

アルカリ水溶液による圧縮成型含塩鉄器からの 脱塩に関する速度論的研究

河越幹男¹⁾・吉原 忍¹⁾・安木龍也¹⁾・川本耕三²⁾

緒 言

遺跡から出土する鉄製遺物は、土中埋没中に化学的、生物学的あるいは物理的要因による劣化作用を受けているため、出土後、空気に触れると急激に劣化が進行し、時には崩壊する場合さえある。様々な腐食因子があるが、中でも、土中埋没中に鉄器内部に侵入した塩素イオンによる腐食の影響が大きいと言われており、塩素イオンを除去するために、アルカリ溶液浸漬法(沢田ら：1984)や高温高压水浸漬法(今津ら：1996)など、様々な試みがなされている。特に、鉄製品をアルカリ溶液中に浸漬して塩素イオンを除去するアルカリ溶液浸漬法に関しては多くの検討がなされ、既に実際の保存処理に用いられている(尾崎：1997)。しかし、脱塩が不十分なため処理後に発錆する場合もあり、問題点を有している(山田：1991)。このアルカリ溶液浸漬法の問題を解決するためには、実際の脱塩機構に基づいた塩素イオンの除去速度及び鉄器内部における分布を明らかにし、適正な処理時間を決める必要がある。現在のところ未だ正確な脱塩機構が不明であるため、処理時間の合理的な推算法はなく、依然として経験に基づいて決められているようである。

アルカリ溶液脱塩法は、高濃度アルカリ溶液の防錆効果と塩素イオンの高い溶解度を利用した方法である。この脱塩法では、基本的には化学反応は関与しておらず、脱塩は空隙内における塩素イオンの拡散によって進行するものと考えられる。単純化すれば、アルカリ溶液が鉄器内の空隙を通過して内部に浸透していき、その液中へ塩素イオンが溶解し、拡散によって外部へ出ていく機構と考えられる。この観点から、アルカリ水溶液に浸漬した鑄鉄からの脱塩に対して、拡散理論に基づいた解析が試みられている(姜ら：1991)。

出土鉄器は貴重で、実験に供する試料の入手が困難であるため、微量の食塩を混入させた鉄粉を圧縮成型した円盤状の試料を出土鉄器の代替品として実験に用いることが行われている(山本：1991)。この場合、出土鉄器と代替品における脱塩速度、錆化速度などの基礎的特性が類似していることが望ましい。本研究では、含塩鉄成型品の基礎的特性を知るため、アルカリ水溶液による脱塩速度を拡散理論に準拠して解析し、圧縮成型試料内における塩素イオンの有効拡散係数を求めた。さらに、有効拡散係数に及ぼす諸因子の影響を検討した。

¹⁾ 奈良工業高等専門学校・化学工学科 〒639-1080 奈良県大和郡山市矢田町22

²⁾ (財)元興寺文化財研究所 〒630-0257 奈良県生駒市元町2丁目14-8

1. 拡散モデル

用いた試料の形状は円盤であるので、拡散の等方性を仮定すると、拡散方程式は円筒座標 (r, z) 系を用いて次式のように表すことができる。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_A \left[\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right] \dots\dots\dots (1)$$

ここで、原点は円盤表面上の中心にとり、 z 軸は円盤面に垂直にとる。 $C(r, z, t)$ は時間 t における点 (r, z) での塩濃度、 D_A は有効拡散係数である。後で述べる本研究の実験条件のもとでは、初期条件と境界条件は次のように与えられる：最初、試料内部の塩濃度は均一で $C=C_0$ とする（初期条件）。脱塩期間中は脱塩溶液を新しい溶液に取り替えて液中塩濃度を十分小さく保つので、液中塩濃度は零と見なせる。従って、試料表面の塩濃度は、液中塩濃度と平衡になっているので、零と見なすことができる（境界条件）。この初期条件と境界条件の下では、試料内の塩濃度分布を与える(1)式の解析解が得られる。この解析解から塩の平均濃度 \bar{C} を求めて脱塩率 $\Psi = (C_0 - \bar{C}) / C_0$ を計算することができ、 Ψ は次式で与えられる。

$$\Psi = 1 - (1 - \Psi_C)(1 - \Psi_P) \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 Ψ_C と Ψ_P はそれぞれ無限円柱及び無限平板に対する(1)式の解析解から得られる脱塩率であり、それぞれ次式で表される：

$$\Psi_C = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{\alpha_n^2} \exp(-4 \alpha_n^2 D_A t / d^2) \dots\dots\dots (3)$$

$$\Psi_P = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp\{- (2n+1)^2 \pi^2 D_A t / a^2\} \dots\dots\dots (4)$$

(3)式の級数解は第5項までとれば十分収束する。ここで、 α_n は0階のベッセル関数 $J_0(\alpha_n) = 0$ の解 ($\alpha_n > 0$) である： $\alpha_1 = 2.405$, $\alpha_2 = 5.520$, $\alpha_3 = 8.654$, $\alpha_4 = 11.792$, $\alpha_5 = 14.931$ 。

