

# ارزیابی عملکرد شاخص هدایت الکتریکی در پایش فرایند نمک زدایی سفالینه‌های تاریخی

سمیه نوغانی

اصفهان، دانشگاه هنر اصفهان، دانشکده مرمت، گروه مرمت اشیای فرهنگی - تاریخی

محمد امیری\*+

اصفهان، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده مهندسی شیمی

سید محمد امین امامی

اصفهان، دانشگاه هنر اصفهان، دانشکده مرمت، گروه مرمت اشیای فرهنگی - تاریخی

**چکیده:** نمک‌های محلول از مهم‌ترین عامل‌های آسیب‌رسان به ساختار سرامیک‌های تاریخی شناخته می‌شوند که بر اثر ایجاد فشار ناشی از بلورین شدن و هیدراسیون در چرخه‌های تر و خشک شدن، سبب ایجاد ترک‌ها و ریز ترک‌ها، پوسته شدن و پودری شدن و سرانجام تخریب اثر می‌شوند. با توجه به نیاز به انجام عملیات نمک‌زدایی به منظور خارج کردن نمک‌های محلول آسیب‌رسان و اهمیت این مرحله به دلیل تماس مستقیم سفالینه تاریخی با آب و پیامدهای ناشی از آن، کوتاه کردن زمان تماس سفالینه - آب بسیار دارای اهمیت است. در روش‌های مرسوم نمک‌زدایی، پایش کمی انجام نگرفته و در نتیجه سفالینه به طور معمول به مدت طولانی و غیرلازم در تماس با آب قرار می‌گیرد. بنابراین در اختیار داشتن روشی دقیق، قابل اطمینان، سریع و در دسترس، برای پایش میزان استخراج املاح، ضروری است. در این مقاله، شاخص هدایت الکتریکی (EC) به‌عنوان روشی دقیق و ارزان برای پایش فرایند نمک‌زدایی معرفی شده است. در این راستا با استفاده از روش طراحی آزمایش‌های سطح پاسخ، طی ۵۲ آزمایش طراحی شده، رابطه‌ی میان استخراج املاح از نمونه با هدایت الکتریکی، مورد بررسی قرار گرفت. متغیرهای مستقل در این پژوهش، دمای پخت قطعه، مدت زمان غوطه‌وری، سرعت هم‌زدن در سامانه غوطه‌وری، همچنین نوع و غلظت ماده فعال سطحی بوده‌اند. یون کلسیم ( $Ca^{2+}$ ) به‌عنوان شاخص غلظت املاح در نظر گرفته شد. ضریب همبستگی میان EC و میزان کلسیم خارج شده از شیء،  $+0.923$  با  $p\text{-value} = 0.000$  بوده و رابطه‌ای خطی با قابلیت پیش‌بینی حدود ۹۶٪ بین این دو پارامتر دیده می‌شود. با توجه به اینکه در محل سایت‌های حفاری و کارگاه‌های مرمت، امکان دسترسی به دستگاه‌های آنالیز شناسایی کمی یون‌ها به طور معمول مقدور نیست، از این روش سنجش هدایت الکتریکی روش مناسبی برای پایش فرایند نمک‌زدایی در سیستم غوطه‌وری است و تعیین نقطه پایان عملیات نمک‌زدایی را نیز به سادگی امکان‌پذیر می‌سازد.

**واژه‌های کلیدی:** سفال تاریخی؛ شاخص پایش نمک‌زدایی؛ روش غوطه‌وری؛ هدایت الکتریکی (EC).

**KEYWORDS:** Historical pottery; Monitoring of desalination; Immersing system; Electrical conductivity (EC).

\*عهده دار مکاتبات

+E-mail: amir33@cc.iut.ac.ir

## مقدمه

البته در مواد متخلخل، دسترسی نمک‌های محبوس در حفره‌ها به رطوبت، به ویژگی‌های ساختاری شیء و به‌طور مشخص به شعاع حفره‌ها بستگی دارد. شعاع حفره‌ها هم بر فشار بلورین شدن و هم بر مویبستگی و جذب آب موثر است [۱-۳].

## بخش نظری

## شار نمک‌زدایی

همان‌گونه که پیش از این اشاره شد، آب به عنوان یک حلال، پس از تماس با املاح محبوس شده در حفره‌های یک جسم متخلخل، املاح را به‌صورت یون درمی‌آورد. زمانی که غلظت یون‌ها در نقاط گوناگون تغییر کند، به دلیل گرادیان غلظت، یون‌ها از نقاط با غلظت بیش‌تر به نقطه‌های با غلظت کم‌تر منتقل می‌شوند. افزون بر گرادیان غلظت، گرادیان میدان الکتریکی نیز می‌تواند سبب انتقال جرم شود. بنابراین در یک سامانه هیدرودینامیک، انتقال جرم می‌تواند ناشی از هر یک از عامل‌های یاد شده باشد که به‌طور خطی با هم جمع‌پذیرند؛ به‌صورتی که شار انتقال جرم<sup>(۵)</sup> برای جزء  $z$  را می‌توان در معادله (۱) نشان داد [۴]:

