

ZFB Zentrum für Bucherhaltung GmbH

**Reduzierung
von Energieverbrauch und Emissionen
des Massenentsäuerungsverfahrens
des ZFB Leipzig**

Abschlussbericht über ein Forschungsprojekt,
gefördert unter dem Aktenzeichen

AZ: 25087/-21/2

durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt

verfasst von

Dr. Manfred Anders

Leipzig, 28. Juli 2009

ZFB Zentrum für Bucherhaltung GmbH
Mommsenstr. 14
04329 Leipzig

www.zfb.com

ZFB Zentrum für Bucherhaltung GmbH

**Reduzierung
von Energieverbrauch und Emissionen
des Massenentsäuerungsverfahrens
des ZFB Leipzig**

Abschlussbericht über ein Forschungsprojekt,
gefördert unter dem Aktenzeichen

AZ: 25087/-21/2

durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt

verfasst von

Dr. Manfred Anders

Leipzig, 28. Juli 2009

11/95		Projektkennblatt der Deutschen Bundesstiftung Umwelt			
Az	25087-21/2	Referat	Fördersumme 114.792€		
Antragstitel		Reduzierung von Energieverbrauch und Emissionen eines Massenentsäuerungsverfahrens für Bücher			
Stichworte					
Laufzeit		Projektbeginn		Projektende	
25 Monate		05/2007		06/2009	
Projektphase(n)					
Zwischenberichte:		alle 6 Monate Kurzbericht			
Bewilligungsempfänger		ZFB Zentrum für Bucherhaltung GmbH		Tel 0341-25989-0	
				Fax 0341-25989-99	
				Projektleitung	
				Dr. Manfred Anders	
				Bearbeiter	
Kooperationspartner					
Zielsetzung und Anlass des Vorhabens					
<p>Mit dem papersave®-Massenentsäuerungsverfahren der ZFB Zentrum für Bucherhaltung GmbH lassen sich Bücher, Akten und andere Papiere, die durch Säurefraß geschädigt sind, in industriellem Maßstab neutralisieren und mit einer alkalischen Reserve versehen.</p> <p>Dazu werden die im Vakuum vorgetrockneten Bücher mit einer Lösung von Magnesiummethanolat und Titanethanolat in einem unpolaren Solvens getränkt und anschließend mit feuchter Warmluft behandelt. Bei dieser Nachbehandlung entsteht im Papier durch Hydrolyse der Alkoholate alkalisches Magnesiumhydroxid und die Bücher werden wieder auf ihren ursprünglichen Feuchtegehalt gebracht („Rekonditionierung“). Dieser letzte Prozessschritt soll nun von einem energetisch ineffizienten Durchströmverfahren auf zwei separate energiesparende Kreislaufverfahren umgestellt werden, um den Stromverbrauch des Verfahrens stark zu reduzieren, die Prozesszeit zu verkürzen und die Qualität des Entsäuerungsergebnisses zu erhöhen.</p>					
Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden					
<p>Zunächst wird eine Reihe von Laborversuchen durchgeführt, wobei zuerst die bisher in der Literatur kaum beschriebene Aufnahme von Wasserdampf durch trockene Bücher unter Variation verschiedener Parameter wie Luftfeuchte, Temperatur etc. untersucht werden. Die Wasseraufnahme wird dabei durch Wiegen und Feuchtigkeitsmessungen verfolgt. Dann werden Versuche zur Hydrolyse von Magnesiummethanolat-Titanethanolat in Büchern durchgeführt, wobei verschiedener Messgrößen aufgenommen werden, vor allem der zeitliche Verlauf des Alkoholgehaltes der Atmosphäre. Außerdem werden verschiedene Methoden zur Luftbefeuchtung auf ihre Eignung für das Verfahren geprüft und Versuche zu unterschiedlichen Varianten der Prozesssteuerung durchgeführt, wobei sowohl ein niedriger Energieverbrauch durch die zyklische Prozessführung (Wechsel von Befeuchtungs- und Evakuierungsschritten) als auch eine kurze Prozesszeit angestrebt werden. Für all diese Experimente muss ein geeigneter Versuchsstand aufgebaut werden.</p> <p>Daran schließt sich eine Technikumsphase an, in der die in der Laborphase gewonnenen Erkenntnisse in größerem Maßstab umgesetzt werden. Im Mittelpunkt stehen hier Tests zur Regel- und Steuertechnik inklusive Auswahl der geeigneten Sensoren sowie die Untersuchung strömungsmechanischer Fragestellungen. In den letzten Projektphasen wird dann eine Pilotanlage für das verbesserte Verfahren geplant, das Material beschafft, die Anlage gebaut und schließlich das neue Verfahren gestartet und eingefahren.</p>					
Deutsche Bundesstiftung Umwelt ● An der Bornau 2 ● 49090 Osnabrück ● Tel 0541/9633-0 ● Fax 0541/9633-190					

Ergebnisse und Diskussion

Umfangreichen Labor- und Technikumsversuche zur Hydrolyse und Rekonditionierung der Bücher haben ergeben, dass die geplante zyklische Prozessfahrweise in einer geschlossenen Kammer technisch machbar ist und tatsächlich eine bedeutende Energieeinsparung ermöglicht. Damit wurde eines der Hauptziele des Projektes erreicht.

Allerdings stellte sich im Laufe der Versuche auch heraus, dass es unmöglich ist, Hydrolyse und Rekonditionierung so schnell durchzuführen wie ursprünglich erhofft. Wir waren von der Annahme ausgegangen, dass das von den Büchern aus der Luftfeuchte aufgenommene Wasser zunächst bevorzugt mit den im Papier eingelagerten Alkoholen reagiert, da diese Reaktion stark exotherm ist und in Lösung erfahrungsgemäß leicht und rasch abläuft. Es stellte sich jedoch leider heraus, dass das Wasser nicht bevorzugt mit den Alkoholen reagiert, sondern von Anfang an auch von der Papierfaser absorbiert wird.

Das ursprüngliche Vorhaben, die Nachbehandlung in die Hauptbehandlungskammer zu verlagern, konnte nicht umgesetzt werden. Trotzdem konnte das Vorhaben mit dem Bau einer separaten Kammer für die Nachbehandlung sehr erfolgreich umgesetzt werden.

Nach Abschluss und Auswertung der Technikumsversuche wurde eine separate Anlage für eine separate Hydrolysekammer erstellt, konstruiert, gebaut und in Betrieb genommen.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Die in diesem Projekt entwickelte Verfahrenstechnik zur Nachbehandlung der Bücher bei der Massenentsäuerung wird nicht nur in der Leipziger Anlage des ZFB eingesetzt werden; diese Anlage ist vielmehr nur ein **Prototyp** für nachfolgende Massenentsäuerungsanlagen.

Fazit

Das ursprüngliche Vorhaben, die Nachbehandlung in die Hauptbehandlungskammer zu verlagern, konnte nicht umgesetzt werden. Trotzdem konnte das Vorhaben mit dem Bau einer separaten Kammer für die Nachbehandlung sehr erfolgreich umgesetzt werden.

Der Strom- und Wasserverbrauch konnte um ca. 90% reduziert werden.

Durch eine beschleunigte Carbonatisierung des Entsäuerungsmittels konnte die Entsäuerung qualitativ verbessert werden. Das durch die Hydrolyse gebildete sehr alkalische Magnesiumhydroxid $[Mg(OH)_2]$ konnte in das wenige alkalische thermodynamisch stabile *Magnesia alba* $[Mg(OH)_2 \cdot 4MgCO_3 \cdot 4H_2O]$ überführt werden.

Damit ist die Entsäuerung für das Papier schonender.

INHALT

1 ZUSAMMENFASSUNG	8
2 EINLEITUNG	9
2.1 Ausgangssituation.....	9
2.2 Ziel des Projektes	9
2.3 Aufgabenstellung	9
3 PAPIERZERFALL, MARKT FÜR MASSENENTSÄUERUNG	11
3.1 Säurefraß und oxidativer Celluloseabbau.....	11
3.2 Betroffene Bestände	11
3.3 Marktentwicklung der letzten Jahre	12
3.4 Anbieter von Massenentsäuerungsbehandlung und -anlagen	14
4 MASSENENTSÄUERUNGSVERFAHREN: STAND DER TECHNIK [39-47].....	15
4.1 Einführung.....	15
4.2 Grundproblem der Massenentsäuerung	15
4.3 Auf Ammoniak oder Amininen basierende Verfahren [77-79]	15
4.4 DEZ-Verfahren [64, 65]	16
4.5 Bookkeeper-Verfahren [71].....	16
4.6 Auf Magnesiumalkoholaten basierende Verfahren.....	17
4.7 Trockenverfahren	19
4.8 Sonstige Verfahren	20
4.9 Zusammenfassung	20
5 ZFB ZENTRUM FÜR BUCHERHALTUNG GMBH.....	22
5.1 Vorbemerkung	22
5.2 Vorgeschichte des ZFB.....	22
5.3 Privatisierung und Entwicklung bis heute	22
5.4 Aktuelles Leistungsangebot des ZFB	22
6 ÜBERSICHT: AKTUELLES PAPERSAVE®-MASSENENTSÄUERUNGSVERFAHREN	25
7 DEFIZITE DES NACHBEHANDLUNGSVERFAHRENS	27
7.1 Hoher Energieverbrauch.....	27
7.2 Vorübergehend zu hohe pH-Werte.....	29
7.3 Unvollständige Alkoholverdampfung	30
7.4 Zu lange Prozesszeit	30
8 BESEITIGUNG DER DEFIZITE DES NACHBEHANDLUNGSVERFAHRENS.....	31
8.1 Was ist die eigentliche Herausforderung?	31
8.2 Problematik der Alkoholentfernung.....	31
8.3 Lösung: Eine separate Nachbehandlungskammer.....	33
8.4 Hydrolyse	33
9 LABORVERSUCHE ZUR REDUKTION DES PH-WERTES DURCH CARBONATISIERUNG	36
9.1 Lösung für das Problem der vorübergehend zu hohen pH-Werte:.....	36
9.2 Laborversuche zur Hydrolyse und Rekonditionierung von Büchern	45
9.3 Verfahrenstechnische Entwicklungen.....	57
9.4 Umsetzung.....	69
10 FAZIT	72

11 LITERATUR.....	73
12 TABELLENVERZEICHNIS	78
13 ABBILDUNGSVERZEICHNIS.....	79
ANHANG 1	

1 Zusammenfassung

Umfangreichen Labor- und Technikumversuche zur Hydrolyse und Rekonditionierung der Bücher haben ergeben, dass die geplante zyklische Prozessfahrweise in einer geschlossenen Kammer technisch machbar ist und tatsächlich eine bedeutende Energieeinsparung ermöglicht. Damit wurde eines der Hauptziele des Projektes erreicht.

Allerdings stellte sich im Laufe der Versuche auch heraus, dass es unmöglich ist, Hydrolyse und Rekonditionierung so schnell durchzuführen wie ursprünglich erhofft. Wir waren von der Annahme ausgegangen, dass das von den Büchern aus der Luftfeuchte aufgenommene Wasser zunächst bevorzugt mit den im Papier eingelagerten Alkoholen reagiert, da diese Reaktion stark exotherm ist und in Lösung erfahrungsgemäß leicht und rasch abläuft. Es stellte sich jedoch leider heraus, dass das Wasser nicht bevorzugt mit den Alkoholen reagiert, sondern von Anfang an auch von der Papierfaser absorbiert wird.

Das ursprüngliche Vorhaben, die Nachbehandlung in die Hauptbehandlungskammer zu verlagern, konnte nicht umgesetzt werden. Trotzdem konnte das Vorhaben mit dem Bau einer separaten Kammer für die Nachbehandlung sehr erfolgreich umgesetzt werden.

Nach Abschluss und Auswertung der Technikumversuche wurde eine separate Anlage für eine separate Hydrolysekammer erstellt, konstruiert, gebaut und in Betrieb genommen.

Der Strom- und Wasserverbrauch konnte um ca. 90% reduziert werden.

	altes Verfahren*	neues Verfahren**	Einsparung [%]
Wasserverbrauch*	1993 dm ³	108 dm ³	94,6%
Stromverbrauch*	2486 kWh	271 kWh	89,1%

* Mittelwert aus 16 Prozessen, die zwischen 2006-07 und 2006-12 gefahren wurden.

** Mittelwert aus 4 Prozessen, die zwischen 2009-06 und 2009-07 gefahren wurden

Tabelle 1: Gegenüberstellung der Wasser- und Stromverbräuche der Massensäuerungsnachbehandlung des neuen gegenüber dem alten Verfahrens (Umgerechnet auf die Behandlung von einer Tonne Buch)

Durch eine beschleunigte Carbonatisierung des Entsäuerungsmittels konnte die Entsäuerung qualitativ verbessert werden. Das durch die Hydrolyse gebildete sehr alkalische Magnesiumhydroxid [Mg(OH)₂] konnte in das wenige alkalische thermodynamisch stabile *Magnesia alba* [Mg(OH)₂*4MgCO₃*4H₂O] überführt werden.

Damit ist die Entsäuerung für das Papier schonender.

Die in diesem Projekt entwickelte Verfahrenstechnik zur Nachbehandlung der Bücher bei der Massensäuerung wird nicht nur in der Leipziger Anlage des ZFB eingesetzt werden; diese Anlage ist vielmehr nur ein **Prototyp** für nachfolgende Massensäuerungsanlagen.

2 Einleitung

2.1 Ausgangssituation

Mit dem *papersave*®-Massenentsäuerungsverfahren der ZFB Zentrum für Bucherhaltung GmbH lassen sich Bücher, Akten und anderes schriftliches Kulturgut, das durch säurekatalysierten Celluloseabbau (»Säurefraß«) geschädigt ist, in industriellem Maßstab neutralisieren und mit einer alkalischen Reserve versehen. Dadurch wird der schleichende Celluloseabbau gestoppt und das Papier vor weiteren Säureangriffen, etwa durch saure Luftschadstoffe, wirkungsvoll geschützt. So kann ein Brüchigwerden der Papiere zuverlässig verhindert werden.

Der letzte Prozessschritt des *papersave*-Verfahrens, die Hydrolyse des primären Entsäuerungsmittels und die Rekonditionierung der behandelten Bücher auf ihren normalen Feuchtigkeitsgehalt, soll nun von einem energetisch ineffizienten Durchströmverfahren auf zwei separate energiesparende Kreislaufverfahren umgestellt werden. Dadurch lässt sich der Stromverbrauch des Rekonditionierungsverfahrens um ca. 70% reduzieren und die Prozesszeit verkürzen. Außerdem ermöglicht die Umstellung auf ein geschlossenes Kreislaufverfahren eine chemische Modifizierung der Hydrolyse, die zu einer merklichen Qualitätsverbesserung führt. Von den hier umgesetzten Maßnahmen profitiert also nicht nur die Umwelt, sondern es wird auch die Konkurrenzfähigkeit des Unternehmens gesteigert.

2.2 Ziel des Projektes

In diesem Projekt "Reduzierung von Energieverbrauch und Emissionen des Massenentsäuerungsverfahrens des ZFB Leipzig", verfolgen wir also zwei Ziele:

- zum einen soll die Hydrolyse des bei der Entsäuerung ins Papier eingebrachten Alkoholat-Komplexes durch Luftfeuchte vom bisherigen Durchflussverfahren auf ein zyklisches Verfahren umgestellt werden, wodurch eine drastische Energieeinsparung erzielt werden kann.
- Zum anderen soll durch die neue geschlossene Verfahrensweise der Hydrolyse die gebildeten, sehr alkalischen Hydroxide direkt in die weniger alkalischen Hydroxycarbonate umgewandelt werden.

