

Verfahren der Massenentsäuerung von Papier

Peter Schwerdt

Battelle-Institut e.V.
Am Römerhof 35
W-6000 Frankfurt am Main 90
Deutschland

Ursache für die geringe Haltbarkeit der meisten industriell hergestellten Papiere ist die vor etwa 120 Jahren eingeführte Harz/Alaun-Leimung, die Säure und säurebildende Substanzen im Papier hinterläßt. Der unaufhörliche Zerfallsprozeß kann nur durch eine chemische Neutralisierung der Säuren im Papier gestoppt werden. Abgeleitet von bestehenden Techniken zur Einzelblatt-Behandlung wurden international verschiedene Massenentsäuerungsverfahren entwickelt, die für gebundene Bücher, Dokumente und verschiedenste Formate im großen Maßstab einsetzbar sein sollen. In Versuchsanlagen werden zur Zeit ein Gas-Verfahren und verschiedene Flüssigbehandlungen erprobt. Im Auftrag der Deutschen Bibliothek wurde ein umweltverträgliches Verfahren zur Papierentsäuerung mit Magnesiummethylcarbonat (MMC) in flüssiger Phase entwickelt. Die Anlage ermöglicht eine wesentliche Beschleunigung der Trocknungsschritte durch Mikrowellenerwärmung und zeichnet sich durch eine kompakte Bauweise und große Bedienungsfreundlichkeit aus.

PAPIERZERFALL, PAPIERKONSERVIERUNG, MASSENENTSÄUERUNG, PAPIER-ENTSÄUERUNG, MAGNESIUMMETHYLCARBONAT, DIE DEUTSCHE BIBLIOTHEK, DEUTSCHES MMC-VERFAHREN

1 Einführung

Weltweit sind die Bestände der Bibliotheken und Archive durch den Zerfall säurehaltiger Papiere gefährdet. Betroffen sind nahezu alle Bücher und Dokumente aus den letzten 140 Jahren. In den deutschen Bibliotheken und Archiven sind heute schon bis zu 30 % der Sammlungen geschädigt, und der Säurezerfall geht unaufhörlich weiter.

Ursache für den schädlichen Säuregehalt der modernen Papiere ist die Einführung der Harz-Alaun-Leimung mit Beginn der industriellen Papierherstellung. Der durch die Säure im Papier ausgelöste hydrolytische Abbau der Cellulosefasern läßt das Papier verspröden und brüchig werden.

Die Folge ist eine schnelle Alterung der Papiere, die durch ungünstige Aufbewahrungsbedingungen wie Wärme, hohe Luftfeuchtigkeit und Klimaschwankungen noch verstärkt wird. Die Grenze der Benutzbarkeit kann bereits nach 50 bis 100 Jahren erreicht sein.

Mit handwerklichen Verfahren der Papierrestauratoren ist den rapide zunehmenden Schäden bei weitem nicht genügend Kapazität entgegenzusetzen, abgesehen von den hohen Kosten einer Aufarbeitung. Eine andere Möglichkeit, um wenigstens den

Informationsgehalt der Werke sichern zu können, ist die Verfilmung des gefährdeten Schriftgutes. Angesichts der hohen Kosten einer Verfilmung mit bis zu 150,- DM pro Buch und auch mit der Absicht, die Bestände in der Originalsubstanz zu erhalten, wird große Hoffnung auf die Entwicklung kostengünstiger Massenkonservierungsverfahren gesetzt.

2 Papierkonservierung durch Massenentsäuerung

Die Entsäuerung bewirkt eine chemische Neutralisierung der Säure im Papier und die Ablagerung einer alkalischen Pufferreserve. Die verschiedenen international entwickelten Massenentsäuerungsverfahren sollen im großen Maßstab für Bibliotheks- und Archivgut einsetzbar sein /1/,/2/. Verwendet werden entweder gasförmige Substanzen wie Diethyl-Zink (DEZ-Verfahren) oder Ethylenoxid und Ammoniak (Ethanolamin-Prozeß) oder flüssige, nichtwässrige Lösungen, z. B. Magnesiummethylcarbonat (Wei T'o-Verfahren und Deutsches MMC-Verfahren) oder andere Magnesiumalkoxide (FMC/Lithco-Verfahren).

