypadku usuwania nawarstwień metodą elektrodializy próbek sezonowanych oraz metodą chemiczną. Również próbki poddawane zabiegowi bez wstępnego ogrzewania dały się częściowo oczyścić, co świadczy, że usuwane nawarstwienia miały charakter koagulacyjny.

W tym miejscu należy zaznaczyć, że w przypadku usuwania nawarstwień metodą chemiczną należy zawsze przeprowadzić odsalanie, natomiast w przypadku zastosowania metody elektrodializy membranowej oczywiście ten zabieg jest prowadzony równocześnie.

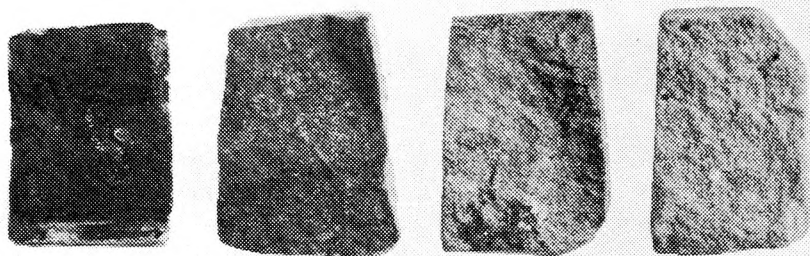
Tabela 6

Wpływ pola elektrycznego na rozpuszczanie kamieni

Rodzaj kamienia	Czas elektrodializy (godz.)	J_m mA/cm ²	U_z (V)	Ubytek masy kamienia (g)	Ubytek % masy próbki
Wapień „Kars”	1,5	0,18	21,5	0,0122	0,28
Wapień „Pińczów”	1,5	0,17	21,5	0,0126	0,25
Marmur „Biała Marianna”	1,5	0,08	21,5	0,0056	0,15
Gips	1,5	3,51	21,1	0,15	5,3

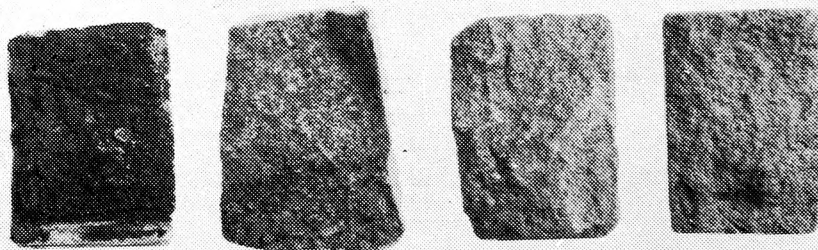
2.7. WNIOSKI

Zadaniem niniejszej pracy było ustalenie optymalnych warunków usuwania nawarstwień gipsowych z kamieni metodą elektrodializy membranowej. Ze względu jednak na dużą różnorodność materiału kamiennego obiektów zabytkowych, różny stan zachowania, różny skład i strukturę nawarstwień oraz zróżnicowane wymiary zbadano jedynie wpływ podstawowych czynników na końcowy efekt zabiegu.



Fot. 1. Wpływ wstępnego sezonowania próbek w temp. 363 K

- a nawarstwienie; b nawarstwienie po działaniu wodą przez 24 godziny; c - nawarstwienie usunięte metodą elektrodializy; d - nawarstwienie sezonowe, po elektrodializie



Fot. 2. Porównanie metod

- a nawarstwienie; b nawarstwienie po działaniu wodą przez 24 godziny; c - nawarstwienie usunięte metodą elektrodializy; d nawarstwienie usunięte metodą chemiczną za pomocą węgla amoniu

Na podstawie prezentowanych wyników można stwierdzić, że:

1. Metoda elektrodializy spełnia wymagania stawiane konserwatorskim metodom usuwania nawarstwień.

2. Stosując pięciokomorowy elektrodializer, składający się z komory odsalania, dwóch komór kumulacyjnych i dwóch komór elektrodowych, wykorzystywany do odsalania kamieni, uzyskano dużą skuteczność zabiegu usuwania nawarstwień.

3. Korzystnie jest przed zabiegiem usuwania nawarstwień nagrzewać powierzchnię kamienia do temp. 363 K.

Powyższe upoważnia do wniosku, że pięciokomorowy elektrodializer można wykorzystać do odsalania oraz do usuwania nawarstwień gipsowych z kamiennych obiektów zabytkowych przynoszonych do pracowni konserwatorskiej.