$$N_j = -v_j z_j F \rho_j \nabla \phi - D_j \nabla \rho_j + \rho_j u \quad (1)$$

که در آن  $v_j$ : تحرک<sup>(۶)</sup> جزء  $z_j$  [mol.s.Kg<sup>-1</sup>]; تعداد بار الکتریکی جزء  $z_j$  [بدون واحد];  $F$ : ثابت فاراده [C/mol];  $\rho_j$ : دانسیته جزء  $z_j$  [Kg/m<sup>3</sup>];  $\nabla \phi$ : گرادیان پتانسیل الکترواستاتیک [V/m] و  $\nabla \rho_j$ : گرادیان دانسیته جزء  $z_j$ ،  $D_j$ : دیفوزیویته<sup>(۷)</sup> یا ضریب نفوذ جزء  $z_j$  [m<sup>2</sup>/s]، و  $u$ : سرعت مولی متوسط سیال است. این معادله در مباحث انتقال جرم با عنوان معادله نرنست-پلانک<sup>(۸)</sup> شناخته می‌شود. جمله اول در این معادله ( $-v_j z_j F \rho_j \nabla \phi$ )، معرف انتقال جرم ناشی از تاثیر میدان الکتریکی، جمله دوم ( $-D_j \nabla \rho_j$ )، معرف نفوذ مولکولی و جمله سوم ( $\rho_j u$ )، معرف انتقال جرم ناشی از جابه‌جایی سیال است.

با توجه به اینکه در یک فرایند نمک‌زدایی، میدان الکتریکی وجود ندارد، بنابراین شار انتقال جرم جزء  $z$  می‌تواند از معادله (۲)، با حذف گرادیان میدان الکتریکی از معادله (۱)، محاسبه شود:

یکی از مهم‌ترین مرحله‌های مرمت سفالینه‌های تاریخی، فرایند حذف نمک‌ها یا نمک‌زدایی است که با توجه به اثرهای زیان‌بار حضور نمک‌های محلول در ساختار مواد متخلخل مانند ایجاد ریزترک‌ها و ترک‌ها، پوسته شدن و پودری شدن و سرانجام تخریب آن بر اثر فشار (بلورین شدن) و هیدراسیون در چرخه‌های تر و خشک شدن، از مرحله‌های ضروری عملیات مرمت به‌شمار می‌رود.

با توجه به فراوانی سفالینه‌ها در سایت‌های حفاری و حجم بالای آب مورد نیاز برای فرایند نمک‌زدایی، همچنین زمان‌بر بودن آن، ارایه‌ی روش‌های نوین برای بهینه‌سازی این فرایند دارای اهمیت خواهد بود.

فرایند نمک‌زدایی سرامیک‌ها براساس پدیده‌ی انتقال جرم استوار است. در این فرایند املاح موجود در حفره‌های درون سفالینه، در مجاورت رطوبت یونیزه شده و در شرایط مناسب، به سایر حفره‌ها (در صورت ارتباط بین خلل و فرج شیء) و یا بیرون از آن منتقل می‌شوند.

انتقال یون‌ها در اثر یکی از حالت‌های زیر رخ دهد:

(الف) اگر آب درون حفره ساکن باشد، یون‌ها در اثر گرادیان غلظت<sup>(۱)</sup> می‌توانند به بیرون از حفره نفوذ کنند که به این پدیده نفوذ مولکولی<sup>(۲)</sup> گفته می‌شود. در این حالت، انتقال از نقاط با غلظت بالاتر به سمت نقاط با غلظت کم‌تر املاح است. نفوذ مولکولی به‌طور ذاتی پدیده‌ی کندی است زیرا حرکت یون‌ها یا مولکول‌ها، به دلیل برخورد با سایر مولکول‌ها و یون‌ها در یک مسیر مستقیم نخواهد بود. بنابراین اگر انتقال جرم تنها از طریق نفوذ مولکولی صورت گیرد، زمان طولانی برای انتقال نیاز خواهد بود.

(ب) اگر آب داخل حفره، تحت تاثیر گرادیان کشش سطحی<sup>(۳)</sup> و یا گرادیان فشار به خارج منتقل شود، انتقال جرم جابه‌جایی<sup>(۴)</sup> رخ خواهد داد. جابه‌جایی تحت تاثیر گرادیان کشش سطحی به صورت حرکت توده سیال از نقطه‌ی با کشش سطحی کم‌تر به سمت نقطه‌ی با کشش سطحی بیشتر است.

(ج) در حالت کلی، انتقال جرم می‌تواند ترکیبی از هر دو مکانیسم ناشی از نفوذ مولکولی و جابه‌جایی باشد. در این حالت بیش‌ترین میزان انتقال جرم رخ می‌دهد.

(۱) Concentration gradient

(۲) Diffusion

(۳) Surface tension gradient

(۴) Convection

(۷) Desalination flux

(۸) Mobility of particle in solution

(۹) Diffusivity

(۱۰) Nernst-Planck equation

بنابراین EC می‌تواند یکی از بهترین شاخص‌های پایش فرایند نمک‌زدایی باشد.