Die in dem Projekt entwickelte Anlagentechnik soll in einer Reihe von – langfristig geplanten – weiteren Massenentsäuerungsanlagen zum Einsatz kommen.

2.3 Aufgabenstellung

Durch Laborexperimente werden zunächst die Verhaltensweise von Papier und Bücher erforscht. Es soll auf dieser Basis ein Vorgehen entwickelt werden, mit dem diese neue Verfahrensweise für die Hydrolyse des Entsäuerungsmittels und die Rekonditionierung des Papiers auf seine Gleichgewichtsfeuchte in einen produktionsfähigen Prototyp umgesetzt werden kann. Dabei sollte diese zwei Prozesse in die jetzige Produktionsröhre integriert werden.

Unsere umfangreichen Labor- und Technikumsversuche zur Hydrolyse und Rekonditionierung der Bücher haben ergeben, dass die geplante zyklische Prozessfahrweise technisch machbar ist und tatsächlich eine bedeutende Energieeinsparung ermöglicht. Damit wurde eines der Hauptziele des Projektes erreicht.

Allerdings stellte sich im Laufe der Versuche auch heraus, dass es unmöglich ist, Hydrolyse und Rekonditionierung so schnell durchzuführen wie ursprünglich erhofft. Wir waren von der Annahme ausgegangen, dass das von den Büchern aus der Luftfeuchte aufgenommene Wasser zunächst bevorzugt mit den im Papier eingelagerten Alkoholaten reagiert, da diese Reaktion stark exotherm ist

und in Lösung erfahrungsgemäß leicht und rasch abläuft. Es stellte sich jedoch leider heraus, dass das Wasser nicht bevorzugt mit den Alkoholaten reagiert, sondern von Anfang an auch von der Papierfaser absorbiert wird.

Eine besondere Schwierigkeit ergibt sich daraus, dass Wasserdampf nur über die Schnittkanten des Buches ins Papier gelangen kann. Unsere Versuche, den Prozess der Hydrolyse und Rekonditionierung durch eine hohe Luftfeuchte zu beschleunigen, führten dazu, dass das Papier an den Rändern soviel Wasser einlagerte, dass es etwas aufquoll.

Das wäre im Prinzip nicht schlimm, doch verlangsamt sich dadurch die Diffusion von Wasser in das Buchinnere und von Alkohol aus dem Buchinneren heraus. Die Ursache für dieses Phänomen liegt höchstwahrscheinlich in der Verengung der Porenkanäle in den aufgequollenen Bereichen. Diese äußeren Bereiche des Buches bremsen dann die Wasseraufnahme und damit die Hydrolyse der Alkoholate und den Abtransport des gebildeten Alkohols aus dem restlichen Buch aus.

Dadurch sind den Möglichkeiten, die Dauer der Hydrolyse durch Änderung der Prozessparameter Luftfeuchte, Temperatur, Geschwindigkeit der Luftumwälzung etc. zu verkürzen, natürliche Grenzen gesetzt. Nach unseren Erkenntnissen ist es unmöglich, die Hydrolysezeit wie geplant auf 12 bis 24h zu reduzieren, sondern man benötigt je nach Buchgröße 3 bis 5 Tage. Die Hauptbehandlung selbst dauert schon 3 Tage, das heißt, alle 3 Tage kann beim jetzigen Verfahren eine neue Charge gefahren werden. Wenn eine Hydrolysezeit von 3 Tagen dazu käme, so könnte man nur alle 6 Tage eine neue Charge fahren; die Kapazität der Anlage würde dadurch halbiert.

Wir haben daher unser ursprüngliches Vorhaben, die Nachbehandlung in die Hauptbehandlungskammer zu verlagern, aufgegeben, und entwickelten stattdessen eine separate Kammer für die Nachbehandlung.

Durch Ingenieure wurde eine entsprechende Prototyp-Anlage berechnet, konstruiert, gefertigt und in Betrieb genommen. Durch Messreihen und Versuchen an Dummies wurden nachfolgend die Parameter für die Rekonditionierung auf die Prototyp-Anlage entwickelt und optimiert. Die durch die so gewonnene Methode ergänzte Prototyp-Anlage konnte dann in die Produktion überführt werden.

Durch die neue Methode wurde eine Energieersparnis von ca. 70% erreicht. Durch die direkte Überführung der hydrolisierten Alkoholate in die entsprechenden alkalisch milderen Hydroxy-Carbonate wurde die Rekonditionierung darüber hinaus schonender für die Bücher und damit qualitativ erheblich verbessert.

3 Papierzerfall, Markt für Massenentsäuerung

3.1 Säurefraß und oxidativer Celluloseabbau

Der weitaus größte Teil aller jemals maschinell hergestellten Papiere ist einem kontinuierlichen Zerfallsprozess unterworfen, der hauptsächlich verursacht wird durch Säuren, die bei der Herstellung ins Papier eingebracht wurden. Daneben tragen auch säurebildende Luftschadstoffe wie Stickoxide und Schwefeloxide Säuren ins Papier ein. Die Säuren bauen allmählich die Cellulosefasern ab, die den Hauptbestandteil des Papiers bilden. Cellulosefasern bestehen aus langen Ketten von chemisch miteinander verbundenen Zuckermolekülen. Durch die Säure werden im Laufe der Zeit immer mehr dieser Bindungen gespalten, wobei die Fasern in immer kürzere Einzelstücke zerfallen. Dabei geht nach und nach die Festigkeit und Biegsamkeit des Papiers verloren und es wird spröde und brüchig. Im fortgeschrittenen Abbaustadium zerfallen dann Buch- oder Zeitungsseiten bereits beim Umblättern. In Extremfällen lösen sich Teile des Blattes buchstäblich in Staub auf. Die Mechanismen des Papierzerfalls sind in der Literatur ausführlich beschrieben. [1-16]

Da die Säuren katalytisch wirken, werden sie bei der Abbaureaktion nicht verbraucht. Der Papierzerfall schreitet daher immer weiter voran, solange die Säuren nicht durch »Entsäuerung« (Neutralisation) unschädlich gemacht werden. Es gibt daher prinzipiell keine Alternative zur chemischen Entsäuerung von großen Teilen der in den Bibliotheken und Archiven vorhandenen Buch-, Zeitungs- und Zeitschriftenbestände, die immerhin einen Großteil des Wissens der Menschheit enthalten.

Neben den durch Säure katalysierten Zersetzungsreaktionen setzen auch oxidative Abbaureaktionen dem Papier zu, die durch eine Neutralisation nicht gestoppt werden können. Dabei handelt es sich um radikalische Kettenreaktionen, die sowohl im sauren wie auch im alkalischen Milieu ablaufen und bei denen Peroxide eine zentrale Rolle spielen. Der oxidative Papierabbau wird hauptsächlich durch Schwermetallionen – vor allem Eisen und Kupfer – verursacht, die bei der Papierherstellung, durch Druckfarben oder durch Tinten ins Papier gelangen.

3.2 Betroffene Bestände

Das Problem des sauren und oxidativen Celluloseabbaus betrifft weltweit ohne Ausnahme alle Papiere, die etwa zwischen 1820 und 1980 hergestellt wurden. In der Fachliteratur herrscht absolute Einigkeit darüber, dass die Abbaureaktionen zu einer fortschreitenden Verschlechterung der Papierqualität, zu Brüchigkeit des Papiers, und schließlich zum endgültigen Zerfall der Bücher, Zeitungen, Akten etc. führen. Es ist auch seit langem bekannt, dass »Säurefraß« und oxidativer Papierabbau nur durch eine geeignete chemische Behandlung gestoppt werden können. [17-32]

Aus der Größe der nationalen und weltweiten Buchbestände kann man daher den Bedarf an zu entsäuernden Büchern abschätzen.

Die folgende Tabelle listet die weltweiten Buchbestände auf. Sie wurde aus verschiedenen nationalen und internationalen Bibliotheksstatistiken zusammengestellt, die Daten sind auf dem Stand von 1995-2005. Quellenangaben finden sich am Ende dieses Dokuments. [33-37]

Bibliotheksbestände weltweit						
	Summe	Anteil Europa	Nordamerika	Russland	Sonstige	
	Mio Stück	%	Mio Stück	Mio Stück	Mio Stück	Mio Stück
Hochschulbibliotheken	2224,8	33,8	647,9	953,9	328,3	294,7
Nationalbibliotheken	369,4	5,6	174,0	35,2	73,6	86,6
Öffentliche Bibliotheken	3765,8	57,3	1033,0	840,1	716,3	1176,4
Spezialbibliotheken	217,8	3,3	217,8	k.A.	k.A.	k.A.
Summe	6577,8	100,0	2072,7	1829,2	1118,2	1557,7

Tabelle 2: Bibliotheksbestände weltweit

Ohne die Bestände der öffentlichen Bibliotheken (Stadtbüchereien u.ä.), bei denen kaum ein Bedarf an Bestandserhaltung besteht, erhält man aus diesen Zahlen einen weltweiten Bestand von 2812 Millionen Büchern. Da für die Spezialbibliotheken – das sind vor allem wissenschaftliche Bibliotheken, die nicht zu Hochschulen gehören, also etwa medizinische, juristische und kirchliche Bibliotheken – nur wenige Daten vorliegen, sind die tatsächlichen Buchbestände noch erheblich größer. In der obigen Tabelle sind zudem nicht die Archivbestände erfasst, die natürlich genauso vom allmählichen Papierzerfall betroffen sind wie die Buchbestände. Leider sind zu wenige Zahlen über den Umfang der Archive bekannt.

Rechnet man mit einem weltweiten Buchbestand von rund 2812 Millionen Büchern, so entspricht dies bei einem durchschnittlichen Gewicht von 0.5 Kilogramm je Buch 1406 Mio. kg Büchern. Erfahrungsgemäß ist ein Anteil von rund 70% bis 75% der Bücher zu entsäuern; bei 70% wären das 984 Mio. kg.

Da diese Menge natürlich nicht in kurzer Zeit behandelt werden kann – das wäre schon aus logistischen Gründen nicht zu schaffen – kann man als realistische Schätzung eine Bearbeitungszeit von insgesamt 25 Jahren ansetzen, innerhalb derer diese 984 Mio. kg Bücher entsäuert werden sollten. Damit wäre jährlich ein Bestand von 39.4 Mio. kg oder 39400 t Bücher zu behandeln.

Die Kapazität der vom ZFB in Leipzig betriebenen Massenentsäuerungsanlage – einer der größten weltweit – liegt bei 75 t/Jahr.

Um die oben genannten 984 Mio. kg Bücher innerhalb von 25 Jahren entsäuern zu können, würde man 525 Massenentsäuerungsanlagen mit der Kapazität der Leipziger Anlage benötigen.

3.3 Marktentwicklung der letzten Jahre

Der Markt für Buchentsäuerung ist nicht mit anderen Märkten vergleichbar, da die überwiegende Mehrzahl der Bibliotheken und Archive im Besitz der öffentlichen Hand ist.

Es steht außer Zweifel, dass der Markt sich bisher noch gar nicht richtig entwickelt hat und derzeit nur ein sehr kleiner Teil der betroffenen Bücher behandelt wird. Das gesamte Auftragsvolumen in Deutschland ist im Verhältnis zur Menge der zu behandelnden Bücher geradezu lächerlich gering; im übrigen europäischen Ausland sieht es – mit Ausnahme der Schweiz – nicht besser aus. In den USA laufen zumindest an einigen renommierten Großbibliotheken wie der Library of Congress und der

Bibliothek der Yale University umfangreiche Entsäuerungsprogramme (neben anderen Maßnahmen wie der Digitalisierung), die allerdings auch nur einen Bruchteil der gefährdeten Bestände abdecken.

Diese unbefriedigende Situation hat verschiedene Gründe. So hat es lange gedauert, bis das Ausmaß des Problems des Papierzerfalls überhaupt von Bibliothekaren und Archivaren erkannt wurde. Das liegt vermutlich daran, dass es sich dabei um komplizierte chemische Prozesse handelt, die zwar Fachleuten schon lange bekannt sind, für die aber den nicht entsprechend ausgebildeten Bibliothekaren oft das Verständnis fehlt.

Außerdem wurden umfangreiche und repräsentative Untersuchungen der Buchbestände erst in den 1980er Jahren an einigen nordamerikanischen Großbibliotheken durchgeführt. Diese Untersuchungen erbrachten dramatische Resultate, die in anderen Ländern bestätigt wurden.

Als Beleg hier einige Zitate aus einer Studie zum Zustand der Sondersammelgebiete (SSG) der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG). In diesen Sondersammelgebieten werden stellvertretend für alle deutschen Hochschulbibliotheken Bücher, Zeitschriften u.a. gesammelt, die dann nur in der jeweiligen Sammlung zu finden sind. Entsprechend gravierend wären die Folgen von Verlusten durch Papierzerfall:

Ungeachtet der teilweise großen Unterschiede zwischen den einzelnen SSG ist die Schadenbilanz für alle SSG alarmierend: Bei den Monographien sind knapp 32 % behandlungsbedürftig und nahezu 10 % nicht mehr benutzbar. Bei den Zeitschriften sind etwas weniger als 40 % behandlungsbedürftig, während etwa 15 % als nicht mehr benutzbar gelten müssen. [...] Der Anteil von Publikationen auf alterungsbeständigem Papier bei Neuerwerbungen ist mit 25 % erschreckend gering.

Die 130.000 Zeitungen des Sammelschwerpunkts 26 sind lediglich zu 15 % nicht geschädigt. 35 % sind behandlungsbedürftig und sogar 50 % sind nicht mehr benutzbar.
[38]

Da sich das Problembewusstsein nur langsam entwickelte und die Bestände erst so spät untersucht wurden, verzögerte sich die Entwicklung geeigneter Massenentsäuerungsverfahren, da es kaum eine Nachfrage nach Massenentsäuerung gab. In den 1980er und 1990er Jahren wurden dann teils privatwirtschaftlich, teils mit öffentlichen Geldern die heute etablierten Verfahren entwickelt und die benötigten Anlagen errichtet.

Nun sind Restauratoren und Bibliothekare traditionell sehr vorsichtig und handeln meist nach dem Motto »lieber gar nichts machen als etwas falsch machen«. Die derzeit praktizierten Massenentsäuerungsverfahren sind noch relativ junge Techniken, die zudem nicht immer nebenwirkungsfrei sind. Je nach Verfahren kann es etwa zu staubartigen weißen Belägen auf dem Papier kommen oder zu geringfügigen Verfärbungen des Papiers.

Die Verantwortlichen in den Bibliotheks- und Archivverbänden verschiedener europäischer Länder ziehen es bisher vor, in verschiedenen Projekten das eigentlich längst bekannte und wissenschaftlich erforschte Phänomen der Massenentsäuerung nochmals zu untersuchen, die Bestände zu sichten und zu klassifizieren und hoch differenzierte Maßnahmenkataloge zur Bestandserhaltung auszuarbeiten, statt mit groß angelegten Behandlungsprogrammen zu beginnen. So richtig anfangen möchte man erst, wenn es die perfekte Massenentsäuerungstechnik gibt, die natürlich kaum etwas kosten darf. Allerdings kümmern sich die Säuren in den Büchern nicht um die Bibliothekare, sondern fressen das Papier immer weiter auf. Dadurch wächst der Druck auf die Verantwortlichen, endlich in weit größerem Umfang als bisher in die Massenentsäuerung einzusteigen, das heißt mehr Aufträge auszuschreiben.

