

酸化纸质历史文献冷冻干燥特性研究

詹艳平¹, 李超¹, 余跃进¹, 张金萍², 郑冬青²

(1. 南京师范大学能源与机械工程学院, 江苏 南京 210042)

(2. 南京博物院, 江苏 南京 210016)

[摘要] 采用真空冷冻干燥法对脱酸后的纸质历史文献进行干燥, 以确保历史文献脱酸干燥后形状良好. 采用曲线分析法得出试验纸质历史文献的共晶点温度, 研究了部分预冻过程和干燥过程的参数. 通过分析冻干曲线, 验证了辐射导热联合干燥温度分布均匀, 干燥效果良好. 试验结果表明, 脱酸后历史文献的暗黄度明显减轻, 纸张酸性能基本去除, 真空冷冻干燥法能有效控制历史文献的收缩变形.

[关键词] 历史文献, 脱酸保护, 冷冻干燥, 工艺研究

[中图分类号] TB69; TU242.5 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1672-1292(2013)02-0037-04

Study on the Vacuum Freeze-Drying Properties for Deacidified Paper Literature

Zhan Yanping¹, Li Chao¹, Yu Yuejin¹, Zhang Jinping², Zheng Dongqing²

(1. School of Energy and Mechanical Engineering, Nanjing Normal University, Nanjing 210042, China)

(2. Nanjing Museum, Nanjing 210016, China)

Abstract: In order to keep a good shape after deacidification and drying, a vacuum freeze-drying method is carried out on the deacidified paper literature. The method of curve analysis is used to find out the temperature of eutectic point and partial parameters of pre-freezing and drying are studied. Radiation and thermal conductivity of heating methods shows a good result by analyzing the freeze-drying curve. The results of experiment indicate that the dark yellow of paper reduces significantly and the acid of paper is eliminated basically, and vacuum freeze-drying can control the shrinkage deformation of paper literature effectively.

Key words: paper literature, deacidification protection, vacuum freeze-drying, technology research

我国众多博物馆、图书馆、文物局等机构收藏有大量的近现代文献, 它们是中华民族珍贵的文化遗产, 具有不可复制的重要历史文化价值. 由于当时的经济和技术所限, 大量文献使用了质量不高的机制纸张印刷, 随着时间的推移, 酸化作用已使得大量近现代历史文献脆化变质, 文献本身材质已相当疲弱^[1,2]. 据国家图书馆对其收藏的文献进行纸张酸性检测, 在所有文献中, 近现代文献酸化最为严重, 中度以上破损比例超过 90%, 民国初年的文献已 100% 破损, 有相当数量已经完全失去机械强度^[3]. 针对近现代文献酸化日益严重、历史文化资源面临断层的严峻现状, 从科学保护中华民族文化资源的高度出发, 对适应近现代文献, 特别是馆藏数量庞大的图书类文献进行规模化脱酸保护处理的技术方法进行了研究.

真空冷冻干燥 (Vacuum Freeze Drying) 是先将湿物料冻结到共晶点温度以下, 使液态水变成固态冰, 然后在一定的真空条件下直接升华为气态的水蒸气, 并用真空系统中的水汽凝结器将水蒸气冷凝, 从而达到干燥物料的目的^[4]. 其干燥过程是在低温低压下进行, 物料中的水分以固态升华的形式升华为气态, 可以有效克服液态表面张力所带来的收缩变形^[5].

本文把真空冷冻干燥技术应用于历史文献的干燥工艺中, 此方法有望能更好地保护历史文献原貌, 有效防止干燥文献时出现的收缩、变形等现象, 并避免其他直接烘干的方法对文献的安全造成危害. 然而, 真

收稿日期: 2013-03-20.

基金项目: 江苏省科技厅科技项目 (BE2008682).

通讯联系人: 李超, 教授, 研究方向: 机械电子工程、冷冻与干燥设备与工艺. E-mail: lichao@njnu.edu.cn

空冷冻干燥技术工艺过程较为复杂,发展至今其传热传质理论尚未完全成熟,还有许多问题亟待解决,目前尚未发现其在纸质历史文献脱酸保护中应用的研究报道. 本文就真空冷冻干燥技术应用于纸质历史文献干燥的工艺过程进行了初步研究,并探讨了真空冷冻干燥过程中的部分参数对冻干结果的影响,进一步的工艺研究和规模化应用研究还在进行中.

1 材料与方法

1.1 材料与设备

本试验选取两本酸化的历史文献作为研究对象,历史文献来源于个人收藏,出版于 1980 年,酸化平均 pH 值为 4.7.