Während das DEZ-Gasverfahren aufgrund der komplexen Technik und der hohen Sicherheitsanforderungen nur als Großanlage in Frage kommt, sind die einfacheren, mit Flüssigkeiten arbeitenden Verfahren unter Kostenaspekten auch für geringere Behandlungskapazitäten zu realisieren /3/.

Alle Verfahren befinden sich noch in der Entwicklungs- und Testphase. Die bisher vorliegenden Ergebnisse bestätigen die Wirksamkeit der Methoden und ihre prinzipielle Eignung für die Papierentsäuerung. Bei allen Prozessen können jedoch noch unerwünschte Nebenwirkungen auftreten, die durch Unverträglichkeiten mancher Materialien mit den Behandlungschemikalien ausgelöst werden. An Verbesserungen wird gearbeitet.

3 Deutsche Forschungen

Das Deutsche Bundesministerium für Forschung und Technologie fördert das Projekt "Massenkonservierung" der Deutschen Bibliothek. Die Forschungsarbeiten, die beim Battelle-Institut in Frankfurt durchgeführt werden, sollen dazu beitragen, Verfahren für die Konservierung gefährdeten Bibliotheks- und Archivgutes zu entwickeln und zur Anstandsreife zu bringen.

In einer Grundlagenuntersuchung wurden die international bekannten Entwicklungen zur Massenkonservierung verglichen und nach technischen und qualitativen Kriterien beurteilt /4/. Als vielversprechend für den Bedarf kleinerer und mittlerer Bibliotheken erschienen vor allem die MMC-Verfahren.

In der zweiten Projektphase wurden zusammen mit der Deutschen Bibliothek eigene Entwicklungsarbeiten aufgenommen, um die bisherigen Schwachstellen des MMC-Verfahrens zu beseitigen und die praktische Realisierung der Massenkonservierung voranzutreiben. Eine erste Deutsche MMC-Versuchsanlage mit einer Behandlungskapazität von jährlich bis zu 200.000 Büchern wurde im vergangenen Jahre bei Battelle in Frankfurt fertiggestellt (siehe Abbildungen 1 und 2).

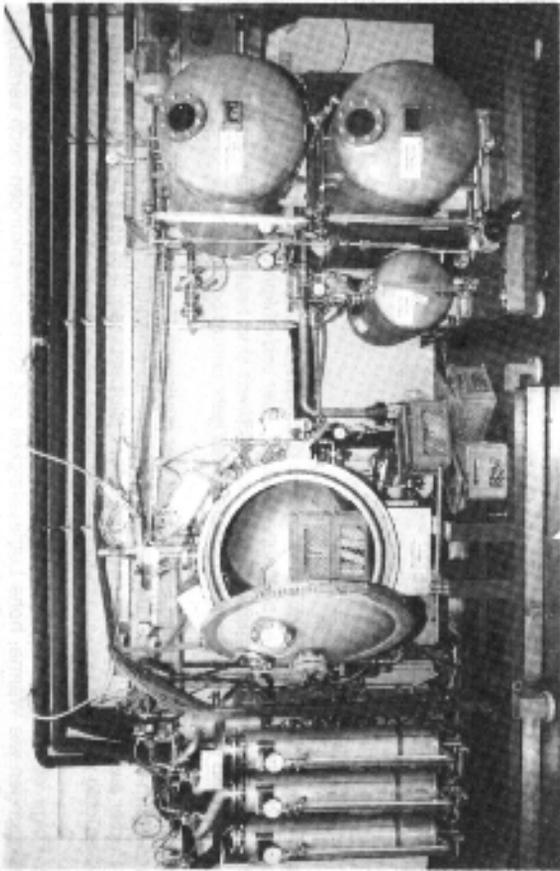


Abbildung 1: Ansicht der Deutschen Versuchsanlage zur MMC-Massenkonservierung im Battelle-Institut e.V., Frankfurt.

Zu den wesentlichen Merkmalen gehören der geschlossene Lösemittelkreislauf, eine mehrstufige Aufreinigung, eine effektive Mikrowellen-Vakuumtrocknung und die automatische Prozesssteuerung. Die Anlage vereint daher Umweltschonlichkeit, leichte Bedienbarkeit, kurze Behandlungszeiten und platzsparende Bauweise.

4 Ablauf der MMC-Paparentsäuerung

Die Entsäuerungsbehandlung kann grundsätzlich in die drei Stufen Vortrocknung, chemische Neutralisierung und Nachdrehung unterteilt werden (siehe Abbildung 3). Bei der deutschen Anlage laufen alle Schritte in einer Behandlungskammer ab, die etwa 80 bis 100 Bücher füllt.