Man kann daher davon ausgehen, dass sich diese von Zurückhaltung der Bibliothekare geprägte Haltung im Laufe der nächsten 5 Jahre ändern wird und das Auftragsvolumen für die Massensäuerung sowohl in den USA als auch in Europa deutlich zunehmen wird. Das gleiche gilt auch für einige asiatische Länder, allen voran Japan, China und Südkorea. Allerdings ist wegen der Knappheit der öffentlichen Kassen nicht damit zu rechnen, dass die Buchbestände in dem Umfang entsäuert werden, der eigentlich nötig wäre.

3.4 Anbieter von Massensäuerungsbehandlung und -anlagen

3.4.1 Anbieter von Massensäuerungsbehandlung

Die Zahl der Anbieter von Massensäuerungsbehandlung ist überschaubar: In Deutschland ist das Zentrum für Bucherhaltung Leipzig (ZFB) der führende Anbieter, gefolgt von der Preservation Academy Leipzig (PAL). Die Firma Libertec verfügt nur über eine kleine Anlage zur Massensäuerung und einen dementsprechend kleinen Marktanteil. Die zwei Massensäuerungsanlagen des ZFB in Leipzig und Eschborn (bei Frankfurt/Main) arbeiten seit 1995 bzw. 1994. In der Schweiz bietet das ZFB seine Dienste nicht an; dort ist die Nitrochemie Wimmis mit dem von der ZFB GmbH lizenzierten papersave-swiss-Verfahren der dominierende Anbieter. Die Schweizer Anlage nahm im März 2000 den Betrieb auf; sie arbeitet vor allem für die Schweizer Nationalbibliothek und das Nationalarchiv.

In den anderen europäischen Ländern gibt es nur einige kleinere Anlagen, die meist von Nationalbibliotheken betrieben werden. So betreibt die Bibliothèque de France eine Anlage, die nach dem Wei T'o-Verfahren arbeitet. In Polen ist seit ca. 3 Jahren eine Anlage in Betrieb, die dem Bookkeeper-Verfahren arbeitet.

Weder in den anderen osteuropäischen Ländern, noch in Asien, den arabischen Ländern oder Australien und Neuseeland gibt es eine einzige leistungsfähige Massensäuerungsanlage, allenfalls kleine Anlagen im Labormaßstab.

In Kanada betreibt die Nationalbibliothek seit 1980 zusammen mit der Wei T'o Associates Inc. eine kommerzielle, jedoch eher kleine Anlage nach dem Wei T'o-Verfahren.

In den USA, dem derzeit größten Markt, hat die Firma Preservation Technologies Inc. (PTI) mit ihrem Bookkeeper-Verfahren eine monopolartige Stellung. Nachdem das von der Library of Congress mit großem finanziellen Aufwand entwickelte Diethylzinkverfahren 1994 eingestellt wurde und auch das Ende der 1980er Jahre entwickelte Lithco-Verfahren sich wegen Qualitätsproblemen nicht durchsetzen konnte – die entsprechenden Anlagen wurden stillgelegt – ist das Bookkeeper-Verfahren in den USA praktisch seit einigen Jahren konkurrenzlos. PTI betreibt zwei Anlagen in den USA und eine dritte, erst 2004 in Betrieb genommene Anlage in Kanada.

3.4.2 Anbieter von Massensäuerungsanlagen

Neben der Zentrum für Bucherhaltung GmbH mit ihrem papersave-Verfahren bieten noch die PTI (Bookkeeper-Verfahren), PAL (CSC Booksaver-Verfahren) und Wei To Associates komplette Anlagen zur Massensäuerung an. Das Wei T'o-Verfahren ist wegen seiner Nebenwirkungen auf die Bücher und der Tatsache, dass vor der Behandlung viele Bücher aussortiert werden müssen, den drei anderen Verfahren technisch unterlegen und dürfte langfristig keine Chancen auf dem Weltmarkt haben.

4 Massenentsäuerungsverfahren: Stand der Technik [39-47]

4.1 Einführung

Bei allen Entsäuerungsmethoden wird in das Papier eine alkalische Substanz (Base) eingebracht, die die vorhandene Säure neutralisiert. Nahezu alle bekannten Verfahren deponieren außerdem im Papier einen Überschuss an Base, um das Papier mit einer so genannten *alkalischen Reserve* auszurüsten und es damit vor weiterem Angriff durch Säuren zu schützen.

Bei der Entsäuerung muss der pH-Wert des Papiers vom Startwert, der meist zwischen pH 3 und pH 6 liegt, auf einen Wert zwischen ca. pH 7.0 und pH 9.5 gebracht werden. pH-Werte über 10.0 sind schädlich für das Papier, weil in diesem hohen pH-Bereich alkalische Abbaureaktionen stattfinden. Für die Entsäuerung sind daher nur schwache Basen wie Erdalkalikarbonate geeignet, stark alkalische Verbindungen wie NaOH sind dagegen völlig unbrauchbar. [10, 48, 49] Unbrauchbar sind natürlich auch alle farbigen, giftigen, sehr teuren und unangenehm riechenden Basen, wodurch sich die Zahl der für die Papierentsäuerung in Frage kommenden Substanzen auf ganz wenige reduziert. Unter Fachleuten allgemein akzeptiert sind nur einige basische Salze: Magnesium- und Calciumcarbonat und -hydrogencarbonat, Magnesiumhydroxid, Magnesiumoxid sowie Zinkoxid. All diese Salze sind weiß, ungiftig und in Wasser schwerlöslich bis nahezu unlöslich. Die beste Löslichkeit weist Magnesiumhydrogencarbonat auf, das daher auch bei der wässrigen Behandlung einzelner Blätter bevorzugt eingesetzt wird. [28, 29, 31, 32, 50-63]

4.2 Grundproblem der Massenentsäuerung

Während einzelne Blätter üblicherweise mit wässrigen Lösungen entsäuert werden, sind solche Lösungen nicht für die Entsäuerung ganzer Bücher geeignet, da Wasser das Papier aufquellen lässt. Diese Quellung stört stark; es ist praktisch unmöglich, die behandelten Bücher so zu trocknen, dass sie keine Schäden davortragen. Außerdem lösen Wasser und andere polare Lösungsmittel bestimmte Druck- und Stempelfarben sowie Tinten auf, weshalb entsprechend bedruckte oder beschriebene Papiere mit konventionellen wässrigen Verfahren nicht behandelt werden können.

Das grundlegende Problem der Massenentsäuerung, also der gleichzeitigen Entsäuerung großer Büchermengen in industriellem Maßstab, besteht darin, das Entsäuerungsmittel gleichmäßig ins Papier zu bringen, ohne mit Wasser oder polaren organischen Lösungsmitteln arbeiten zu können. Seit den 1970er Jahren wurde eine Vielzahl von Verfahren entwickelt, die dieses Problem zu lösen versuchen; die wichtigsten werden im Folgenden vorgestellt. [64-76]

4.3 Auf Ammoniak oder Aminen basierende Verfahren [77-79]

Eine einfache und kostengünstige Methode ist die Behandlung von Büchern mit Ammoniakgas. Der basisch reagierende Ammoniak (NH₃) bewirkt zwar eine Neutralisation des Papiers, verflüchtigt sich jedoch rasch und hinterlässt keine alkalische Reserve im Papier. Die Behandlung muss daher immer wieder durchgeführt werden, was den Kostenvorteil relativiert. Dieses technisch unterlegene Verfahren wird nur in Indien angewandt; es spielt auf dem Weltmarkt keine Rolle.

In der Patentliteratur finden sich verschiedene Verfahren, die mit gasförmigen Aminen als Entsäuerungsmittel arbeiten:

- Behandlung mit gasförmigem Morpholin (US-Patent 3771958, Kusterer und Sproull, 1971-12-30)
- Behandlung mit einem Luft-Morpholin-Wasserdampf-Gemisch (US-Patent 3837804, Walker und Kusterer, 1973-08-15)
- Behandlung mit gasförmigem Urotropin, das bei 35 - 42 °C in situ aus gasförmigem Formaldehyd und Ammoniak erzeugt wird (US-Patent 3703353, Kusterer und Hind, 1971-04-15).

- BPA-Prozess (US-Patent 4863566, Warren und Howe, 1988-04-26): Behandlung mit Ammoniakgas, Ethylenoxid und Wasserdampf.

Das in den 1990er Jahren von der *Tokyo University of Agriculture and Technology* entwickelte DAE-Verfahren (DAE = Dry Ammonia Ethylen Oxide) arbeitet ebenfalls mit Ammoniakgas und Ethylenoxid, wobei wie beim BPA-Prozess in situ das Entsäuerungsmittel Ethanolamin erzeugt wird. Das DAE-Verfahren wird von der Firma Nippon Filing Co. in einer großen Anlage – 2000 kg Bücher je Charge – betrieben.

Alle genannten, mit Aminen operierenden Verfahren weisen folgende Nachteile auf:

- a) die Entsäuerungswirkung ist nicht dauerhaft, da das Amin zu flüchtig ist und seine basische Wirkung generell schwach ist,
- b) die behandelten Papiere verfärben sich häufig gelb und
- c) es tritt meist ein unangenehmer Geruch auf, der auch nach längerer Zeit nicht verschwindet.

4.4 DEZ-Verfahren [64, 65]

In den 1980er Jahren wurde im Auftrag der US-amerikanischen Library of Congress das DEZ-Verfahren (DEZ = Diethylzink) entwickelt. Dabei werden die Bücher zunächst in einer großen Kammer vakuumgetrocknet, dann wird die Kammer mit Diethylzinkgas ($Zn(C_2H_5)_2$) gefüllt. Nachdem das Diethylzink in das Papier eingedrungen ist, wird das überschüssige Gas abgepumpt. Danach werden die Bücher mit feuchtem Stickstoff behandelt, wobei sich durch Reaktion mit Wasserdampf im Papier das ungiftige, basische Zinkhydroxid – das eigentliche Entsäuerungsmittel – bildet und Ethan freigesetzt wird.

Schwerwiegender Nachteil dieser Methode ist die extreme Reaktivität von Diethylzink, das – wie praktisch alle Dialkylzinkverbindungen – an der Luft selbstentzündlich ist und außerdem bereits mit geringen Mengen an Feuchtigkeit explosionsartig reagiert.

Die erforderlichen Sicherheitsmaßnahmen sind daher extrem aufwendig und entsprechend teuer. Nachdem es in der Pilotanlage zu einem schweren Unfall kam, wurde die Entwicklung zunächst eingestellt, später jedoch wieder aufgenommen. 1994 zog sich die Betreiberin der amerikanischen Testanlage, die Firma Akzo, von dem Projekt zurück, woraufhin die Entwicklung komplett eingestellt wurde. Soweit bekannt, gibt es auch keinerlei Pläne, das Verfahren wieder aufzunehmen.

4.5 Bookkeeper-Verfahren [71]

Bei dem **Bookkeeper**-Verfahren (US-Patent 4522843, Kundrot, 1984-01-25) der US-amerikanischen Firma Preservation Technologies werden die Bücher in einem Tauchverfahren mit einer Dispersion von Magnesiumoxid (MgO) behandelt. Als Dispergatoren dienen Perfluoropolyoxyether-Carbonsäuren, also perfluorierte anionische Tenside (US-Patent 5409736, Leiner und Kifer, 1993-08-31). Die Korngrößen der MgO -Teilchen liegen typischerweise bei 800 nm. Als Trägerfluid kommen nicht brennbare fluorierte Lösungsmittel zum Einsatz, die weitgehend recycelt werden.

Das Bookkeeper-Verfahren wird in einem umfangreichen Massenentsäuerungsprogramm der Library of Congress eingesetzt.

Wesentliche Vorteile des Verfahrens bestehen darin, dass es keine aufwendige Vortrocknung der Bücher benötigt und dass wegen des nahezu unpolaren Charakters der eingesetzten FKW-Lösungsmittel nur wenige Probleme mit Farbverfälschungen auftreten. Daher müssen kaum Bücher vor der Behandlung aussortiert werden.

Nachteilig ist dagegen der mechanische Aufwand, der betrieben werden muss, um eine gleichmäßige

Behandlung aller Buchseiten mit MgO-Partikeln zu erreichen. Dafür werden die Bücher in spezielle Gestelle gepackt, wo sie in »aufgefächertem« Zustand mit der Behandlungslösung umspült werden. Auf diese Weise ist die Packdichte in der Behandlungskammer recht niedrig.

Schwerer wiegt allerdings, dass die Magnesiumoxid-Teilchen wegen ihrer Größe nicht in das Papierinnere gelangen können und daher nur eine oberflächliche Entsäuerung möglich ist. In manchen Fällen finden sich nach der Behandlung unerwünschte weiße staubige Beläge auf dem Papier. Außerdem hat sich gezeigt, dass die Polyoxyether-Gruppen der eingesetzten Dispergatoren zur Peroxidbildung neigen, was zu einem oxidativen Abbau des Papiers führen kann.

4.6 Auf Magnesiumalkoholaten basierende Verfahren

4.6.1 Grundprinzip

Mehrere seit den 1970er Jahren entwickelte Verfahren verwenden als Entsäuerungsmittel Magnesiumalkoholate (RO–Mg–OR) oder die von ihnen abgeleiteten Alkoxymagnesium-alkylcarbonate (RO–Mg–CO₂–OR). Letztere erhält man durch Einleiten von CO₂ in Lösungen oder Aufschlämmungen von Magnesiumalkoholaten (RO–Mg–OR) in Alkoholen; man spricht daher auch von carbonisierten Magnesiumalkoholaten.

Das Grundprinzip ist in allen Fällen gleich: als Arbeitslösung dient eine Mischung aus einem unpolaren oder wenig polaren organischen Lösungsmittel und dem (carbonisierten) Alkoholat. In der Regel wird noch ein Lösungsvermittler benötigt, da alle Magnesiumalkoholate in unpolaren Lösungsmitteln unlöslich sind. Mit dieser Behandlungslösung werden die Bücher getränkt, dann wird das Lösungsmittel abgesaugt und schließlich wird das Buch mit feuchter Luft behandelt, wobei das (carbonisierte) Magnesiumalkoholat mit dem Wasserdampf der Luft zum eigentlichen Entsäuerungsmittel, dem basischen und ungiftigen Magnesiumhydroxid reagiert. Bei dieser Hydrolyse-reaktion wird der chemisch gebundene Alkohol freigesetzt.

In allen bisher realisierten Anlagen werden die verwendeten Lösungsmittel recycelt.

