

تعیین پارامترهای مؤثر بر فرایند نمک‌زدایی سفالینه‌های بدون لعاب در سیستم غوطه‌وری با استفاده از روش طراحی آزمایشات پاسخ سطح

سمیه نوغانی* محمد امیری** سیدمحمدامین امامی***

چکیده

نمک‌های محلول باتوجه‌به امکان تبلور مجدد آنها در چرخه‌های تر و خشک‌شدن، از مهم‌ترین عوامل آسیب‌رسان در ساختار مواد متخلخل تاریخی به‌شمار می‌آیند. بنابراین به‌دلیل اهمیت عملیات نمک‌زدایی سفالینه‌های تاریخی که علاوه‌بر تماس مستقیم شیء تاریخی با آب، شامل مراحل زمان‌بر و مستلزم مصرف آب فراوان است، بهینه‌سازی این فرایند بسیار مهم خواهد بود. در این پژوهش براساس روش طراحی آزمایشات پاسخ سطح (RSM) طرح ترکیب مرکزی (CCD)، با اعمال تغییرات هدفمند در سیستم غوطه‌وری، پارامترهای مؤثر بر فرایند نمک‌زدایی بررسی شده است. متغیرهای مستقل در این آزمایش‌ها، دمای پخت نمونه، زمان غوطه‌وری، نوع و غلظت ماده فعال سطحی (سورفکتانت) و سرعت هم‌زدن در سیستم انتخاب گردید. پایش میزان استخراج کلسیم از شیء با روش طیف‌سنجی جذب اتمی (AAS) انجام شد و مقدار هدایت الکتریکی (EC) آب حمام غوطه‌وری پس از عملیات نمک‌زدایی، به‌عنوان متغیرهای وابسته یا پاسخ، در نظر گرفته شدند. نتایج این پژوهش نشان داد که دمای پخت قطعه، زمان غوطه‌وری و سرعت هم‌زن، پارامترهای مؤثر بر بیشترین میزان استخراج املاح در این سیستم هستند. نتایج آزمایشگاهی ارزیابی مدل با سه بار تکرار در نقاط بهینه، بیش از ۸۵٪ با مقادیر پیش‌بینی‌شده پاسخ‌ها از سوی RSM انطباق دارد.

کلیدواژگان: سفال، نمک‌زدایی، غوطه‌وری، روش پاسخ سطح.

مقدمه

سفالینه‌ها، از فراوان‌ترین یافته‌های باستان‌شناختی به‌شمار می‌آیند و بنابر اهمیت این آثار در تاریخ‌نگاری، بررسی تکنولوژی تولید، مطالعات فرهنگی و ارتباطات بین فرهنگ‌ها و همچنین حجم بالای این آثار در سایت‌ها (Griffiths, 1999; Palanivel & Kumar, 2011)، اتخاذ راهکارهای مناسب جهت حفظ و مرمت این دسته از آثار در محل سایت و یا کارگاه‌های مرمت بسیار مهم خواهد بود.

از مهم‌ترین و شناخته‌شده‌ترین عوامل آسیب‌رسان به مواد متخلخل تاریخی اعم از سنگ‌ها و سرامیک‌ها مانند آجر، سفال و کاشی، تبلور نمک‌های محلول^۱ است (Römich, 2006). مکانیزم‌های تخریب توسط نمک‌های محلول بر اساس فرضیه انبساط و انقباض در طول فرایندهای جذب آب^۲ و از دست دادن آن^۳ و همچنین با توجه به افزایش حجم نمک در اثر فشار تبلور (کریستالیزاسیون)، به‌ویژه در فرایندهای انحلال-تبلور طی پدیده چرخه‌های تر-خشک‌شدن اثر، بنا شده‌اند (Rijniers et al., 2005). درجه آسیب با توجه به محل کریستالیزاسیون و شدت آن، متفاوت بوده و می‌تواند اثراتی مانند ایجاد ریز ترک‌ها و ترک، پوسته‌شدن و جدایش اجزا و همچنین پودری‌شدن و حتی تخریب کامل اثر را به دنبال داشته‌باشد (Benavente et al., 2006; Buys & Oakley, 1999). سه جزء اصلی در فرایند تخریب آب، نمک محلول و شیء است. عوامل اصلی تأثیرگذار نیز رطوبت نسبی و دمای محیط اطراف، همچنین میزان تخلخل^۴ و نفوذپذیری (تراوایی)^۵ شیء است (O'Brien, 1990).

بر اساس محل تبلور نمک در ماده متخلخل می‌توان سه پدیده رسوب،^۶ شوره^۷ و نهان‌شکفتگی^۸ را از یکدیگر متمایز نمود. رسوب، در اثر رشد و تجمع ترکیبات معدنی بر سطوح خارجی شیء با ضخامت‌های متفاوت و همچنین، تغییرات محیط پیرامون قطعه در زمان دفن، ایجاد می‌شود (Casaletto et al., 2008). نهان‌شکفتگی بر تبلور نمک در درون ساختار سفال دلالت دارد و نتیجه تغلیظ موضعی محلول‌های نمکی در خلل و فرج است. شوره، ناشی از مهاجرت نمک‌ها از درون ساختار به سطوح خارجی سفال بر اثر مکانیزم‌های مختلف انتقال است (O'Brien, 1990).

بر اساس اثرات مخرب حضور نمک‌ها، از مهم‌ترین عملیات مرمتی، نمک‌زدایی^۹ یا فرایند حذف نمک شامل نهان‌شکفتگی و شوره از ساختار ماده متخلخل است. این فرایند با دو تکنیک ضمامدگذاری^{۱۰} و غوطه‌وری^{۱۱} انجام می‌شود. ضمامد، شامل ترکیبی از یک یا چند ماده آب‌دوست مرطوب است که به‌طور مستقیم یا غیرمستقیم با استفاده از یک واسط مانند کاغذ تیشو

روی شیء قرار می‌گیرد (Bourges & Verges-Belmin, 2008). تکنیک ضمامدگذاری می‌تواند به دو صورت خشک یا تر (خیس) اجرا شود. تفاوت این دو روش در جلوگیری از تبخیر حلال در سیستم ضمامدگذاری تر است.

مؤثرترین روش حذف نمک‌های محلول از سفال‌ها، غوطه‌وری در آب است؛ اما در صورتی که سفال دارای پخت کافی بوده، اسلیپ یا رنگدانه محلول در آب نداشته باشد و در نتیجه تماس با آب، دچار تخریب نگردد (Koob & Ng, 2000). در فرایندهای استاندارد مرمتی معمولاً عملیات غوطه‌وری در سیستم ایستا (غوطه‌وری در آب ساکن)، انجام می‌گیرد. در این فرایند چرخه‌های تعویض آب حمام به دو صورت بازه‌های زمانی بیست و چهارساعته (تعویض روزانه)^{۱۲} یا زمانی برای رسیدن به تعادل^{۱۳} (مشاهده‌نشدن تغییر در میزان استخراج یون‌های نمک)، در نظر گرفته می‌شود (Unruh, 2001).

با توجه به تعدد آثار سفالین مشکوفه از سایت‌های باستانی و تاریخی و در نتیجه حجم بالای آب مصرفی در فرایند غوطه‌وری، زمان قابل توجه جهت فرایند نمک‌زدایی و همچنین تماس مستقیم آب با شیء تاریخی، بهینه‌سازی این فرایند امری حائز اهمیت خواهد بود. این پژوهش با هدف بررسی عوامل مؤثر بر میزان استخراج املاح از شیء طی عملیات غوطه‌وری بر اساس مکانیزم‌های انتقال جرم و معرفی شرایط بهینه جهت افزایش بازدهی سیستم در این فرایند، صورت گرفته است.

پیشینه پژوهش

پژوهش‌های انجام‌شده در رابطه با نمک‌زدایی سرامیک‌های تاریخی، بیشتر در زمینه مصالح ساختمانی و بر اساس تکنیک ضمامدگذاری بوده (Hees et al., 2006; Lubelli & van Hees, 2008; Sawdy et al., 2010) و تحقیقات در زمینه نمک‌زدایی سفالینه‌های تاریخی در سیستم غوطه‌وری محدود است.

پارامترهایی چون نحوه انتقال نمک در ساختار ماده متخلخل و اثرات تخریبی آن (Charola, 2000; Rodriguez-Navarro et al., 2003; Tsui et al., 1999; Doehne, &), ریزساختار شیء (ساختار تخلخل‌ها شامل شکل، اندازه و پراکندگی خلل و فرج) در پایداری قطعه در مقابل تبلور نمک‌ها (Benavente et al., 2006) و ویژگی‌های ضمامد اعم از اندازه حفره‌های ضمامد و پراکندگی اندازه ذرات آن (Bourges & Verges-Belmin, 2010; Pel et al., 2008)، در این حوزه بررسی شده است. در سیستم غوطه‌وری نیز تأثیر مثبت استفاده از سیستم نیمه‌اتوماتیک در چرخه‌های تعویض آب حمام غوطه‌وری و در واقع کاهش حجم آب مصرفی با استفاده مجدد از آب

نمک از شیء بر اساس پدیده‌های انتقال جرم، افزایش گرادیان غلظت است. با قرار گرفتن شیء در حمام غوطه‌وری و پس از نفوذ آب به درون ساختار و انحلال نمک، در ابتدا غلظت نمک در خلل و فرج شیء بیشتر از غلظت آن در آب حمام غوطه‌وری بوده و جهت انتقال، از شیء به آب حمام غوطه‌وری است. با گذر زمان در لایه آب مجاور قطعه (سطح مشترک بین شیء - آب)، غلظت نمک افزایش یافته و بنابراین، گرادیان غلظت و در نتیجه سرعت فرایند انتقال کاهش یافته و پس از مدتی شیب نرخ انتقال املاح، کم خواهد شد (تصویر ۲). پدیده تجمع یون‌ها در این لایه نازک واقع در سطح مشترک، که لایه مرزی غلظتی (CBL)^{۲۵} نامیده می‌شود، سبب پدیده پلاریزاسیون غلظتی^{۲۶} می‌گردد (تصویر ۳). بنابراین جلوگیری از تشکیل CBL و پلاریزاسیون غلظتی، افزایش انتقال املاح را به دنبال خواهد داشت.