(2)~(4)式から分かるように、 $\Psi = 1$ とすると浸漬時間は無限大になる。従って、有限時間内に処理するためには、処理を打ち切る目安となる最終脱塩率を決める必要がある。最終脱塩率は処理目的によって異なると考えられるが、便宜的に PEG 含浸処理の場合と同様に 99.9% とする（河越・石垣：1990）と、(2)式から $(1 - \Psi_C)(1 - \Psi_P) = 0.001$ となり、この解が浸漬時間を与える。即ち、有効拡散係数 D_A が分かれば浸漬時間を計算できる。円盤以外の形状についても、同様にして浸漬時間を推算できる（河越・石垣：1990）。

1. 実験

用いた試料は、鉄粉と塩化ナトリウムを 100MPa で圧縮成形した直径 20mm の円盤状成型品である。円盤厚さの影響を調べるため、厚さは 5 ~ 15mm と変えた。試料の含塩率 (= (塩重量) / (鉄重量 + 塩重量)) は全て 0.32% である。表 1 に用いた試料の詳細を示した。

表 1 用いた試料の詳細
Table 1 Details of specimens used in the present investigation

(a) 未錆化試料

(a) Non-rusted specimens

試料 番号	試料条件				脱塩条件			測定結果	
	円盤厚さ [mm]	塩含有量 [mg]	鉄含有量 [g]	空隙率 [%]	温度 [°C]	脱塩濃度 [mol/L]	脱塩溶液	有効拡散係数 [cm ² /d]	最終除去率 [%]
1a	5.0	24	7.4	0.39	25	NaOH	10 ⁻²	0.455	97.4
2a	15.0	72	22.2	0.40	25	NaOH	10 ⁻²	0.476	100.0
3a	10.0	48	14.8	0.40	25	LiOH	10 ⁻²	0.503	100.0
4a						KOH		0.524	99.5
5a	10.0	48	14.8	0.40	25	NaOH	10 ⁻²	0.440	95.0
6a					30			0.494	91.7
7a					35			0.505	95.2
8a					40			0.710	97.9

(b) 錆化試料

(b) Rusted specimens

試料 番号	錆化条件			試料条件			脱塩条件		測定結果	
	温度 [°C]	湿度 [%]	錆の色	重量 [%]		錆化度 [-]	温度 [°C]	脱塩量 [mg]	有効拡散係数 [cm ² /d]	最終除去率 [%]
				錆化前	錆化後					
1b	25	20	茶	14.839	14.849	0.001	25	36.3	0.420	75.6
2b		40	茶	14.823	15.061	0.016		30.4	0.250	63.3
3b		60	橙	14.823	15.761	0.063		5.2	0.082	10.8
4b		80	黒	14.839	16.342	0.101		3.9	0.030	8.1
5b	20	80	黒	14.860	16.343	0.100	25	7.0	0.040	14.6
6b	30		黒	14.853	16.548	0.114		1.5	0.024	3.1
7b	35		黒	14.832	16.527	0.114		0.7	0.015	1.5
8b	室温		100	橙	14.830	16.755		0.130	25	21.9

測定は未錆化試料と錆化試料について行った。錆化試料は、所定の温度と湿度に設定した恒温恒湿器内で約 1 週間錆びさせた圧縮成型品を使用した。錆化に及ぼす湿度の影響を調べるため、温度 25 °C の下で相対湿度 RH を 20, 40, 60, 80% の 4 種類変化させた。また、温度の影響を調べるため、湿度 80% の下で温度を 20, 25, 30, 35°C と変えた。錆化中の重量変化は電子天秤で測定し、コンピューター (NEC 製 PC-9801VX) に入力した。山田は、本実験で用いた試料と同じ含塩鉄圧縮成型品を相対湿度 100% のデシケータ中に室温で 4 週間放置して錆させ、これを試料として用いて脱塩実験を行っている (山田: 1991)。この結果と比較するため、同様の方法で錆びさせた試料についても測定

した。但し、上述の錆化実験による重量変化曲線 (RH=80%) から、錆化は 40 時間までは急速に進行するが、40 時間近傍から錆化速度は急激に低下し、1 週間後には初期の錆化速度の 1/10 程度になり、それ以降はあまり進行しないことが分かったので、時間を短縮するため、本実験では錆化時間は山田の場合の半分の 2 週間とした。

脱塩溶液として、主に NaOH 水溶液 (10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} mol/L) を用いた。アルカリ溶液の種類の影響を調べるため、LiOH 及び KOH 水溶液についても測定した。また、温度の影響を検討するため、脱塩温度を 25°C ~ 40°C の間で変化させた。

