

馆藏图书水溶液脱酸后干燥方式 对纸张品质影响的研究

侯赫男¹, 李超¹, 顾宇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] 研究了真空冷冻干燥(FD)、热风干燥(AD)、热风-真空冷冻联合干燥(AFD)3种干燥方式对图书经水溶液法脱酸并干燥后, 纸张的白度、色泽、抗张强度等品质的影响。结果表明FD在图书外观保持、纸张抗张强度、色泽方面优于AD、AFD, 但FD能耗最大、所需干燥时间最长; AD的干燥效果最差, 但干燥时间最短; AFD在耐折度保持方面优于FD、AD, 能耗及其他指标介于FD和AD之间, 是一种值得继续深入研究的干燥工艺。

[关键词] 图书干燥, 水溶液脱酸, 真空冷冻干燥, 热风干燥, 热风-真空冷冻干燥

[中图分类号] G253.6; TF351.4 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1672-1292(2016)04-0083-05

A Study of Effects of Different Drying Methods on the Quality Changes of Books Processed by Aquatic Deacidification

Hou Henan¹, Li Chao¹, Gu Yu¹, Zhang Jinping², Zheng Dongqing²

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

(2.Nanjing Museum, Nanjing 210016, China)

Abstract: Vacuum freezing drying (FD), hot air drying (AD) and a combined drying, using hot air drying in the initial phase and vacuum freezing drying in the final phase (AFD) for wet books after aquatic deacidification are compared in terms of drying time, drying energy, brightness, color, tensile strength, tearing strength, folding strength and sensory evaluation in the paper. The results showed that FD is the best choice in terms of the tensile strength, color and shape of books while FD costs the longest drying time and the largest drying energy. The drying quality of AD is the worst among the three methods while it costs the shortest drying time. The drying quality of AFD is between AD and FD. Considering the drying time and drying quality, AFD is worth further studying for wet books.

Key words: paper drying, aquatic deacidification, vacuum freezing drying, hot air drying, combined drying

纸张酸化问题是影响图书馆纸质文献保存寿命的首要因素, 普遍存在于国内外各大图书馆、博物馆、档案馆等馆藏机构中, 特别是民国时期的图书文献, 由于年代久远的问题, 酸化程度非常严重^[1-2]。对于此类酸化图书, 保护方法主要是脱酸处理。对亟待需要大规模脱酸处理的馆藏酸化图书, 水溶液脱酸法是最有效规模化脱酸的手段之一。

目前, 关于水溶液脱酸后图书干燥的研究国内报道并不多, 南京博物院郑冬青^[3]等人提出用真空微波技术对图书进行干燥处理。该方法的最大优点是可以高效去除文献中的水分, 缩短了文献的处理周期, 但在后期干燥阶段, 存在加热不均的问题, 若操作不慎, 甚至可能发生局部焦糊等现象; 詹艳平^[4-6]等人初步研究了真空冷冻干燥法, 但工艺尚不成熟。而对于热风干燥、热风-真空冷冻联合干燥整本脱酸图书的研究则处于空白阶段。

真空冷冻干燥的工作原理是把含有大量水分的物质, 预先进行降温冻结成固体, 然后在真空的条件下

收稿日期: 2016-06-07.

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2014BAK09B05)。

通讯联系人: 李超, 博士, 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

直接升华出水份,从而使干燥制品不失原有的固体骨架结构,保持物料原有的形态.但真空条件下传热较差,干燥时间非常长,使干燥成本很高^[7-8].热风干燥的工作原理是利用加热源提供的热能来加热干燥室内的空气,从而使物料周围空气与物料之间存在温度差,物料内的水汽由于温度差及压力差而蒸发出来,并由流动的热风将蒸发出来的水分带走,达到干燥的目的^[9-10].与真空冷冻干燥法相比,热风干燥的最大优点是能耗低,投资小,周转迅速,但热风干燥容易引起干燥物料品质的改变.为达到降低冷冻干燥能耗及成本、提高热风干燥物料质量的目的,可将真空冷冻干燥与热风干燥组合以降低干燥成本的同时,获得品质优良的干燥品.

本文分别采用真空冷冻干燥、热风干燥、热风-真空冷冻联合干燥对图书进行干燥试验,对干燥后纸张的白度、色差、抗张强度、撕裂度等指标进行对比分析,以探讨干燥方式的可行性.

1 实验材料与仪器

1.1 实验材料

实验采用已出版 35 年以上、纸张严重酸化发黄、平均 pH 约为 4~5 的旧图书,图书厚度约为 5 mm,用于本次对比试验的图书属于同一系列图书,即同一书名同一出版批次,且保存在同一地点的图书,其纸张性质与酸化程度与民国纸质文物接近.

