

真空微波-冷冻联合干燥在民国文献 脱酸中的应用研究

顾宇¹, 李超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] 采用真空微波-冷冻联合干燥工艺对脱酸后的整本文献进行干燥, 探讨了该工艺的部分过程参数, 通过比较真空冷冻干燥采用微波预处理与不采用微波预处理时的冻干曲线以及对比文献干燥前后的品质, 得出真空微波-冷冻联合干燥工艺在民国文献水溶液脱酸中是有效可行的, 该工艺可保证文献干燥品质, 同时提高干燥效率。

[关键词] 微波干燥, 真空冷冻干燥, 历史文献, 工艺研究

[中图分类号] G253.6; TF351.4 [文献标志码] A [文章编号] 1672-1292(2015)01-0049-06

Study on Application of Microwave Assisted Vacuum Freeze Drying in the Deacidification of Paper Literature

Gu Yu¹, Li Chao¹, Zhang Jinping², Zheng Dongqing²

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

Abstract: Microwave assisted vacuum freeze drying is applied to dry the acid-processed paper literature. Partial parameters of the technology are studied. The difference of freeze drying curve and effects between microwave assisted vacuum freeze drying and traditional vacuum freeze drying are analyzed by comparing the drying process, drying time and the quality of the literature. The results of experiment indicate that the new technology is feasible and effective, the drying efficiency is improved while the drying quality is guaranteed.

Key words: microwave vacuum drying, vacuum freeze drying, historic relics, technology research

民国文献是指编纂、出版于 1912~1949 年期间的一切图书、期刊以及报纸等文献, 由于这一时期国内的造纸工艺刚由传统的手工造纸转为大批量机械造纸, 造纸工艺粗糙, 为以后的长期保存留下易于酸化破损的隐患。在我国公共图书馆所藏的各类文献中, 民国文献的酸化和老化损毁状况最为严重^[1]。以南京图书馆为例, 陈绪军^[2]等人于 2011 年测试了其馆藏的 1 万余册民国时期图书, 结果显示其平均 pH 值为 3.954, pH 值小于 5 的图书占总量的 85.41%, 属于严重酸化, 民国文献的保存现状堪忧。

目前对这类文献进行保护的方法主要是阻止其酸化进一步加剧, 使酸化的纸张恢复中性或弱碱性, 同时在纸张中加入一些保护和固化药剂。已见报道^[3]的纸张脱酸保护主要有 3 类方法: 气相脱酸法、有机溶剂脱酸法和水溶液脱酸法。气相脱酸法由于其工艺条件的限制, 渐渐被有机溶剂脱酸法所代替; 有机溶剂脱酸法应用广泛, 目前国际上主流的 BookKeeper 脱酸工艺、Booksaver 脱酸工艺、Papersaver 脱酸工艺和韦托法均属于有机溶剂脱酸法^[4], 但有机溶剂易燃、毒性强, 安全隐患高且不适用于圆珠笔、复写纸等油性字迹; 水溶液脱酸法具有环境安全、便于操作、经济性好、脱酸效果佳等优点, 但前期的技术工艺存在干燥处理后图书皱缩、变形、不易于规模化处理等缺陷, 若能够解决这些问题, 水溶液脱酸法将有望在整本图

收稿日期: 2014-08-07.

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2014BAK09B05).

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@nju.edu.cn

书规模化脱酸保护方面获得广泛的应用^[5]。

目前已有不少学者致力于水溶液脱酸法处理后图书干燥方法的研究和工艺改进。例如,南京博物院郑冬青等人^[6]对传统水溶液脱酸法进行了改进,提出用真空微波技术对整本文献进行干燥处理,该方法的优点是可以高效去除文献中的水分,大大缩短了文献的处理周期。进一步的实验研究发现,该方法在后期干燥阶段,存在加热不均、局部焦糊等现象。詹艳平等^[7,8]则提出用真空冷冻干燥法对整本纸质文献进行干燥处理,有效地解决了水溶液脱酸处理后图书皱缩变形的问题。但该法干燥耗时长,能耗大,工艺尚不够成熟。为了在保证图书干燥品质的同时缩短干燥周期,课题组提出采用真空微波与冷冻联合干燥工艺对脱酸后整本文献进行高效脱水和稳形干燥处理。