図 1 に示したように、約 25mL のアルカリ溶液に試料を浸漬し、一定時間毎に試料を取り出して別に用意した新しいアルカリ溶液に移した。この操作を、塩素イオンが溶液中に溶出なくなるまで、順次繰り返した。試料を引き上げた溶液中の塩素量はモール法により全量を滴定して求めた。

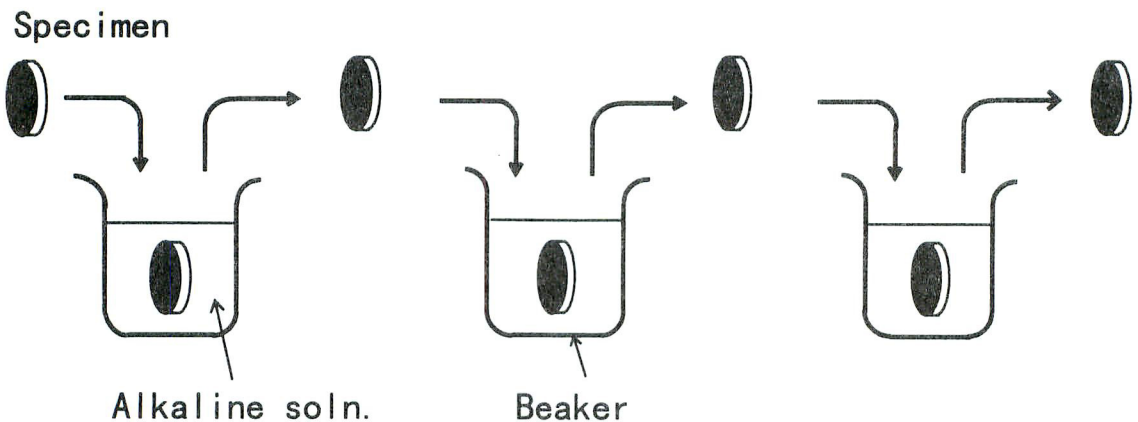


図 1 脱塩速度の測定法
Fig.1 Measurement of removal rate of salt

2. 実験結果及び検討

2-1 脱塩液の濃度

予備実験として未錆化試料を用いて NaOH 溶液による脱塩を行った。その結果、溶液中の NaOH 濃度が 10^{-4} mol/L の場合には浸漬開始 2 時間程で錆が発生し、浸漬中の錆化を防ぐためには NaOH 濃度が低すぎることが分かった。さらに、NaOH 濃度を 10^{-3} , 10^{-2} , 10^{-1} mol/L と変えて濃度の影響を調べた結果、塩の最終除去率は、 10^{-2} と 10^{-1} mol/L の場合、実験誤差を考慮すれば、何れも 100% と見なすことができたが、 10^{-3} mol/L の場合には 90% 以下になり、錆化が若干進行しているように思われた。従って、本実験では、安全のため、NaOH 濃度は 10^{-2} mol/L とした。同様に、LiOH と KOH の溶液についても、濃度は 10^{-2} mol/L とした。

2-2 脱塩曲線と有効拡散係数

〈1〉 脱塩曲線 脱塩率 Ψ の経時変化を脱塩曲線と呼ぶことにする。脱塩溶液中に溶解している塩は、試料表面に付着していて瞬間的に溶解した塩と、試料内部を移動して脱塩された塩に分けられる。

(2)式は試料内部を拡散した塩に対してのみ適用されるので、 Ψ は、全脱塩量から表面付着量を除外した次式から算出した。

$$\Psi = \frac{W - W_0}{W_\infty - W_0} \dots\dots\dots (5)$$

ここで、 W は全脱塩量、 W_0 は表面付着量、 W_∞ は時間無限大 ($t = \infty$) における最終脱塩量である。表面付着量 W_0 を正確に測定することは容易ではないので、簡単化のため、 W_0 は浸漬1分後の脱塩量とした。一方、最終脱塩量 W_∞ は、脱塩溶液を新しくしても全く脱塩されなくなった時点 (最終脱塩時間) までの脱塩量とした。この最終脱塩時間は、未錆化試料で8~20時間であったが、錆化試料の場合、錆化の程度が異なるため、試料ごとに大幅に異なり、20~250時間であった。

〈2〉 有効拡散係数の算出 図2及び図3に未錆化試料と錆化試料の脱塩曲線を示した。図中の実線は(2)式からの計算値である。有効拡散係数 D_A は、計算値と実測値が最も良く一致するように最小二乗法によって決定した。得られた有効拡散係数 D_A の値を表1にまとめて示した。