4.6.2 Vortrocknung

In den meisten Fällen müssen die Bücher vor dem Tränken mit der Behandlungslösung vorgetrocknet werden, wobei der normale Feuchtigkeitsgehalt der Bücher (ca.5–6 %) auf ca. 0.5–1.0 % abgesenkt wird. Geschieht dies nicht, so reagiert das Magnesiumalkoholat bzw. das Alkoxymagnesiumalkylcarbonat schon mit dem im Papier vorhandenen Wasser ab, während das Papier noch die Lösung aufsaugt. Da sich die Bücher von außen nach innen mit der Lösung vollsaugen, wird ein Teil des Entsäuerungsmittels verbraucht, bevor es die Buchmitte erreicht. Die Folge ist eine ungleichmäßige Entsäuerung mit einer zu geringen alkalischen Reserve im Innern der Bücher. Der Effekt lässt sich nie ganz unterdrücken und wird auch dadurch abgemildert, dass die Bücher üblicherweise außen auch saurer sind als innen; dennoch ist eine Vortrocknung oft unabdingbar, um gleichmäßige Ergebnisse zu erzielen.

4.6.3 Wei-T'o-Verfahren [66, 67]

Das Wei T'o-Verfahren (US-Patent 4318963, Smith, 1980-01-21 und US-Patent 6676856 B1, Smith, 2000-07-05) arbeitet mit Methoxymagnesiummethylcarbonat (MMMC) und/oder Ethoxymagnesiummethylcarbonat (EMEC) in einer Mischung aus Methanol und/oder Ethanol (insgesamt ca. 10 %) und einem teilfluorierten Kohlenwasserstoff als Lösungsmittel. In der ursprünglichen Version dieses Verfahrens (US-Patent 3676182, Smith, 1970-08-31) wurde Magnesiummethanolat eingesetzt, das wegen seiner schlechten Löslichkeit in wenig polaren Lösungsmitteln jedoch noch höhere Methanolgehalte erforderte und außerdem sehr hydrolyseempfindlich ist, was die Handhabung erschwert.

Das Wei T'o-Verfahren wird von den Public Archives und der National Library of Canada sowie in einer kleinen Anlage von der Bibliothèque nationale de France eingesetzt; darüber hinaus hat es keine kommerzielle Bedeutung erlangt.

Ein Nachteil der Methode ist die Notwendigkeit, die Bücher zunächst auf einen Wassergehalt von ca. 0.5 % vorzutrocknen. Schwerwiegender ist jedoch der zweite Nachteil, der hohe Methanol- bzw. Ethanolgehalt der Arbeitslösung, der zum Ausbluten von Farben und Tinten führt.

4.6.4 Lithco-Verfahren [69, 70]

Das Lithco- oder FMC-Verfahren wurde entwickelt von der Lithium Corporation of America, einer Tochterfirma der FMC Corporation. Bei diesem Verfahren (US-Patent 5104997, Kamienski und Wedinger, 1990-12-20) werden carbonisierte Magnesium- und Zinkalkoholate von höheren Glykolmonoethern (Cellosolve, Carbitol u.a.) in Heptan, Hexan oder Freon eingesetzt. Wegen der recht guten Löslichkeit der verwendeten Alkoholate kann auf den Zusatz von Alkoholen verzichtet werden, was eine wesentliche Verbesserung im Vergleich zum Wei-T'o-Verfahren darstellt. Die höheren Alkoholate sollen auch eine Verfestigung des Papiers bewirken.

In der Praxis kam es aber durch das bei der Hydrolyse freigesetzte schwerflüchtige Gylkolderivat zu einer permanenten Geruchsbelästigung; außerdem ließ die Gleichmäßigkeit der Entsäuerung zu wünschen übrig und es traten Farbverfälschungen auf. Die behauptete Verfestigung des Papiers konnte nicht bestätigt werden, es wurde sogar ein negativer Effekt festgestellt. [40, 44]

Eine zweite Variante (US-Patent 5264243, Wedinger, Kamienski et al., 1992-06-16) arbeitete mit einer Mischung aus Dialkylmagnesium (Dibutylmagnesium) und Magnesiumalkoxyalkoxiden (z.B. Magnesium-bis-butoxytriglycolat). Obwohl nun mehrere Zyklen aus Vortrocknung und Tränkung benötigt wurden, konnten die genannten Probleme nur teilweise gelöst werden. Keine der beiden Varianten kam jemals zum kommerziellen Einsatz, die Weiterentwicklung des Verfahrens wurde eingestellt.

4.6.5 CSC Book Saver-Verfahren

Das relativ neue CSC Book Saver®-Verfahren der spanischen Solvay- Tochter CSC Conservación de Sustratos Celulósicos, S.L. arbeitet mit carbonisiertem Magnesium-n-Propanolat in Heptafluorpropan ($\text{CF}_3\text{-CHF-CF}_3$, HFC 227). Die Behandlungslösung enthält typischerweise 2 bis 3 Volumenprozent n-Propanol als Lösungsvermittler. Das Verfahren wurde an der Universität Politecnica De Catalunya (Spanien) entwickelt (US-Patent 20040194902 A1, Rogelio, 2004-04-15) und wird von der Firma PAL Preservation Academy GmbH Leipzig (PAL) angewandt.

Bei diesem Verfahren werden die Bücher nicht vorgetrocknet. Wegen des niedrigen Siedepunktes von Heptafluorpropan (-17°C bei 1 atm) muss das Tränken der Bücher bei tiefen Temperaturen und unter Druck erfolgen. Nach dem Tränken wird die Flüssigkeit abgepumpt und der Druck in der Behandlungskammer auf Umgebungsdruck abgesenkt, wodurch die verbliebene Restflüssigkeit rasch verdampfen kann. Zuletzt werden die Bücher für 1-2 Tage in einem belüfteten Raum gelagert, um den bei der Behandlung freigesetzten Alkohol weitgehend zu entfernen.

Die Vorteile des Verfahrens liegen in der Nichtbrennbarkeit und Ungiftigkeit des Lösungsmittels, das recycelt wird. Der Verzicht auf das Vortrocknen der Bücher stellt ebenfalls einen Vorteil dar, der jedoch kritisch gesehen werden muss: nach Untersuchungen der ZFB GmbH werden die Bücher beim CSC Book Saver-Verfahren nicht gleichmäßig entsäuert. Nachteilig ist auch der Propanolgehalt der Behandlungslösung, der mit 2-3 Volumenprozent zwar deutlich unter den ca. 10 % Alkoholgehalt des Wei-T'o-Verfahrens liegt, jedoch nach allgemeinen Erfahrungen immer noch zu Farbverfälschungen führen kann. Interessanterweise wird in keiner der Broschüren der Firma PAL der Propanolgehalt der Behandlungslösung erwähnt.

4.6.6 Papersave-Verfahren [74, 76]

Das papersave®-Verfahren der ZFB GmbH wurde in den späten 1980er Jahren vom mittlerweile nicht mehr existenten Battelle-Institut e.V. in Zusammenarbeit mit der Deutschen Bücherei Leipzig entwickelt. Es ist daher auch als »Battelle-Verfahren« bekannt. Die Patente (Deutsches Patent 4138750 A1, Wittekind et al., 1991-11-26 für das eigentliche Verfahren, Deutsches Patent 4104515 C1, Wittekind et al., 1991-02-14 für die Verwendung von Methylsiloxanen als Lösungsmittel, sowie entsprechende ausländische Patente) gingen in das Eigentum der ZFB GmbH über. Das Verfahren wird seit 1994 vom Zentrum für Bucherhaltung Leipzig (ZFB) als papersave-Verfahren und seit 2000 als papersave swiss-Verfahren in Lizenz von der Nitrochemie Wimmis AG (Schweiz) betrieben. Im folgenden sind beide Verfahren gemeint, wenn vom papersave-Verfahren die Rede ist.

Beim papersave-Verfahren wird als Entsäuerungsmittel eine 1:1-molare Mischung aus Magnesiumethanolat ($\text{Mg}(\text{OEt})_2$) und Titanethanolat ($\text{Ti}(\text{OEt})_4$) verwendet. Dabei dient das Titanethanolat als Lösungsvermittler, der das für sich alleine unlösliche Magnesiumethanolat in Lösung bringt. Als Lösungsmittel dient das unpolare und ungiftige, jedoch brennbare Hexamethyldisiloxan (HMDSO).

Die Behandlung erfordert eine Vortrocknung der Bücher auf 0,5–1,0 % Feuchte. Die vorgetrockneten Bücher werden mit der Behandlungslösung getränkt, dann wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und durch Kondensation recycelt. Im letzten Prozessschritt werden die Bücher in einer Nachbehandlungskammer über einen Zeitraum von einigen Wochen mit feuchter Luft behandelt, wobei die im Papier eingelagerten Alkoholate zu basischem Magnesiumhydroxid (dem eigentlichen Entsäuerungsmittel) und neutralem Titanhydroxid reagieren. Das Titanhydroxid wandelt sich im Papier in das auch als Weißpigment bekannte, ungiftige und für das Papier absolut unschädliche Titandioxid um. Der freigesetzte Ethanol wird vom Luftstrom weggetragen. Neben der Hydrolyse der Alkoholate wird durch die Behandlung mit feuchter Luft auch das Papier "rekonditioniert", das heißt wieder auf seinen normalen Feuchtigkeitsgehalt gebracht. Diese beiden letzten Prozessschritte sind das Hauptthema der vorliegenden Entwicklungsarbeit.

Vorteile des papersave®-Verfahrens sind die gute Reproduzierbarkeit, die in den Büchern erzielbare hohe Gleichmäßigkeit der alkalische Reserve und die Abwesenheit von Alkoholen oder anderen polaren Solventien in der Behandlungslösung und die nachhaltige Wirksamkeit. Diese Vorteile machen das papersave-Verfahren zum qualitativ führenden Massenentsäuerungsverfahren. Nachteilig beim papersave-Verfahren ist der relativ hohe Preis des Magnesium-Titan-Ethanolats. Eine 2008 abgeschlossene sehr umfangreiche Studie zur Wirksamkeit der verschiedenen verfügbaren Massenentsäuerungsverfahren, die in der Slowakei durchgeführt wurde (Kniha-Projekt), zeigt eindrucksvoll die Vorteile des papersave®-Verfahrens gegenüber den Konkurrenzverfahren. [80]

4.7 Trockenverfahren

4.7.1 Libertec-Verfahren

Das von Oswald Bell in den 1990ern entwickelte Libertec-Verfahren (Deutsches Patent 4436635 C2) der Firma Libertec Bibliotheksdienst Nürnberg GmbH kann als Trockenvariante des Bookkeeper-Verfahrens angesehen werden.

Zur Behandlung wird jedes Buch einzeln in eine spezielle Halterung eingestellt und in aufgeklapptem Zustand zunächst mit Warmluft vorgetrocknet. Dann wird mit kalter Luft eine Mischung aus Magnesiumoxidpulver und Calciumcarbonatpulver in das geöffnete Buch eingeblasen und verteilt sich auf der Papieroberfläche. Bei der anschließenden Konditionierung wird das Buch in einen feuchten, warmen Luftstrom gebracht. Die aufgenommene Feuchtigkeit führt zur Bildung von Magnesiumhydroxid und ermöglicht so die Neutralisierungsreaktionen.

Naturgemäß besteht bei diesem lösungsmittelfreien Verfahren keine Gefahr, dass Farben ausbluten oder Lederbände durch Entfettung verspröden. Es ist daher auch keine Vorsortierung nötig. Allerdings lässt sich mit dem Libertec-Verfahren nur eine oberflächliche Entsäuerung erreichen, die Magnesium- und Calciumsalze wandern nur extrem langsam, wenn überhaupt, in den Papierkern. Außerdem verbleibt auf dem Papier eine sehr feine, praktisch unsichtbare weiße Staubschicht. Wegen dieser Nachteile hat das Verfahren bisher keine große Bedeutung erlangt.

4.7.2 Sobu-Verfahren

Das Trockenverfahren der 2001 gegründeten Firma Sobu (Sondermaschinenbau & Buchentsäuerung) ist eine Variante des Libertec-Verfahrens, die sich von diesem nur wenig unterscheidet und praktisch dieselben Vor- und Nachteile aufweist. Auch dieses Verfahren hat bisher keine große Bedeutung erlangt.

4.8 Sonstige Verfahren

4.8.1 Wiener Methode

An der Österreichischen Nationalbibliothek in Wien wird seit 1986 ein wässriges Verfahren praktiziert, bei dem zuerst die Einbände der Bücher entfernt und dann die Buchblöcke im Vakuum mit einer wässrigen Lösung aus einem Boratpuffer und Methylcellulose getränkt werden. Das Borat wirkt dabei als Entsäuerungsmittel, die Methylcellulose als Papierverfestiger. Zur Vermeidung von Schäden durch Quellung werden die Buchblöcke nach der Tränkung schock-gefroren. Anschließend entfernt man das Wasser durch Gefriertrocknung. [46]

Wegen des hohen Aufwandes für das Entfernen und Wiederanbringen der Einbände und wegen der Dauer der Gefriertrocknung – ca. eine Woche –, ist die Methode nicht für größere Buchmengen geeignet. Außerdem können nur Bücher behandelt werden, die keine wasserlöslichen Tinten oder Farben enthalten.

4.8.2 Verfahren von Baglioni

Prof. Piero Baglioni und sein Arbeitsgruppe am »Center for Colloid and Interface Science« (CSGI) der Universität Florenz entwickelten in den letzten Jahren eine Methode zur Entsäuerung von Freskenmalereien mit Dispersionen von »nano-Ca(OH)₂« in Propyl- oder Isopropylalkohol, die in der Folge auch auf Papier und Holz angewandt wurde. Die Dispersionen werden durch Fällungsreaktionen in Alkohol und/oder Wasser sowie durch Fällungen aus Mikroemulsionen erzeugt. Das Verfahren wird zwar von seinen Erfindern in verschiedenen Publikationen und auf Kongressen werbewirksam als *nano*-Methode zur Papierentsäuerung dargestellt [41-43], jedoch wurde es bisher nur für die Einzelblattbehandlung eingesetzt und nicht kommerzialisiert. Da das Verfahren nur mit Alkoholen funktioniert, ist es für die Massenentsäuerung unbrauchbar.

4.9 Zusammenfassung

Keines der gasförmigen Entsäuerungsverfahren war bisher erfolgreich: das Diethylzinkverfahren lieferte zwar überzeugende Ergebnisse, ist aber zu gefährlich und verfahrenstechnisch und finanziell kaum beherrschbar. Die mit Ammoniak oder Aminen operierenden Methoden liefern qualitativ schlechtere Entsäuerungsergebnisse und bieten keinen Langzeitschutz für die behandelten Bücher. Da es keine anderen gasförmigen basischen Verbindungen gibt, die für die Massenentsäuerung in Frage kommen, dürfte die Zukunft der Massenentsäuerung kaum in einem gasförmigen Verfahren liegen.

Das Grundproblem aller lösungsmittelbasierten Verfahren besteht darin, dass

- a) in der Massenentsäuerung eigentlich nur unpolare Lösungsmittel wie Heptan, Hexamethyldisiloxan oder einige Fluorkohlenwasserstoffe eingesetzt werden sollten, da

polare Solventien selbst in kleinen Anteilen von einigen Prozent zu einer Beschädigung von farbig bedruckten oder mit Tinten und Stempeln beschrifteten Papieren führen und

- b) die anerkanntermaßen besten Entsäuerungsmittel, nämlich basische Magnesium-, Calcium- und Zinksalze, gerade in diesen Lösungsmitteln völlig unlöslich sind.