1.2 实验试剂

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.

1.3 实验仪器

本次实验使用设备如下:固定夹具(课题组自行研制),真空脱酸浸渍设备(课题组自行研制),真空冷冻干燥机(课题组自行研制,如图 1),电热恒温鼓风干燥箱 DHG-9053A(上海焜南仪器有限公司),美国 CLEAN PH30 便携式酸度计(大迈仪器上海有限公司),DRK103B 白度颜色测定仪(济南德瑞克仪器有限公司),CHIN SPEG 便携式色差仪(深圳汉普检测仪器有限公司),梅特勒电子天平 MS1602S(上海习仁科学仪器有限公司),TMI 卧式拉力机 84-56(美国 TMI 集团),Buchel 撕裂度测试仪 83-20 ED30(美国 TMI 集团),TMI 耐折度仪(美国 TMI 集团),Buchel BV Precision Sample cutter(美国 TMI 集团),Buchel BV Triple Shear Cutte(美国 TMI 集团).

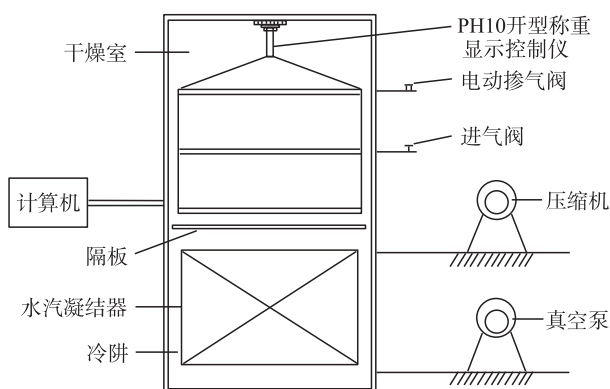


图 1 真空冷冻干燥设备示意图

Fig. 1 Schematic diagram of vacuum freeze-drying equipment

2 实验方法

具体的实验流程如图 2 所示.

3 实验结果分析

3.1 干燥时间分析

表 1 为不同干燥方式对干燥时间及能耗的影响.可见,在真空冷冻干燥(FD)、热风干燥(AD)、热风-真空冷冻干燥(AFD)3 种干燥方式中,AD 干燥图书的耗时最短,能耗最小,与 FD 相比能耗下降了 75%;FD 和 AFD 的干燥时间接近,热风-真空冷冻联合干燥过程中 AD 耗时 24 h,转换含水率为 30%,FD 耗时 31 h,因此计算得到 AFD 干燥的能耗为 119.88 kW·h,与 FD 相比下降了 34.5%.

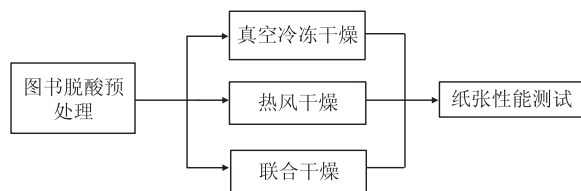


图 2 干燥方式对比试验流程图

Fig. 2 The flow chart of drying methods contrast test

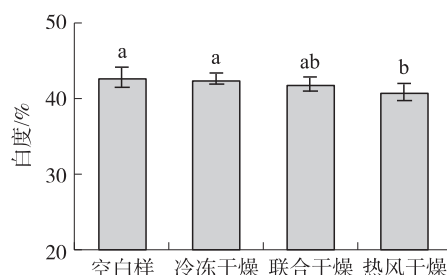
表 1 不同干燥方式对干燥时间及能耗的影响

Table 1 Effect of different drying methods on the drying time and energy

干燥方式	干燥时间/h	能耗/(kW·h)
FD	61	183
AD	41	45.92
AFD	55	119.88

3.2 不同干燥工艺对纸张白度的影响

图3为不同干燥方式对纸张白度的影响。干燥前、真空冷冻干燥、联合干燥、热风干燥的图书纸张白度分别为42.49%、42.54%、41.90%、40.83%。通过显著性检验可知,真空冷冻干燥的图书其白度与干燥前的图书无显著性差异($P>0.05$),热风干燥的图书其白度则有明显的下降($P<0.05$),而联合干燥的图书其白度值介于真空冷冻干燥和热风干燥之间,但与干燥前相比无明显下降($P>0.05$)。由图3可见,真空冷冻干燥、热风-真空冷冻联合干燥对图书纸张白度没有明显的影响,而热风干燥会引起图书纸张白度的下降。