روش پژوهش

برای انجام پژوهش حاضر از روش طراحی آزمایش^{۱۴} استفاده گردید. منظور از طراحی آزمایش، مجموعه‌ای از آزمایش‌هاست که با ایجاد تغییرات آگاهانه در متغیرهای ورودی فرایند، میزان تغییرات حاصل در پاسخ خروجی فرایند مشاهده و شناسایی می‌شود. از طریق طراحی آزمایش، امکان شناسایی بهتر یک فرایند و بررسی نحوه تأثیر ورودی‌ها و مقادیر آنها بر متغیر پاسخ، فراهم می‌گردد.

در طراحی آزمایش‌ها هر عامل تأثیرگذار بر فرایند، فاکتور^{۱۵} و مقدار آن، سطح^{۱۶} نامیده می‌شود.

یکی از روش‌های نوین طراحی آزمایشات در علوم مهندسی، پاسخ سطح (RSM)^{۱۷} است. این روش، مجموعه‌ای از تکنیک‌های ریاضی و آماری است که برای مدل‌سازی و تحلیل مسائل به کار می‌رود؛ متغیر وابسته پاسخ، تحت تأثیر چندین متغیر مستقل قرار می‌گیرد و هدف، بهینه‌سازی پاسخ است. در روش RSM ابتدا متغیرهای مستقل مورد نظر و سطوح (مقادیر) آنها انتخاب شده و پس از آن، روند انجام آزمایشات با استفاده از نرم‌افزار تعیین می‌شود (Montgomery, 2009; Myers et al., 2009). در حقیقت سطح پاسخ، نمودار پاسخ سیستم بر حسب مقدار یک یا چند پارامتر سیستم است (انصاری، ۱۳۹۲). سپس بر اساس داده‌های حاصل از آزمایشات و انجام آنالیز واریانس^{۱۸} روی داده‌ها، متغیرهای مستقل مؤثر بر پاسخ، شناسایی شده و بر اساس ضرایب محاسبه‌شده، مدل ریاضی فرایند، طراحی می‌شود.

از مزایای استفاده از روش طراحی پاسخ سطح می‌توان به این موارد اشاره نمود: کاهش تعداد آزمایش‌ها، تبدیل یک

(Koob & Ng, 2000)، عامل زمان (White et al., 2010)، افزایش دمای آب از ۲۵ درجه به ۵۰ درجه سانتی‌گراد (Jang et al., 2013) و همچنین تأثیر همزدن مکانیکی در حمام غوطه‌وری (Montana et al., 2014) در افزایش میزان استخراج املاح از شیء سفالین، بررسی شده است.

مبانی نظری پژوهش

بهینه‌سازی فرایند نمک‌زدایی

بهینه‌سازی فرایند نمک‌زدایی مستلزم شناخت پدیده‌های انتقال جرم^{۲۰} است. انتقال جرم، مباحثی را در بر می‌گیرد که شامل انتقال ماده از/ در یک محلول یا مخلوط است. مکانیزم‌های انتقال جرم عبارت‌اند از: پدیده نفوذ مولکولی^{۲۱} و جابه‌جایی از طریق حرکت سیال^{۲۲} (امیری، ۱۳۸۲). نفوذ مولکولی، مکانیزم انتقال ماده در فرم مایع به صورت محلول از غلظت بالا (درون ساختار سفال) به غلظت پایین (در آب حمام غوطه‌وری و یا ضمام مرطوب) است که نقش اصلی را در این انتقال، گرادیان غلظت^{۲۳} بدون بُعد بر عهده دارد. در انتقال یون‌ها به واسطه جابه‌جایی سیال، همزمان با حرکت و انتقال آب بر اثر گرادیان کشش سطحی^{۲۴} یا گرادیان فشار، نمک‌های محلول نیز خارج می‌شوند. این مکانیزم، سازوکار اصلی در تکنیک ضمام‌گذاری خشک به‌شمار می‌رود (Lubelli & van Hees, 2010).

بر مبنای دو اصل: ۱. تسهیل انحلال نمک ۲. تسریع خروج نمک از شیء، در سیستم سه‌گانه: آب - نمک محلول - سطح جامد (خلل و فرج شیء)، بهینه‌سازی فرایند نمک‌زدایی را می‌توان تجزیه و تحلیل نمود:

الف. تسهیل انحلال نمک

از راهکارهای افزایش انحلال نمک‌ها، افزایش دسترسی آب به نمک است. همچنین دما و اسیدیته از عوامل اصلی مؤثر در انحلال‌پذیری نمک‌ها به‌شمار می‌روند. از آنجا که تغییرات pH آب به‌ویژه در شرایط اسیدی برای سفالینه‌های تاریخی نامطلوب است، بنابراین افزایش انحلال نمک‌ها را می‌توان تحت تأثیر افزایش نفوذ آب به درون ساختار متخلخل سفال و یا افزایش دمای آب در حمام غوطه‌وری اعمال نمود.

ب. تسریع خروج نمک از شیء

سرعت انتقال جرم در پدیده نفوذ مولکولی کم بوده و از راهکارهای افزایش نرخ انتقال جرم، افزایش ضریب نفوذ مولکولی است. ضریب نفوذ مولکولی به عواملی چون دما، غلظت و تلاطم در سیستم بستگی دارد. از دیگر راه‌های افزایش سرعت خروج

مسئله پیچیده به یک مسئله ساده‌تر، مشخص کردن حساسیت پاسخ در برابر هر پارامتر، سهولت در اجرای روش با استفاده از نرم‌افزار، دقت بالا نسبت به روش‌های دیگر و آگاهی از برهم‌کنش متغیرها. از مهم‌ترین مزایای این روش، امکان پیش‌بینی شرایط بهینه بر اساس متغیرهای مستقل و پاسخ است.

لازم است یادآوری شود، انتخاب پارامترها و سطوح آنها در طراحی RSM، ابتدا توسط غربالگری و تعیین حدود آزمایش‌ها، با توجه به هدف مطالعه و تحقیق به دست می‌آید (جمشیدی جعفرآبادی، ۱۳۹۳).

در این پژوهش از روش RSM با طرح ترکیب مرکزی (CCD)^{۱۹} استفاده شده و طراحی با نرم‌افزار Minitab نسخه ۱۶ انجام شده است. در این طرح، برای هر متغیر مستقل، ۵ سطح (مقدار) در نظر گرفته می‌شود. این سطوح (مقادیر) برای هر پارامتر (یا متغیر مستقل مورد نظر در پژوهش)، به صورت کدگذاری شده عبارت‌اند از: +۲، +۱، صفر، -۱ و -۲. همچنین، به‌ازای هر کد، مقادیر واقعی (محاسبه‌شده) برای پارامترهای کمی بر اساس تست‌های غربالگری و آزمایش‌های اولیه تعیین می‌گردد. بنابراین مقادیر کدهای بیشینه (+۲) و کمینه (-۲) از طریق آزمایشات اولیه معین شده و سپس مقادیر هر یک از کدهای +۱، صفر و -۱ از طریق معادلاتی که در ادامه می‌آید، محاسبه می‌شود. مقدار ضریب آلفا با توجه به ۵ متغیر مورد نظر در طراحی، ۲/۳۷۸ است که با نرم‌افزار محاسبه شده است.

$$\text{center point of each parameter} = (\text{max. level} + \text{min. level}) / 2$$

$$\text{low level setting (or coded value -1)} = ((\alpha - 1) \text{max.} + (\alpha + 1) \text{min.}) / 2\alpha$$

$$\text{high level setting (or coded value +1)} = ((\alpha - 1) \text{min.} + (\alpha + 1) \text{max.}) / 2\alpha$$

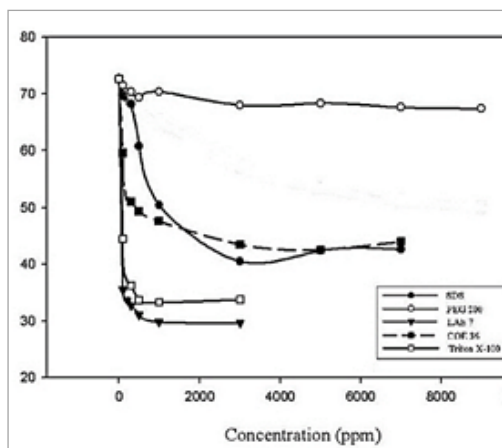
بنابر تعدد عوامل تأثیرگذار بر فرایند نمک‌زدایی، اعم

از ویژگی‌های ساختاری شیء مانند تخلخل و دمای پخت، ویژگی‌های سیستم نمک‌زدایی مانند ایستایی یا پویایی سیستم، مدت زمان تماس آب با شیء و مواردی از این دست، همچنین ویژگی‌های محیط مانند دما، رطوبت نسبی و وجود جریان هوا، نحوه انتخاب متغیرهای مستقل و مقادیر آنها بر اساس انجام آزمایشات غربالگری صورت گرفت که مختصر در ادامه به آنها پرداخته خواهد شد:

۱. زمان غوطه‌وری: به‌دلیل تماس مستقیم شیء با آب، این پارامتر از عوامل مهم در فرایند غوطه‌وری است. از سویی دیگر، نفوذ مولکولی پدیده‌ای وابسته به زمان است و همان‌طور که در تصویر ۲ مشاهده می‌شود، با گذشت زمان، نرخ انتقال املاح کاهش می‌یابد. بر اساس آزمایشات اولیه انجام‌شده، سطوح کمینه و بیشینه زمان غوطه‌وری در طراحی آزمایشات ۲ تا ۸ ساعت، در نظر گرفته شد.