Mit den auf Magnesiumalkoholaten basierenden Verfahren wurde ein Weg gefunden, über die chemische Vorstufe des (carbonisierten) Alkoholats das eigentlich gewünschte Magnesiumhydroxid gleichmäßig ins Papier inklusive des Papierkerns zu bringen. Allerdings benötigen alle drei aktuell praktizierten Verfahren (Wei-T'o, *papersave* und CSC Booksaver) einen Lösungsvermittler, um die Alkoholate in Lösung zu bringen. Die bei Wei-T'o und CSC Booksaver als Lösungsvermittler verwendeten Alkohole führen zum Ausbluten von Farben, während beim *papersave*-Verfahren vor allem die längere Prozessdauer und die hohen Energiekosten für die Nachbehandlung der Bücher nachteilig sind.

Das Bookkeeper-Verfahren verzichtet auf eine homogene Behandlungslösung und arbeitet stattdessen mit einer Dispersion von Magnesiumoxid. Dadurch wird der Prozess zwar chemisch vereinfacht und man benötigt keine Vortrocknung oder Hydrolysereaktion mehr, jedoch wirkt die Entsäuerung nur an der Papieroberfläche. Außerdem muss man einen recht großen mechanischen Aufwand treiben, um sicherzustellen, dass möglichst alle Seiten des Buchs die benötigte Menge an Entsäuerungsmittel erhalten. Das gleiche gilt für das Libertec- und das Sobu-Verfahren.

Insgesamt liefert das *papersave*-Verfahren wegen der hohen Gleichmäßigkeit der Entsäuerung und der Abwesenheit von störenden polaren Solventien (wie Alkoholen) in der Behandlungslösung die qualitativ besten Ergebnisse; bei der Nachbehandlung bestehen jedoch noch Verbesserungspotentiale.

5 ZFB Zentrum für Bucherhaltung GmbH

5.1 Vorbemerkung

Die "ZFB Zentrum für Bucherhaltung GmbH" - im Folgenden als (das) "ZFB" bezeichnet - ist einer der führenden Dienstleister im Bereich der Bestandserhaltung von Bibliotheks- und Archivgut. Im Folgenden wird die Unternehmensgeschichte kurz beschrieben.

5.2 Vorgeschichte des ZFB

Seit Mitte der 60er Jahre wurden im Zentrum für Bucherhaltung der Deutschen Bücherei Leipzig systematisch Möglichkeiten zur Konservierung großer Buchbestände erforscht. Ergebnis dieser Forschungen waren neue maschinelle Methoden zur effizienten Bearbeitung großer Buchmengen. Damit begann die »Industrialisierung« der Restaurierung. Für die Stabilisierung von brüchigen Papieren wurde das so genannte »Papierspaltverfahren« entwickelt, das allerdings nur als handwerkliche Methode einsetzbar war.

Als im Zuge der Wiedervereinigung Deutschlands die Deutsche Bücherei Leipzig und die Deutsche Bibliothek Frankfurt zusammengelegt wurden, entschied man sich für Leipzig als Standort der gemeinsamen Restaurierungsabteilung. In den darauf folgenden Jahren wurden die Technologien zur Massenkonservierung und –Restaurierung in Deutschland mit Hilfe von Bund-Länder-Fördermitteln weiterentwickelt. Wichtigste Resultate dieser Entwicklungsarbeiten sind eine Papierspaltmaschine und die von der Battelle Ingenieurtechnik GmbH (früher: Battelle-Institut) entwickelte Technik zur Massenentsäuerung, die zunächst als »Battelle-Verfahren« bekannt wurde und später, nach verschiedenen Verbesserungen, den Markennamen *papersave*® erhielt.

Das *papersave*-Verfahren war allen früheren Methoden zur Massenentsäuerung überlegen und stellt heute immer noch die führende Technik dar. Eine erste *papersave*-Anlage wurde von der Battelle Ingenieurtechnik GmbH in Eschborn bei Frankfurt/Main errichtet. Diese Anlage ist seit 1994 im Einsatz. 1995 ging eine zweite, ebenfalls von Battelle gebaute Anlage in der Deutschen Bücherei Leipzig in Betrieb. Eine dritte Anlage wurde von Battelle im Auftrag der Schweizer Regierung in Wimmis bei Thun (Schweiz) errichtet und nahm 2000 den Betrieb auf. Diese Anlage gehört der Schweizer Regierung, wird aber von der Firma Nitrochemie Wimmis privatwirtschaftlich betrieben. Alle drei Anlagen arbeiten seit ihrer Inbetriebnahme ohne technische Probleme; bisher wurden damit insgesamt weit über eine Million Bücher entsäuert.

5.3 Privatisierung und Entwicklung bis heute

In der Deutschen Bücherei Leipzig musste man nach einiger Zeit erkennen, dass ein wirtschaftlicher Betrieb der Massenentsäuerungsanlage innerhalb der Strukturen dieser Institution nicht möglich war. Deshalb entschloss man sich, den gesamten Restaurierungsbereich in Form einer GmbH zu privatisieren und überführte 1997 - 1998 das Zentrum für Bucherhaltung der Bücherei Leipzig in das rein privat geführte Unternehmen »ZFB Zentrum für Bucherhaltung GmbH« (ZFB).

Ende 2001 musste die Battelle Ingenieurtechnik GmbH, die als Anbieterin der Massenentsäuerung in Konkurrenz zum ZFB stand, Konkurs anmelden (der Konkurs stand nicht im Zusammenhang mit der Massenentsäuerung). Das ZFB erwarb die Anlage in Eschborn mit einem Teil des Personals und betreibt sie seitdem. Außerdem übernahm das ZFB das gesamte Battelle-KnowHow zur Massenentsäuerung inklusive aller Konstruktionsunterlagen, die Battelle-Patente zur Massenentsäuerung und das Lizenzgeschäft mit der Schweizer Anlage.

5.4 Aktuelles Leistungsangebot des ZFB

Das ZFB ist einer der führenden Dienstleister im Bereich der Bestandserhaltung von Bibliotheks- und Archivgut. Die Firma bietet als einzige in Europa *alle* wichtigen Methoden zur Bestandserhaltung an:

Neben der Massenentsäuerung ist das Papierspaltverfahren des ZFB hervorzuheben. Dabei werden geschädigte Einzelblätter – etwa historische Zeitungen, Akten oder Urkunden – in eine Vorder- und Rückseite aufgespalten und dann in einer »Sandwichtechnik« auf einen neuen Papierträger aufgezogen. Das ZFB ist das einzige Unternehmen, das diese Technik nicht nur *manuell* (für besonders kostbare Stücke wie historische Handschriften), sondern, in deutlich kostengünstigerer Weise, auch *maschinell* durchführen kann.

Mit verschiedenen anderen, größtenteils selbst entwickelten Verfahren behandelt das ZFB Bestände mit Wasserschäden, Schimmelbefall, Verschmutzungen oder Brandschäden. Daneben verfügt das ZFB über eine eigene Restaurierungswerkstatt.

Bei der Massenentsäuerung steht das ZFB im Wettbewerb mit mehreren Dienstleistern, von denen jeder ein eigenes Entsäuerungsverfahren betreibt, im Bereich der maschinellen Papierspaltung und -stabilisierung ist das ZFB weltweit der einzige Anbieter.

Seit April 2006 ist das ZFB nach den EU-Normen für Qualitätsmanagement DIN EN ISO 9001 und Umweltmanagement DIN EN ISO 14001 zertifiziert. Dabei wurden sowohl das Umweltrisiko als auch der Material- und Energieverbrauch des *papersave*-Verfahrens als besonders umweltverträglich eingestuft.

Durch eigene Forschung & Entwicklung sowie die Beteiligung an EU-Forschungsprojekten werden die vorhandenen Verfahren verbessert, neue Verfahren entwickelt. Beispiele:

- Das ZFB war maßgeblich beteiligt an den EU-Projekten »InkCor« (Erforschung der Ursachen von Tintenfraß in Handschriften und Maßnahmen dagegen) und »SurveNIR« (Papieruntersuchung mittels NIR-Spektroskopie). Forschungen im Rahmen des »InkCor«-Projektes ergaben, dass der oxidative Celluloseabbau wirkungsvoll durch eine Kombination verschiedener Antioxidantien gestoppt werden kann. Das ZFB hält ein Patent (DE 10343047 A1, »Antioxidationsmittel für organisches Material und Verfahren zur Behandlung desselben«, angemeldet 2003-09-16), das solche Wirkstoffe und ihre Anwendung auf die Papierbehandlung beschreibt.
- Unabhängig vom genannten »SurveNIR«-Projekt, aber thematisch damit im Zusammenhang stehend, entwickelte das ZFB in den letzten Jahren ein Gerät, mit dem der Alterungszustand beliebiger Papiere mittels rechnerunterstützter NIR-Technik (Nah-InfraRot-Spektroskopie kombiniert mit Mustererkennungsprogrammen) zerstörungsfrei und sehr schnell ermittelt werden kann. Damit ist es erstmals möglich, die Schadenssituation auch größerer Bestände von Bibliotheken und Archiven mit hoher Zuverlässigkeit bei recht niedrigen Kosten zu erfassen. Bisher war die Schadenserfassung nur mit sehr aufwendigen und extrem teuren chemischen Analysen möglich, wobei in der Regel ein Blatt pro Buch geopfert werden musste.

5.4.1 Verkauf von Massenentsäuerungsanlagen und Bucherhaltungszentren

Neben seinen Aktivitäten als Dienstleister für Bucherhaltung sieht das ZFB mittel- bis langfristig gute Chancen, mehrere Massenentsäuerungsanlagen oder komplette Bucherhaltungszentren zu verkaufen. Ein solches Bucherhaltungszentrum besteht a) aus der Massenentsäuerungsanlage incl. Anlagensteuerung, Sicherheitstechnik, Chemikaliertanks, Lager- und Verpackungsräumen für die Bücher etc. b) Labors und Produktionsräume für andere Behandlungstechniken wie die Trockenreinigung von Büchern, die Einzelblattentsäuerung von wertvollen Handschriften, die

Papierspaltung etc. c) Büroräumen für Auftragsabwicklung, Buchhaltung etc.

Die Bucherhaltungszentren können nach Kundenwunsch gestaltet werden; in der Regel wird aber eine Massenentsäuerungsanlage den Kern des Zentrums darstellen. Als Kunden kommen vor allem Nationalbibliotheken und andere Großbibliotheken in Frage, die in ihren Ländern eine führende Rolle in der jeweiligen Bibliothekslandschaft spielen. Vor einigen Jahren stand das ZFB schon kurz vor der Auftragserteilung für ein Bucherhaltungszentrum, das als Joint-Venture mit der Stanford-University (USA) errichtet werden sollte. Die Vorarbeiten und Verhandlungen zu diesem Großauftrag waren schon sehr weit gediehen, jedoch kam es wegen der wirtschaftlichen und politischen Turbulenzen nach den Terroranschlägen des 11. September 2001 nicht zum Vertragsabschluß. In der Folge stellte das ZFB seine Aktivitäten auf diesem Gebiet vorübergehend ein, um sie nun – nachdem sich allmählich die Erkenntnis durchsetzt, dass bei der Bucherhaltung ein großer Handlungsbedarf besteht – wieder aufzunehmen.

Weltweit existieren nicht einmal 10 große Anlagen zur Massenentsäuerung, der Bedarf beläuft sich aber auf mehrere hundert. Auch wenn man natürlich in Rechnung stellen muss, dass wegen der überall knappen öffentlichen Kassen nur ein kleiner Bruchteil der benötigten Massenentsäuerungsanlagen bzw. Bucherhaltungszentren geordert wird, so entwickelt sich hier für die nächsten Jahrzehnte dennoch ein Markt.

Die in diesem Projekt entwickelte Verfahrenstechnik zur Nachbehandlung der Bücher bei der Massenentsäuerung wird also nicht nur in der Leipziger Anlage des ZFB eingesetzt werden; diese Anlage ist vielmehr nur ein Prototyp für nachfolgende Massenentsäuerungsanlagen.

6 Übersicht: aktuelles papersave®-Massenentsäuerungsverfahren

Die Massenentsäuerungsanlage des ZFB besteht aus Haupt- und Nachbehandlungskammer sowie Prozesssteuerung, Tanks für die Behandlungsflüssigkeit, Vakuum- und Flüssigkeitspumpen, Schutzgasversorgung (Stickstoff), einem Kondensorsystem zum Lösungsmittelrecycling und diversen Überwachungssensoren. Da das verwendete Lösungsmittel brennbar ist, sind die Hauptbehandlungskammer, die Pumpen und das Kondensorsystem Ex-geschützt.

Der papersave-Prozess besteht aus folgenden Einzelschritten:

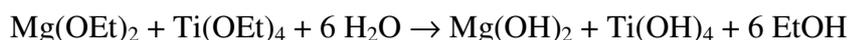
Hauptbehandlung:

- **Vortrocknen:** die Bücher werden in der Hauptbehandlungskammer der Anlage schonend unter Erwärmen evakuiert, bis der Feuchtigkeitsgehalt des Papiers von ca. 5% auf 0,5 bis 1% gesunken ist.
- **Tränken mit Entsäuerungslösung:** die Kammer wird mit einer Lösung von Magnesium- und Titan-Ethanolat in einem organischen Lösungsmittel geflutet. Das Magnesiumethanolat ist eine Vorstufe des eigentlichen Entsäuerungsmittels Magnesiumhydroxid. Die vorgetrockneten Bücher saugen die Behandlungslösung innerhalb kürzester Zeit auf.
- **Entfernen des Lösungsmittels:** nach der Tränkung wird die überschüssige Lösung aus der Kammer abgelassen; das noch in den Büchern vorhandene Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und durch Kondensation zurückgewonnen. Das Magnesium-Titan-Ethanolat verbleibt im Papier.

Auf die Hauptbehandlung wird im Folgenden nicht weiter eingegangen, da diese Prozessschritte schon optimiert sind und problemlos verlaufen.

Nachbehandlung:

- **Hydrolyse:** die Bücher werden in eine Nachbehandlungskammer transportiert und dort mit feuchter Luft behandelt. Der Wasserdampf der Luft wandelt die Ethanolate in die entsprechenden Metallhydroxide (Magnesium- und Titanhydroxid) und Ethanol (EtOH) um:



Das entstandene Magnesiumhydroxid neutralisiert die im Papier vorhandenen Säuren. Überschüssiges Mg(OH)_2 sorgt als »alkalische Reserve« für den Langzeitschutz des Papiers.

- **Rekonditionierung des Papiers:** Die Behandlung der Bücher mit feuchter Luft bringt das Papier allmählich wieder auf seinen normalen Feuchtigkeitsgehalt von ca. 5 %.

Beide Nachbehandlungsschritte werden zurzeit gemeinsam durchgeführt.

Tabelle 3 zeigt einige (Durchschnitts-) Kennzahlen der Nachbehandlung.

	für 1 Prozess mit 562 kg* Büchern	für 1 Tonne Bücher
Wasserverbrauch*	1120 dm ³	1993 dm ³
Stromverbrauch*	1397 kWh	2486 kWh
Zeitdauer*	263 h (11.0 d)	468 h (19.5 d)

* Mittelwert aus 16 Prozessen, die zwischen 2006-07 und 2006-12 gefahren wurden.