1 联合干燥工艺的技术原理及特点

微波干燥是在电磁场的作用下,物料内的极性分子(如水分子)从原来的随机分布转变为按照电场极性排列,并随着电磁场的极性变换不停运动,这种摩擦作用能使物料迅速升温。微波干燥时对干燥室施加一定真空度,可降低文献中所含脱酸液体的沸点,从而能够在较低的温度下实现文献的快速脱水,降低高温对脱酸文献各项性能指标的影响。但真空微波干燥存在加热不均匀、辉光放电^[9]等问题,加热不均匀会引起文献局部过热,出现焦糊的现象;辉光放电是当电场强度高于介质临界值时发生空气击穿的现象,会造成干燥产品变性,并可能损坏设备。随着真空度的增加,空气击穿所需的场强值也降低,更容易发生辉光放电。因此,真空微波干燥中,真空度要严格控制在安全范围内。

真空冷冻干燥是指将湿物料冻结到共晶点以下,使水分变成固态的冰,然后在较高的真空度下,使冰直接升华为水蒸汽,再利用真空系统中的水汽凝结器将水蒸汽冷凝,从而获得干燥制品^[10]。真空冷冻干燥技术的特点是可以最大程度地保持被干燥物料结构和形态不因失去水分而改变和收缩变形,在升华过程中,溶于水的可溶性物质析出,避免了一般干燥方法中因物料内部水分向表面迁移而造成的表面硬化的现象。该方法虽然可以很好地保持物料的品质,但由于真空条件下传热较差,导致干燥时间非常长,长时间维持真空环境使得干燥成本很高。

课题组前期研究发现整本文献脱水干燥后的收缩变形过程与文献中的含水量有关。干燥初期,文献纸张含水量高,相对于微波源保持一定运动,在整体加热场温度限定在某一安全温度的情况下,局部的加热不均对文献纸张和油墨的安全性影响较小;随着含水量的降低,图书中水分减少且分布不均,特别是文献内部由于散热不畅,局部过热的影响随之增大,即使是少量微波能也能使纸张快速升温至很高水平,严重时可引起局部焦糊,金属装订图书更为明显。因此,课题组提出对水溶液脱酸处理过的文献,用真空微波法进行前期干燥,在文献水分降低到安全要求以上且纸张尚未收缩变形之前,转换采用真空冷冻干燥技术对文献进行后期干燥,以保证文献的干燥品质并提高其安全性。

2 实验材料与设备

2.1 实验材料

本实验的研究对象为民国时期纸质文物,但因此类文物比较珍贵,前期不宜直接用于试验研究。实验采用已出版 35 年以上、纸张严重酸化发黄、平均 pH 约为 4 的老旧图书,其纸质性质和酸化程度与民国时期纸质文物类似。实验文献分 2 组,脱酸后分别进行真空冷冻干燥和真空微波-冷冻联合干燥处理。

脱酸液为课题合作单位南京博物院文物保护所、南京工业大学根据此类纸质文献的酸化程度定量配置的多功能脱酸液,其主要成分为纳米氢氧化镁及少量醛类固色剂。该脱酸液不仅可以脱酸,还可以加固纸张,且其残留的弱碱能够使纸张长期保存^[11,12]。

2.2 实验设备与步骤

该实验主要由真空浸渍、真空微波预干燥和真空冷冻干燥 3 个步骤组成,分别完成对文献的脱酸、前期干燥和后期干燥。

2.2.1 真空浸渍系统

课题组采用自行研制的真空浸渍系统,包括真空浸泡箱、可升降载物平台、放气系统、真空系统、控制和检测系统等,其结构如图 1 所示。真空浸渍的目的是为了脱酸液能够更容易、均匀地渗透到不同部位的

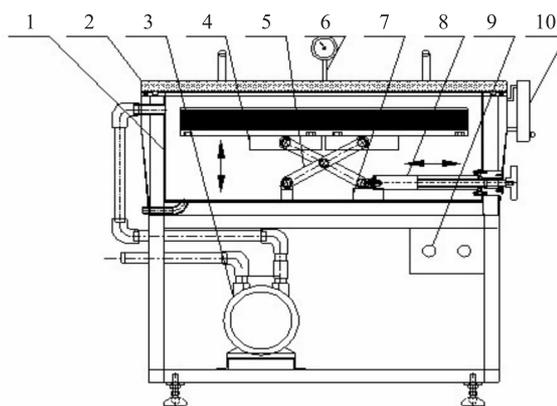
纸张中.其工作原理为:图书随平台下降至完全浸入盛有脱酸溶液的浸泡箱;加盖后,浸泡箱抽取真空,书籍内部压力随之下降,真空度稳定后,缓慢放入空气,脱酸液在压差的作用下向书籍内部快速浸润.