۲. دمای پخت: یکی از مهم‌ترین عوامل تأثیرگذار بر نرخ انتقال املاح، درصد تخلخل شیء است و از آنجا که این پارامتر الگوی مشخص و تکرارپذیری در مواد متخلخل ندارد و امکان ساخت قطعاتی با درصد تخلخل معین بر اساس شیوه کدگذاری در سیستم RSM نیست، از پارامتر دمای پخت استفاده شد. نتایج آزمایشات تخلخل‌سنجی با دو روش تخلخل‌سنجی جیوه (MIP) و روش ارشمیدس (استاندارد ASTM C20-92) بیانگر همبستگی منفی دمای پخت و درصد تخلخل است؛ با افزایش دمای پخت، تخلخل کاهش می‌یابد. از سویی دیگر محدوده دمای پخت سفالینه‌های تاریخی (بدنه گلی و تراکوتا)، عمدتاً بین ۸۵۰/۸۰۰ تا ۱۰۵۰ درجه سانتی‌گراد بوده و از این‌رو، این محدوده دمایی برای پخت نمونه‌ها انتخاب گردید.

۳. سرعت هم‌زدن در سیستم: راهکار مورد استفاده در این پژوهش به منظور جلوگیری از پدیده پلاریزاسیون غلظتی و کاهش نرخ انتقال املاح، ایجاد جریان دائم طی زمان



تصویر ۱. نمودار تغییرات کشش سطحی آب در غلظت‌های متفاوت از پنج ماده فعال سطحی منتخب در پژوهش (نگارندگان)

پایش فرایند نمک‌زدایی

در روش‌های سنتی نمک‌زدایی، از طریق تست‌های شیمی‌تر و شناسایی آنیون‌هایی چون سولفات و کلر به صورت کیفی پایش انجام می‌گیرد؛ در صورتی که ارزیابی دقیق این فرایند مستلزم روش‌های کمی است. از روش‌های مورد استفاده در این زمینه می‌توان به اسپکتروسکوپی جذب اتمی (AAS) (Aprilita et al., 2014) و روش‌های یون کروماتوگرافی (Borges et al., 1997; Willey, 1995)، اشاره نمود. همچنین از سنجش هدایت الکتریکی EC^{TV} جهت پایش فرایند نمک‌زدایی استفاده می‌شود (Buys & Oakley, 1999; Jang et al., 2013; Odegaard et al., 2011; Unruh, 2001; White et al., 2010)

که مزیت آن دقت روش، سهولت دسترسی و امکان استفاده در محل سایت حفاری و همچنین کم‌هزینه بودن است. هدایت الکتریکی (EC)، معرف قدرت یونی یک محلول برای انتقال جریان الکتریسیته است و واحد آن میکروزیمنس بر سانتی‌متر ($\mu S \cdot cm^{-1}$) است (امیری، ۱۳۸۸).

مواد و روش‌ها

- مواد

به منظور انجام آزمایشات و بررسی فرایند نمک‌زدایی در این پژوهش، نمونه‌سازی انجام گرفت با توجه به:
الف. هتروژن (ناهمگن) بودن ساختار سفال‌های تاریخی و بنابراین تأثیر پارامترهای متنوع حین فرایندهای اشباع‌سازی و غوطه‌وری که کنترل همه آنها طی انجام آزمایشات ممکن نیست؛ ب. دردست‌نداشتن استانداردی جهت پیرسازی و یا اشباع‌سازی تسریعی نمونه‌های سفال؛ ج. عدم امکان استفاده

نمک‌زدایی در سیستم غوطه‌وری بوده است. بدین منظور از همزن مغناطیسی استفاده شد. لازم است بیان شود، با توجه به دسترسی نداشتن به دستگاه همزن با قابلیت تنظیم در سرعت‌های متفاوت متناسب با مقادیر محاسبه‌شده کدهای پنج‌گانه طراحی RSM، به جای سرعت همزدن با واحد دور بر دقیقه (rpm)، درجات سرعت دستگاه همزن انتخاب گردید.
۴. نوع و غلظت ماده فعال سطحی (سورفکتانت): مواد فعال سطحی با کاهش کشش سطحی آب می‌توانند سبب افزایش ویژگی‌های ترکندگی آب و در نتیجه افزایش سطح تماس آب با شیء شوند. در این پژوهش پنج ماده فعال سطحی بنا بر پارامترهای انحلال‌پذیری، سهولت دسترسی، نگهداری و جابه‌جایی، همچنین عدم آلاینده‌گی محیط و سمی بودن و در ضمن، عملکرد مؤثر ماده فعال سطحی در کاهش کشش سطحی آب، انتخاب شده و پیش از انجام آزمایش‌های مرحله‌نهایی، به منظور تعیین غلظت مؤثر آنها، کشش سطحی آب در غلظت‌های بین ۱۰۰ تا ۹۰۰۰ در واحد ppm از این مواد، محاسبه گردید (تصویر ۱). بر اساس کاهش کشش سطحی آب در غلظت‌های بین ۵۰۰ ppm تا ۳۰۰۰ ppm از مواد منتخب، از این محدوده به عنوان مقادیر کمینه و بیشینه در طراحی آزمایشات استفاده شد.

بنابراین پنج متغیر مستقل: دمای پخت نمونه، زمان غوطه‌وری (زمان تماس آب با نمونه)، سرعت همزدن، نوع ماده فعال سطحی و غلظت ماده فعال سطحی جهت طراحی آزمایشات انتخاب گردید. مقادیر هر یک از این پارامترها در جدول ۱ ارائه شده است. ۵۲ آزمایش برای بررسی اثرات مستقیم و برهم‌کنش متغیرهای مستقل در این فرایند، بر اساس RSM با استفاده از نرم‌افزار مینی‌تب طراحی گردید.

جدول ۱. متغیرهای مستقل فرایند و مقادیر آنها

کد و سطح مربوط به آنها					نماد ریاضی	متغیرهای مستقل
-۲	-۱	۰	+۱	+۲		
۸۵۰	۹۰۰	۹۵۰	۱۰۰۰	۱۰۵۰	X_1	دمای پخت نمونه (درجه سانتی‌گراد)
۲۰۰۰	۳:۴۴	۵:۰۰	۶:۱۶	۸:۰۰	X_2	زمان غوطه‌وری (ساعت)
PEG 200	COE 36	LAE 7	Triton X-100	SDS	X_3	نوع ماده فعال سطحی
۵۰۰	۱۲۲۵	۱۷۵۰	۲۲۷۵	۳۰۰۰	X_4	غلظت ماده فعال سطحی (ppm)
۱	۲	۳	۴	۵	X_5	درجه دستگاه همزن

(نگارندگان)

از استانداردهای موجود در تبلور نمک‌ها در سنگ با توجه به از بین رفتن نمونه.

در پژوهش حاضر، برای اولین بار جهت بررسی و پایش فرایندهای اشیاع‌سازی و نمک‌زدایی در حوزه سرامیک‌ها، نمونه‌سازی انجام گرفت. بنا بر پایه رسی سفالینه‌های تاریخی، ترکیب مواد اولیه ساخت نمونه‌ها شامل رس (ترکیب رس آباده؛ استان فارس)، مواد پرکننده غیرپلاستیک (کوارتز، فلدسپارها و شاموت) و مواد گدازآور (کلسیم کربنات، اکسید آهن از خاک منطقه بویین زهرا) است. ترکیب و آماده‌سازی مواد اولیه در کارگاه سرامیک شیران و ساخت خشت خام نمونه‌ها در کارگاه سفال دهقانپور انجام شد.^{۲۸} بدین منظور، ۱۵۰ قطعه نمونه با ابعاد ۱×۵×۵ سانتی‌متر ساخته و در ۵ گروه برای پخت در ۵ درجه حرارت متفاوت ۸۵۰، ۹۰۰، ۹۵۰، ۱۰۰۰ و ۱۰۵۰ سانتی‌گراد طبقه‌بندی شدند (با توجه به ۵ سطح موردنیاز جهت طراحی RSM که پیش از این اشاره شد). پخت در کوره سرامیکی (محصول شرکت متالورژ، اصفهان) و در محیط اکسیداسیون انجام گرفت. در تصویر ۴، نمودار ترکیب شیمیایی نمونه‌ها بر اساس داده‌های آنالیز XRF (دستگاه Panalytical Philips مدل PW1480، شرکت کانساران بینالود) ارائه شده است. نمونه‌ها برای انجام این آنالیز به صورت تصادفی ساده از دماهای پخت پنج‌گانه انتخاب شده و نتایج حاکی از یکنواختی ترکیب شیمیایی نمونه‌هاست. پیش از اشیاع‌سازی نمونه‌ها در محلول نمک منتخب، نمونه‌ها طی سه مرحله ۲۴ ساعته در آب مقطر شستشو داده شده و میزان استخراج کاتیون‌های سدیم، پتاسیم و کلسیم با استفاده از طیف‌سنجی جذب اتمی (تصویر ۵) و آنیون‌های

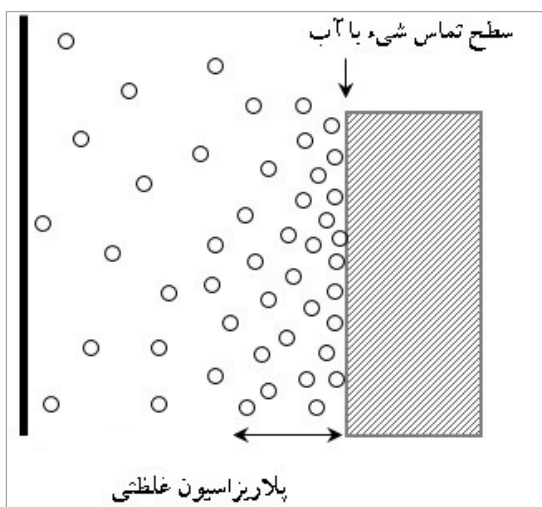
سولفات و کلر (با روش شیمی تر)، پایش گردید. پس از انجام مرحله سوم شستشو، غلظت یون‌های موردپایش به کمتر از حد اندازه‌گیری رسید.