EC با شاخص کل مواد محلول یا املاح آب (TDS)<sup>(۴)</sup> رابطه‌ی مستقیم دارد. برای محلول‌های رقیق رابطه میان EC و TDS به صورت زیر است [۸]:

$$TDS(\text{mg/L}) = 0.5EC(\mu\text{S/cm}) \quad (۶)$$

بنابراین شاخص EC می‌تواند معرف غلظت املاح در آب حمام غوطه‌وری بوده و به عنوان یک پارامتر کمی دقیق و با سادگی اندازه‌گیری بالا، جایگزین روش‌های کیفی مرسوم تشخیص آنیون‌هایی چون کلرید و سولفات باشد که به‌عنوان معرف پایان عملیات غوطه‌وری در نظر گرفته می‌شوند.

### بخش تجربی

در این پژوهش از روش طراحی آزمایش‌های سطح پاسخ<sup>(۵)</sup> استفاده شد. روش سطح پاسخ مجموعه‌ای از تکنیک‌های ریاضی و آماری است که برای مدل‌سازی و تحلیل مسائلی به کار می‌رود که متغیر وابسته (پاسخ)، تحت تأثیر چندین متغیر مستقل قرار می‌گیرد و هدف بهینه‌سازی پاسخ است. از برتری‌های طراحی آزمایش‌ها به شیوه سطح پاسخ، کاهش چشمگیر تعداد آزمایش‌ها است، یعنی با صرف زمان و هزینه کمتر، نتیجه‌هایی با صحت و دقت قابل پذیرش به دست آمده و امکان بررسی پارامترهای مؤثر بر فرایند به صورت منفرد و یا برهم کنش پارامترها بر یکدیگر، همچنین امکان بهینه‌سازی شرایط از طریق این روش فراهم می‌شود [۹]. نرم‌افزار مینی‌تب<sup>(۶)</sup> نسخه ۱۶ برای طراحی آزمایش‌ها و همچنین انجام محاسبه‌های آماری، مورد استفاده گرفت.

براساس آزمون‌های اولیه، پنج متغیر مستقل شامل دمای پخت قطعه‌های سرامیکی، مدت زمان غوطه‌وری، نوع و غلظت ماده فعال سطحی (سورفکتانت) و سرعت همزدن در سامانه به عنوان متغیرهای مستقل و دو شاخص میزان کلسیم استخراج شده و هدایت الکتریکی آب حمام غوطه‌وری به عنوان متغیرهای وابسته (پاسخ) آزمایش‌ها تعیین شد. بر مبنای روش سطح پاسخ (RSM) و با توجه به تست‌های غربالگری، برای هر متغیر مستقل، پنج سطح (مقدار) تعریف شد که این سطوح در جدول ۱ ارائه شده است.

$$N_j - \rho_j u = -D_j \nabla \rho_j \quad (۲)$$

معادله‌ی (۲)، صورتی از قانون اول فیک<sup>(۱)</sup> است که نرخ انتقال جرم را براساس گرادیان غلظت نشان می‌دهد.

### سنجش هدایت الکتریکی

به دلیل آن‌که در مایع‌ها انتقال الکتریسیته ناشی از حرکت یون‌های باردار است، شار انتقال جرم را می‌توان از طریق سنجش هدایت الکتریکی<sup>(۲)</sup> (EC) توصیف نمود. به‌کارگیری شاخص EC برای پایش نمک‌زدایی در مقاله‌های علمی دیگر هم گزارش شده است [۷-۵].

هدایت الکتریکی در واقع معرف قدرت یونی یک محلول برای انتقال جریان الکتریسیته است [۸]. پس از تبدیل شدن املاح به یون‌ها در فرایند نمک‌زدایی، زمانی که این یون‌ها در معرض میدان الکتریکی واقع شوند، به حرکت درمی‌آیند که متناسب با انتقال جرم است و به دلیل تحرک این اجزای باردار، جریان الکتریسیته ایجاد می‌شود. دانسیته جریان  $[A/m^2]$  برابر است با  $i = F \sum z_j N_j^*$  که در آن  $N_j^*$  برابر با شار مولی جزء  $z$  است (نه شار جرمی در معادله نرنست-پلانک):

$$N_j^* = -v_j z_j F c_j \nabla \phi - D_j \nabla c_j + c_j u \quad (۳)$$

$C$   $[mol.m^{-3}]$ ، غلظت مولی است. با به کار بردن معادله‌ی محلول‌های رقیق برای شار مولی جزء  $z$  در معادله نرنست-پلانک، معادله (۴) به دست می‌آید:

$$i = -F^2 \nabla \phi \sum c_j v_j z_j^2 - F \sum z_j D_j \nabla c_j + F u \sum c_j z_j \quad (۴)$$

در سنجش هدایت الکتریکی تنها میدان الکتریکی نقش داشته و جمله‌های دوم و سوم معادله حذف می‌شوند و بنابراین معادله‌ی EC به صورت زیر تغییر خواهد یافت:

$$i = -F^2 \nabla \phi \sum c_i v_i z_i^2 = -\sigma \nabla \phi \quad (۵)$$

که در آن  $\sigma$  ثابت هدایت الکتریکی محلول (S/m)<sup>(۳)</sup> است. به دلیل آنکه مقدار نمک حل شده در فرایند نمک‌زدایی به صورت یون در آب حمام غوطه‌وری ظاهر می‌شود و EC اندازه‌گیری شده، غلظت یون‌ها را در محلول نشان می‌دهد،

(۱) Fick's first law

(۲) Electrical Conductivity (EC)

(۳) Siemens

(۴) Total Dissolved Solids (TDS)

(۵) Response Surface Methodology (RSM)

(۶) Minitab

جدول ۱- متغیرهای مستقل پژوهش و سطح‌های آن‌ها.