本试验采用南京载智自动化设备有限公司的 ZD-A3 型真空冷冻干燥机,并对其做适当改造,以符合历史文献真空冷冻干燥的要求. 主要由制冷系统、加热系统、真空系统、自动化控制系统、数据采集系统等部分组成,如图 1 所示. 该真空冷冻干燥机的有效面积为 0.5 m^2 ,分别由上下加热板承担加热负荷,整个数据由电脑采集,真空冷冻干燥过程由电脑监控,采用 PH10 型称重显示控制仪观察物料的质量变化. 该设备冷阱温度为 $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$,采用 R404A 制冷剂,极限压力为 8 Pa ,PH10 型称重系统量程为 100 kg ,精度为 0.1 kg .

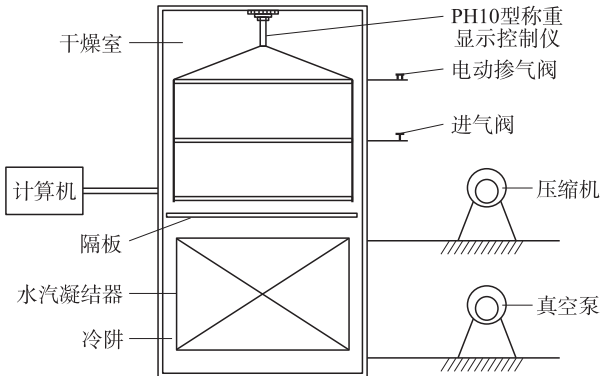


图 1 真空冷冻干燥器
Fig. 1 Vacuum freeze-drying equipment

1.2 方法

本试验采用真空脱酸的方法对纸质文献进行预处理,经过 PH10 型在线称重系统测出物料的质量及其含水量,将热电偶置于纸质文献内部,然后将历史文献平放在导热托盘,放入冷冻室内进行预冻,本设备冷阱温度为 $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

待历史文献完全冻结后,将导热托盘放入干燥室,并启动真空泵. 当真空室压力降到 8 Pa 左右时,打开加热板的控制开关,设置加热板的梯形加热参数,开始进行真空升华干燥. 整个冻干周期较长,所以采用了自动化控制系统.

影响其过程的因素包括共晶点温度、预冻方式、预冻速率、预冻温度、加热方式、加热温度、真空度、纸质历史文献的尺寸大小及冷阱温度等^[6]. 本试验旨在探索冷冻干燥过程的最佳工艺条件,即保证质量的同时,尽量缩短冻干时间、简化冻干过程.

2 结果与讨论

2.1 共晶点温度

共晶点温度就是指物料中的水分全部冻结的温度,在冷冻过程中,历史文献预冻的最终温度以其共晶点为依据. 文献必须在共晶点温度以下才能够进行升华,否则文献内若有部分液体存在,在真空状态下不仅会被迅速蒸发,使文献的体积缩小变形,而且会形成塌陷. 目前,对于共晶点(共融点)的测量方法主要有电阻法、差示扫描量热法(DSC)、数学公式推算法和低温显微镜直接观察等^[7].

本试验采用曲线分析法推算出历史文献的共晶点,图 2 为纸质历史文献预冻温度变化图,在 $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右时,曲线又趋于水平,由此表明物料温度维持不变. 根据分析得知,冷冻过程中物料在达到共晶点时凝固放热,其温度不变,待完全结晶后,温度才急剧下降,由特性可推断此物料共晶点在 $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右. 此方法测量简单,根据预冻曲线可直接得到,具有一定指导意义,但要得到精确的共晶点数据需进一步的试验研究.

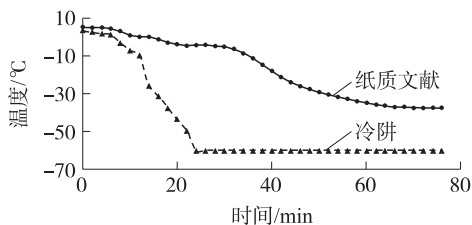


图 2 历史文献预冻温度变化曲线
Fig. 2 The pre-freezing temperature of paper literature

有研究表明^[8]不同物料的共晶点温度差别很大,同种物料不同浓度的共晶点也有差别,在进一步试验中须根据不同脱酸液的浓度来测定共晶点温度.

2.2 预冷温度

预冻阶段是将历史文献中的自由水和结合水冻结成冰,预冻速率是预冻过程重要的过程参数.对于纸质历史文献,预冻速率的快慢会影响到纸质历史文献中形成的冰晶颗粒大小,冰晶升华后,纸质历史文献形成的干燥层通道大小也不同.快速预冻形成的冰晶小、通道窄、水蒸气逸出困难,干燥效果欠佳;慢速预冻形成的冰晶较大、通道宽、水蒸气逸出容易,干燥效果明显.