2.2.2 真空微波预干燥系统

本实验采用课题组自行研制的真空微波预干燥设备,主要包括微波真空加热箱、微波源、微波发生器、真空泵及旋转电机.微波真空加热箱内设有真空传感器、光纤测温传感器及电子称重装置,其结构如图2所示.

2.2.3 真空冷冻干燥系统

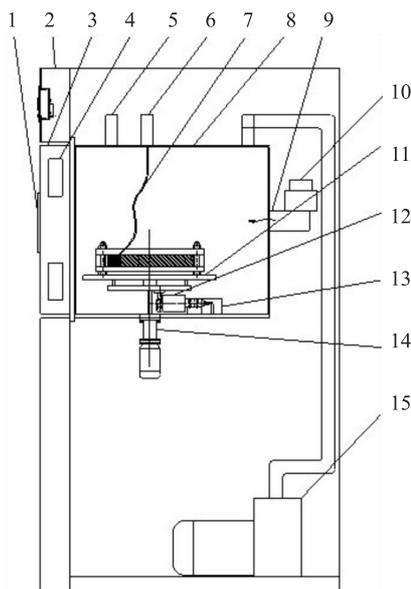
真空冷冻干燥是图书后期干燥的主要阶段.本实验采用课题组自行研制的真空冷冻干燥设备,其结构如图3所示,主要包括制冷系统、真空系统、加热系统、称重系统、控制及测温系统.干燥箱顶部装有1个PH10型在线称重仪;支架上安装3个电加热板,加热板内设有温度传感器并由温度控制器控制;干燥室压力由真空泵、自动掺气阀、真空压力表等装置自动控制.



1.真空浸泡腔;2.腔室盖;3.真空系统;4.可升降的物料平台;5.升降支架;6.真空度检测装置;7.可移动滑块;8.真空螺杆机构;9.电源控制系统;10.排气装置

图1 真空浸渍设备结构示意图

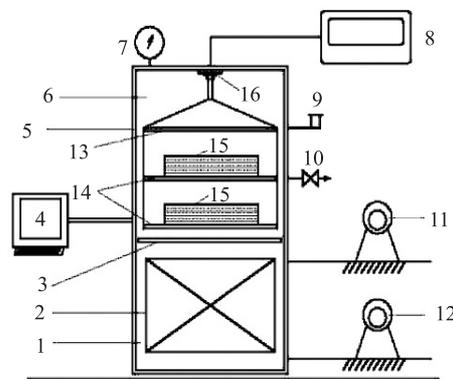
Fig.1 The device of vacuum soaking



1.透明视窗;2.壳体;3.活动门;4.门锁;5.真空传感器;6.传感密封头;7.光纤测温传感器;8.微波真空加热箱;9.微波发射器;10.微波源;11.秤盘;12.电子称重装置;13.屏蔽壳体;14.旋转电机;15.真空泵

图2 微波真空干燥设备结构示意图

Fig.2 The device of vacuum microwave drying



1.冷阱;2.水汽凝结器;3.隔板;4.计算机;5.绝热板;6.干燥箱;7.压力表;8.PID控制器;9.自动掺气阀;10.进气阀;11.压缩机;12.真空泵;13.辐射板;14.加热板;15.纸质文献;16.PH型在线称重仪

图3 真空冷冻干燥设备结构示意图

Fig.3 The device of vacuum freeze-drying

2.3 实验步骤

(1)将由专用夹具固定的整本图书置于盛有脱酸液的真空浸渍容器,并对容器多次抽-放真空,直至图书完全浸润.

(2)将脱完酸的文献置于微波加热箱中进行预干燥,当图书达到真空冷冻干燥所需的含水量(20%~30%)时,控制程序自动切断微波输出,预干燥过程完成.

(3)将经过微波干燥的文献转移至真空冷冻干燥设备的制冷室,设置预冻温度(预冻温度一般要求比冻干物料共晶点温度低5~10℃^[13],前期通过电阻法测得本次实验用脱酸溶液的共晶点温度为-1.2℃).

样品达到预冻温度后,将其置于加热板层,启动真空泵,启动自动控制加热程序,当纸质文献中心温度达到 5 ℃时,即认为实验结束^[14]. 具体实验操作参数如表 1 所示.

表 1 实验参数

Table 1 Experiment parameters

微波干燥温度/℃	微波干燥功率/W	极限真空度/Pa	预冻温度/℃	加热板温度/℃
50	800	8	-25	25

3 结果与讨论

3.1 真空抽放次数对纸质文献脱酸效果的影响

纸质文献脱酸效果除了受脱酸液自身特性影响外,还受实验操作时真空抽放次数的影响. 由于抽放真空需要匀速缓慢进行,进行 1 次循环至少需要 5 min,考虑到图书不能长久的浸泡,可通过增加真空抽放次数以达到预期渗透效果. 如表 2 所示,真空抽放的次数越多,纸质文献脱酸效果越好,实验时可根据文献厚度适当增加真空抽放次数.