متغیرهای مستقل پژوهش	سطح ۱	سطح ۲	سطح ۳	سطح ۴	سطح ۵
دمای پخت نمونه (°C)	۸۵۰	۹۰۰	۹۵۰	۱۰۰۰	۱۰۵۰
مدت زمان غوطه‌وری (h)	۲	۳:۴۴	۵	۶:۱۶	۸
نوع ماده فعال سطحی	Poly Ethylene Glycol: PEG 200 <sup>(۱)</sup>	Triton X-100 <sup>(۲)</sup>	Lauryl Alcohol Ethoxylate: LAE 7	Castor Oil Ethoxylate: COE 36	Sodium Dodecyl Sulfate: SDS <sup>(۳)</sup>
غلظت فعال سطحی (ppm)	۵۰۰	۱۲۲۵	۱۷۵۰	۲۲۷۵	۳۰۰۰
سرعت همزن (rpm)	۷۰ (درجه ۱)	۳۸۰ (درجه ۲)	۸۰۰ (درجه ۳)	۱۱۶۰ (درجه ۴)	۱۵۷۰ (درجه ۵)

(۱) سه سورفکتانت COE 36، LAE 7 و PEG 200: محصول شرکت اصفهان کولیمیر

(۲) CAS NUMBER: 9002-93-1, Sigma Chemical

(۳) MDA\_CHEM-113760, Merck

برای ساخت محلول‌های استاندارد تست AAS از کلسیم کربنات برای انجام این پژوهش، نمونه‌های آزمایشگاهی با اندازه‌های  $1 \times 5 \times 5$  سانتی‌متر، در ۵ گروه با دمای پخت متفاوت ۸۵۰، ۹۰۰، ۹۵۰، ۱۰۰۰ و ۱۰۵۰ درجه سلسیوس تهیه شد. پس از ساخت قطعه‌های سفالی، اشیاع‌سازی نمونه‌ها با قرارگرفتن آنها در معرض محلول کلسیم کلرید ۰.۰۱ مولار (CaCl<sub>2</sub>; Mol-Gew: 100.99; Art. 2385, Merck) و به مدت ۷۶ ساعت انجام گرفت. پس از آن نمونه‌ها به مدت یک هفته در آون (OGAWA SEIKI Co. Ltd., Model: EE2-145, Japan) با دمای ۵۰ درجه و سپس تا رسیدن به وزن ثابت در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس خشک شدند. انجام مطالعه‌های فرایند نمک‌زدایی حدود چهار ماه پس از اشیاع‌سازی بر روی نمونه‌ها انجام گرفت.

نتیجه‌های آزمایش‌ها به همراه مقادیرهای متغیرهای مستقل و وابسته در هر آزمایش در جدول ۲ ارائه شده است. شایان ذکر است که ۱۰ بار تکرار (شماره‌های ۴۳ تا ۵۲ جدول) برای محاسبه‌ی تکرارپذیری فرایند و تخمین درصد خطا در محاسبه‌های آماری است.

### نتیجه‌ها و بحث

حجم محلول‌های غوطه‌وری در تمامی نمونه‌ها یکسان بود (۸۰۰ میلی‌لیتر). اندازه‌گیری هدایت الکتریکی و غلظت کلسیم برای هر آزمایش، بی‌درنگ پس از نمک‌زدایی انجام شد. مقدار هدایت الکتریکی به صورت تفاضل هدایت الکتریکی محلول (ΔEC) پیش از آغاز فرایند نمک‌زدایی (EC<sub>۱</sub>) و پس از پایان آن (EC<sub>۲</sub>) گزارش شده است (معادله (۷)).

$$\Delta EC = EC_2 - EC_1 \quad (7)$$

نتیجه‌های این پژوهش نشان می‌دهد متغیرهای مستقل مؤثر در افزایش نرخ انتقال جرم در سامانه غوطه‌وری فرایند نمک‌زدایی عبارتند از دمای پخت نمونه، مدت زمان غوطه‌وری و سرعت هم‌زدن در سامانه و پارامترهای نوع و غلظت سورفکتانت

در مجموع تعداد ۵۲ آزمایش با توجه به روش سطح پاسخ، طرح ترکیب مرکزی و به روش فاکتوریل کامل، با استفاده از نرم‌افزار مینی‌تب (نسخه 16.1.0) طراحی شد. شرایط متغیرهای مستقل و سطوح آن‌ها برای هر آزمون در جدول ۲ ارائه شده است. لازم به ذکر است که ایجاد جریان در سامانه با استفاده از دستگاه همزن مغناطیسی (IKA, RH basic 2, Germany)، سنجش هدایت الکتریکی با EC متر (inoLab 740, WTW, Germany) و پایش میزان کلسیم جذب شده (در مرحله اشیاع‌سازی) و استخراج شده (در مرحله نمک‌زدایی) با روش پرتوسنجی جذب اتمی (AAS)<sup>(۱)</sup> (PERKIN-ELMER, 2380, USA) انجام شد.