Tabelle 3: Kennzahlen (Durchschnitt) der Nachbehandlung der Leipziger Massenentsäuerungsanlage

7 Defizite des Nachbehandlungsverfahrens

7.1 Hoher Energieverbrauch

Bei der traditionellen Nachbehandlung werden die beiden letzten Prozessschritte gemeinsam in einer separaten Nachbehandlungskammer durchgeführt, bei der es sich einfach um eine modifizierte große Sauna (32m³) handelt, die in einem Nebenraum der Hauptbehandlungskammer steht. Dieser Nebenraum wird kontinuierlich mit ca. 20°C warmer Luft durchströmt, die von der Gebäudeklimaanlage geliefert wird. Ein Teil des Luftstroms wird von einem Gebläse angesaugt, auf 40°C vorgewärmt, mit einem Wasserverdampfer auf eine relative Feuchte von 60% gebracht und schließlich durch die Nachbehandlungskammer geleitet. Abbildung 1 zeigt das Fließschema der Nachbehandlung; die angegebenen Leistungen sind die Maximalleistungen der elektrischen Verbraucher.

Beim Durchgang der feuchten Warmluft durch die Nachbehandlungskammer nehmen die Bücher Wasserdampf auf. Ein Teil dieses Wassers reagiert mit dem Magnesiummethanolat-Titanethanolat zu Magnesiumhydroxid, Titanhydroxid und Ethanol, der Rest wird vom trockenen Papier gebunden. Der bei der Hydrolyse freigesetzte Alkohol verdunstet und wird zusammen mit der Abluft nach außen geleitet.

Wird der Alkohol nicht oder zu langsam entfernt, so kann sich in der Kammer ein explosives Gemisch bilden, was unbedingt vermieden werden muss. Die untere Explosionsgrenze von Ethanol liegt bei 3.5 Vol % [45]. Um diese Grenze nicht zu überschreiten, wird die Kammer mit einer Luftaustauschrate von ca. 6 mal pro Stunde durchströmt.

Das Hauptproblem beim derzeitigen Nachbehandlungsverfahren besteht nun darin, dass das Papier unter den gegebenen Prozessbedingungen nur einen Bruchteil des verfügbaren Wasserdampfes aufnehmen kann, während der größte Teil der Luftfeuchte unverbraucht durch die Kammer und danach in die Außenluft wandert. Damit geht aber auch der größte Teil der für Luftvorwärmung und Wasserverdampfung aufgebrauchten Energie verloren.

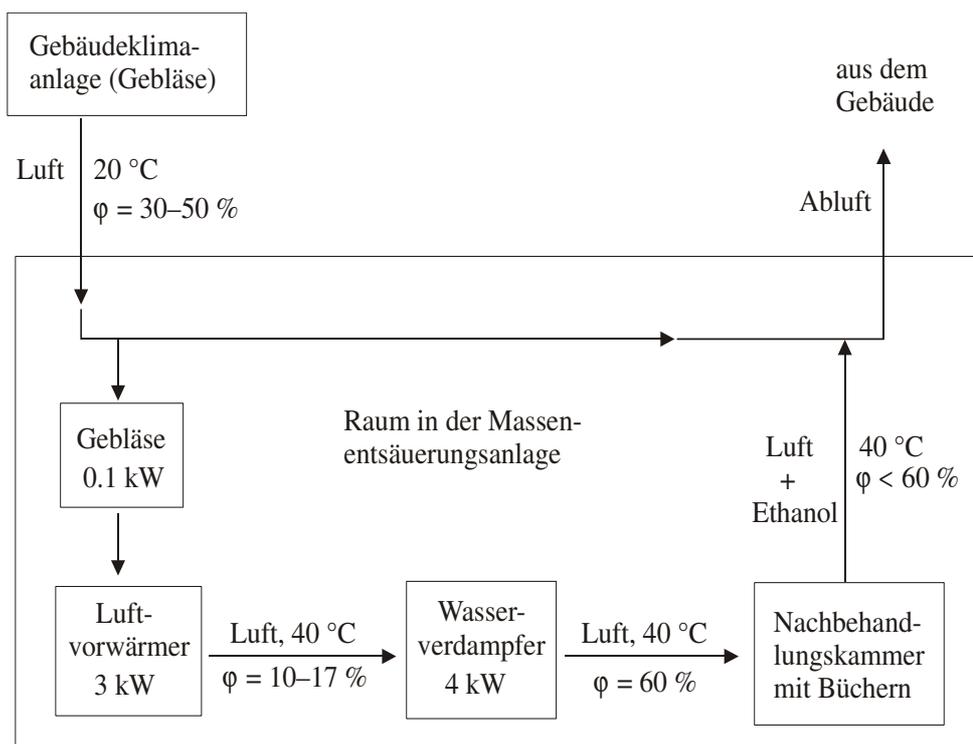


Abbildung 1: Schema des aktuellen Nachbehandlungsverfahrens

Tabelle 4 zeigt den Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Werten. Bei der Berechnung wurden die gleichen Parameter verwendet wie bei der aktuellen Nachbehandlung. Für die Luftfeuchte der Eingangsluft und die Temperatur des Wassers vor der Verdampfung liegen keine Messwerte vor, hier wurden typische Werte eingesetzt. Die für die Berechnung verwendeten Formeln und Größen sind in Anhang 1 zusammengefasst.

Wie man der Tabelle entnehmen kann, liefert die – rein thermodynamische – Rechnung einen um ca. 20 % zu niedrigen Energieverbrauch. Da Energieverluste von 20 % in der Praxis durchaus realistisch sind, kann man von einer akzeptablen Übereinstimmung sprechen.

Wie ineffizient das derzeitige Nachbehandlungsverfahren tatsächlich ist, zeigt ein Vergleich der Werte aus Tabelle 4 mit den theoretischen Eckdaten aus Tabelle 5. Demnach müssen beim aktuellen Verfahren 1120 kg Wasser verdampft werden, um ca. 38 kg in die Bücher einzutragen, das entspricht einem Verhältnis von 29:1! Würden die Bücher die Hälfte des in der Prozessluft enthaltenen Wasserdampfes aufnehmen, so bräuchte man theoretisch nur 2458 m³ an 40°C warmer Luft mit 60 % relativer Feuchte. Tatsächlich werden jedoch 48998 m³ dieser Luft durch die Nachbehandlungskammer geleitet; hier liegt das Verhältnis bei 20:1.

Größe	Berechnet*	Gemessen
Luftaustauschrate (Prozessluft) pro h	5.8	—
Gesamte Prozessluftmenge (m ³)	48998	—
Verdampftes Wasser (dm ³)	1119	1120
Stromverbrauch Wasserverdampfung (kWh)	774	—
Stromverbrauch Lufterwärmung (kWh)	309	—
Stromverbrauch Gebläse (kWh)	21	—
Stromverbrauch gesamt	1104	1397

* Berechnet mit folgenden Parametern: Eingangsluft 20°C mit 50 % r.F., Prozessluft 40°C mit 60 % r.F., 562 kg Bücher, Wassertemperatur vor Verdampfung 15°C, Prozessdauer 263 h (11.0 d), Kammervolumen 32 m³, Gebläseleistung 0.08 kW

Tabelle 4: Gemessene und berechnete Verbrauchswerte der aktuellen Nachbehandlung

Buchmenge	562 kg	1000 kg
Theor. Wasserbedarf Hydrolyse	12.4 kg	22.1 kg
Theor. Wasserbedarf Rekonditionierung	25.3 kg	45.0 kg
Theor. Gesamtwasserbedarf	37.7 kg	67.1 kg
Theor. Feuchtluftmenge (40°C, 60 % r.F.) für Hydrolyse*	808 m ³	1442 m ³
Theor. Feuchtluftmenge (40°C, 60 % r.F.) für Rekonditionierung*	1650 m ³	2934 m ³
Theor. Gesamtbedarf an Feuchtluft (40°C, 60 % r.F.)*	2458 m ³	4376 m ³
Freigesetzte Ethanol-Menge	31.7 kg	56.5 kg
Theor. benötigte Luft (40°C) für Entfernen des Ethanols**	100 m ³	180 m ³

* Bei einer angenommenen Aufnahme von 50 % des in der Luft vorhandenen Wassers

** Bei einer Ethanolbeladung der Luft mit 50 % der theoretischen Maximalmenge

Tabelle 5: Eckdaten von Hydrolyse und Rekonditionierung

7.2 Vorübergehend zu hohe pH-Werte

Bei der Hydrolyse der Alkoholate mit Wasserdampf bildet sich Magnesiumhydroxid (Mg(OH)₂), das den pH auf Werte von 9–10 anhebt. Damit ist das Papier jedoch schon in einem pH-Bereich, in dem es zu einem – wenn auch noch langsamen – alkalischen Celluloseabbau kommt. Neben dem Abbau der Cellulose durch Säuren (pH < 6) gibt es nämlich noch einen Abbaumechanismus, der durch Basen katalysiert wird und ab ca. pH 10 wirksam ist. Es ist allgemein anerkannt, dass nur ein pH zwischen 7.0 und 9.0 einen optimalen Schutz vor saurem oder alkalischem Celluloseabbau bietet.

Zwar sinkt im Laufe der Nachbehandlung der pH ab, da sich das ursprüngliche Magnesiumhydroxid durch Reaktion mit dem Kohlendioxid der Luft allmählich in das thermodynamisch stabilste basische Magnesium-Hydroxy-Carbonat, $4 \text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (Magnesium Alba), umwandelt. Diese Umwandlung schreitet wegen des geringen CO_2 -Gehaltes der Luft von nur 0.03 % jedoch nur sehr langsam voran.

Man könnte die Konversion des Magnesiumhydroxids in das basische Magnesium Alba schon bei der derzeitigen Nachbehandlung durch Beimischen von einigen Prozent CO_2 zur Prozessluft stark beschleunigen. Wegen des sehr hohen Luftdurchsatzes würden die benötigten CO_2 -Mengen jedoch so groß ausfallen, dass diese Maßnahme nicht finanzierbar ist.

7.3 Unvollständige Alkoholverdampfung

Der bei der Hydrolyse gebildete Alkohol entweicht während der Nachbehandlung nicht komplett aus den Büchern, was sich unschwer am ausgeprägten Alkoholgeruch der Bücher erkennen lässt. Dies ist in zweierlei Hinsicht unbefriedigend: zum einen erhöht die Anwesenheit von Ethanol im Papier die Gefahr, dass empfindliche Druckfarben oder Tinten ausbluten. Auch wenn das *papersave*-Verfahren in dieser Hinsicht deutlich weniger Probleme hat als verschiedene andere Massenentsäuerungsverfahren, so würde eine vollständige Entfernung des Alkohols während der Nachbehandlung doch das Risiko des Ausblutens minimieren. Zum zweiten sind die Kunden immer weniger bereit, den Alkoholgeruch der Bücher zu akzeptieren, auch wenn dieser im Laufe einiger Wochen verschwindet und die Restemissionen in keiner Weise gesundheitsgefährlich sind.

7.4 Zu lange Prozesszeit

Die jetzige Nachbehandlung dauert mit mindestens 28 Tagen zu lange. Zu diesen 28 Tagen kommen noch die Zeiten für das Sichten der Bücher und die Hauptbehandlung, die nicht verkürzt werden können. Da eine Buchlieferung meist in mehrere Chargen aufgeteilt werden muss, multiplizieren sich die Behandlungszeiten; der Kunde muss etliche Wochen auf seine Bücher warten und kann seine Bestände in dieser Zeit nicht nutzen. Verständlicherweise sind die Kunden darüber nicht erfreut. Eine Verkürzung der Nachbehandlungszeit um einige Tage je Prozess würde die Bearbeitungszeit je Auftrag im Schnitt um ca. 1–2 Wochen verkürzen und ist daher höchst wünschenswert.

8 Beseitigung der Defizite des Nachbehandlungsverfahrens

8.1 Was ist die eigentliche Herausforderung?

Die eigentliche Herausforderung besteht darin, unter möglichst kleinem Energieverbrauch während der Nachbehandlung eine Wassermenge von ca. 70 kg in eine Tonne Buch einzutragen und die bei der Hydrolyse entstehende Alkoholmenge von ca. 60 kg je Tonne innerhalb von 48h - 96h möglichst komplett aus den Büchern zu entfernen. Dabei sind Wasseraufnahme und Alkoholfreisetzung gekoppelt; außerdem kann sowohl das Eintragen des Wassers als auch die Entfernung des Alkohols nur über die Gasphase erfolgen. Schließlich muss der Prozess so durchgeführt werden, dass keine Explosionsgefahr durch die Alkoholdämpfe auftreten kann.

8.2 Problematik der Alkoholentfernung

Ginge es nur darum, das Wasser ins Papier zu bringen, so wäre das Problem ziemlich trivial: man könnte dann den Prozess auf ein Kreislaufverfahren umstellen, wobei Luft durch die Nachbehandlungskammer zirkulieren und immer nur die von den Büchern aufgenommene Wassermenge sowie die durch Abstrahlung verlorene Wärme der Luft ersetzt würde.

Diese Lösung klammert jedoch das Problem der Alkoholentfernung aus: da die Gasphase in der Nachbehandlungskammer nur einen kleinen Teil des freiwerdenden Alkohols aufnehmen kann, würde sich dieser in kondensierter Form in den Büchern anreichern und dort zum Ausbluten von Farben führen. Man kann daher die Nachbehandlung nicht als reines Kreislaufverfahren durchführen, sondern nur als Kreislaufverfahren, das immer wieder unterbrochen wird, um die mit Alkohol angereicherte Atmosphäre zu entfernen.

Allgemein gilt, dass ein bestimmtes Gasvolumen nur eine begrenzte Menge an Alkohol und/oder Wasser enthalten kann. Abbildung 2 zeigt die Sättigungsdampfdruckkurven von Wasser und Ethanol. Diese Kurven geben den Maximalwert des Druckes an, den man erhält, wenn man Wasser oder Ethanol im Vakuum verdampft. In einer Gasmischung gibt der Sättigungsdampfdruck den maximalen Partialdruck von Wasser bzw. Ethanol an. Die Formeln und Größen, mit denen die Graphiken in diesem Abschnitt berechnet wurden, finden sich in Anhang.

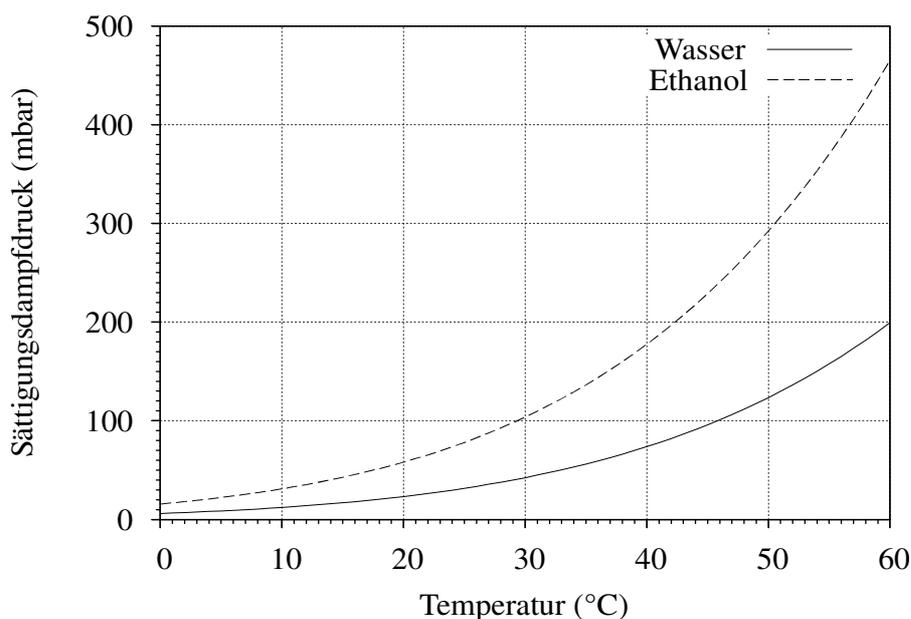


Abbildung 2: Sättigungsdampfdrücke von Wasser und Ethanol

Die Sättigungsdampfdrücke aus Abbildung 2 kann man umrechnen in Massenkonzentrationen; bei Wasser spricht man auch von der »absoluten Feuchte«. Wie aus Abbildung 4 – bzw. aus den der Abbildung zugrunde liegenden Zahlentabellen – hervorgeht, kann ein Kubikmeter Gasgemisch bei 20°C maximal 17 g Wasser und 110 g Ethanol enthalten, bei 40°C dagegen schon 51 g Wasser und 314 g Ethanol. Je höher die Prozesstemperatur, desto höher kann die Alkoholmenge in der Atmosphäre sein und desto seltener muss man sie austauschen.