图中 a, b 不同字母表示组间有显著性差异 ($P<0.05$), 空白样为干燥前的样品

图3 不同干燥方式对纸张白度的影响

Fig. 3 Effect of different drying methods on paper whiteness

3.3 不同干燥方式对图书纸张色差的影响

不同干燥方式色差比较结果如表2所示。FD干燥的图书,其 L^* 值与干燥前的样品接近($P>0.05$);而AFD、AD干燥的图书,其 L^* 值与干燥前样品都具有显著差异($P<0.05$), L^* 值均有明显的下降,说明AFD、AD干燥后的图书纸质色泽变暗。由综合色差 ΔE 可知,FD、AFD、AD三种干燥方式对图书纸质颜色的影响有显著差异,根据表2可判断,FD干燥后的图书颜色会发生不明显的变化;AFD干燥后的图书颜色会发生肉眼可识别的明显变化;而AD干燥后的图书颜色变化明显,与干燥前的样品颜色相差较大,三种干燥方式中,FD干燥后的图书颜色与原样最接近,AFD次之,AD干燥后的图书与原样相差最大。这可能是由于热风干燥时温度过高引起的,因为干燥过程中的温度和干燥时间是影响物料色变的主要因素,温度越高,干燥时间越长,色差就越大^[11]。

表2 不同干燥方式对纸张色差影响

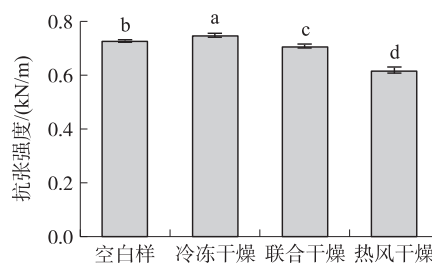
Table 2 Effect of different drying methods on paper color

干燥方式	L^*	a^*	b^*	ΔE
脱酸前	86.80±0.36a	-0.62±0.07b	12.82±0.29d	
FD	86.60±0.29a	-1.54±0.02c	14.56±0.22c	2.06±0.36c
AFD	84.20±0.20b	0.36±0.05a	15.62±0.15b	3.97±0.54b
AD	81.68±0.59c	-1.58±0.03c	17.60±0.22a	7.10±0.65a

表中 a, b, c, d 不同字母表示组间有显著性差异 ($P<0.05$), 空白样为干燥前的样品。

3.4 不同干燥方式对纸张抗张强度的影响

图4为不同干燥方式对图书抗张强度的影响。干燥前、FD、AFD、AD干燥后图书的抗张强度分别为0.727 kN/m、0.747 kN/m、0.707 kN/m、0.618 kN/m;经过脱酸和FD处理后的图书,其抗张强度有轻微的上升($P<0.05$),这主要是因为多功能脱酸液的作用以及FD最大程度保持了图书干燥前的品质;而经过AFD处理过的图书,其抗张强度有轻微的下降,AD干燥的图书,其抗张强度下降明显($P<0.05$),干燥温度对图书抗张强度有显著影响,由此推断热风干燥过程中,过高的温度是导致抗张强度下降的主要原因。



图中 a, b, c, d 不同字母表示组间有显著性差异 ($P<0.05$), 空白样为干燥前的样品

图4 不同干燥方式对纸张抗张强度的影响

Fig. 4 Effect of different drying methods on the tensile strength

3.5 不同干燥方式对纸张撕裂度的影响

图5为不同干燥方式下纸张撕裂度的变化。干燥前、FD、AFD、AD处理后图书的撕裂度分别为:145 mN、145 mN、142 mN、149 mN。通过显著性检验可知,无论是FD、AFD还是AD,纸张的撕裂度在干燥前后均无明显的变化($P>0.05$),与干燥前图书的撕裂度值接近,因此可认为水溶液脱酸和干燥处理对图书纸张的撕裂度没有显著影响,不同的干燥方式对图书纸张撕裂度的变化没有明显影响。

3.6 纸张耐折度分析

表3为不同干燥方式对纸张耐折度的影响。研究发现,同一本书不同纸页间耐折度变化较大,纸张的

耐折度在本实验中只作为参考数据,纸张的机械强度主要由抗张强度来衡量. 通过表中数据可以看出,同一本书纸张的耐折度相差极大,FD 处理后的图书纸张间耐折度数值相差达到 3 倍之多,耐折度的变化呈现了随机性. 从平均值的角度分析,AFD 效果最好,耐折度有明显上升,上升了约 4 次;而 AD 效果最差,耐折度下降了约 2 次,而 FD 处理后的纸张耐折度则介于 AFD 和 AD 之间,耐折度呈轻微上升,上升约 1 次,由此可见,从耐折度角度来看,联合干燥对纸张耐折度影响最小.