Die bei anderen Verfahren sehr zeitaufwendige Vortrocknung der Bücher wird durch eine Vakuumtrocknung mit gleichzeitiger Erwärmung über Mikrowellenenergie auf wenige Stunden verkürzt.

In Anschließ an die Vortrocknung wird die Behandlungskammer mit der alkalischen Behandlungslösung gefüllt. Basierend auf dem ursprünglichen Weil T'o-Verfahren wird eine karbonisierte Lösung von Magnesiumalkoholat, verdünnt mit inerten organischen Lösemitteln, eingesetzt. Die Tränkung der Bücher unter Druck dauert nur wenige Minuten.

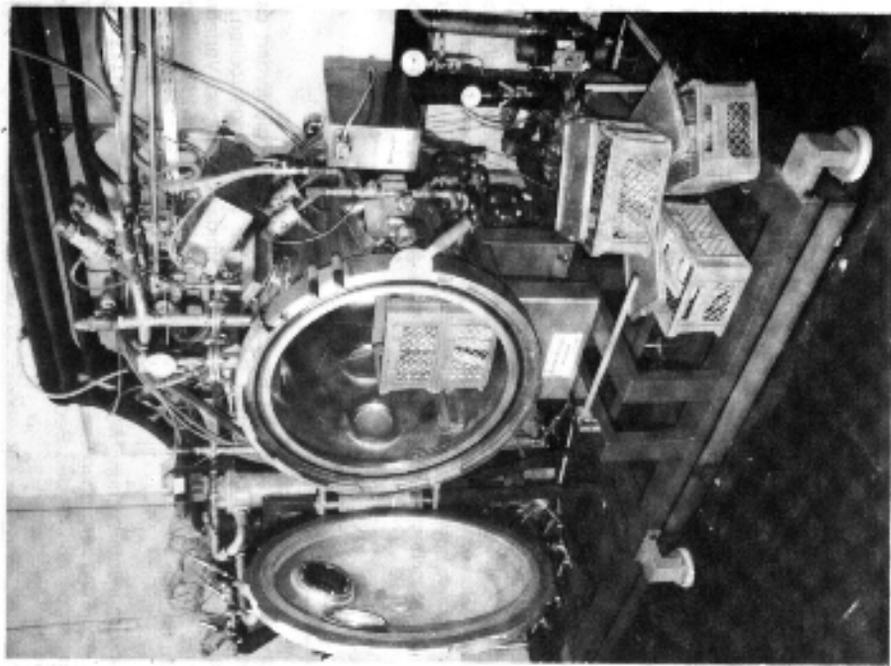


Abbildung 2: Blick in die geöffnete Behandlungskammer, in der etwa 60 Bücher gleichzeitig behandelt werden können

Nach dem Abpumpen der überzussigen Lösung wird das Lösemittel aus den Büchern herausgetrocknet und zweistufig zurückgewonnen. Die Vakuum-Mikrowellentrocknung ist hier besonders wirksam, so daß eine vollständige Entrennung des Lösemittels in kurzer Zeit (etwa 1 Stunde) möglich ist und keine Emissionen aus der Bücheranordnung freigesetzt werden (Prozessschemata in Abbildung 4).