کلسیم کلرید بدون آب تبلور (CaCl_2 ; MW=110.984; Art. 2385, Merck) جهت اشیاع‌سازی نمونه‌ها و برای ساخت محلول‌های استاندارد تست AAS از کلسیم کربنات (CaCO_3 ; MW= 100.09 g/mol; A700966, Merck) استفاده گردید.

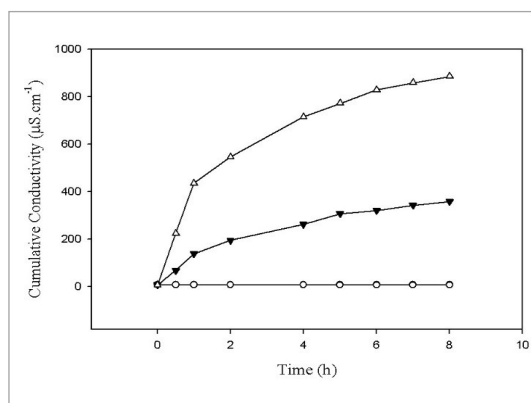
دلایل انتخاب یون کلسیم برای مرحله اشیاع‌سازی عبارت‌اند از: ۱. طبق گزارشات مستند (Rijniers et al., 2005)، نیمی از نمک‌های آسیب‌رسان برای مواد متخلخل تاریخی، نمک‌های کلسیمی هستند. ۲. سهولت اندازه‌گیری یون کلسیم. ۳. همان‌گونه که در تصویر ۵ نشان داده شده، غلظت یون کلسیم استخراج‌شده از نمونه‌ها طی مرحله شستشوی اولیه، از سایر یون‌های موردپایش کمتر بوده است و بنابراین امکان تداخل در پایش یون‌ها (از جهت نسبت‌دادن آنها به نمونه و یا محلول اشیاع) طی آزمایشات کاهش می‌یابد.

پس از انجام آزمایشات اولیه در خصوص غلظت مناسب محلول اشیاع، تست اشیاع‌سازی نمونه‌ها با محلول یک‌صدم مولار کلسیم کلرید برای هر ۵ گروه ذکر شده بر اساس درجه حرارت پخت، به دو شیوه انجام گرفت:

۱. چرخه غوطه‌وری ۲۴ ساعته؛ شامل اشیاع‌سازی در محلول CaCl_2 ، سپس خشک‌کردن در آون با دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت و مجدد غوطه‌وری در محلول تازه CaCl_2 ، همراه با سنجش میزان یون کلسیم موجود در محلول در هر مرحله.



تصویر ۳. طرح ترسیمی از پلاریزاسیون غلظتی و تجمع املاح خارج‌شده از شیء در سطح مشترک آب - شیء. با افزایش فاصله از سطح مشترک، میزان تراکم املاح نیز در حمام غوطه‌وری کاهش می‌یابد (نگارندگان)



تصویر ۲. با افزایش زمان، میزان تغییرات هدایت الکتریکی آب حمام غوطه‌وری در هر دو نمونه، کاهش یافته است. نمونه شاهد (آب مقطر) (○)، نمونه شماره ۱ (▼)، نمونه شماره ۲ (△). این نتایج، حاصل پایش میزان استخراج املاح در بازه زمانی هشت ساعت برای دو قطعه سرامیکی و در راستای آزمایشات اولیه (تست‌های پایلوت) جهت تعیین متغیرهای مستقل پژوهش بوده است (نگارندگان)

۲. اشباع‌سازی پیوسته؛ با قرار دادن نمونه به مدت ۹۶ ساعت در محلول $CaCl_2$ ، نتیجه پایش میزان یون کلسیم انتقال یافته به نمونه، از طریق اسپکتروسکوپی جذب اتمی انجام گرفت. نتیجه این تست، اشباع‌سازی به روش پیوسته را تأیید نمود. بنابراین تمامی نمونه‌های مورد نظر جهت انجام آزمایشات غوطه‌وری به صورت جداگانه و در شرایط یکسان، در ۳۰۰ میلی‌لیتر محلول کلسیم کلرید یک صدم مولار، به مدت ۷۲ ساعت پیوسته قرار داده شدند. لازم است بیان شود، جهت جلوگیری از کاهش نرخ انتقال کلسیم به درون شیء ناشی از ایستایی سیستم، هر ۲۴ ساعت نمونه‌ها برای مدت کوتاهی از ظرف خارج شده و برای یکنواخت‌سازی محلول، با همزن شیشه‌ای محلول همزده شد.

– دستگاه‌ها

همزدن آب حمام غوطه‌وری با استفاده از دستگاه همزن مغناطیسی (IKA, RH basic 2, Germany) و سنجش هدایت الکتریکی با EC متر (inoLab 740, WTW, Germany)، انجام گرفت. پایش میزان کلسیم جذب شده (در مرحله اشباع‌سازی) و استخراج شده (در مرحله نم‌زدایی)، با روش طیف‌سنجی جذب اتمی (AAS) (PERKIN-ELMER, 2380, USA) انجام گرفت.

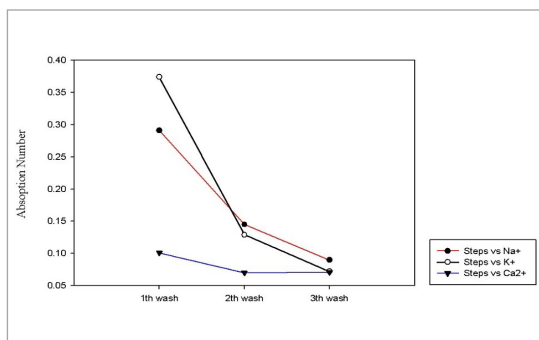
تمامی نمونه‌ها قبل از انجام فرایند غوطه‌وری تا رسیدن به وزن ثابت در آون (OGAWA SEIKI Co. Ltd., Model: EE2-145, Japan) با دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند. در انجام آزمایشات، حجم آب حمام غوطه‌وری (۸۰۰ میلی‌لیتر)، دمای اولیه محلول (20 ± 2 سانتی‌گراد) و هدایت الکتریکی آب مقطر ($5/0 \pm 0/1 \mu S \cdot cm^{-1}$) ثابت نگه داشته شد. همچنین در تمامی مراحل اشباع‌سازی و نم‌زدایی، به منظور جلوگیری از تبخیر، دهانه ظروف کاملاً با فویل آلومینیومی پوشانده شد.

برای رسم نمودارها از نرم‌افزارهای مینی‌تب نسخه 16.1.0 و زیگماپلات نسخه 10.0 استفاده شده است.

نتایج و بحث

– مرحله نم‌زدایی

نم‌زدایی نمونه‌ها با اعمال ۵ متغیر مستقل، بر اساس طراحی آزمایش RSM انجام گردید. شرایط انجام آزمایشات و نتایج حاصل در جدول ۲ ارائه شده است. لازم است یادآوری شود، ۱۰ بار تکرار در کد صفر به جهت محاسبه تکرارپذیری فرایند و تخمین درصد خطا در محاسبات آماری است.



تصویر ۵. نمودار تغییرات میزان جذب در آنالیز AAS برای هر یک از کاتیون‌های سدیم، پتاسیم و کلسیم (نگارندگان)

۱. اشباع‌سازی پیوسته؛ با قرار دادن نمونه به مدت ۹۶ ساعت در محلول $CaCl_2$ ، نتیجه پایش میزان یون کلسیم انتقال یافته به نمونه، از طریق اسپکتروسکوپی جذب اتمی انجام گرفت. نتیجه این تست، اشباع‌سازی به روش پیوسته را تأیید نمود. بنابراین تمامی نمونه‌های مورد نظر جهت انجام آزمایشات غوطه‌وری به صورت جداگانه و در شرایط یکسان، در ۳۰۰ میلی‌لیتر محلول کلسیم کلرید یک صدم مولار، به مدت ۷۲ ساعت پیوسته قرار داده شدند. لازم است بیان شود، جهت جلوگیری از کاهش نرخ انتقال کلسیم به درون شیء ناشی از ایستایی سیستم، هر ۲۴ ساعت نمونه‌ها برای مدت کوتاهی از ظرف خارج شده و برای یکنواخت‌سازی محلول، با همزن شیشه‌ای محلول همزده شد.

۱۵۰ اشباع‌سازی قطعه نمونه به صورت مجزا صورت گرفت و برای انجام آزمایشات، از هر گروه درجه حرارت پخت، نمونه‌ها به صورت تصادفی ساده انتخاب شده‌اند.

نمونه‌های اشباع‌سازی شده، ابتدا مدت یک هفته در آون با دمای ۵۰ درجه و سپس تا رسیدن به وزن ثابت در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند.