(۱) Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS)

جدول ۲- شرایط انجام آزمایش‌ها براساس متغیرهای مستقل و پاسخ هر آزمون.

متغیرهای وابسته (پاسخ)		متغیرهای مستقل					شماره آزمایش
هدایت الکتریکی ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	میزان کلسیم خارج شده (ppm)	سرعت همزن (rpm)	غلظت ماده فعال سطحی (ppm)	نوع ماده فعال سطحی	زمان غوطه‌وری (h)	دمای پخت نمونه ( $^{\circ}\text{C}$ )	
۲۸,۵	۳,۰۸۰	۳۸۰	۱۲۲۵	COE 36	۳:۴۴	۹۰۰	۱
۱۱,۶	۱,۵۲۵	۳۸۰	۱۲۲۵	COE 36	۳:۴۴	۱۰۰۰	۲
۴۷,۲	۳,۸۳۴	۳۸۰	۱۲۲۵	COE 36	۶:۱۶	۹۰۰	۳
۲۱,۸	۲,۱۶۹	۳۸۰	۱۲۲۵	COE 36	۶:۱۶	۱۰۰۰	۴
۴۶,۳	۳,۲۶۱	۳۸۰	۱۲۲۵	Triton X-100	۳:۴۴	۹۰۰	۵
۱۳,۴	۱,۵۴۵	۳۸۰	۱۲۲۵	Triton X-100	۳:۴۴	۱۰۰۰	۶
۴۳,۸	۴,۰۵۳	۳۸۰	۱۲۲۵	Triton X-100	۶:۱۶	۹۰۰	۷
۱۹	۲,۱۲۴	۳۸۰	۱۲۲۵	Triton X-100	۶:۱۶	۱۰۰۰	۸
۲۶,۱	۲,۵۲۶	۳۸۰	۲۲۷۵	COE 36	۳:۴۴	۹۰۰	۹
۱۶,۴	۱,۹۵۵	۳۸۰	۲۲۷۵	COE 36	۳:۴۴	۱۰۰۰	۱۰
۴۱,۹	۳,۴۹۰	۳۸۰	۲۲۷۵	COE 36	۶:۱۶	۹۰۰	۱۱
۲۴,۸	۲,۵۸۱	۳۸۰	۲۲۷۵	COE 36	۶:۱۶	۱۰۰۰	۱۲
۳۶,۵	۳,۳۷۶	۳۸۰	۲۲۷۵	Triton X-100	۳:۴۴	۹۰۰	۱۳
۱۲,۱	۱,۵۸۴	۳۸۰	۲۲۷۵	Triton X-100	۳:۴۴	۱۰۰۰	۱۴
۴۸,۰	۴,۴۰۹	۳۸۰	۲۲۷۵	Triton X-100	۶:۱۶	۹۰۰	۱۵
۲۲,۴	۲,۳۵۸	۳۸۰	۲۲۷۵	Triton X-100	۶:۱۶	۱۰۰۰	۱۶
۴۰,۳	۳,۵۷۶	۱۱۶۰	۱۲۲۵	COE 36	۳:۴۴	۹۰۰	۱۷
۱۵,۸	۱,۷۳۹	۱۱۶۰	۱۲۲۵	COE 36	۳:۴۴	۱۰۰۰	۱۸
۴۶,۶	۴,۴۹۷	۱۱۶۰	۱۲۲۵	COE 36	۶:۱۶	۹۰۰	۱۹
۲۰,۵	۲,۵۸۸	۱۱۶۰	۱۲۲۵	COE 36	۶:۱۶	۱۰۰۰	۲۰
۴۲,۰	۴,۱۵۹	۱۱۶۰	۱۲۲۵	Triton X-100	۳:۴۴	۹۰۰	۲۱
۱۴,۹	۲,۰۶۹	۱۱۶۰	۱۲۲۵	Triton X-100	۳:۴۴	۱۰۰۰	۲۲
۵۴,۲	۵,۸۷۵	۱۱۶۰	۱۲۲۵	Triton X-100	۶:۱۶	۹۰۰	۲۳
۳۵,۸	۳,۸۲۳	۱۱۶۰	۱۲۲۵	Triton X-100	۶:۱۶	۱۰۰۰	۲۴
۴۵,۹	۳,۶۸۷	۱۱۶۰	۲۲۷۵	COE 36	۳:۴۴	۹۰۰	۲۵

جدول ۲- شرایط انجام آزمایش‌ها براساس متغیرهای مستقل و پاسخ هر آزمون. (ادامه)