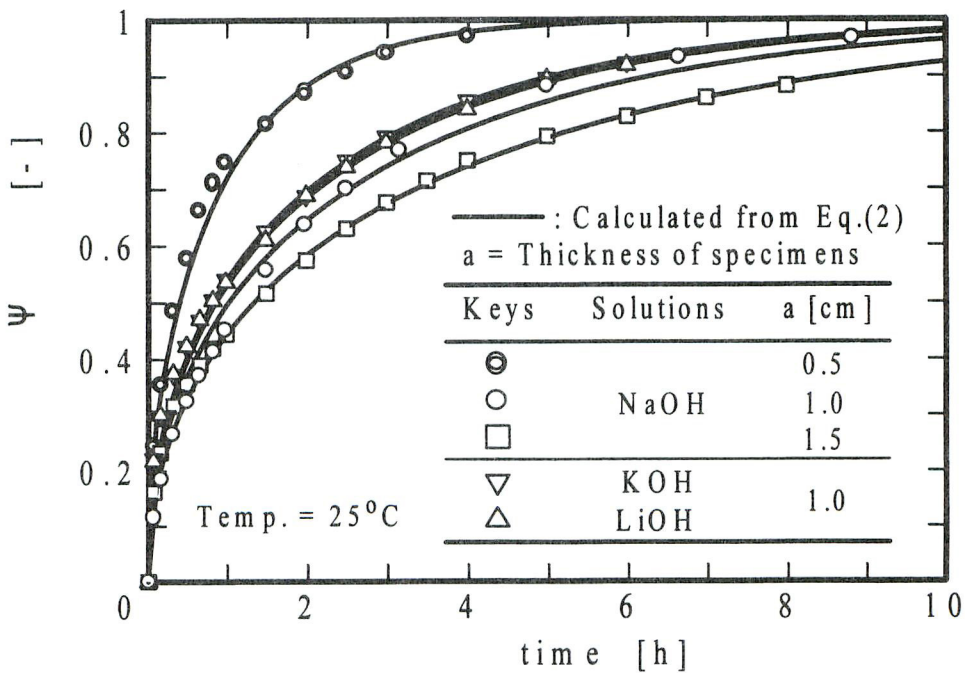


図2 未錆化試料の脱塩曲線
Fig.2 Removal curves of salt for non-rusted specimens

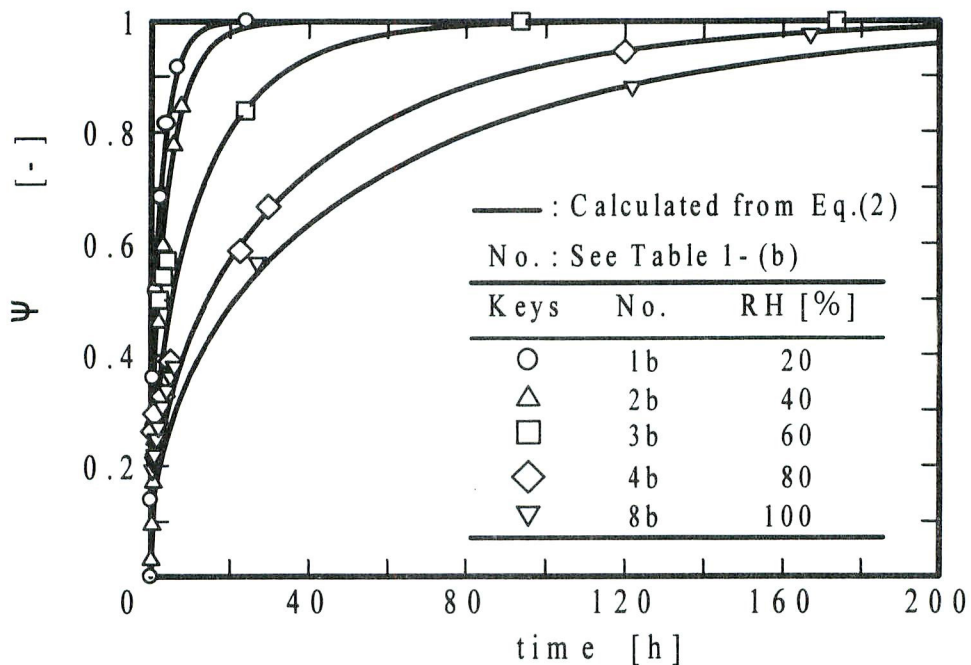


図3 錆化試料の脱塩曲線
Fig. 3 Removal curves of salt for rusted specimens

未錆化試料の場合：3種の円盤厚み（5mm, 10mm, 15mm）と3種類のアルカリ溶液（LiOH, NaOH, KOH）について測定し、その脱塩曲線を図2に示した。(2)式からの計算値と実測値はよく一致しており、拡散モデルが適用できることが分かる。

試料 No. 3a～5a の比較（表1a参照）から、有効拡散係数 D_A に及ぼすアルカリ溶液の種類の影響が分かる。NaOH の場合の有効拡散係数は LiOH と KOH のそれに比べると若干小さいが、測定誤差を考慮すれば、アルカリの種類の影響はと見なせる。