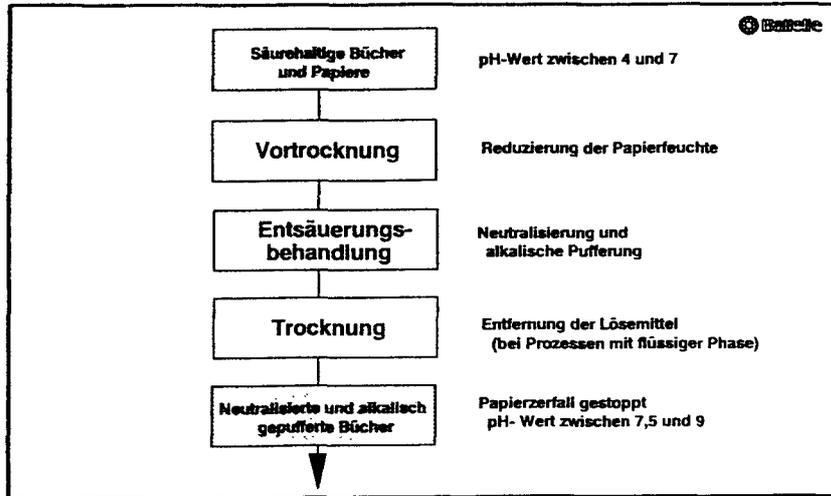


Abbildung 3: Verfahrensschritte der Papierentsäuerung

5 Versuchsergebnisse

In der laufenden Versuchsphase werden wichtige Verbesserungen des Verfahrens insbesondere unter Umweltschutzaspekten erprobt, z.B. der geschlossene Chemikalienkreislauf, die vollständige Entfernung und Rückgewinnung der Lösemittel aus den behandelten Büchern und die Abluftreinigung. Die vollautomatische Steuerung sorgt dabei für eine leichte Bedienbarkeit der Entsäuerungsanlage und eine gleichbleibende Qualität der Behandlung.

Die bisher vorliegenden Ergebnisse zeigen eine gute Funktion aller Prozessschritte. Für die Vortrocknung muß allerdings mehr Zeit als geplant vorgesehen werden, was mit der Forderung nach einer möglichst schonenden Erwärmung des Behandlungsgutes zusammenhängt. Die Entfernung der Lösemittel in der Nachtrocknungsphase ist mit etwa einer Stunde dafür schneller abgeschlossen, als erwartet.

Die Effektivität und Gleichmäßigkeit der Behandlung soll anhand von chemischen Papieranalysen nachgewiesen werden. Weiterhin sind Alterungstests zur Ermittlung der stabilisierenden Langzeitwirkung am Institut für Papierfabrikation in Darmstadt vorgesehen.

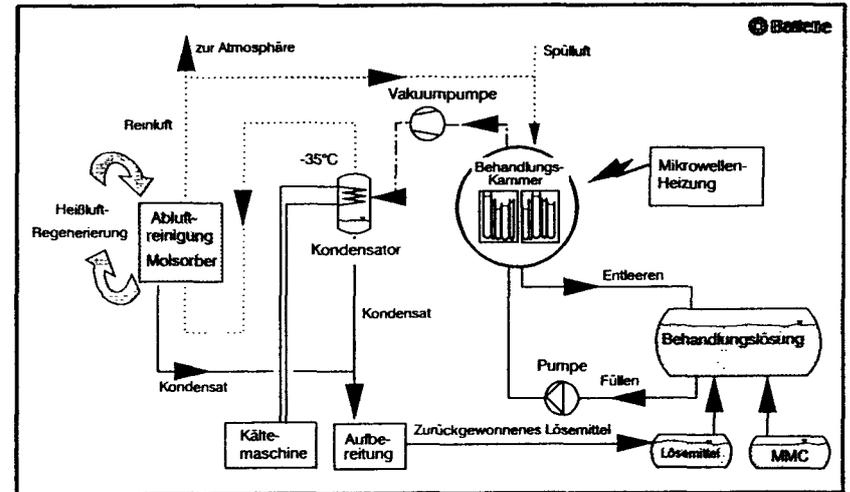


Abbildung 4: Verfahrensschema der Deutschen MMC-Versuchsanlage

6 Weitere Arbeiten und Ausblick

Im Anschluß an die Erprobungsphase ist ein mehrwöchiger Großversuch zusammen mit einer Bibliothek geplant, in dem größere Mengen von Büchern unter praxisnahen Bedingungen entsäuert werden sollen.

Parallel zur Erprobung der Anlage laufen weitere Entwicklungsarbeiten, die darauf abzielen, umweltfreundliche Alternativen für die bisher in der Papierentsäuerung eingesetzten FCKW-Lösemittel zu finden. Weiterhin sollen Möglichkeiten der Papierfestigung untersucht werden, die mit einer Entsäuerungsbehandlung kombiniert werden können.

Die Wirksamkeit verschiedener Chemikalien, Ersatzlösemittel und Verfahrensparameter wird durch künstliche Alterung an Papierproben und Testmaterialien untersucht.

7 Zusammenfassung

Um dem immer größer werdenden Problem des Zerfalls säuerhaltigen Papiers in Bibliotheken und Archiven zu begegnen, wurden international verschiedene Verfahren zur Massenentsäuerung entwickelt. Die mit gasförmigen und flüssigen Substanzen arbeitenden Methoden bewirken eine chemische Neutralisierung der im Papier enthaltenen Säuren. Alle Verfahren befinden sich noch in der Erprobung und sind noch in manchen Punkten zu optimieren.