An dieser Stelle kommt jedoch die Explosionsgefahr ins Spiel. Die untere Explosionsgrenze von Ethanol in Luft liegt bei 3.5 Vol %, die obere bei 15 Vol % [45]. Wie Abbildung 4 zeigt, überschreitet man die untere Explosionsgrenze praktisch immer, wenn man nennenswerte Alkoholmengen in die Atmosphäre bringt. Beispiel: man arbeitet bei 40°C und tauscht die Atmosphäre immer dann aus, wenn sie 50 % der maximalen Alkoholbeladung erreicht hat. Bei 40°C und 1013 mbar entspricht der maximale Alkoholgehalt einem Volumenanteil von 17.5 %. Bei 50 % Sättigung enthält die Atmosphäre dann 8.8 Vol % Ethanol, das System ist also mitten im Explosionsbereich.

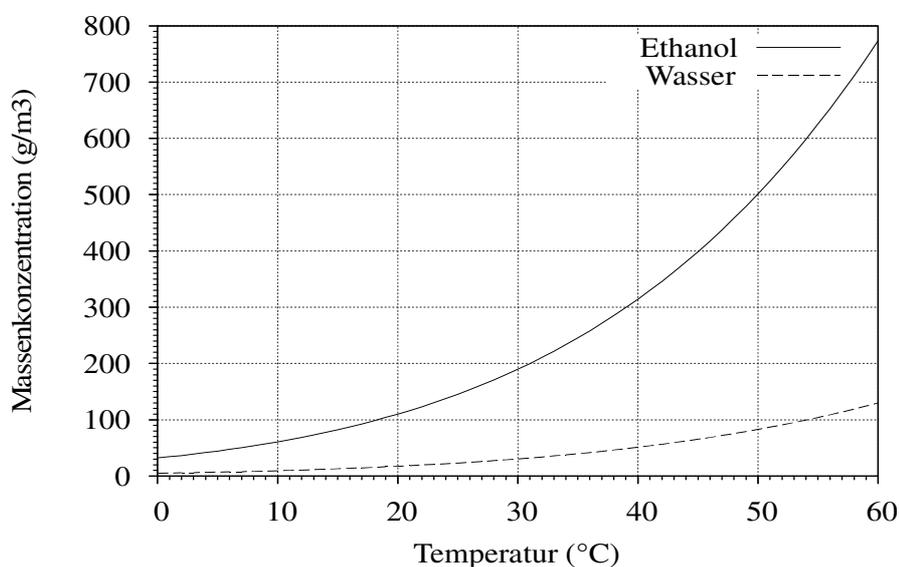


Abbildung 3: Massenkonzentrationen von Wasser und Ethanol beim Sättigungsdampfdruck

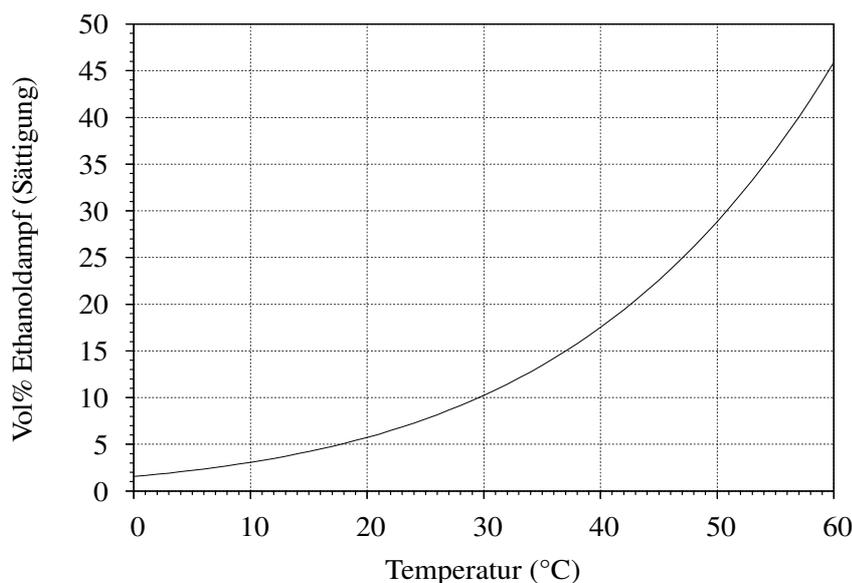


Abbildung 4: Volumenanteile von Ethanol bei einem Gesamtdruck von 1013 mbar

8.3 Lösung: Eine separate Nachbehandlungskammer

Um die Explosionsgefahr auszuschließen und den Prozess auf ein energiesparendes Teil-Kreislaufverfahren umzustellen, muss eine separate Nachbehandlungskammer mit Ex-Schutz verwenden und mit Schutzgas (CO₂ oder Stickstoff) statt Luft arbeiten. Das würde jedoch darauf hinauslaufen, eine zweite Behandlungskammer ähnlich der jetzigen Hauptbehandlungskammer zu konstruieren und zu bauen.

Eine elegantere Lösung besteht darin, Hydrolyse und Rekonditionierung zu trennen und die Hydrolyse in der Hauptbehandlungskammer durchzuführen, während die Rekonditionierung wie bisher in der Nachbehandlungskammer stattfindet. Beide Schritte könnten dann als Kreislaufverfahren durchgeführt und unabhängig voneinander optimiert werden. Dieses Konzept, das den Kern des Projektes darstellte, konnte so leider nicht realisiert werden, wie in den folgenden Abschnitten näher erläutert wird. Dabei liegt der Schwerpunkt auf der Hydrolyse, da dies der entscheidende und auch verfahrenstechnisch wesentlich anspruchsvollere Prozessschritt ist.

8.4 Hydrolyse

8.4.1 Prinzip

Die Hauptbehandlungskammer der Massenentsäuerungsanlage ist mit Ex-Schutz ausgestattet und verfügt über eine Reihe leistungsfähiger Vakuumpumpen. Die Kammer arbeitet mit Schutzgas (N₂) und verfügt auch über einen Wärmetauscher incl. Temperatursteuerung, mit dem sich die Atmosphäre auf eine bestimmte Solltemperatur bringen lässt. Damit sind schon die wichtigsten Voraussetzungen erfüllt, um die Hydrolyse unter Ex-Schutz-Bedingungen durchführen zu können, was die Beladung der Atmosphäre mit größeren Alkoholmengen und damit einen energiesparenden, teilweisen Kreislaufbetrieb ermöglicht.

Abbildung 5 zeigt schematisch die Stoff-Flüsse bei der Hydrolyse in der Hauptkammer. Der besseren Übersicht wegen wurde die Mess- und Regeltechnik weggelassen.

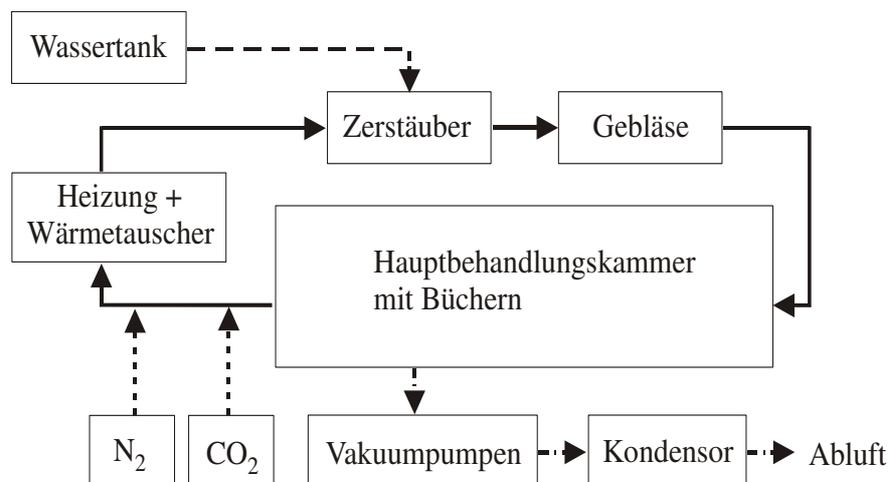


Abbildung 5: Schema der Hydrolyse in der Hauptkammer

Die Kammer wird mit CO₂, N₂, oder einem Gemisch beider Gase befüllt. Ein Zerstäuber oder Verdampfer führt Wasserdampf zu; ein Gebläse leitet das feuchte Gasmisch im Kreislauf durch die Kammer. Wenn der Alkoholgehalt der Atmosphäre ein bestimmtes Maß überschreitet oder ein anderes geeignetes Abbruchkriterium erfüllt ist (dieser Punkt wird weiter unten diskutiert), wird die Wasserdampfzufuhr gestoppt und die Kammer leer gepumpt, um den in der Atmosphäre befindlichen Alkohol zu entfernen. Dabei besteht die Möglichkeit, den Alkohol zu kondensieren.

8.4.2 Exemplarische Rechnung

Um das Prinzip und die Vorteile der Hydrolyse in der Hauptbehandlungskammer detaillierter und mit konkreten Zahlen zu illustrieren, wird im Folgenden eine mögliche Prozessvariante näher beschrieben. Die folgenden Ausführungen sollten allerdings nicht so verstanden werden, als läge hier schon ein in jedem Detail festgelegtes Konzept vor, das man nur noch umsetzen muss; es bleiben noch etliche Fragen offen, die im Verlauf des Projektes zu beantworten sind.

Wir rechnen der besseren Vergleichbarkeit wegen mit 562 kg Büchern, also dem Durchschnittswert der bisher gemessenen Prozesse. Nach Tabelle 4 benötigt man theoretisch 12.4 kg Wasser, um die Alkoholate komplett zu hydrolysieren. Da jedoch die Alkoholate mit der trockenen Cellulose um die ins Papier eindiffundierenden Wassermoleküle konkurrieren, muss man tatsächlich eine deutlich größere Wassermenge in die Bücher eintragen, um eine annähernd vollständige Umsetzung der Alkoholate zu erzielen. Wenn wir (einigermaßen willkürlich) davon ausgehen, dass die Hälfte des ins Papier eindiffundierenden Wassers für die Hydrolyse und die andere Hälfte für die Rekonditionierung verbraucht wird, so beträgt die Mindestwassermenge 24.8 kg. Bei vollständiger Hydrolyse entstehen 31.7 kg Ethanol, die im Verlauf des Prozesses entfernt werden müssen.

Das Arbeitsvolumen der Kammer beträgt 7.0m³, die Prozesstemperatur sei 40°C und die relative Feuchte soll während des Kreislaufbetriebes auf konstant 60 % gehalten werden. Die absolute Feuchte beträgt unter diesen Bedingungen 30.7g je m³, also 0.215 kg Wasserdampf im Arbeitsvolumen. Die Kammeratmosphäre kann bei 40°C maximal 314 g Ethanol je m³ enthalten, entsprechend 2.2 kg im Arbeitsvolumen.

8.4.3 Vergleich mit dem aktuellen Nachbehandlungsverfahren

Insgesamt verbraucht der Hydrolyse-Prozess nach dieser Rechnung 25.75 kg CO₂, 31 kg Wasser und 83 kWh Strom; dabei ist allerdings zu berücksichtigen, dass neben der Hydrolyse auch schon die Rekonditionierung abläuft. Damit werden bei dieser Prozessvariante schon 66% des Wassers in die Bücher eingetragen, das dem Papier insgesamt zugeführt werden muss. Da in der Rechnung noch nicht berücksichtigt wurde, dass man ein bis drei zusätzliche Zyklen zum Ausgleich der unvollständigen Evakuierung benötigt, und auch keine sonstigen Energieverluste (etwa durch Abstrahlung) berücksichtigt wurden, kann man überschlägig mit real um ca. 20 % höheren Verbrauchswerten rechnen und liegt dann bei 30.9 kg CO₂, 37 kg Wasser und 100 kWh Strom

Für die aktuelle Nachbehandlung ist nur der Gesamtstromverbrauch für Hydrolyse und Rekonditionierung bekannt, der bei 1397 kWh liegt. Der Energieverbrauch für das Einbringen von 66 % des Wassers in die Bücher liegt beim aktuellen Verfahren bei $0.66 \times 1397 \text{ kWh} = 922 \text{ kWh}$.

Führt man die Hydrolyse in der Hauptbehandlungskammer als Kreislaufverfahren durch, das immer wieder zum Evakuieren unterbrochen wird, so benötigt man nach der überschlägigen Rechnung nur ein Zehntel der elektrische Energie, die man bei der aktuellen Nachbehandlung aufwenden muss.

Allerdings spart man nicht ganz 90% der Betriebskosten, da für den Betrieb des Verdampfers entmineralisiertes Wasser benötigt wird. Dadurch entstehen zusätzliche Kosten, die jedoch wegen der nicht allzu großen Wassermengen nicht sehr ins Gewicht fallen dürften. Dazu kommen noch die Kosten für CO₂ (ca. 25–30 kg je Prozess), die sich in der einem Rahmen von ca. 10–30 EUR halten sollten, da CO₂ der einfachsten Qualität verwendet werden kann.

9 Laborversuche zur Reduktion des pH-Wertes durch Carbonatisierung

9.1 Lösung für das Problem der vorübergehend zu hohen pH-Werte:

Bei der Hydrolyse der Alkoholate mit Wasserdampf bildet sich Magnesiumhydroxid ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), das den pH auf Werte von 9–10 anhebt. Damit ist das Papier jedoch schon in einem pH-Bereich, in dem es zu einem – wenn auch noch langsamen – alkalischen Celluloseabbau kommt. Neben dem Abbau der Cellulose durch Säuren ($\text{pH} < 6$) gibt es nämlich noch einen Abbaumechanismus, der durch Basen katalysiert wird und ab ca. pH 10 wirksam ist. Es ist allgemein anerkannt, dass nur ein pH zwischen 7.0 und 9.5 einen optimalen Schutz vor saurem oder alkalischem Celluloseabbau bietet.

Zwar sinkt im Laufe der Nachbehandlung der pH ab, da sich das ursprüngliche Magnesiumhydroxid durch Reaktion mit dem Kohlendioxid der Luft allmählich in das thermodynamisch stabilste basische Magnesium-Hydroxy-Carbonat, $4 \text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (Magnesium Alba), umwandelt. Diese Umwandlung schreitet wegen des geringen CO_2 -Gehaltes der Luft von nur 0.03 % jedoch nur sehr langsam voran.