پنج ماده فعال سطحی مورد استفاده در این پژوهش عبارت‌اند از:

۱. Lauryl Alcohol Ethoxylate: LAE 7

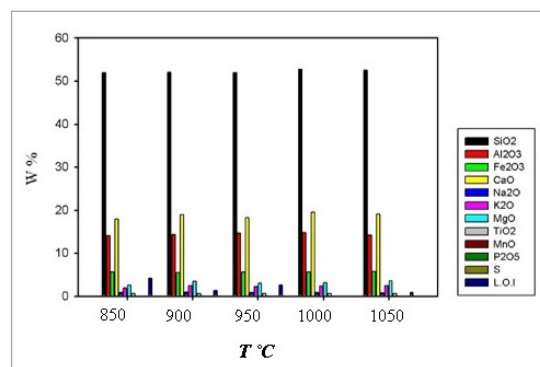
۲. Castor Oil Ethoxylate: COE 36

۳. Poly Ethylene Glycol: PEG 200 (مواد ۱، ۲ و ۳ محصول شرکت اصفهان کوپلیمر)،

۴. Sodium Dodecyl Sulfate: SDS (MDA_ (CHEM-113760, Merck

۵. Triton X-100 (CAS NUMBER: 9002-93-1 (Sigma Chemical

متغیرهای پاسخ نیز میزان کلسیم استخراج شده (با استفاده از تعیین غلظت یون کلسیم در محلول شستشو از طریق اسپکتروسکوپی جذب اتمی) و میزان تفاضل هدایت الکتریکی



تصویر ۴. نمودار نتایج آنالیز XRF نمونه‌های مورد مطالعه (نگارندگان)

جدول ۲. شرایط انجام آزمایشات و نتایج آنها

متغیرهای وابسته (پاسخ)		متغیرهای مستقل					شماره آزمایش
تفاضل هدایت الکتریکی ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	میزان کلسیم خارج شده (میلی گرم)	درجه همزن	غلظت سورفکتانت (ppm)	نوع سورفکتانت	زمان غوطه‌وری (h)	دمای پخت نمونه ($^{\circ}\text{C}$)	
۲۸/۵	۲/۴۶۴	۲	۱۲۲۵	COE 36	۳:۴۴	۹۰۰	۱
۱۱/۶	۱/۲۲۰	۲	۱۲۲۵	COE 36	۳:۴۴	۱۰۰۰	۲
۴۷/۲	۳/۰۶۷	۲	۱۲۲۵	COE 36	۶:۱۶	۹۰۰	۳
۲۱/۸	۱/۷۳۵	۲	۱۲۲۵	COE 36	۶:۱۶	۱۰۰۰	۴
۴۶/۳	۲/۶۰۹	۲	۱۲۲۵	Triton X-100	۳:۴۴	۹۰۰	۵
۱۳/۴	۱/۲۳۶	۲	۱۲۲۵	Triton X-100	۳:۴۴	۱۰۰۰	۶
۴۳/۸	۳/۲۴۲	۲	۱۲۲۵	Triton X-100	۶:۱۶	۹۰۰	۷
۱۹	۱/۶۹۹	۲	۱۲۲۵	Triton X-100	۶:۱۶	۱۰۰۰	۸
۲۶/۱	۲/۰۲۱	۲	۲۲۷۵	COE 36	۳:۴۴	۹۰۰	۹
۱۶/۴	۱/۵۶۴	۲	۲۲۷۵	COE 36	۳:۴۴	۱۰۰۰	۱۰
۴۱/۹	۲/۷۹۲	۲	۲۲۷۵	COE 36	۶:۱۶	۹۰۰	۱۱
۲۴/۸	۲/۰۶۵	۲	۲۲۷۵	COE 36	۶:۱۶	۱۰۰۰	۱۲
۳۶/۵	۲/۷۰۱	۲	۲۲۷۵	Triton X-100	۳:۴۴	۹۰۰	۱۳
۱۲/۱	۱/۲۶۷	۲	۲۲۷۵	Triton X-100	۳:۴۴	۱۰۰۰	۱۴
۴۸/۰	۳/۵۲۷	۲	۲۲۷۵	Triton X-100	۶:۱۶	۹۰۰	۱۵
۲۲/۴	۱/۸۸۶	۲	۲۲۷۵	Triton X-100	۶:۱۶	۱۰۰۰	۱۶
۴۰/۳	۲/۸۶۱	۴	۱۲۲۵	COE 36	۳:۴۴	۹۰۰	۱۷
۱۵/۸	۱/۳۹۱	۴	۱۲۲۵	COE 36	۳:۴۴	۱۰۰۰	۱۸
۴۶/۶	۳/۵۹۸	۴	۱۲۲۵	COE 36	۶:۱۶	۹۰۰	۱۹
۲۰/۵	۲/۰۷۰	۴	۱۲۲۵	COE 36	۶:۱۶	۱۰۰۰	۲۰
۴۲/۰	۳/۳۲۸	۴	۱۲۲۵	Triton X-100	۳:۴۴	۹۰۰	۲۱
۱۴/۹	۱/۶۵۵	۴	۱۲۲۵	Triton X-100	۳:۴۴	۱۰۰۰	۲۲
۵۴/۲	۴/۷۰۰	۴	۱۲۲۵	Triton X-100	۶:۱۶	۹۰۰	۲۳
۳۵/۸	۳/۰۵۸	۴	۱۲۲۵	Triton X-100	۶:۱۶	۱۰۰۰	۲۴
۴۵/۹	۲/۹۵۰	۴	۲۲۷۵	COE 36	۳:۴۴	۹۰۰	۲۵
۱۵/۲	۱/۵۱۴	۴	۲۲۷۵	COE 36	۳:۴۴	۱۰۰۰	۲۶

متغیرهای وابسته (پاسخ)		متغیرهای مستقل					شماره آزمایش
تفاضل هدایت الکتریکی ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	میزان کلسیم خارج شده (میلی گرم)	درجه همزن	غلظت سورفکتانت (ppm)	نوع سورفکتانت	زمان غوطه‌وری (h)	دمای پخت نمونه ($^{\circ}\text{C}$)	
۴۷/۵	۳/۵۲۰	۴	۲۲۷۵	COE 36	۶:۱۶	۹۰۰	۲۷
۲۱/۷	۲/۱۸۰	۴	۲۲۷۵	COE 36	۶:۱۶	۱۰۰۰	۲۸
۵۲/۱	۳/۶۸۰	۴	۲۲۷۵	Triton X-100	۳:۴۴	۹۰۰	۲۹
۱۵/۴	۱/۹۰۴	۴	۲۲۷۵	Triton X-100	۳:۴۴	۱۰۰۰	۳۰
۵۱/۶	۴/۴۱۱	۴	۲۲۷۵	Triton X-100	۶:۱۶	۹۰۰	۳۱
۲۴/۱	۲/۴۹۴	۴	۲۲۷۵	Triton X-100	۶:۱۶	۱۰۰۰	۳۲
۷۰/۱	۴/۲۱۳	۳	۱۷۵۰	LAE 7	۵:۰۰	۸۵۰	۳۳
۱۶/۱	۱/۶۴۰	۳	۱۷۵۰	LAE 7	۵:۰۰	۱۰۵۰	۳۴
۹/۳	۰/۴۴۶	۳	۱۷۵۰	LAE 7	۲:۰۰	۹۵۰	۳۵
۳۰/۲	۲/۹۶۶	۳	۱۷۵۰	LAE 7	۸:۰۰	۹۵۰	۳۶
۱۹/۶	۱/۵۳۲	۳	۱۷۵۰	PEG 200	۵:۰۰	۹۵۰	۳۷
۲۲	۰/۷۸۹	۳	۱۷۵۰	SDS	۵:۰۰	۹۵۰	۳۸
۱۷/۱	۱/۵۸۸	۳	۵۰۰	LAE 7	۵:۰۰	۹۵۰	۳۹
۲۰/۵	۱/۹۵۱	۳	۳۰۰۰	LAE 7	۵:۰۰	۹۵۰	۴۰
۱۸/۶	۱/۷۴۱	۱	۱۷۵۰	LAE 7	۵:۰۰	۹۵۰	۴۱
۲۶/۲	۲/۷۵۵	۵	۱۷۵۰	LAE 7	۵:۰۰	۹۵۰	۴۲
۲۱/۲	۱/۸۹۸	۳	۱۷۵۰	LAE 7	۵:۰۰	۹۵۰	۴۳
۲۰/۸	۱/۸۷۶	۳	۱۷۵۰	LAE 7	۵:۰۰	۹۵۰	۴۴
۲۴/۲	۱/۹۴۳	۳	۱۷۵۰	LAE 7	۵:۰۰	۹۵۰	۴۵
۲۱/۳	۱/۸۸۱	۳	۱۷۵۰	LAE 7	۵:۰۰	۹۵۰	۴۶
۲۱/۲	۱/۸۸۳	۳	۱۷۵۰	LAE 7	۵:۰۰	۹۵۰	۴۷
۱۹/۶	۱/۹۴۱	۳	۱۷۵۰	LAE 7	۵:۰۰	۹۵۰	۴۸
۲۰/۴	۱/۸۹۵	۳	۱۷۵۰	LAE 7	۵:۰۰	۹۵۰	۴۹
۲۰	۱/۸۹۵	۳	۱۷۵۰	LAE 7	۵:۰۰	۹۵۰	۵۰
۲۱/۳	۱/۸۶۸	۳	۱۷۵۰	LAE 7	۵:۰۰	۹۵۰	۵۱
۲۲/۶	۱/۹۳۰	۳	۱۷۵۰	LAE 7	۵:۰۰	۹۵۰	۵۲

(نگارندگان)



جهت مدل‌سازی فرایند برای هر پاسخ از رابطه‌ای که در ادامه می‌آید، استفاده می‌شود که در آن، y : پاسخ، α_0 : ضریب ثابت معادله، α_i : ضریب جمله‌های خطی، α_{ii} : ضریب جمله‌های توان دوم و α_{ij} : ضریب جمله‌های توان دو در رابطه‌های مستقل است.