۱۵,۲	۱,۸۹۲	۱۱۶۰	۲۲۷۵	COE 36	۳:۴۴	۱۰۰۰	۲۶
۴۷,۵	۴,۴۰۰	۱۱۶۰	۲۲۷۵	COE 36	۶:۱۶	۹۰۰	۲۷
۲۱,۷	۲,۷۲۵	۱۱۶۰	۲۲۷۵	COE 36	۶:۱۶	۱۰۰۰	۲۸
۵۲,۱	۴,۶۰۰	۱۱۶۰	۲۲۷۵	Triton X-100	۳:۴۴	۹۰۰	۲۹
۱۵,۴	۲,۳۸۰	۱۱۶۰	۲۲۷۵	Triton X-100	۳:۴۴	۱۰۰۰	۳۰
۵۱,۶	۵,۵۱۴	۱۱۶۰	۲۲۷۵	Triton X-100	۶:۱۶	۹۰۰	۳۱
۲۴,۱	۳,۱۱۸	۱۱۶۰	۲۲۷۵	Triton X-100	۶:۱۶	۱۰۰۰	۳۲
۷۰,۱	۵,۲۶۶	۸۰۰	۱۷۵۰	LAE 7	۵:۰۰	۸۵۰	۳۳
۱۶,۱	۲,۰۵۰	۸۰۰	۱۷۵۰	LAE 7	۵:۰۰	۱۰۵۰	۳۴
۹,۳	۰,۵۷۷	۸۰۰	۱۷۵۰	LAE 7	۲:۰۰	۹۵۰	۳۵
۳۰,۲	۳,۷۰۸	۸۰۰	۱۷۵۰	LAE 7	۸:۰۰	۹۵۰	۳۶
۱۹,۶	۱,۹۱۵	۸۰۰	۱۷۵۰	PEG 200	۵:۰۰	۹۵۰	۳۷
۲۲	۰,۹۸۶	۸۰۰	۱۷۵۰	SDS	۵:۰۰	۹۵۰	۳۸
۱۷,۱	۱,۹۸۵	۸۰۰	۵۰۰	LAE 7	۵:۰۰	۹۵۰	۳۹
۲۰,۵	۲,۴۳۹	۸۰۰	۳۰۰۰	LAE 7	۵:۰۰	۹۵۰	۴۰
۱۸,۶	۲,۱۷۶	۷۰	۱۷۵۰	LAE 7	۵:۰۰	۹۵۰	۴۱
۲۶,۲	۳,۴۴۴	۱۵۷۰	۱۷۵۰	LAE 7	۵:۰۰	۹۵۰	۴۲
۲۱,۲	۲,۳۷۲	۸۰۰	۱۷۵۰	LAE 7	۵:۰۰	۹۵۰	۴۳
۲۰,۸	۲,۳۴۵	۸۰۰	۱۷۵۰	LAE 7	۵:۰۰	۹۵۰	۴۴
۲۴,۲	۲,۴۲۹	۸۰۰	۱۷۵۰	LAE 7	۵:۰۰	۹۵۰	۴۵
۲۱,۳	۲,۳۵۱	۸۰۰	۱۷۵۰	LAE 7	۵:۰۰	۹۵۰	۴۶
۲۱,۲	۲,۳۵۴	۸۰۰	۱۷۵۰	LAE 7	۵:۰۰	۹۵۰	۴۷
۱۹,۶	۲,۴۲۶	۸۰۰	۱۷۵۰	LAE 7	۵:۰۰	۹۵۰	۴۸
۲۰,۴	۲,۳۶۹	۸۰۰	۱۷۵۰	LAE 7	۵:۰۰	۹۵۰	۴۹
۲۰	۲,۳۶۹	۸۰۰	۱۷۵۰	LAE 7	۵:۰۰	۹۵۰	۵۰
۲۱,۳	۲,۳۳۵	۸۰۰	۱۷۵۰	LAE 7	۵:۰۰	۹۵۰	۵۱
۲۲,۶	۲,۴۱۳	۸۰۰	۱۷۵۰	LAE 7	۵:۰۰	۹۵۰	۵۲

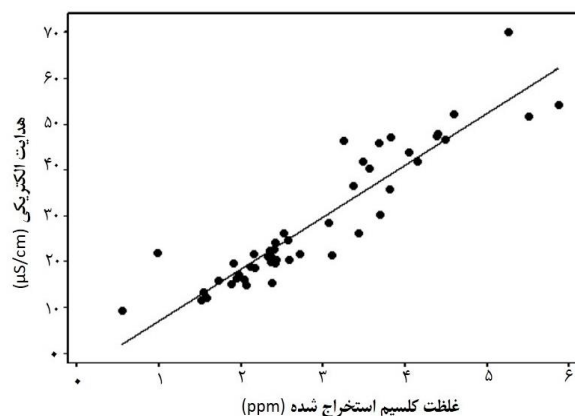
جدول ۳- بررسی میزان انطباق مدل معادله خط مقدار کلسیم براساس EC برای سه نمونه منتخب.