PRZYPISY

¹ W. D o m a s ł o w s k i, *Patyna – mechanizm jej powstawania i właściwości*, [w:] *Profilaktyczna konserwacja kamiennych obiektów zabytkowych*, Toruń, 1975, s. 51–63; Th. S k o u l i k i d i s, D. C h a r a l a m b o u s, *Preuves pour le modèle de la pile galvanique du mécanisme de la sulphatation des marbres*, [w:] *Vth International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, Lausanne 1985, s. 547–552; J. Š r a m e k, V. P e r i n a, *Sensitive evaluation of the conservation efficiency of materials used for the treatment of stone*, *ibid.*, s. 553–559.

² W. D o m a s ł o w s k i, *Patyna...*, s. 62–63.

³ V. F u r l a n, F. G i r a v b e t, *Considerations on the rate of accumulation and distribution of sulphurous pollutants on the exposed samples*, [w:] *Material, Science and Restoration – International Colloquium*, Esslingen 1983, s. 285–290; R. A. L i v i n g s t o n, *The role of nitrogen oxides in the deterioration of carbonate stones*, [w:] *Vth International Congress...*, s. 509–526.

⁴ A. B o l e w s k i, *Mineralogia szczegółowa*, wyd. 3, Warszawa 1982.

⁵ W. S k a l m o w s k i, *Chemia materiałów budowlanych*, Warszawa 1971, s. 419–420.

⁶ K. L. G a u r i, *Deterioration of architectural structures and monuments*, Plenum Publishing Corporation 1980, s. 125–127.

⁷ R. S n e t h l a g e, *Steinkonservierung*, Bericht für die Stiftung Volkswagenwerk, z. 22, München 1983, s. 70–71.

⁸ S. S k i b i Ń s k i, R. Dąbek, *Badania nad ustaleniem metody odsalania kamiennej konsoli z popiersiem Mojżesza z kościoła św. Jana w Toruniu*, mps 1981.

⁹ S. S k i b i Ń s k i, *Badania struktury i składu fazowego kamiennych obiektów zabytkowych w ekspertyzie konserwatorskiej*, [w:] *Chemia w konserwacji zabytków*, Informator PP PKZ, 1982, s. 160–168.

¹⁰ Th. C h v a t a l, *Systematische Untersuchungen über die Wirksamkeit der Neuen Reinigungspasten*, [w:] *Restauratoren Blätter Bundesdenkmalamt*, Wien 1973, s. 113–119.

¹¹ A. G i o v a g n o l l i, C. M e u c c i, M. T a b a s s o, *Ionexchange resins employed in the cleaning of stone and plasters. Research of optimal employment conditions and control of their effects*, [w:] *3rd International Congress on the Deterioration and Preservation of stone*, Venezia 1979.

¹² M. W a n a t - Z a k r z e w s k a, *Usuwanie nawarstwień gipsowych z wapieni za pomocą węglanów amonu*. AUNC Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo 9, Toruń 1980, s. 206; D. K w i a t k o w s k i, *Usuwanie nawarstwień powierzchniowych z kamiennych obiektów zabytkowych*, *ibid.*

¹³ S. Skibiński, *Odsalanie kamiennych obiektów zabytkowych metodą elektrodializy membranowej*, BMiOZ, seria B, t. 77, 1985, s. 38-40.

¹⁴ Ibid., s. 42-43.

¹⁵ H. Sonntag, *Koloidy*, Warszawa 1982, s. 20-23.

¹⁶ S. Skibiński, *Odsalanie...*, s. 39.

¹⁷ Ibid., s. 23-26.

¹⁸ Ibid., s. 22.

¹⁹ Ibid., s. 28; S. Skibiński, *Salt removal from stone historical objects by means of membrane electro dialysis*, [w:] *Vth International Congress...*, s. 962.

REMOVING THE LAYERS OF CRUST FROM STONES BY THE METHOD OF MEMBRANE ELECTRODIALYSIS

Summary

The authors examined conditions of removing layers of deposited gypsum from stone surface by means of electro dialysis and compared the effectiveness of this method with the chemical method. The study was carried out on laboratory-prepared and natural samples of gypsum. It was found that electro dialysis can be a recommended method of removing deposits in conservation practice. The use of a five-chamber electro dialyser with ionoselective membranes increases the effectiveness of this method and makes it comparable with the effectiveness of the chemical method. It is recommended however to warm stone surface to the temperature of 363K before electro dialysis is applied. Besides, this method can be used after desalination carried out also by means of membrane electro dialysis.