錆化試料の場合：図3に錆化条件（表1b参照）の異なる5種類の錆化試料に対する脱塩曲線を示した。図中の実線は(2)式からの計算値である。脱塩速度は錆化の程度に大きく影響されることが分かる。浸漬初期においては、脱塩液の試料内への浸透が表面の錆形態（錆の緻密さ、錆の表面被覆割合など）の影響を受けるため、計算値は必ずしも実測値と一致するとは限らないが、浸漬初期を除くと、計算値は実測値とほぼ一致している。大抵の出土鉄器では錆化が非常に進行している場合が多く、通常、浸漬時間全体に占める浸漬初期の割合は小さいので、浸漬初期において計算値と実測値に差異があっても、処理時間の推算を行う上においては実用上支障はない。従って、ここでは、便宜的に拡散モデルが適用できるとした。

表面に発生した錆の観察結果は以下のようなものである。試料 No. 1b（錆化条件：25℃, RH=20%）の場合、表面にわずかに茶色の錆が認められた。No. 2b（錆化条件：25℃, RH=40%）の場合、表面の60～70%が茶色の錆で覆われた。No. 3b（錆化条件：25℃, RH=60%）の場合、表面全体が

橙色の錆で覆われた。No. 4 b ~ 7 b (錆化条件：RH=80%，20~35℃) の場合、何れも表面全体が黒色の錆で覆われた。No. 8 b (錆化条件：室温，RH=100%) は表面全体が瘡蓋状の橙色の錆で覆われていた。

錆の色から判断すると、湿度が比較的低い (RH=20~60%) 環境下で発生した No. 1 b ~ 3 b の茶色ないし橙色の錆は、オキシ水酸化鉄 (FeOOH) であり、塩素イオンが介在していることを考慮すればβ型と考えられる (井上：1994)。湿度が高い (RH=80%) 環境下で発生した No. 4 b ~ 7 b の黒色の錆はマグネタイト (Fe₃O₄) と考えられる (井上：1994)。湿度 100% の環境下に置いた No. 8 b の場合には、他の場合と異なり凝縮した水分が試料表面に付着して濡れていた。湿度が高いにも係わらず、この試料に黒色のマグネタイトではなく、オキシ水酸化鉄と考えられる橙色の錆が発生したのは、このためと考えられる。

2-3 有効拡散係数に及ぼす諸因子の影響

〈1〉空隙率の影響 出土鉄器は埋没中に受けた生物学的・化学的作用によって内部に多数の空隙を有している。脱塩は、塩がこの空隙内を内部から外部に向けて拡散移動することによって進行する。拡散速度は空隙の割合 (空隙率) や空隙を構成する細孔のサイズの影響を強く受ける。細孔のサイズの測定は難しいので、ここでは容易に求められる空隙率の影響を検討した。本実験で用いた圧縮成型品の場合、空隙率 ε は次式から求められる：

$$\varepsilon = \frac{(\text{試料体積}) - (\text{試料中の鉄の体積})}{(\text{試料体積})} \dots\dots\dots (6)$$

ここで、(試料中の鉄の体積) = (含有鉄重量) / (鉄の密度) である。ここでは、(鉄の密度) として純鉄の密度 (=7.86g/cm³) を用いて ε を算出した。表 1 に示したように、未錆化試料の空隙率は 0.39~0.40 であり、試料間の差はほとんどなかった。錆化試料の場合は、正確な空隙率を求めることが困難であるので、便宜的に未錆化試料の値 (=0.40) を用いた。

図 4 に有効拡散係数と空隙率の関係を示した。図中には文献値、及び文献データから著者らが推算した結果をも併せて示してある。姜らは鑄造鉄の有効拡散係数を求め、空隙率との関係を調べている (姜ら：1991)。太い実線が姜らの鑄造鉄の結果である。図中に示した山田の結果 (山田：1991) は、彼の測定した脱塩曲線のデータを用いて、著者らが算出した値である。破線は NaCl の分子拡散係数 (化学工学便覧：1978) であり、この値は空隙率が 1 の場合の値 (即ち、有効拡散係数の上限値) を与える。この図から、未錆化試料の結果は分子拡散係数の 1/3 程度であり、錆化試料の結果は、錆化の程度によって大きく異なるが、錆化の程度が大きいと文献値 (姜ら：1991、山田：1991) とほぼ一致することが分かる。