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^5 a_i X_i + \sum_{i=1}^5 a_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^5 \sum_{j=1}^5 a_{ij} X_i X_j$$

آنالیز واریانس برای هر پاسخ بنا بر تأثیر هر یک از متغیرهای مستقل، توان دوم آنها و برهم‌کنش میان متغیرها محاسبه گردید. از نظر آماری، پارامترهایی که سطح معناداری (p-value) کمتر از ۰/۰۵ دارند، پارامترهای حائز اهمیت بوده و ضریب رگرسیون آن در معادله مدل‌سازی استفاده می‌شود (جدول ۳). نتایج آنالیز واریانس برای میزان کلسیم استخراج‌شده طی فرایند غوطه‌وری بیانگر آن است که این پاسخ متأثر از دمای پخت نمونه، زمان غوطه‌وری، سرعت همزن در سیستم و توان دوم دمای پخت نمونه و سرعت همزن است. ضریب رگرسیون برای دمای پخت، منفی است و نشان‌دهنده رابطه معکوس دمای پخت با میزان استخراج املاح است. مدل معادله پاسخ برای میزان کلسیم استخراج‌شده بر اساس مقادیر کدگذاری شده و بر اساس حذف پارامترهای غیرمؤثر در فرایند، بدین صورت است:

$$Y = 1.95949 - 0.66149 X_1 + 0.40804 X_2 + 0.29159 X_3 + 0.24965 X_1^2 + 0.12971 X_3^2$$

بررسی آنالیز واریانس ΔEC نشان می‌دهد که پارامترهای مؤثر بر این پاسخ، دمای پخت نمونه (با ضریب منفی)، زمان غوطه‌وری، سرعت همزدن در سیستم و توان دوم دمای پخت نمونه است. معادله مدل‌سازی ریاضی برای این پاسخ

عبارت است از:

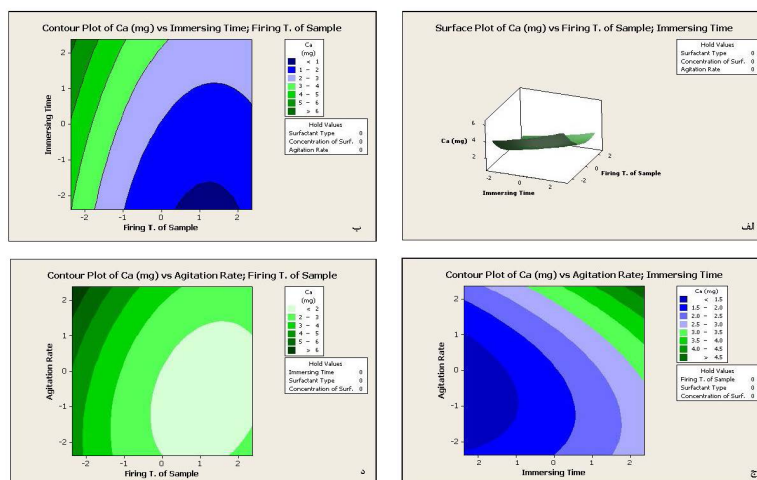
$$Y = 21.9661 - 12.1147X_1 + 4.2806X_2 + 2.2897X_3 + 4.6861X_1^2$$

لازم به ذکر است که در اینجا معادلات مدل‌سازی، از دسته مدل‌های تصادفی بوده و با توجه به اینکه برمنبای ضرایب رگرسیون مقادیر کدگذاری شده نوشته شده اند، صرفاً جهت بررسی الگوی نمودارهای پاسخ به کار می‌روند نه در جهت حل معادله.

ضریب تعیین (R^2)، نشان می‌دهد چند درصد تغییرات متغیر وابسته به وسیله متغیر مستقل تبیین می‌شود. بنابراین هرچه R^2 به یک یا ۱۰۰٪ نزدیک‌تر باشد و تفاوت میان R^2 و ضریب تعیین تعدیل‌شده (R^2_{adj}) کمتر باشد؛ نشان می‌دهد متغیرهای مستقلی که به مدل اضافه شده، به درستی انتخاب شده‌اند و مدل می‌تواند داده‌ها را با دقت بالا برازش کند. با توجه به مقدار R^2 ، با مدل ارائه‌شده می‌توان تا ۸۷/۸۵٪ میزان کلسیم استخراج‌شده و ۹۱٪ از تغییرات متغیر وابسته ΔEC را پیش‌بینی نمود.

آنالیز سطح پاسخ

با استفاده از منحنی‌های سطح^{۳۲} و کانتور^{۳۳} می‌توان رابطه میان میزان کلسیم استخراج‌شده از نمونه طی فرایند نمک‌زدایی و همچنین میزان هدایت الکتریکی آب حمام غوطه‌وری را پس از نمک‌زدایی به‌عنوان توابعی از متغیرهای مستقل مورد بررسی قرار داد. برای رسم هر منحنی، تابع نسبت به دو متغیر مستقل ترسیم شده و متغیر سوم در کد صفر سطوح کدگذاری‌شده، ثابت در نظر گرفته می‌شود. اثر درجه حرارت پخت و زمان غوطه‌وری بر میزان استخراج کلسیم در تصویر ۶- الف نشان داده شده است و همان‌طور که



تصویر ۶. الف. منحنی سطح پاسخ اثر متغیرهای درجه حرارت پخت نمونه و زمان غوطه‌وری بر میزان استخراج کلسیم ب. منحنی‌های کانتور درجه حرارت پخت - زمان غوطه‌وری ج. زمان غوطه‌وری - سرعت همزن د. دمای پخت نمونه - سرعت همزن (نگارندگان)

در منحنی کانتور مشاهده می‌شود (تصویر ۶-ب)، بیشترین میزان استخراج برای نمونه‌هایی با دمای پخت ۸۵۰ سانتی‌گراد (کد ۲- پارامتر X_1) و بیشترین زمان غوطه‌وری یعنی ۸ ساعت (کد ۲+ پارامتر X_2) و سپس شش ساعت و شانزده دقیقه (کد ۱+ پارامتر X_2)، است. همچنین در محدوده بیشترین سرعت همزن و بیشترین زمان غوطه‌وری (تصویر ۶-ج) و نیز نمونه‌هایی با درجه حرارت پخت کمتر از ۹۵۰ درجه (۹۰۰ و ۸۵۰ سانتی‌گراد) با بیشترین سرعت همزن (تصویر ۶-د)، میزان استخراج کلسیم افزایش یافته است. بررسی منحنی‌های سطح و کانتور میزان هدایت الکتریکی نیز بیانگر آن است که بیشترین میزان EC و در نتیجه بیشترین مقدار استخراج املاح، متعلق به نمونه‌های گروه‌های دمای پخت ۸۵۰ و سپس ۹۰۰ سانتی‌گراد با سرعت همزن درجه ۵ و زمان غوطه‌وری ۸ ساعت است (تصویر ۷).

جدول ۳. نتایج آنالیز واریانس و ضرایب رگرسیون تخمین زده شده برای مقادیر کدگذاری شده متغیرهای مستقل

تفاضل هدایت الکتریکی (ΔEC)		میزان کلسیم استخراج شده		پارامترهای متغیرهای مستقل		جمله‌های خطی معادله پاسخ
ضریب رگرسیون	p-value	ضریب رگرسیون	t^2 p-value			
۲۱/۹۶۶۱	۰/۰۰۰	۱/۹۵۹۴۹	۰/۰۰۰	ضریب ثابت معادله (α)		جمله‌های خطی معادله پاسخ
- ۱۲/۱۱۴۷	۰/۰۰۰	- ۰/۶۶۱۴۹	۰/۰۰۰	دمای پخت قطعه (X_1)		
۴/۲۸۰۶	۰/۰۰۰	۰/۴۰۸۰۴	۰/۰۰۰	زمان غوطه‌وری (X_2)		
۱/۴۵۰۱	۰/۰۸۴	۰/۱۰۶۵۹	۰/۰۹۳	نوع ماده فعال سطحی (X_3)		
۰/۱۲۴۴	۰/۸۷۹	۰/۰۳۲۴۹	۰/۶۰۱	غلظت ماده فعال سطحی (X_4)		
۲/۲۸۹۷	۰/۰۰۸	۰/۲۹۱۵۹	۰/۰۰۰	سرعت همزن (X_5)		جمله‌های توان دوم معادله پاسخ
۴/۶۸۶۱	۰/۰۰۰	۰/۲۴۹۶۵	۰/۰۰۰			
۰/۵۵۸۳	۰/۴۳۰	۰/۰۳۳۹۰	۰/۵۲۶			
۰/۷۴۴۰	۰/۲۹۵	- ۰/۰۶۲۵۴	۰/۲۴۹			
۰/۳۹۰۴	۰/۵۸۰	۰/۰۴۵۱۲	۰/۴۰۰			
۱/۰۲۶۸	۰/۱۵۱	۰/۱۲۹۷۱	۰/۰۲۰			جمله‌های اثر متقابل در معادله پاسخ
۰/۲۹۶۹	۰/۷۵۵	- ۰/۰۲۵۲۵	۰/۷۲۷	$X_1 \cdot X_2$		
- ۱/۳۷۱۹	۰/۱۵۶	- ۰/۱۰۸۲۵	۰/۱۴۰	$X_1 \cdot X_3$		
- ۰/۱۲۸۱	۰/۸۹۳	۰/۰۳۳۶۲	۰/۶۴۲	$X_1 \cdot X_4$		
- ۱/۳۳۴۴	۰/۱۶۷	- ۰/۰۹۴۶۹	۰/۱۹۵	$X_1 \cdot X_5$		
- ۰/۲۷۱۹	۰/۷۷۵	۰/۰۴۹۸۷	۰/۴۹۱	$X_2 \cdot X_3$		
- ۰/۵۱۵۶	۰/۵۸۹	- ۰/۰۳۵۳۸	۰/۶۲۴	$X_2 \cdot X_4$		
- ۰/۶۳۴۴	۰/۵۰۷	۰/۰۵۶۸۱	۰/۴۳۳	$X_2 \cdot X_5$		
- ۰/۵۳۴۴	۰/۵۷۵	۰/۰۰۴۵۰	۰/۹۵۰	$X_3 \cdot X_4$		
۰/۳۳۴۴	۰/۷۲۶	۰/۱۲۲۰۶	۰/۰۹۸	$X_3 \cdot X_5$		
۰/۱۲۸۱	۰/۸۹۳	۰/۰۱۷۴۴	۰/۸۰۹	$X_4 \cdot X_5$		
	٪ ۹۱/۰۰	٪ ۸۷/۸۵		ضریب تعیین R^2		ضرایب تعیین
	٪ ۸۵/۲۰	٪ ۸۰/۰۱		ضریب تعیین تعدیل شده $R^2(\text{adj})$		