表 2 不同真空抽放次数对图书 pH 值的影响

Table 2 The influence on pH by the frequency of vacuum operation

真空抽放次数	0	6	12	18
纸张 pH	5.39	7.60	8.12	9.16

3.2 微波干燥温度对干燥时间的影响

微波干燥温度是指微波干燥时设定的极限温度. 当干燥箱的温度达到极限温度点时,微波干燥设备就会立即切断微波功率,在此温度区来实现恒温干燥. 一般来说干燥温度为 50 ℃时,干燥时间需 60 min,干燥温度越高,所需干燥时间越短,但应避免把干燥温度设置得过高.

3.3 冷冻干燥

冷冻干燥主要包括升华干燥和解析干燥 2 个过程. 前者是干燥的主要过程,物料中 90%的水分在这一阶段去除. 将冻结后的文献置于真空箱中加热,其冰晶就会升华成水蒸气逸出,冰晶升华后残留的空隙则成为水蒸气的逸出通道. 本实验采用导热为主辐射为辅的加热方式,通过温度探头在线监测文献的中心温度,其变化如图 4 所示. 文献中心温度逐渐上升,当温度上升至 -10 ℃左右时,升温速率开始趋于平缓,这是由于随着冷冻干燥的进行,传给升华界面的热量等于升华界面逸出的水蒸汽升华时所需的热量,升华界面的温度和压力达到了平衡. 当温度接近 0 ℃时,进入解析干燥阶段,升温速率加快,此阶段去除的是文献内部的结构水,干燥时间不宜过长.

将同等厚度、酸化程度相近的脱酸文献在没有微波预干燥情况下直接采用真空冷冻干燥,其中心温度变化如图 5 所示. 由图 5 可知,相同的参数条件下,采用微波预干燥的和未用微波预干燥的冻干曲线都呈现相同的变化趋势,即温度上升逐渐趋于平缓. 两者的冻干时间分别为 33 和 123 h,前者所用的时间约为后者的 1/4. 这是由于微波预干燥去除了文献中的大部分水分,因而有效地缩短了真空冷冻干燥阶段升华

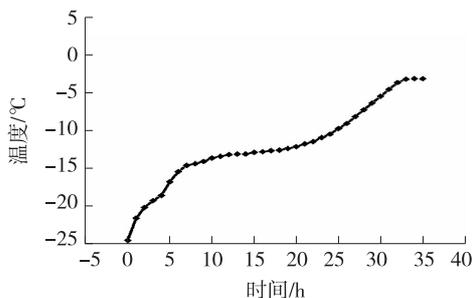


图 4 微波-冻干文献中心温度变化曲线

Fig. 4 Curves of microwave assisted vacuum freeze drying in temperature

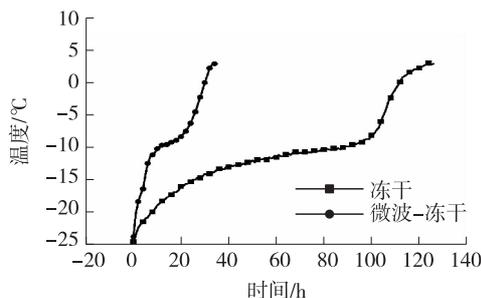


图 5 微波预干燥对干燥时间的影响

Fig. 5 Effects of microwave vacuum drying on drying time

解析所需的时间。

经过水溶液脱酸处理的整本文献在干燥后容易出现粘连、皱缩等现象,而经过真空微波和冷冻联合干燥处理的文献可以较好地避免文献变形、皱缩的现象。图6所示为文献在实验前后的外观对比图,由图6可见,经过脱酸处理,文献中原有的污渍、色斑被部分地去除,纸张的泛黄现象也有所减轻,干燥后的文献较好地保持了脱酸前文献的形状外观,仅在文献边缘处出现了轻微变形。



图6 文献试验前后对比

Fig. 6 The comparison of paper literature

4 结语

采用真空微波和真空冷冻联合干燥工艺对水溶液脱酸后的整本文献进行干燥处理是有效可行的。实验表明,该联合工艺不仅可以在保证安全性的条件下使干燥后的文献保持良好的形状,同时大幅缩减了文献干燥的时间,提高了干燥的效率,符合经济节能的要求,为水溶液脱酸法规规模化推广提供了技术依据。

[参考文献] (References)