شماره آزمایش	مقدار EC ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	مقدار کلسیم محاسبه شده براساس معادله ۸ (ppm)	مقدار کلسیم اندازه گیری شده با روش AAS (ppm)	درصد کلسیم محاسبه شده نسبت به کلسیم اندازه گیری شده
۱	۱۲۸٫۴۰	۱۱٫۶۸	۱۲٫۱۴	۹۶٫۲۱٪
۲	۱۱۴٫۴۴	۱۰٫۴۵	۱۱٫۰۱	۹۴٫۹۱٪
۳	۱۱۷٫۹۰	۱۰٫۷۵	۱۱٫۰۶	۹۷٫۱۹٪

به نظر می‌رسد بیش‌ترین میزان استخراج املاح از نمونه‌هایی با دمای پخت ۸۵۰ درجه سلسیوس، در مدت زمان غوطه‌وری ۸ ساعت و در سامانه غوطه‌وری با اعمال درجه ۵ همزن مغناطیسی خواهد بود. غلظت کلسیم محاسبه شده براساس معادله شماره (۸) و نتیجه‌های کلسیم اندازه‌گیری شده از سه نمونه با شرایط بهینه، در جدول ۳ ارایه شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود، مقدارهای محاسبه شده حدود ۹۶٪ با مقدارهای واقعی (آزمایشگاهی) انطباق دارند.

شایان گفتن است که نباید رابطه‌ی به طور کامل خطی میان مقدار کلسیم و EC انتظار داشت زیرا میزان EC به مجموعه یون‌های موجود در محلول مرتبط بوده و با توجه به شرایط پخت نمونه، مقدار استخراج سایر یون‌ها از آن نیز متفاوت خواهد بود. همان‌گونه که در جدول ۴ نیز دیده می‌شود، هدایت الکتریکی یون‌های گوناگون، متفاوت بوده و انتظار طبیعی آن است که EC با غلظت کلسیم به صورت کاملاً خطی تغییر نکند. محاسبه شاخص‌های پراکندگی برای مقدارهای EC و غلظت کلسیم، تأکیدی بر این نکته است. مقدارهای انحراف معیار و ضریب تغییرهای این دو متغیر پاسخ در جدول ۵ ارایه شده است. از آنجا که EC متأثر از یون‌های متفاوت با نرخ انتقال متفاوت است، انحراف معیار و ضریب تغییرهای این شاخص بیشتر از مقدار این پارامترهای آماری برای غلظت کلسیم بوده است.

افزون بر این، همان‌گونه که در جدول ۴ دیده می‌شود، هدایت الکتریکی یون هیدروژن ( $328 \mu\text{S}/\text{cm}$ )، حدود ۶ برابر بزرگ‌تر از سایر کاتیون‌های معمول موجود در آب است. همچنین درحالی‌که هدایت الکتریکی یون هیدروکسیل  $179 \mu\text{S}/\text{cm}$  است، این مقدار برای سایر آنیون‌ها کم‌تر از  $70 \mu\text{S}/\text{cm}$  است. کم بودن مقدار EC در نتیجه‌های آزمایش‌ها انجام شده، بیانگر محیط خنثی در انجام عملیات غوطه‌وری و کم بودن مقدارهای یون‌های هیدروژن و هیدروکسیل است که محیطی مناسب و به دور از خطر اسیدی و یا بازی بودن و در نتیجه آسیب‌رسان



شکل ۱- رابطه هدایت الکتریکی و میزان کلسیم استخراج شده طی فرایند نمک‌زدایی.

نقش معناداری در این فرایند ندارند [۱۰]. به نظر می‌رسد آنچه نقش سورفکتانت را تحت الشعاع قرار می‌دهد، ایجاد جریان درهم در سامانه در اثر استفاده از همزن است [۱۱].

ضریب همبستگی میان میزان استخراج کلسیم و EC به‌دست آمده از آنالیز نتیجه‌های جدول ۲ برابر  $0.923 +$  با  $p\text{-value} = 0.000$  است. بنابراین فرض وجود همبستگی میان این دو پارامتر به طور کامل تأیید شده و با توجه به مقدار ضریب تعیین ( $R^2 = 85.2\%$ ) می‌توان نتیجه‌گیری کرد که رابطه‌ی خطی قابل پذیرش بین کلسیم استخراج شده و EC وجود دارد (معادله ۸). رابطه‌ی میان غلظت کلسیم و EC در شکل ۱ نشان داده شده است.

$$\Delta EC = -4.27 + 11.36 \text{Ca}^{2+} \text{ (ppm)} \quad (8)$$

$$R^2 = 85.2\% ; R^2(\text{adj}) = 84.9\%$$

به‌منظور افزایش استخراج املاح و در واقع بیش‌ترین بازدهی سیستم نمک‌زدایی، شرایط بهینه با استفاده از روش RSM پیش‌بینی شده و بر روی ۳ نمونه‌ی انتخاب شده به روش تصادفی ساده، این شرایط اجرا شد. براساس پیش‌بینی انجام شده

به ساختار سفال است. بنابراین اگر محیط نمک‌زدایی بسیار اسیدی یا بازی باشد، این نتیجه‌گیری دیگر صادق نخواهد بود. اما از آنجایی که کار در محیط نمک‌زدایی خنثی، توصیه می‌شود می‌توان با اطمینان نتیجه‌های به‌دست آمده را به کار گرفت.