Während das DEZ-Gasverfahren aufgrund der komplexen Technik und der hohen Sicherheitsanforderungen nur als Großanlage in Frage kommt, sind die einfacheren, mit Flüssigkeiten arbeitenden Verfahren unter wirtschaftlichen Aspekten auch für kleinere Behandlungskapazitäten zu realisieren.

Im Auftrag der Deutschen Bibliothek wurde, ausgehend von den bekannten MMC-Verfahren, eine verbesserte Versuchsanlage zur Papierentsäuerung entwickelt. Die Anlage vereint Umweltverträglichkeit, leichte Bedienbarkeit und kurze Behandlungszeiten.

Durch die Zusammenarbeit der Deutschen Bibliothek mit Battelle soll die Entwicklung der Massenentsäuerung mit dem flüssigen MMC-Verfahren für deutsche Bibliotheken und Archive bis zur Praxisreife vorangetrieben werden.

8 Literatur

- /1/ Cunha, G.M.: "Mass Deacidification for Libraries", aus Library Technology Reports, Jahrg. 23, Heft 3, herausg. von der American Library Association, 1987.
- /2/ Cunha, G.M.: Mass Deacidification for Libraries, 1989 Update, aus Library Technology Reports, Jahrg. 25, Heft 1 herausg. von der American Library Association, 1989.
- /3/ Office of Technology Assessment: Book Preservation Technologies. Bericht OTA-O-375 im Auftrag des U.S.Congress, Washington DC, 1988.
- /4/ Schwerdt, P.: Massenkonservierung für Archive und Bibliotheken: Ergebnisse einer im Auftrag der Deutschen Bibliothek durchgeführten Untersuchung. Hrsg. von Kurt Nowak, ZfBB Sonderheft 49, Frankfurt/Main 1989.

The Deacidification of Paper

Peter Schwerdt

Battelle-Institut e.V.
Am Römerhof35
D-6000 Frankfurt am Main
Federal Republic of Germany

Most modern-day industrial papers are gradually disintegrating beyond repair. This is to be attributed to the alum-resin sizing agents which were introduced about 120 years ago and which leave in the paper acids and acid-forming substances. The permanent decomposition process may only be stopped by neutralising the acids chemically. Starting from existing methods of preserving single sheets of paper, researchers around the world developed various mass deacidification methods for treating large numbers of bound books, archival materials and other papers. One gas-based method and several liquid treatment methods are currently being tested. On behalf of the German Library, Battelle developed an environmentally beneficial mass deacidification method that uses magnesium methyl carbonate (MMC) in the liquid phase. Microwave heating shortens the drying steps of the process significantly, and the pilot plant is characterised by its compact design and easy operation.

PAPER DETERIORATION, PAPER PRESERVATION, MASS DEACIDIFICATION, DEACIDIFICATION OF PAPER, MAGNESIUM METHYL CARBONATE, GERMAN MMC PROCESS, DEUTSCHE BIBLIOTHEK

1 Introduction

Practically all the books and documents of the past 140 years are at risk because the acid-containing papers gradually deteriorate. Up to 30 % of the collections of German libraries and archives is already damaged, and the decomposition process continues.

The detrimental acids in "modern" papers stem from the resin-alum sizing process that was introduced when industrial paper production began. The acids cause hydrolytic decomposition of the cellulose fibres, so that the paper becomes brittle.

The paper ages very rapidly, the ageing process being accelerated by unsuitable storage conditions such as heat, humidity and inadequate air conditioning. Many books may in fact be lost after only 50 to 100 years.

Neither traditional paper restoration techniques nor today's advanced single-sheet deacidification methods can reasonably be used to rescue the many millions of books -- not to speak of the expenditure this would involve. Endangered books may be reproduced on microfilms, but this means only preserving

the information they contain and, with up to DM 150 per book, is very costly indeed. Therefore, and because the books are to be physically preserved, the experts put great hopes on the development of low-cost mass preservation methods.