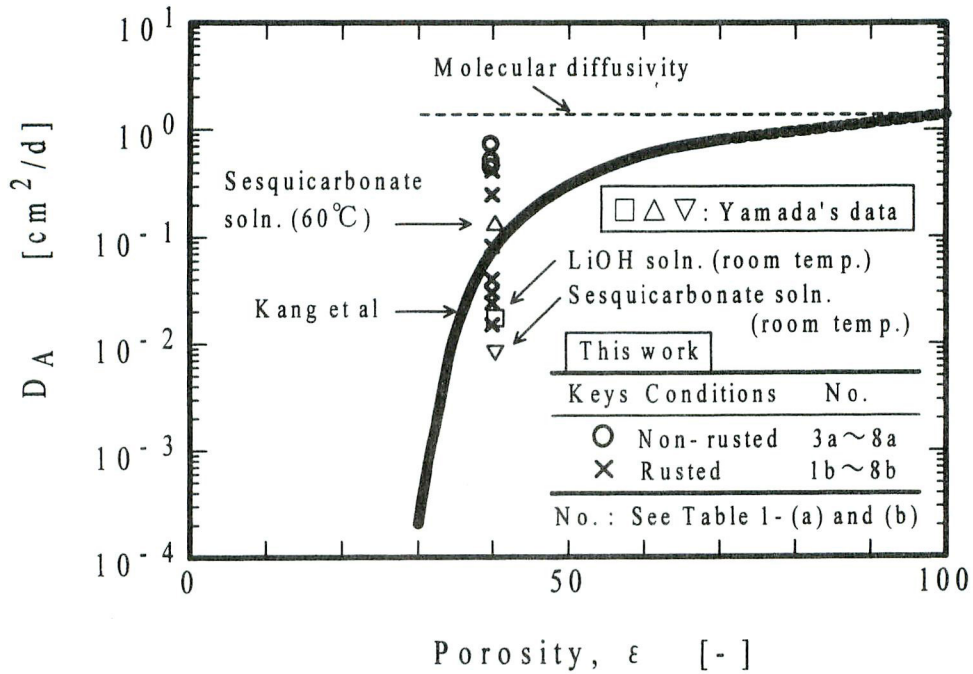


図4 有効拡散係数と空隙率の関係
Fig.4 Relation between effective diffusion coefficient and porosity

〈2〉 温度の影響 Eyring の速度理論に準拠すると、有効拡散係数 D_A の温度依存性は次式によって表される：

$$D_A = A \cdot T \exp \left[- \frac{E}{RT} \right] \dots\dots\dots (7)$$

ここで、 A は頻度因子、 T は絶対温度、 R は気体定数、 E は活性化エネルギーである。上式に従うと、 $\log (D_A/T)$ 対 $(1/T)$ のプロットは直線となり、直線の勾配から活性化エネルギー E が求められる。

図5に (D_A/T) 対 $(1/T)$ の片対数プロットを示した。このプロットから $E = 19.9 \text{kJ/mol}$ と求められた。この値は、拡散が律速となる場合の活性化エネルギーとしては妥当な値である。例えば、出土木材への PEG 含浸過程の E は 14.3kJ/mol (河越：1991)、無機電解質液中における酸素の分子拡散係数の E は $13 \sim 15 \text{kJ/mol}$ (Akita：1981) であり、いずれも本実験結果と同程度の値である。

〈3〉 錆化度の影響 錆化の程度は、試料が置かれた環境 (湿度、温度) によって変化するので、錆化の程度を定量的に表すため、次式のように錆化度 χ を錆化による重量増加の割合で定義した：

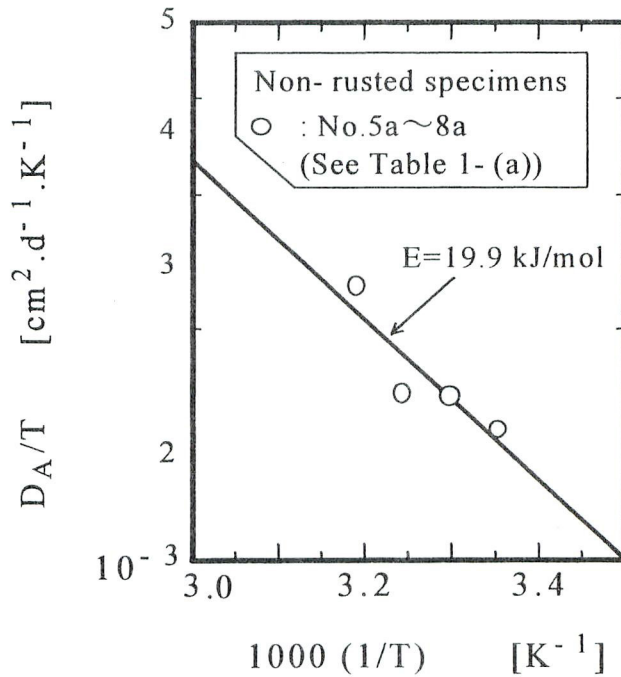


図5 Eyringの速度論に基づく有効拡散係数と温度の関係
 Fig.5 Eyring plots for effective diffusion coefficient

$$\chi = \frac{(\text{錆化後の重量}) - (\text{錆化前の重量})}{(\text{錆化前の重量})} \dots\dots\dots (8)$$

この定義式に従うと、全てのFeがFeOOHになった場合には $\chi = 0.591$ となり、 Fe_3O_4 に酸化された場合には $\chi = 0.382$ になる。本実験で用いた試料の錆化度を表1-(b)に示した。錆化度は、錆化湿度の増加と共に急激に増加し、また、錆化温度の増加によって僅かに増加することが分かる。