[1] 张军. 百岁民国图书—从出版发行到保护抢救[J]. 图书馆工作与研究,2011(1):71-73.
Zhang Jun. Hundred years of books of Republic of China—on the publication and protection of books[J]. Library Work and Study, 2011(1):71-73. (in Chinese)

[2] 陈绪军. 南京图书馆馆藏民国时期文献酸化情况调研[J]. 数字与缩微影像,2013(3):4-7.
Chen Xujun. Research on Nanjing Library paper literature acidification of the Republic of China[J]. Digital and Micrographic Imaging, 2013(3):4-7. (in Chinese)

[3] 叶莉. 纸质图书的酸化危机与除酸处理[J]. 科技信息,2010(8):352.
Ye Li. The acidification and deacidification of paper literature[J]. Science and Technology Information, 2010(8):352. (in Chinese)

[4] 田周玲. 国外纸质文献批量脱酸工艺进展[J]. 中华纸业,2013(14):90-94.
Tian Zhouling. Technology process abroad on batch deacidification for literatures[J]. China Pulp and Paper Industry, 2013(14):90-94. (in Chinese)

[5] 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(S1):95-99.
Zhang Jinping. Thoughts on acidification crisis and prevention of modern literature[J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2008(S1):95-99. (in Chinese)

[6] 郑冬青,张金萍,陈潇俐,等. 微波真空技术在整本图书脱酸中的应用研究[J]. 兰台世界,2011(27):58-59.
Zheng Dongqing, Zhang Jinping, Chen Xiaoli, et al. The application of microwave vacuum freeze technology in paper literature deacidification[J]. Lantai World, 2011(27):58-59. (in Chinese)

[7] 詹艳平,李超,余跃进,等. 真空冷冻干燥过程参数对酸化纸质文献冻干过程的影响[J]. 制冷学报,2014(2):100-

- 105.(in Chinese)
- Zhan Yanping,Li Chao,Yu Yuejin,et al. Effect of vacuum freeze-drying parameters on acid paper literature[J]. Journal of Refrigeration,2014(2):100-105.(in Chinese)
- [8] 詹艳平,李超,余跃进,等. 酸化纸质文物水溶液真空脱酸和冷冻干燥试验研究[J]. 真空,2014(1):73-76.
Zhan Yanping,Li Chao,Yu Yuejin,et al. Experimental study on vacuum deacidification and vacuum freeze-drying for acid-processed paper relics[J]. Vacuum,2014(1):73-76.(in Chinese)
- [9] Gould J W,Kenyon E M. Gas discharge and electric field strength in microwave freeze-drying[J]. Journal of Microbiology,1971,6(2):151-167.
- [10] 徐成海. 真空干燥技术[M]. 北京:冶金工业出版社,2011:158-164.
Xu Chenghai. The Technology and Equipment of Vacuum Cryogenic[M]. Beijing:Metallurgical Industry Press,2011:158-164.(in Chinese)
- [11] 王鹤云,鲁钢,张金萍,等. N,N,N-三(乙氧基硅丙烷)三聚氰胺用于纸质文物保护[J]. 中国造纸,2012(11):39-43.
Wang Heyun,Lu Gang,Zhang Jinping,et al. Application of N,N,N-Tris(Triethoxysilylpropyl)melamine in paper culture heritage conservation[J]. China Pulp and Paper,2012(11):39-43.(in Chinese)
- [12] 王鹤云,鲁钢,张金萍,等. 纳米氢氧化镁应用于纸质文物的脱酸[J]. 中国造纸,2012(3):36-38.
Wang Heyun,Lu Gang,Zhang Jinping,et al. Deacidification of paper based cultural relics using Nano-Mg(OH)₂[J]. China Pulp and Paper,2012(3):36-38.(in Chinese)
- [13] 徐成海,张世伟,关奎之. 真空干燥[M]. 北京:化学工业出版社,2004:173-175.
Xu Chenghai,Zhang Shiwei,Guan Kuizhi. The Technology and Equipment of Vacuum Cryogenic[M]. Beijing:Chemical Industry Press,2004:173-175.(in Chinese)
- [14] 詹艳平,李超,余跃进,等. 脱酸处理后纸质文物的真空冷冻干燥试验研究[J]. 南京师范大学学报:工程技术版,2013,6(2):37-40.
Zhan Yanping,Li Chao,Yu Yuejin,et al. Study on the vacuum freeze-drying properties for deacidified paper literature[J]. Journal of Nanjing Normal University:Engineering and Technology Edition,2013,6(2):37-40.(in Chinese)

[责任编辑:严海琳]