本试验冷阱温度控制在 $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$,根据曲线分析法得出了此类文献的共晶点约为 $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$.为了保证纸质历史文献完全冻结,预冻温度一般要求比纸质历史文献的共晶点低 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[9].当历史文献内部达到 $-37\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右时,预冻温度比共晶点温度低 $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$,可判断历史文献完全冻结.图2中给出为本试验预冻时冷阱温度变化曲线,此次试验采用 $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的冷阱,温度较低属于快速冷冻,其特点是冷冻效率高、预冻时间短,但这种方式预冻耗能大.表1为不同温度下冰的升华潜热,即冰晶升华需要吸收热量,从表1可知,不同温度下冰的升华潜热不同,但相差很小,因此需要进一步研究提高预冻温度,以减少能耗,提高效率.

表1 不同温度下冰的升华潜热

Table 1 Latent heat of ice in different temperature

温度/ $^{\circ}\text{C}$	-50	-40	-30	-20	-10	0.01
升华潜热/ (kJ/kg)	2 837.8	2 838.6	2 838.6	2 837.9	2 838.5	2 834.2

2.3 冷冻干燥

升华阶段是在纸质历史文献预冻完成后,对冻干箱抽真空,文献内的水分借助于文献内部和冻干箱之间的水蒸汽压力差,由固态冰升华为水蒸汽,被更低温度的冷凝器捕集凝结,实现文献的水分转移,从而达到干燥文献的目的.试验采用了经济有效的冷阱法来收集升华后的水蒸汽,即在真空箱中设置一个冷阱将升华时的水蒸汽凝结成冰,待真空冷冻干燥结束后,将冰融化排除.采用冷阱法一方面是捕集纸质历史文献升华出来的水蒸汽,另一方面还可以减少真空泵的工作负担,保证干燥箱具有较低的真空度^[10].

加热方式影响纸质历史文献升华的快慢,本试验干燥箱主要是由辐射板、加热板、导热托盘、冷阱等组成.其热源是由两块加热板和一块辐射板提供,最上面的辐射板仅起到辐射作用,下面两块辐射板既有辐射又有导热作用,导热是通过导热托盘把辐射板传递的能量传递给纸质历史文献,这样可以避免历史文献与温度较高的辐射板直接接触,而导致纸质历史文献出现融化、局部温度过高等现象.本试验为确保纸质文献在真空冷冻干燥下不变形,采用辐射导热联合干燥的方式进行真空冷冻干燥,其特点是辐射加热均匀、导热加热效率高.纸质历史文献的冻干曲线如图3所示,纸质历史文献预冻温度约为 $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$,冷阱温度维持在 $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$,在升华干燥阶段温度变化缓慢,随着时间推移,温度逐渐升高,到达解析干燥阶段时温度迅速上升.整个冻干过程温度变化平缓,表明了辐射导热联合干燥加热均匀,加热速率较快.但这种加热方式能耗高,需进一步试验探索.

本试验采用的纸质历史文献在脱酸干燥以前已严重发黄,有部分已严重脆化,由于长时间的积累,文献上含大量污渍.图4为脱酸真空冷冻干燥后纸质历史文献的形状,脱酸冻干后的历史文献平整度较好,历史的暗黄度明显减轻,图书上部分污渍也被很好地去除,油墨字迹清晰,纸张形状也保持完好,但文献边缘处有少量变形.本次试验采用的历史文献属于中文图书, $\text{pH}=4.7$,小于纸张酸性变质的临界值,酸化已相当严重.经过脱酸干燥后, pH 值可达到7.6,表明纸质历史文献脱酸效果良好.