2 Preserving Books Through Mass Deacidification

The deacidification process neutralises the acids and, in addition, it leaves a reserve of alkaline buffer in the paper. The various methods that have so far been developed in several countries are said to be suitable for large-scale treatment of libraries and archives /1/,/2/. They work with gaseous substances such as diethylzinc (DEZ method) and ethylene oxide plus ammonia (ethanolamin method), or with non-aqueous liquid solutions, for example, of magnesium methyl carbonate (as the Wei T'o method and the German MMC method) or other magnesium alkoxides (FMC/Lithco method).

The DEZ method requires complex technical equipment and considerable safety precautions and can therefore only be carried out in a large, central facility. The simpler methods that work with liquids, on the other hand, can also be implemented in small-capacity units /3/.

All those mass deacidification methods are still under development or are being tested at present. The experimental results that are available so far prove that the methods are effective and that in principle they achieve what is expected of them. However, undesired side-effects may occur in all of the processes, because some materials may be incompatible with the treatment chemicals. The developers are currently working on improvements.

3 The German Project

The "Mass Preservation" project of the Deutsche Bibliothek is being supported by the Federal Ministry for Research and Technology. The research which is under way at Battelle in Frankfurt is aimed at developing to maturity a mass deacidification method for libraries and archives.

In the first phase the researchers compared the different methods available so far and evaluated them according to technical and qualitative criteria /4/. The MMC-based methods were found to be most suited for use in small and medium-sized libraries.

Together with the Deutsche Bibliothek, Battelle then began its own development efforts with the objective of eliminating the weak points of the known methods and to realise a mature, readily useful mass deacidification method. As a result, the first German pilot plant was put into operation at Battelle in Frankfurt last year. It works with MMC and has an annual capacity of roughly 200,000 books (see Figs. 1 and 2).

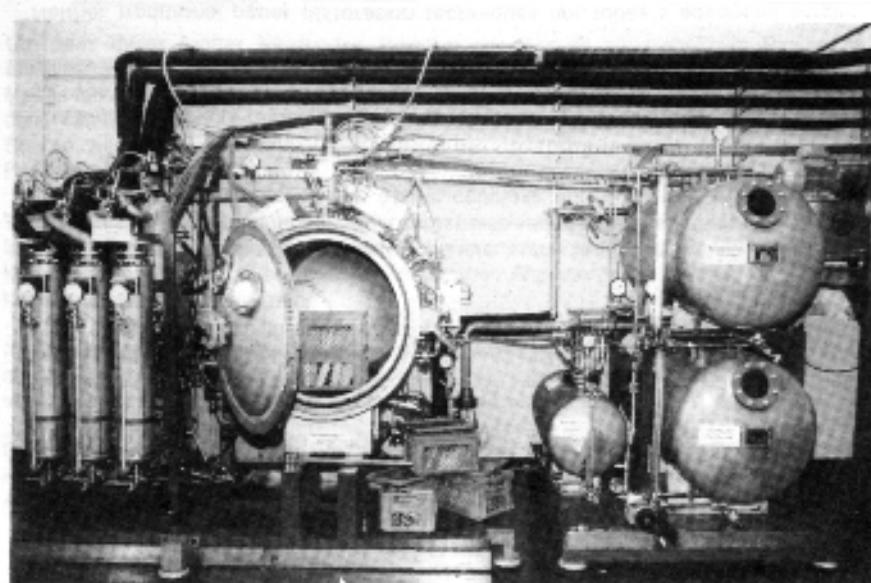


Figure 1: German pilot plant for MMC mass deacidification at Battelle-Institut e.V., Frankfurt am Main

The main features of the pilot plant are the closed cycle of chemicals, the multi-stage exhaust air treatment, efficient microwave/vacuum drying and fully automatic process control. The paper treatment plant is therefore non polluting, easy to handle, fast and extremely compact.

4 Process Description

The deacidification process basically comprises three steps: predrying, chemical neutralisation, final drying (see Fig. 3). In the German plant all these steps take place in the same treatment chamber, which can hold between 80 and 100 books at a time.

The combination of vacuum drying and microwave heating, which replaces the time-consuming predrying steps of the other methods, cuts the treatment time down to just a few hours.