図6に有効拡散係数 D_A/D_{A0} と錆化度 χ の片対数プロットを示した。ここで、 D_{A0} は同一脱塩条件における未錆化試料の有効拡散係数であり、図6においては $D_{A0} = 0.440$ (表1-(a)のNo.5 a)を用いた。この図から、有効拡散係数は錆化度によって良く相関され、錆化度と共に直線的(即ち、指数関数的)に減少していることが分かる。このプロットから次式を得た。

$$D_A/D_{A0} = \exp(-25.9 \chi) \dots\dots\dots (9)$$

2-4 最終塩除去率に及ぼす錆化度の影響

脱塩率 Ψ は、定義式(5)式から分かるように、各脱塩条件において脱塩可能な塩のうちの脱塩された塩の割合を表わすので、何れの場合にも最終的には100%になる。即ち、 Ψ の値が分かっても、最終的に試料から除去される塩の量(最終塩除去量)を知ることはできない。そこで、最終除去量を

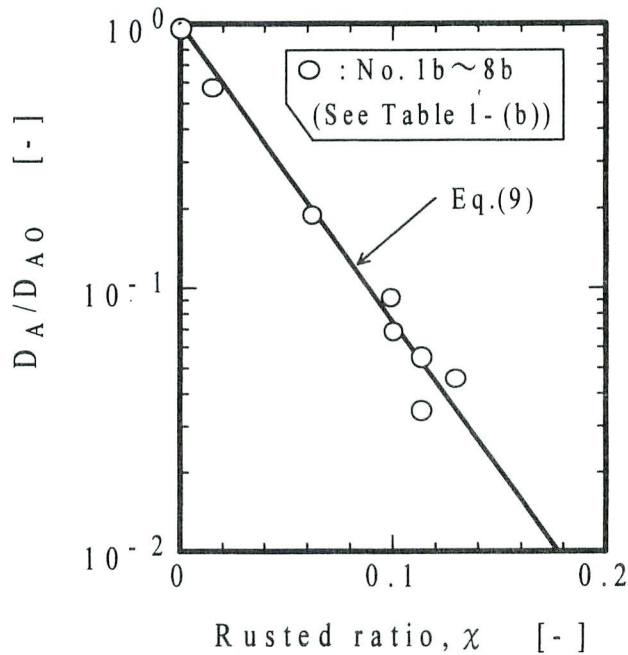


図6 有効拡散係数と錆化度の関係
Fig.6 Correlation of effective diffusion coefficient with rusted ratio

評価するために、塩の最終除去率 η を次式で定義した：

$$\eta = \frac{\text{(最終的に除去された塩の重量)}}{\text{(最初に試料に含まれる塩の重量)}} \quad \dots\dots\dots (10)$$

表1に塩の最終除去率をまとめて示した。未錆化試料の場合、最終除去率は全て90%以上であり、塩はほぼ完全に除去されることが分かる。一方、錆化試料の場合には、最終除去率は1.5~76%と幅広く変化している。

錆化試料中における脱塩処理後の残留塩の形態を検討するため、脱塩処理した後の錆化試料 No. 8 b をハンマーで細かく粉砕して NaOH 溶液に浸漬し、残留塩を抽出した。その結果、最終除去率は94%になった。実験誤差を考慮すれば、ほぼ100%除去できたことになり、残留塩が鉄と化学的には結合していないことを示唆している。従って、錆化試料の最終除去率が小さいのは、塩の拡散経路となる試料内の空隙が錆によって閉塞されたためと考えられる。このため、最終除去率が、緻密な構造をもつ黒色の錆 (No. 4b~7b) の場合には15%以下となり、粗雑な構造をもつ瘡蓋状の錆 (No. 8b) の場合には、錆化率 χ が大きいにも係わらず、45.6%と大きくなっている (図7参照)。

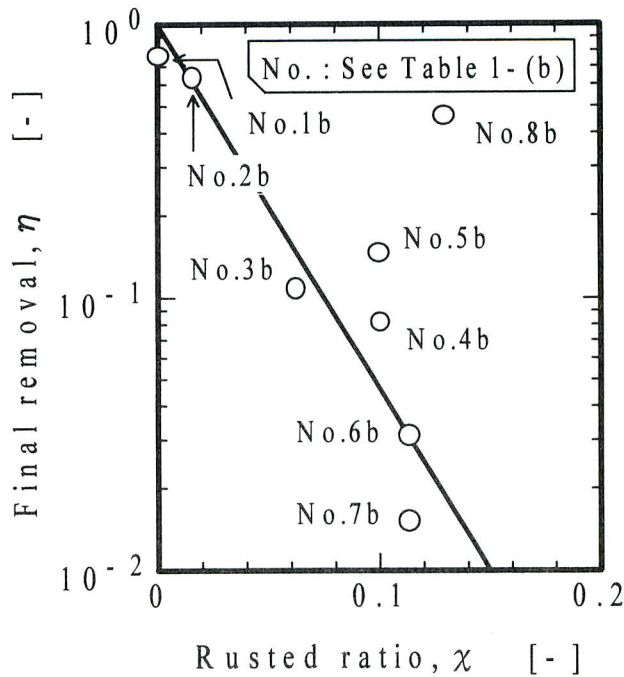


図7 塩の最終除去率 η 対錆化度 χ のプロット
 Fig.7 Plots of final removal, η versus rusted ratio, χ