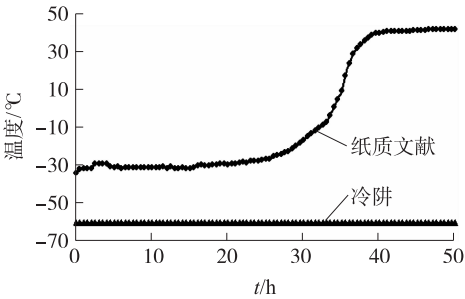


图3 冻干温度曲线

Fig. 3 Temperature curve on vacuum freeze-drying

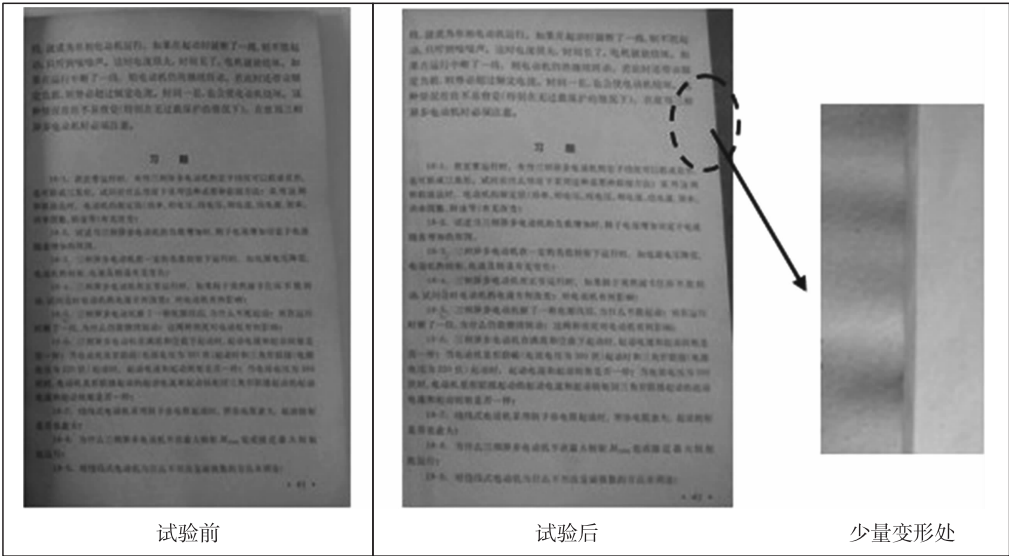


图 4 文献处理前后的效果对比
Fig. 4 The effect of literature before and after processing

3 结论

本文主要是检验真空脱酸的效果和真空冷冻干燥处理脱酸纸质历史文献的可行性. 研究结果表明历史文献脱酸效果良好,真空冷冻干燥技术可以克服液态表面张力所带来的收缩变形等不良影响,很好地保护了纸质历史文献的原貌,但局部有少量变形,整个冻干过程耗时较长. 在进一步试验中,需对纸质历史文献进行预处理并适当降低加热温度,以减少纸张收皱变形.

[参考文献] (References)

[1] Malesic J, Kolar J, Strlic M, et al. Photo-included degradation of cellulose[J]. Polymer Degradation, 2005, 89: 64–69.

[2] Cappitelli F, Pasquariello G, Tarsitau G, et al. Scripta manent assessing microbial risk to paper heritage[J]. Trends in Microbiology, 2010, 18: 538–542.

[3] 张金萍. 近现代文献酸化危机与防治思考[J]. 文物保护与考古科学, 2008, 20(S1): 95–97.

Zhang Jinping. Thoughts on acidification crisis and prevention of modern literature [J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2008, 20(S1): 95–97. (in Chinese)

[4] Paull R E. Effect of temperature and relative humidity on fresh commodity quality[J]. Post Harvest Biology and Technology, 1999, 15: 263–277.

[5] 房圆圆. 木质文物真空冷冻干燥脱水研究[D]. 杭州: 浙江大学制冷与低温研究所, 2008.

Fang Yuanyuan. Experimental study on vacuum freeze-drying of archaeological wooden artifacts[D]. Hangzhou: Institute of Refrigeration and Cryogenics, Zhejiang University, 2008. (in Chinese)

[6] 高福成, 刘志胜, 李修渠. 冻干食品[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1998.

Gao Fucheng, Liu Zhisheng, Li Xiuqu. Freeze-Dried Food[M]. Beijing: China Light Industry Press, 1998. (in Chinese)

[7] Velardi S A, Barresi A A. Development of simplified models for the freeze-drying process and investigation of optimal operating conditions[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2008, 86(1): 9–22.

[8] Lovisa D, Ingid H R. Conservation of the warship vasa-the treatment and the present problems[C]//International Congress on The Conservation and Restoration For Architectonical Objects. NaRa; 2002: 29–38.

[9] 徐成海. 真空低温技术与设备[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007.

Xu Chenghai. The Technology and Equipment of Vacuum Cryogenic[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007. (in Chinese)

[10] 韩娜. 真空冷冻干燥技术研究进展[J]. 食品工程, 2007, 3(9), 28–30.

Han Na. Progress of study on vacuum freeze-drying technology[J]. Food Engineering, 2007, 3(9), 28–30. (in Chinese)

[责任编辑: 刘 健]