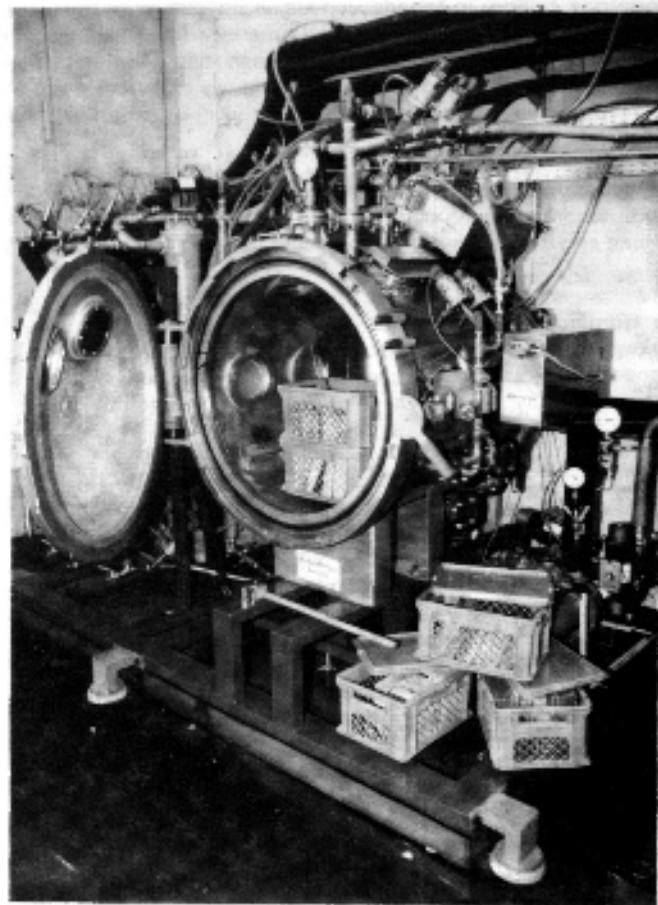


Figure 2: View into the treatment chamber which can hold about 80 books at a time.

When predrying is over, the chamber is filled with the alkaline solution for the treatment. As in the Wel T'o method, which was taken as a starting point, a carbonated solution of magnesium alkoxides is used, which is diluted with inert organic solvents. The books are pressure-impregnated with the solution within a couple of minutes (see the process diagram, Fig. 4).

The excess solution is then pumped off. The solvent is expelled from the books thermally and by vacuum and recovered in a two-stage process. The combined vacuum-microwave drying is particularly effective in this case, so that the solvents are completely removed from the paper within a very short time (about one hour) and no harmful elements are left to be exhaled by the books.

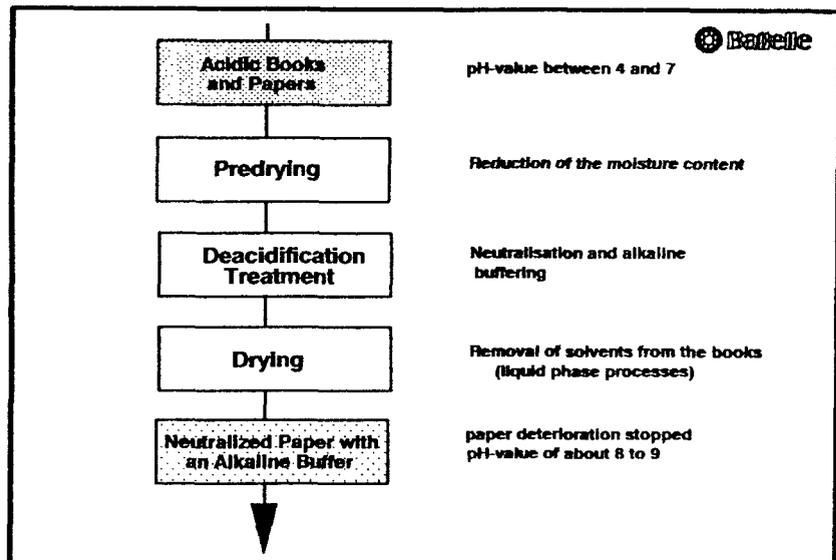


Figure 3: Individual steps of the deacidification process

5 Experimental Results

A series of experiments is under way at present whose objective it is to test and optimise the method in particular with a view to environmental compatibility. This includes the closed circuit of chemicals, the complete removal and recovery of solvents, and the exhaust air treatment. The fully automatic control makes the deacidification unit easy to handle and guarantees a constantly high treatment standard.

So far the experimental results indicate that all process steps function satisfactorily. However, as the papers must be treated with utmost care, more time must be provided at the predrying stage. The final drying step, in which the solvents are removed, on the other hand takes only about one hour, which is less than had been expected originally.