表 3 不同干燥方式对图书耐折度的影响

测量序号	耐折度/次			
	干燥前	FD	AFD	AD
①	10	19	16	9
②	12	7	13	16
③	20	24	37	14
④	11	16	11	8
⑤	10	14	20	10
⑥	9	17	19	10
⑦	16	24	5	15
⑧	13	7	21	12
⑨	19	11	14	9
⑩	16	6	16	12
平均值	13.6	14.5	17.2	11.5

3.7 图书外观分析

图 6-8 分别为采用 FD、AFD、AD 干燥后图书的样貌. 由图 6-8 可以看出,采用 FD 干燥脱酸后的图书,外观保持效果最佳,可以很好的保持图书原来的样貌,干燥后的图书更加平整,仅在图书侧边有微小的变形波纹;采用 AD 干燥脱酸后的图书,其外观保持效果最差,图书侧边的变形皱缩明显,且出现翘曲的现象;AFD 的干燥效果则介于 FD 和 AD 之间.

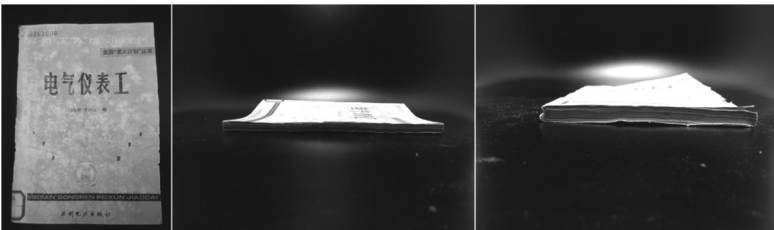


图 6 FD 干燥后图书外观
Fig. 6 Book appearance after FD drying

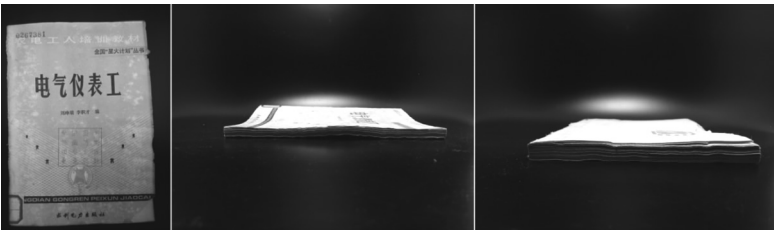
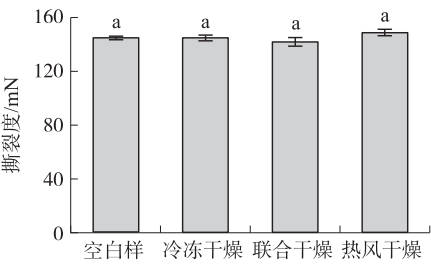


图 7 AFD 干燥后图书外观
Fig. 7 Book appearance after AFD drying



图中字母 a 表示组间无显著性差异 ($P>0.05$),空白样为干燥前的样品

图 5 不同干燥方式对纸张撕裂度的影响
Fig. 5 Effect of different drying methods on the paper tearing degree

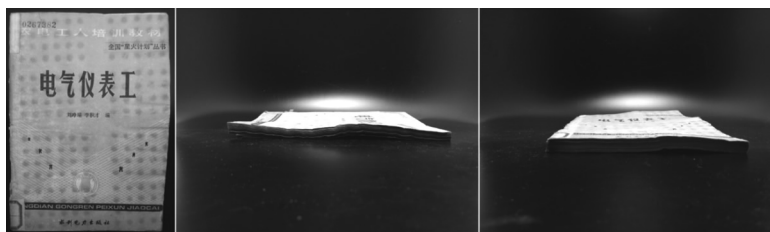


图8 AD干燥后图书外观

Fig.8 Book appearance after AD drying

4 结语

本文分别采用真空冷冻干燥、热风干燥、热风-真空冷冻联合干燥对水溶液脱酸后的图书进行干燥,并对干燥后图书白度、色差、抗张强度、撕裂度等方面的品质进行了对比分析,3种干燥工艺中,按干燥后图书的品质可排列为:FD>AFD>AD.从经济性方面考虑,热风干燥(AD)是最经济的,但是AD的干燥效果较差,纸张的光学性能、机械性能在干燥后都有明显的下降,外观保持效果也不佳;热风-真空冷冻联合干燥(AFD)的干燥效果虽然不及FD,但是却明显优于AD,且从能耗角度看,AFD比FD更加节能,是一种值得继续深入研究的图书干燥工艺.