結 言

出土鉄器の代替品として鉄粉・塩混合物の圧縮成形品を用い、拡散モデルに基づいて、脱塩過程における塩の有効拡散係数を求めた。有効拡散係数は、分子拡散係数と比較すると、未錆化試料の場合には $1/3$ 程度、錆化試料の場合には $1/10 \sim 1/100$ になることが分かった。錆化の程度を表す錆化度を定義し、有効拡散係数と錆化度の関係を調べたところ、両者の間には良好な相関関係が認められた。また、最終除去率は錆化度のみでなく、錆の形態によっても強く影響されることが分かった。

本研究結果は、モデル試料として用いた鉄の圧縮成型品の実験結果に基づいており、出土鉄製品の脱塩処理に関する基礎的データを与えるものである。本研究で示した方法を実用化するためには、実際の出土鉄器に対する実測値を蓄積する必要がある、これに関しては今後の課題としたい。

参考文献

- 沢田正昭, 秋山隆保, 江本義理 (1984) 水中遺物の保存に関する研究-II アルカリ溶液による鉄器脱塩処理法の検討, 古文化財編集委員会編「古文化財の自然科学的研究」, 同朋社, p.164-170.
- 尾崎 誠 (1997) 岸和田市風吹山古墳出土金属製品の保存処理, 元興寺文化財研究所創立三十周年記念誌, p.47-53.
- 姜大一・文煥哲・金炳堇 (1991) 韓国保存科学研究, p.17-31.

- 山田哲也 (1991) 出土鉄製遺物における脱塩処理法の考察, 奈良大学文学部文化財学科卒業論文
- 河越幹男・石垣 昭 (1990) 遺跡出土木材の PEG 含浸処理に関する理論的考察, 考古学と自然科学, 第22号, p.95-102.
- 河越幹男・石垣 昭 (1991) 遺跡出土木材への PEG 含浸速度に及ぼす樹種, PEG 濃度, 及び温度の影響, 考古学と自然科学, 第23号, p.1-11.
- 井上勝也 (1994) 錆をめぐる話題, 裳華房, p.31-44.
- 化学工学協会編 (1978) 化学工学便覧 (第4版), 丸善, p.69.
- Imazu, S and T. Koezuka (1996) “Desalting System for Excavated Metal Objects Using High Temperature, High Pressure Deoxygenated Water”, Journal of the Korean Conservation Science for Cultural Properties, Vol.5, No.2, P.35-44.
- Akita K. (1981) “Diffusivities of Gases in Aqueous Electrolyte Solutions”, Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, Vol.20, p.89-94.

Kinetic Study on Removal of Salt by Alkaline Aqueous Solutions from Disk-like Iron Plates Pressed Artificially

Mikio KAWAGOE¹⁾, Shinobu YOSHIHARA¹⁾, Tatsuya YASUGI¹⁾
and Kozo KAWAMOTO²⁾

1) Department of Chemical Engineering, Nara National College of Technology, 22 Yata-machi, Yamato-Koriyama, Nara 639-1080, Japan

2) Centre for Conservation Science, Gangoji Institute for Research of Cultural Property, 2-14-8, Motomachi, Ikoma, Nara 630-0257, Japan

Removal of salt from disk-like plates, which were made by pressing iron-salt powder mixture, by alkaline solutions was studied. To investigate the effects of rusting, two types of specimens, one was non-rusted and the other was rusted, were used. Three different kinds of alkaline solutions, LiOH, NaOH and KOH solutions, were used. The removal of salt was carried out under the temperatures of 25, 30, 35 and 40 °C. To investigate the effect of type of rust, humidity and temperature under which the specimens were rusted were changed: 20 to 100 % for relative humidity, and 20 to 35 °C for temperature. As a result, three different types of rust were obtained.

Based on the diffusion model, effective diffusion coefficients were evaluated from the observed removal curve (relation between amount of salt removed and time). No appreciable differences were found among the effective diffusion coefficients obtained for the three kinds of alkaline solutions. Activation energy for the effective diffusion coefficient was obtained as 19.9 kJ/mol, based on the Eyring theory. To evaluate the effect of rusting quantitatively, rusted ratio was defined as the ratio of increase in weight to the initial weight of specimen. The effective diffusion coefficient decreased with an increase of rusting, and were well correlated with the rusted ratio. Final removal of salt, which is the ratio of total amount of salt removed from the specimen to initial amount of salt contained in the specimen, was affected by not only the rusted ratio but also the type of rust.