The efficiency and regularity of the treatment is to be demonstrated by means of chemical analyses of the papers. The results of the first deacidification test runs showed an increase of the paper pH-value from 3.8 - 4.5 before treatment to 8.3 - 8.9 after treatment. An alkaline buffer reserve equivalent to 1.5 - 1.6 %

by weight of magnesium carbonate was achieved in the books. Accelerated ageing tests at the Institut für Papierfabrikation in Darmstadt are to prove the stabilising effect of the treatment.

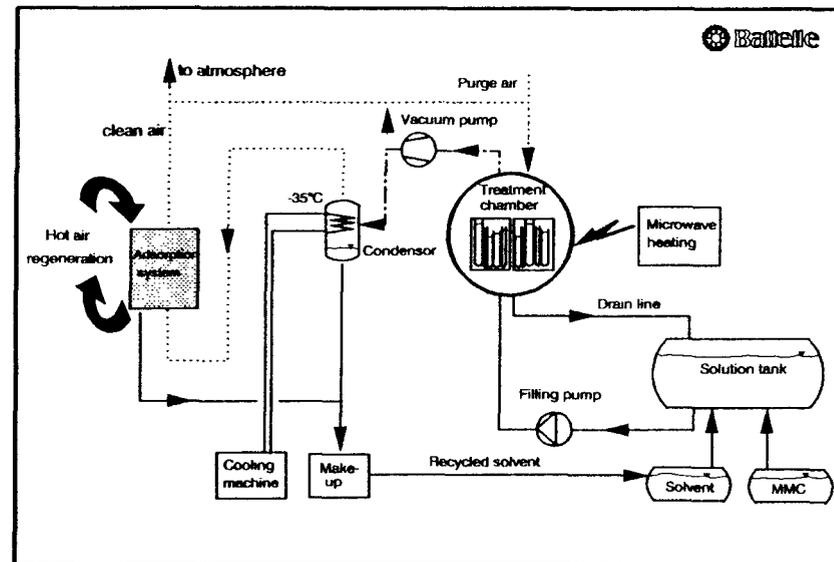


Figure 4: Process diagram of the German MMC deacidification plant

6 Outlook

The current trial phase is to be followed by a large-scale experiment of several months to be performed together with a library. In this experiment a great number of books is to be deacidified under realistic conditions.

At the same time, environmentally beneficial substitutes will be sought for the CFC-containing solvents that must be used so far. Another objective is to investigate possibilities of integrating additional steps in the deacidification process, for example, for paper strengthening.

The efficiency of various chemicals, solvent substitutes and process parameters will be evaluated by accelerated ageing of papers and books.

7 Summary

Quite a few mass deacidification methods have been developed in various countries to stop and prevent the deterioration of acid-containing papers in libraries and archives. These methods, which work either with gaseous or with liquid substances, serve to neutralise the acids in the papers. All of them are still in the experimental phase, various parameters remaining to be optimised.

Due to the complex technical equipment and safety precautions needed, the gas-based DEZ method can only be implemented in a large-scale facility. The simpler methods that work with liquid substances can be used at reasonable cost even in lower capacity units.

Taking the known MMC method as a basis, Battelle developed for the Deutsche Bibliothek an improved mass deacidification plant. The pilot plant combines in it environmental compatibility, ease of operation and short treatment times.

The project, in which the Deutsche Bibliothek and Battelle cooperate, is to result in a mass deacidification method which works with liquid methyl magnesium carbonate (MMC) and which is readily useful for libraries and archives all over Germany.

8 References

- /1/ Cunha, G.M.: Mass Deacidification for Libraries, Library Technology Reports, 23, No. 3, edited by the American Library Association, 1987.
- /2/ Cunha, G.M.: Mass Deacidification for Libraries, 1989 update, Library Technology Reports, 25, No. 1, edited by the American Library Association.
- /3/ Office of Technology Assessment: Book Preservation Technologies. Report OTA-O-375 for the U.S. Congress, Washington DC, 1988.
- /4/ Schwerdt, P.: Massenkonservierung für Archive und Bibliotheken: Ergebnisse einer im Auftrag der Deutschen Bibliothek durchgeführten Untersuchung. Edited by Kurt Nowak, ZfBB special issue 49, Frankfurt am Main, 1989.