[参考文献](References)

- [1] 荣杰. 国家图书馆藏民国文献调研与分析[J]. 国家图书馆学刊,2012,21(4):30-34.
RONG J. Survey and analysis on holdings of literature of the republic of China in the national library of China[J]. Journal of the national library of China,2012,21(4):30-34.(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 X J. Research on Nanjing Library paper literature acidification of the Republic of China[J]. Digital and micrographic imaging,2013(3):4-7.(in Chinese)
- [3] 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 D Q,ZHANG J P,CHEN X L,et al. Research on the application of microwave vacuum technology in deacidification of books[J]. Lantai world,2011(27):58-59.(in Chinese)
- [4] 詹艳平,余跃进,李超,等. 脱酸处理后纸质文物的真空冷冻干燥试验[J]. 实验室研究与探索,2014,33(9):40-43,60.
ZHAN Y P,YU Y J,L C,et al. Experimental study on vacuum freeze-drying for acid-processed paper relics[J]. Research and exploration in laboratory,2014,33(9):40-43,60.(in Chinese)
- [5] 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 Y P,LI C,YU Y J,et al. Experimental study on vacuum deacidification and vacuum freeze-drying for acid-processed paper relics[J]. Vacuum,2014(1):73-76.(in Chinese)
- [6] 詹艳平,李超,余跃进,等. 酸化纸质历史文献冷冻干燥特性研究[J]. 南京师范大学学报(工程技术版),2013,13(2):37-40.
ZHAN Y P,LI C,YU Y J,et al. Study on the vacuum freeze-drying properties for deacidified paper literature[J]. Journal of Nanjing normal university(engineering and technology edition),2013,13(2):37-40.(in Chinese)
- [7] 徐成海. 真空低温技术与设备[M]. 北京:冶金工业出版社,1995:105-111.
XU C H. Vacuum cryogenic technology and equipment[M]. Beijing:Metallurgical Industry Press,1995:105-111.(in Chinese)
- [8] 肖宏儒,王立富,曹曙明,等. 微波气流干燥技术用于菊花烘干的研究[J]. 农牧产品开发,1999(9):22-24.
XIAO H R,WANG L F,CAO S M,et al. Application of microwave air drying technology in Chrysanthemum drying[J]. Agriculture products development,1999(9):22-24.(in Chinese)
- [9] 徐艳阳. 毛竹笋真空冷冻与热风联合干燥研究[D]. 无锡:江南大学,2005.
XU Y Y. The research on vacuum freezing and hot air combing drying of bamboo shoots[D]. Wuxi:Jiangnan University, 2005.(in Chinese)

(下转第92页)

- [8] 祁琦. 巯基乙酸异辛酯的合成新工艺研究[D]. 郑州:郑州大学,2009.
QI Q. A new process for the synthesis of isooctylthioglycolate[D]. Zhengzhou:Zhengzhou University,2009.(in Chinese)
- [9] 林军. 丁酮-水体系的错流液液萃取分离方法:CN101328112[P]. 2008-12-24.
LIN J. A separation method of Butanone-water system by cross flow liquid extraction:CN101328112[P]. 2008-12-24.
(in Chinese)
- [10] 顾正桂,林军. 多功能夹套式液液平衡釜:CN2626572[P]. 2004-07-21.
GU Z G, LIN J. Multifunctional clamping sleeve type liquid liquid equilibrium kettle:CN2626572[P]. 2004-07-21.
(in Chinese)
- [11] 林军,冯佳佳,顾正桂. 丁酮-水-丙三醇三元体系液液平衡数据的测定与关联[J]. 化学工程,2010,38(11):56-59.
LIN J, FENG J J, GU Z G. Determination and correlation of liquid-liquid equilibrium data for butanone-waterglycerin ternary system[J]. Chemical engineering,2010,11(38):56-59.(in Chinese)

[责任编辑:严海琳]

(上接第 87 页)

- [10] 魏巍. 不同干燥技术对绿茶品质影响的研究[D]. 福州:福建农林大学,2009.
WEI W. The research on the effect of different drying technology on the quality of green tea[D]. Fuzhou:Fujian Agriculture and Forestry University,2009.(in Chinese)
- [11] SOMKIAT P,PAVEENA P,SOMCHART S. Effective diffusivity and kinetics of urease inactivation and color change during processing of soybeans with superheated-steam fluidized bed[J]. Drying technology,2004,22(9):2 095-2 118.

[责任编辑:陈 庆]