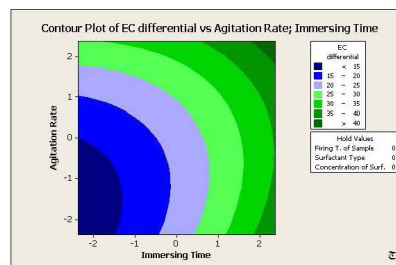
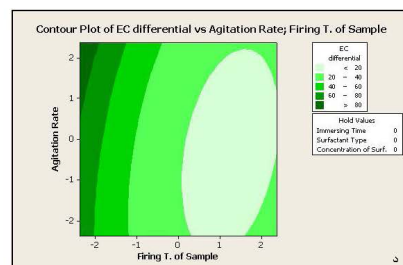
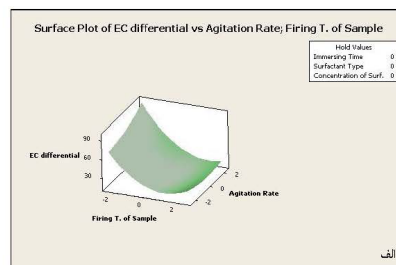
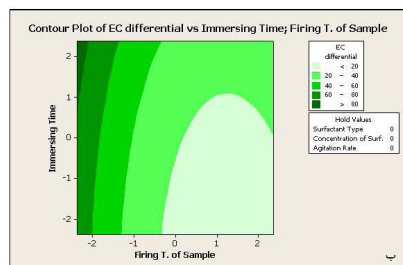
(نگارندگان)

- بهینه‌سازی مدل

سطوح مؤثر پارامترهای حائز اهمیت جهت بیشترین مقدار پاسخ (هم میزان کلسیم استخراج شده و هم میزان هدایت الکتریکی)، با نرم‌افزار محاسبه گردید. بر اساس شرایط پیش‌بینی شده آزمایش، ارزیابی مدل نقاط بهینه با سه بار تکرار روی نمونه‌هایی از گروه دمای پخت ۸۵۰ سانتی‌گراد، زمان غوطه‌وری ۸ ساعت و سرعت درجه ۵ همزن، انجام گرفت. مقادیر پاسخ پیش‌بینی شده با نرم‌افزار برای میزان کلسیم استخراج شده ۱۰/۶۶۱ mg و میزان تفاضل هدایت الکتریکی $126/337 \mu S.cm^{-1}$ بوده است. نتایج به دست آمده از آزمایشات، در جدول ۴ ارائه شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، میزان انطباق مقادیر تجربی با مقادیر پیش‌بینی شده برای میزان

استخراج کلسیم، ۸۵/۵۹٪ و برای شاخص هدایت الکتریکی، بیش از ۹۰ درصد است. شایان یادآوری است که با توجه به مهم نبودن پارامترهای نوع و غلظت ماده فعال سطحی، این دو پارامتر در جدول وارد نشده‌اند. پیشنهاد نرم‌افزار برای این دو گزینه، سدیم دودسیل سولفات (SDS) با غلظت ۵۰۰ ppm بوده که در آزمایشات لحاظ گردید.

به منظور بررسی شرایط بهینه‌سازی شده بر فرایند نمک‌زدایی سفالینه‌های تاریخی در سیستم غوطه‌وری، این شرایط روی چند قطعه سفال شسته نشده و به دست آمده از کاوش‌های سطحی سایت تاریخی هفت تپه انجام گرفت. بر اساس مقایسه نتایج بین دو گروه شاهد و آزمون در این نمونه‌ها، میزان استخراج املاح در روش بهینه‌سازی شده بیش از دو برابر نسبت به شرایط مرسوم غوطه‌وری در مدت زمان مشابه است.



تصویر ۷. الف. منحنی سطح درجه حرارت پخت نمونه؛ سرعت همزن برای میزان ΔEC ب. منحنی‌های کانطور درجه حرارت پخت، زمان غوطه‌وری ج. زمان غوطه‌وری - سرعت همزن د. درجه حرارت پخت - سرعت همزن (نگارندگان)

جدول ۴. مقادیر تجربی پاسخ‌ها

میزان تفاضل هدایت الکتریکی $\Delta EC (\mu S.cm^{-1})$	میزان کلسیم استخراج شده (mg)	شماره تست
۱۲۸/۴۰	۹/۷۱۰۴	۱
۱۱۴/۴۴	۸/۸۱۰۲	۲
۱۱۷/۹۰	۸/۸۵۲۰	۳
۱۲۰/۲۵	۹/۱۲۴۳	میانگین
٪ ۹۵/۱۸	٪ ۸۵/۵۹	درصد انطباق مقدار تجربی با مقدار پیش‌بینی شده

(نگارندگان)

نتیجه گیری

نتایج پژوهش پیش‌روی، حاکی از آن است که متغیرهای مستقل دمای پخت قطعه، زمان غوطه‌وری و سرعت هم‌زدن در سیستم غوطه‌وری حائز اهمیت هستند. میزان استخراج املاح در سیستم غوطه‌وری با دمای پخت قطعه رابطه معکوس دارد و در نمونه‌هایی با پخت کمتر از ۹۵۰ سانتی‌گراد، بیشترین میزان جذب املاح در مرحله اشباع‌سازی و استخراج یون‌ها در مرحله نم‌زدایی، رخ می‌دهد. علت این پدیده، رابطه معکوس دمای پخت و درصد تخلخل است. با افزایش دمای پخت و رشد فاز شیشه‌ای در ماتریکس سرامیک رسی، تخلخل کاهش می‌یابد. کاهش حجم حفره‌های باز، کاهش سطح تماس آب با املاح را به دنبال خواهد داشت و در نتیجه، از میزان انحلال و انتقال املاح کاسته خواهد شد. این نتیجه می‌تواند در فرایند تصمیم‌گیری جهت انجام عملیات غوطه‌وری بر روی سفالینه‌های تاریخی تأثیرگذار باشد. با تخمین دمای پخت نمونه از طریق روش‌های آنالیز حرارتی و XRD، در صورتی که دمای پخت قطعه بیش از ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد باشد، احتمال حضور نمک‌های محلول درون ساختار آن کاهش خواهد یافت. همان‌گونه که در مبحث تئوری مشاهده گردید، افزایش سرعت هم‌زدن در محلول، سبب افزایش سرعت انتقال جرم (خروج املاح از شیء) می‌شود که ناشی از کاهش ضخامت لایه مرزی و پدیده پلاریزاسیون غلظتی و در نتیجه، تسریع نرخ انتقال در اثر حفظ گرادیان غلظت است.

انتقال جرم، پدیده‌ای وابسته به زمان است و نتایج این آزمایشات نیز به‌صورت منطقی بیانگر وابستگی میزان استخراج املاح در فرایند نم‌زدایی به زمان غوطه‌وری است. با افزایش زمان غوطه‌وری، نرخ انتقال نیز افزایش یافته است. همچنین سنجش هدایت الکتریکی (EC) محلول شستشو به‌عنوان یک شاخص معتبر، دقیق و سریع می‌تواند برای ارزیابی عملکرد فرایند نم‌زدایی مورد استفاده قرار گیرد.

نتایج آزمایشات تجربی در مرحله بهینه‌سازی با پاسخ‌های پیش‌بینی‌شده توسط نرم‌افزار و همچنین آزمایش شرایط بهینه بر نمونه سفال‌های تاریخی، مطابقت قابل‌قبولی را نشان می‌دهد. بنابراین می‌توان اظهار داشت در شیوه پیشنهادی در این پژوهش در مقایسه با شیوه سنتی، با پایش کمی مراحل نم‌زدایی با استفاده از شاخص EC و استفاده از حمام غوطه‌وری دارای هم‌زن، شیء در مدت زمان کوتاه‌تری در مجاورت آب بوده و علاوه بر تضمین سلامت آن، در مصرف آب و زمان با توجه به حجم بالای آثار سفالی مکشوفه از سایت‌های حفاری نیز صرفه‌جویی می‌شود.