### نتیجه‌گیری

با توجه به نتیجه‌های به‌دست آمده از این آزمایش‌ها، می‌توان EC را به‌عنوان یک شاخص معتبر برای ارزیابی عملکرد فرایند نمک‌زدایی معرفی نمود. وجود همبستگی چشمگیر میان میزان استخراج یون کلسیم و هدایت الکتریکی، کاربرد این شاخص را به‌عنوان یک ابزار سنجش با کارایی بالا در فرایند نمک‌زدایی سفالینه‌ها به شیوه‌ی غوطه‌وری تایید می‌کند.

بنابراین با پایش میزان EC در چرخه‌های تعویض آب حمام غوطه‌وری، می‌توان میزان کاهش املاح استخراج یافته در هر مرحله تعویض آب را به صورت کمی مشاهده کرد و در نتیجه پایان زمان غوطه‌وری را با دقت و سهولت تعیین نمود. با به‌کارگیری این روش هم در تعداد تکرار چرخه‌های غوطه‌وری و هم در میزان مصرف آب، صرفه‌جویی شده و آثار تاریخی طی فرایند نمک‌زدایی در زمان کوتاه‌تری با آب تماس خواهند داشت.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۸/۲۷؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۵/۱۱

جدول ۴- هدایت الکتریکی تعدادی از یون‌ها در آب برحسب  $\mu\text{S}/\text{cm}$  به ازای هر میلی‌اکی‌والان بر لیتر [۱۲].

یون	( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )/(meq/L)
H <sup>+</sup>	۳۲۸
Na <sup>+</sup>	۴۵
Mg <sup>۲+</sup>	۴۷
Ca <sup>۲+</sup>	۵۳٫۷
OH <sup>-</sup>	۱۷۹
Cl <sup>-</sup>	۶۹
HCO <sub>۳</sub> <sup>-</sup>	۳۶٫۵
SO <sub>۴</sub> <sup>۲-</sup>	۷۱٫۸
CO <sub>۳</sub> <sup>۲-</sup>	۶۳

جدول ۵- شاخص‌های پراکندگی محاسبه شده برای هدایت الکتریکی و غلظت کلسیم.

ضریب تغییرهای	انحراف معیار	
۳۹٫۵۳	۰٫۹۰۵	Ca <sup>۲+</sup> (mg)
۴۹٫۳۳	۱۳٫۸۸	EC

### مراجع

- [1] Benavente D., Linares-Fernández L., Cultrone G., Sebastián E., [Influence of Microstructure on the Resistance to Salt Crystallisation Damage in Brick](#), *Materials and Structures*, **39**:105-113 (2006).
- [2] Kamran K., Pel L., Sawdy A., Huinink H., Kopinga A., [Desalination of Porous Building Materials by Electrokinetics: An NMR Study](#), *Materials and Structures*, **45**: 297-308 (2012).
- [3] Rijniers L.A., Pel L., Huinink H., Kopinga A., [Salt Crystallization as Damage Mechanism in Porous Building Materials—A Nuclear Magnetic Resonance Study](#), *Magnetic Resonance Imaging*, **23**: 273-276 (2005).
- [4] Probststein, R.F., "Physicochemical Hydrodynamics: An introduction", John Wiley and Sons, Inc. (1994).
- [5] Buys S., Oakley V., "The conservation and Restoration of Ceramics", Butterworth-Heinemann, Great Britain (1999).



- [6] Jang S., Nam B., Park D., Kim H., Hee Lee Ch., Eun Yu J., [Desalination Characteristics for Ceramics Excavated from Taean Shipwreck, Korea](#), *Journal of Cultural Heritage*, **14**(3): 229–237 (2013).
- [7] Montana G., Randazzo L., Castiglia A., La Russa M.F., La Rocca R., Bellomo S., [Different Methods for Soluble Salt Removal Tested on Late-Roman Cooking Ware from a Submarine Excavation at the Island of Pantelleri \(Sicily, Italy\)](#), *Journal of Cultural Heritage*, **15**: 403-413 (2014).
- [۸] امیری، م؛ "اصول تصفیه آب"، چاپ دهم؛ انتشارات ارکان دانش، اصفهان (۱۳۹۴).
- [9] Montgomery D.C., ["Design and Analysis of Experiments"](#), 7th ed. John Wiley & Sons, Inc. (2009).
- [۱۰] نوغانی، سمیه؛ امیری، محمد؛ امامی، محمدمبین؛ "تعیین پارامترهای موثر بر فرایند نمک زدایی سفالینه های بدون لعاب در سیستم غوطه وری با استفاده از روش طراحی آزمایشات سطح پاسخ"، مرمت و معماری ایران، (۱۲) ۶۰ (۱۳۹۵).
- [11] Amiri M.C., Noghani S., Emami M.A., [Investigation on the Role of Agitation in the Desalination Process of Ceramics](#), *Conservation Science in Cultural Heritage*, **15**: 111-132 (2015).
- [12] "CRC, [Handbook of Chemistry and Physics](#)", 70 ed, CRC Press, (1989).