سپاس‌گزاری

نویسندگان این مقاله مراتب تشکر و قدردانی خود را از همراهی دکتر کامران انصاری، دکتر علی زینل همدانی؛ دانشیار دانشکده مهندسی صنایع و سیستم‌های دانشگاه صنعتی اصفهان، مدیر و کارشناسان شرکت اصفهان کوپلیمر، مهندس فرزانه ریسمانچیان و مهندس غزاله زاهدی از آزمایشگاه شیمی دانشکده مرمت دانشگاه هنر اصفهان، اظهار می‌دارند.

پی‌نوشت

1. Soluble Salt Crystallization
2. Hydration
3. Dehydration
4. Porosity
5. Permeability
6. Deposit
7. Efflorescence
8. Subflorescence
9. Desalination
10. Poultice



11. Immersing
12. Daily change method
13. Equilibrium method
14. Designing of experiments
15. Factor
16. Level
17. Response Surface Methodology
18. ANOVA
19. Central Composite Design
20. Mass Transfer Phenomena
21. Diffusion
22. Convection
23. Concentration gradient (گرادیان: اختلاف به ازاء واحد فاصله)
24. Surface tension gradient
25. Concentration Boundary Layer (CBL)
26. Concentration Polarization
27. Electrical Conductivity

۸۲. محل هر دو کارگاه در اصفهان است.

۲۹. EC_i : هدایت الکتریکی آب پیش از آغاز فرایند نمک زدایی، EC_f : هدایت الکتریکی آب در پایان غوطه‌وری

30. Atomic Absorption Spectrophotometer
31. p-value < 0.001: very significant; $0.001 \leq p\text{-value} < 0.05$: significant; $0.05 \leq p\text{-value}$: insignificant
32. Surface plot
33. Contour plot

منابع و مأخذ

- امیری، محمد (۱۳۸۲). اصول انتقال جرم. اصفهان: ارکان دانش.
- _____ (۱۳۸۸). اصول تصفیه آب. اصفهان: ارکان دانش.
- انصاری، کامران (۱۳۹۲). استخراج اورانیوم، هافنیوم، زیرکونیوم و کادمیوم از پسماند صنعتی (ضایعات جامد و پساب) با استفاده از دی‌اکسید کربن فوق بحرانی. رساله دکتری، اصفهان: دانشگاه صنعتی اصفهان.
- جمشیدی جعفرآبادی، محمد (۱۳۹۳). کاهش ذرات معلق و کاهش pH آب سیکل گردش شرکت ذوب آهن اصفهان. پایان‌نامه کارشناسی ارشد، اصفهان: دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شهرضا.
- Aprilita, N. H.; Wahyuni, E. T.; Mahirta,; Yuani, F. Y. P., & Deborah, R. (2014). Assessment of Chemical Dissolution Method for Conservation of Underwater Archaeological Ceramics. **American Journal of Applied Chemistry**, 2(5), 85-90.
- Benavente, D.; Linares-Fernandez, L.; Cultrone, G. & Sebastian, E. (2006). Influence of Microstructure on the Resistance to Salt Crystallisation Damage in Brick. **Materials and Structures**, 39(1), 105–113.
- Borges, C.; Caetano, C.; Pessoa, J. C.; Figueiredo, M. O.; Lourenço, A.; Gomes, M. M. & Veiga, J. P. (1997). Monitoring the Removal of Soluble Salts from Ancient Tiles by Ion Chromatography. **Journal of Chromatography A**, 770(1-2), 195–201.
- Bourges, A. & Verges-Belmin, V. (2008). Comparison and Optimization of Five Desalination Systems on the Inner Walls of Saint Philibert Church in Dijon, France. **Proceedings of the Salt Weathering on Buildings and Stone Sculptures**. Copenhagen. 29-40.



- Buys, S. & Oakley, V. (1999). **The Conservation and Restoration of Ceramics**. Great Britain: Butterworth-Heinemann.
- Casaletto, M. P.; Ingo, G. M.; Riccucci, C.; De Caro, T., Bultrini, G.; Fragalà, I. & Leoni, M. (2008). Chemical Cleaning of Encrustations on Archaeological Ceramic Artefacts Found in Different Italian Sites. **Applied Physics A**, 92(1), 35–42.
- Charola, A. E. (2000). Salts in the Deterioration of Porous Materials: An Overview. **JAIC**, 39, 327-343.
- Griffiths, D. (1999). The Role of Interdisciplinary Science in the Study of Ancient Pottery. **Interdisciplinary Science Reviews**, 24(4), 289-300.
- Jang, S.; Nam, B.; Park, D.; Kim, H.; Lee, C. H. & Yu, J. U. (2013). Desalination Characteristics for Ceramics Excavated from Taean Shipwreck, Korea. **Journal of Cultural Heritage**, 14(3), 229–237.
- Koob, S. P. & Ng, W. Y. (2000). The Desalination of Ceramics Using a Semi-Automated Continuous Washing Station. **Studies in Conservation**, 45(4), 265-273.
- Lubelli, B., & van Hees, R. P. G. (2010). Desalination of Masonry Structures: Fine Tuning of Pore Size Distribution of Poultices to Substrate Properties. **Journal of Cultural Heritage**, 11(1), 10-18.
- Montana, G.; Randazzo, L.; Castiglia, A.; Russa, M. F. L.; Rocca, R. L. & Bellomo, S. (2014). Different Methods for Soluble Salt Removal Tested on late-Roman Cooking Ware from a Submarine Excavation at the Island of Pantelleria (Sicily, Italy). **Journal of Cultural Heritage**, 15(4), 403–413.
- Montgomery, D. C. (2009). **Design and Analysis of Experiments**. John Wiley & Sons, Inc.
- Myers, R. H.; Montgomery, D. C. & Anderson-Cook, C. M. (2009). **Response Surface Methodology**. John Wiley & Sons, Inc.
- O'Brien, P. (1990). An Experimental Study of the Effects of Salt Erosion on Pottery. **Journal of Archaeological Science**, 17(4), 393-401.
- Odegaard, N., Hill, P., Santarelli, B., & Zimmit, W. (2011). Detecting and Identifying Salts During the Desalination Process with Spot Test Papers. **WAAC Newsletter**, 33(1), 14-17.
- Palanivel, R. & Kumar, U. R. (2011). The Mineralogical and Fabric Analysis of Ancient Pottery Artifacts. **Cerâmica**, 57(341), 56-62.
- Pel, L., Sawdy, A., & Voronina, V. (2010). Physical Principles and Efficiency of Salt Extraction by Poulticing. **Journal of Cultural Heritage**, 11(1), 59–67.
- Rijniers, L. A.; Pel, L.; Huinink, H. P. & Kopinga, K. (2005). Salt Crystallization as Damage Mechanism in Porous Building Materials—A Nuclear Magnetic Resonance Study. **Magnetic Resonance Imaging**, 23(2), 273–276.
- Rodriguez-Navarro, C. & Doehne, E. (1999). Salt Weathering: Influence of Evaporation Rate, Supersaturation and Crystallization Pattern. **Earth Surface Processes and Landforms**, 24(3), 191-209.
- Römich, H. (2006). **Glass and Ceramics, Conservation Science Heritage Materials**. Cambridge: Mark Jones, RSC Publishing.
- Sawdy, A.; Heritage, A. & Pel, L. (2008). A Review of Salt Transport in Porous Media, Assessment Methods and Salt Reduction Treatments. **Salt Weathering on Buildings and Stone Sculptures**, Copenhagen, 22–24.

- Tsui, N.; Flatt, R. J. & Scherer, G. W. (2003). Crystallization Damage by Sodium Sulfate. **Journal of Cultural Heritage**, 4(2), 109–115.
- Unruh, J. (2001). A Revised Endpoint for Ceramics Desalination at the Archaeological Site of Gordion, Turkey. **Studies in Conservation**, 46(2), 81-92.
- van Hees, R. P. J.; Lubelli, B.; Naldini, S.; Vergès-Belmin, V.; Bourgès, A.; Zezza, F. & Sawdy, A. (2006). Guideline for Desalination of Porous Substrates: Desalination- **Assessment of Desalination Mortars and Poultrices for Historic Masonry**.
- White, C.; Pool, M. & Carroll, N. (2010). A Revised Method to Calculate Desalination Rates and Improve Data Resolution. **JAIC**, 49(1), 45-52.
- Willey, J. (1995). The Effect of Desalination on Archaeological Ceramics from the Casas Grandes Region in Northern Mexico. **Materials Research Society Symposium Proceedings**.



Received: 2015/10/20

Accepted: 2016/06/28



Determining the Effective Parameters for Desalination Process of Non-Glazed Potteries in Immersing System Using Response Surface Methodology

Somayeh Noghani* Mohammad C. Amiri** *

Mohammad Amin Emami***

Abstract

Deterioration of historical porous materials as a result of crystallization of soluble salts is a well-known phenomenon. Optimizing the water consumption in desalination of historical potteries is highly desirable due to safety and conservation of materials. The present paper describes adoption of a response surface methodology (RSM) in central composite design (CCD), through systematic changes in immersing system, to determine the effective parameters of desalination process. The input parameters in the design were consisted of firing temperature, immersing time, agitation rate, type and concentration of surfactant. Electrical conductivity (EC) readings and Ca^{2+} ions concentration monitoring through atomic absorption spectroscopy (AAS) in the rinse solution were responses of the experiments. The results of this research revealed that the most effective parameters on increasing the salt extraction are firing temperature, immersing time, and agitation rate. The accuracy of modeling optimal ions extraction has been validated by triplicate experiments giving more than 85% conformity with the predicted data by RSM.

Keywords: pottery, desalination, immersing system, response surface methodology (RSM).

* Ph.D. Student in Conservation of Cultural and Historical Objects, Isfahan Art University.

** Associate Professor, Faculty of Chemical Engineering, Isfahan University of Technology.

*** Assistant Professor, Faculty of Conservation, Isfahan Art University.