Man könnte die Konversion des Magnesiumhydroxids in das basische Magnesium Alba schon bei der derzeitigen Nachbehandlung durch Beimischen von einigen Prozent CO_2 zur Prozessluft stark beschleunigen. Wegen des sehr hohen Luftdurchsatzes würden die benötigten CO_2 -Mengen jedoch so groß ausfallen, dass diese Maßnahme nicht finanzierbar ist.

9.1.1 Versuche zur Kohlendioxid-Konditionierung für das papersave-Massenentsäuerungsverfahren im ZFB

Das im ZFB eingesetzte Entsäuerungsmittel, ein in unpolarem Lösungsmittel löslicher Komplex aus Magnesiummethoxid und Titanalkoxiden, kurz METE, hydrolysiert nach Kontakt mit feuchter Luft gemäß:



Das hierbei gebildete Magnesiumhydroxid [$\text{Mg}(\text{OH})_2$] wird nach mehreren Wochen bis Jahren durch das in der Luft enthaltene Kohlendioxid (ca. 0,03%) zu Magnesiumhydrogencarbonat [$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$] bzw. –carbonat [$^*\text{MgCO}_3$] konvertiert, also eine klassische Karbonatisierung der Hydroxide der sogenannten Alkalische Reserve (AR), die das Papier vor zukünftigen internen und externen Säureangriffen schützt.

Allerdings ist die Bildung von Magnesiumhydroxid selbst als kritisch anzusehen, da es einen relativ hohen pH-Wert auf den zu entsäuernden Papieren erzeugt und damit die Cellulosefasern schädigen kann.

Ziel der hier entwickelten neuen Rekonditionierung ist es, einen zu starken Anstieg des pH-Wertes zu verhindern und so zur Schonung des Papiers diesen temporären pH-Wert zu vermeiden.

Die Strategie besteht nun darin, die angebotene Konzentration an Kohlendioxid zu erhöhen bzw. nach der Tränkung der Objekte mit METE sofort in einer, ggf. feuchten Kohlendioxid-Atmosphäre bzw. Kohlensäure zu konditionieren, um somit die Bildung des Magnesium-Hydroxids zu reduzieren oder wenn möglich zu vermeiden. Im Folgenden werden die Laborversuche dazu und Ergebnisse beschrieben.

* Die Formel für das Magnesiumcarbonat ist idealisiert, da sich, thermodynamisch stabil, so genanntes *Magnesia alba* [$\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] bildet [81].

9.1.2 Material und Chemikalien

- Große Woulff'sche Wasch-Flasche (2 l) mit 3 Ansätzen (NS 29), mit verschließbarem Gas-Einleitungsrohr, verschließbarem Gashahn und Glasstopfen (NS 29), incl. Schliff-Sicherungen
- Kleine Woulff'sche Wasch-Flasche (250 ml) mit Fritten-Aufsatz
- Whatman Filterpapier (No. 1)
- Frisch entsäuerte, noch nicht rekonditionierte (nicht-entalkoholisierte) Testpapiere (Whatman No. 1, Golzernpapier, Glasfaservlies), direkt entnommen aus ME-Prozess bzw. unter Stickstoff-Atmosphäre gelagert
- Alkoholische pH-Indikatorlösung (pH 4–10)**; Fa. *Merck*, Darmstadt
- Pinzette (30 cm)
- Kohlendioxid(CO₂)- und Stickstoff(N₂)-Begasung, Fa. *Rießner-Gase*, Lichtenfels
- Vakuumpumpe (bis 1 mbar), Fa. *Vakuubrand*, Wertheim
- Beheizbarer Vakuumschrank
- Destilliertes Wasser
- pH-Meter 766 und Glas-Elektrode; Fa. *Deutsche Metrohm*, Filderstadt
- verschließbare Plastikbecher aus PE (50 ml)

** Ursprünglich hat diese alkoholische Lösung einen Wasseranteil von ca. 30 % und musste daher schonend destillativ aufbereitet und getrocknet werden, um schließlich wieder in absolutem, d. h. wasserfreiem, Alkohol aufgenommen zu werden (ca. 1%-ig).

9.1.3 Durchführung

Es werden in Reihe geschaltet: kleine Woulff'sche Flasche mit Fritten-Aufsatz, welche mit 60 °C heißem Wasser zur Hälfte gefüllt wurde, und Gaszuleitung (variabel mit CO₂ bzw. N₂), daran angeschlossen große Woulff'sche Flasche mit Gaseinleitungsrohr- bzw. -ausleitungsstutzen (Aufbau s. Abbildung 6). Weiterhin wurde die Möglichkeit realisiert, in der großen Woulff'schen Flasche ein Vakuum bis ca. 1 mbar zu erzeugen.



Abbildung 6: Versuchsaufbau zur Erzeugung der feuchten Kohlendioxid-Atmosphäre.

Behandlung der Papierproben mit Kohlendioxid-Atmosphäre

Mit oben genannter Konstruktion wurde folgender Versuchsablauf durchgeführt [in eckigen Klammern Messzeiten in Minuten]:

1. Einbringen von Glasfaser (GF), Whatman- (WM) und Golzernpapier (Go) [alle mit nicht hydrolysiertes METE imprägniert] unter inerten Bedingungen in Indikatorlösung mit abs. EtOH für eine Minute. Filterpapier als Referenz und ggf. trockenes, aber gefärbtes Universalindikatorpapier wurde ebenfalls untersucht.
2. unter Argon EtOH-Reste der Testpapiere verdunsten lassen und leicht trocknen
3. Material in große Woulff'sche Flasche im Stickstoff- oder Kohlendioxid-Gegenstrom mit Pinzette drapieren
4. Vakuum anlegen (< 1 mbar)
5. mit trockenem CO₂ fluten [Startzeit: t= 0 Minuten]
6. mit feuchtem CO₂ fluten (durch kleine Woulff'sche Flasche mit 60 °C heißem Wasser, 1/2 gefüllt) [t=5 Minuten]
7. Vakuum anlegen (bis 1 mbar) [t=10 Minuten]
8. Normalatmosphäre einstellen (Raumklima) [t= 30 Minuten]

Die Probenbehandlung der Schritte 4 bis 7 wurden weiterhin variiert, wobei „trocken“ ohne Befeuchtung durch die kleine Woulff'sche Flasche bedeutet:

1. Vakuum, 2. CO₂ trocken, 3. CO₂ nass, 4. Vakuum
1. Vakuum, 2. CO₂ nass, 3. CO₂ trocken, 4. Vakuum
1. Vakuum, 2. CO₂ trocken, 3. CO₂ nass, 4. Entnahme (ohne Vakuum)

1. Vakuum, 2. CO₂ nass, 3. CO₂ trocken, 4. Entnahme (ohne Vakuum)

Als Kurznotation wurde gewählt: V = Vakuum, T = CO₂ trocken und N = CO₂ nass (s. Diagramm in den Ergebnissen).

Verhalten von entsäuerten Testpapieren in Kohlendioxid-Atmosphäre

pH-Wert-Messung: Die Messung der Veränderungen des pH-Wertes während des Versuchs, ohne in das System einzugreifen stellt ein schwieriges Problem da. Es ist für die Untersuchung der Effekte notwendig kontinuierlich zu messen, ohne die CO₂-Atmosphäre zu zerstören.

9.1.4 pH-Messung mittels NIR-Spektroskopie

Im ZFB ist in den letzten Jahren ein chemometrisches Verfahren entwickelt worden, mit dem Papiere in ihren Zustand und Zusammensetzung zerstörungsfrei analysiert werden kann. Ein wichtiger Parameter dabei ist auch der pH-Wert. Um mit dieser Methode auch kontinuierlich in speziellen CO₂ / H₂O-Atmosphären messen zu können, wurde eine spezielle Messzelle gebaut, bei der dies durch ein Infrasilglasfenster möglich ist. (Infrasil ist ein spezielles Glas, das im nahen Infrarotbereich nicht absorbiert.)

In diese Messzelle wurden die Papierproben eingebracht und unter verschiedenen CO₂ / H₂O-Atmosphären vermessen. Bei der Durchführung der Messungen erwies es sich leider als unmöglich sinnvolle, reproduzierbare Werte zu messen, da sich am Messzellenfenster sofort Kondenswasser bildete, sobald man die Atmosphäre in der Zelle mit hoher Feuchtigkeit beaufschlagte. Auch ein Anwärmen des Fensters ergab keine reproduzierbaren Messwerte. Da wir noch eine zweite Möglichkeit der pH-Messung im System durch die Tränkung der Proben mit wasserfreier, alkoholischer Universalindikatorlösung entwickelt haben, brachen wir die Versuche den pH-Wert spektroskopisch mittels NIR zu erfassen ab.

9.1.5 pH-Messung mittels wasserfreier, alkoholischer Universalindikatorlösung

Die Testpapiere wurden direkt nach aus dem Massenentsäuerungsprozess (d. h. Tränkung der Papiere mit METE), also nicht entalkoholisiert bzw. hydrolysiert, entnommen und mit einer alkoholischen pH-Indikatorlösung appliziert und anschließend im Vakuum getrocknet. Danach folgte das gleiche Prozedere wie in *Teil 1* beschrieben.

Die pH-Werte der Testpapiere sollten während der Konditionierung ermittelt werden. Hierfür wurde die Farbskala des Herstellers der pH-Indikatorlösung genutzt und visuell abgeglichen (s. Abb. 7).

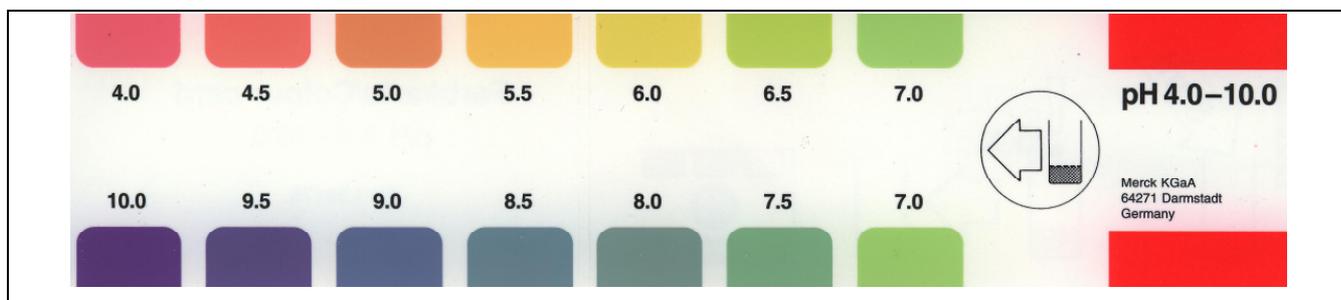


Abbildung 7: Farbskala zur Indikation der pH-Werte.

Des Weiteren wurden die pH-Kaltextraktwerte direkt nach der Kohlendioxid-Konditionierung bestimmt: Eine definierte Menge von Test-Papier wurde klein geschnitten, in einen PE-Becher überführt und in einer definierten Menge von destilliertem Wasser über Nacht geschüttelt. Die pH-Werte wurden mittels pH-Elektrode in gemessen

Langzeitverhalten der CO₂-konditionierter Testpapiere

Weiterhin sollte untersucht werden, wie sich die pH-Werte von, mit und ohne Kohlensäure konditionierten Testpapieren nach Lagerung verhalten. Dazu wurden in definierten Zeitabständen die pH-Werte von Kaltexttrakten der Testpapiere (Zellstoff- bzw. Holzschliffpapier) gemessen (hierfür wurden Testpapiere genutzt, welche nicht mit pH-Indikatorlösung getränkt, aber parallel konditioniert wurden!).

Ergebnisse

Grundsätzlich ist es mit dem verwendeten Versuchsaufbau möglich eine CO₂-Atmosphäre zu erzeugen und mögliche pH-Änderungen von Papieren zu untersuchen. Abbildung 8 gibt den Zustand ohne (im Vordergrund) und mit feuchter CO₂-Konditionierung (in Flasche) wieder. (Technisch bedingt wirkt das unkonditionierte pH-Papier weißer als in der Realität, hier hat es einen pastellfarbenen gelblich-grünen Farbton, welcher gemäß pH-Skala den Zustand neutral (pH 7) darstellt.)



Abbildung 8: Indikatorkärtchen in CO₂-Atmosphäre (rötlich), davor unkonditioniertes Indikatorkärtchen (gelb-grünlich)

Je nach Bedingung veränderten sich die pH-Werte, angezeigt durch die Farbveränderung der Testpapiere. Ein rötlicher Farbton der Testpapiere indiziert einen pH-Wert ≤ 4 . Aufgrund der gelbbräunlichen Eigenfarbe des Golzernpapiers, welches einen Ligninanteil bis zu 30% hat, ist die visuelle Indikation des pH-Wertes etwas schwieriger, aber dennoch möglich. Die Tendenz geht eindeutig in den sauren Bereich, also pH kleiner als 7.

Wurden die Testpapiere vorher mit METE-Lösung getränkt, wiesen sie per se einen alkalischen pH-Wert ≥ 10 auf, entsprechend durch den bläulichen Farbton indiziert. Während der Konditionierung mit feuchtem CO_2 veränderte sich der Farbton innerhalb von ca. 30 Minuten von blau über hellgrün (neutral!) und gelb, schließlich nach rot (s. Abbildung 9).



Abbildung 9: pH-Indikation von Testpapieren vor und nach CO_2 -Konditionierung

Die Variation der Versuchsbedingungen wie Reihenfolge der Behandlungen beeinflusste die pH-Werte der Testpapiere. Die nächsten drei Abbildungen (Abb.10 – 12) geben die Ergebnisse dieser Variationen wieder. Der günstigste, d. h. jeweils niedrigste pH-Wert ist grün gekennzeichnet. Dies bedeutet, dass diese Variante für größer dimensionierte Versuche zu bevorzugen ist.

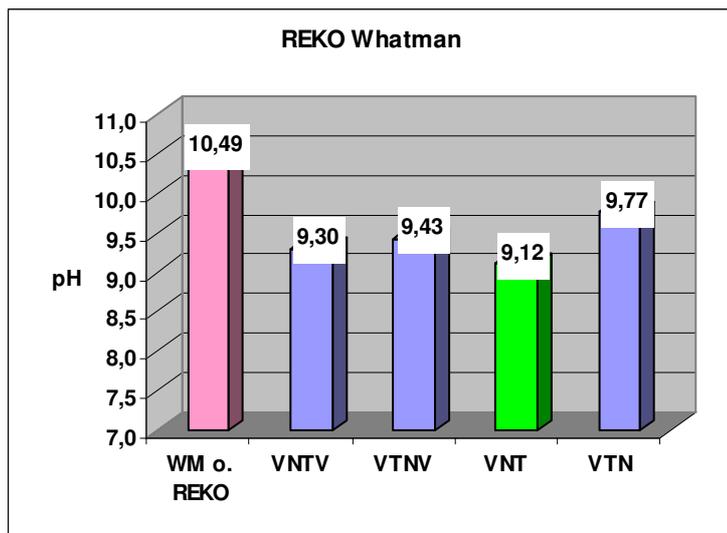


Abbildung 10: Start-Werte von, mit METE entsäuertem und rekonditionierten Whatman-Papier

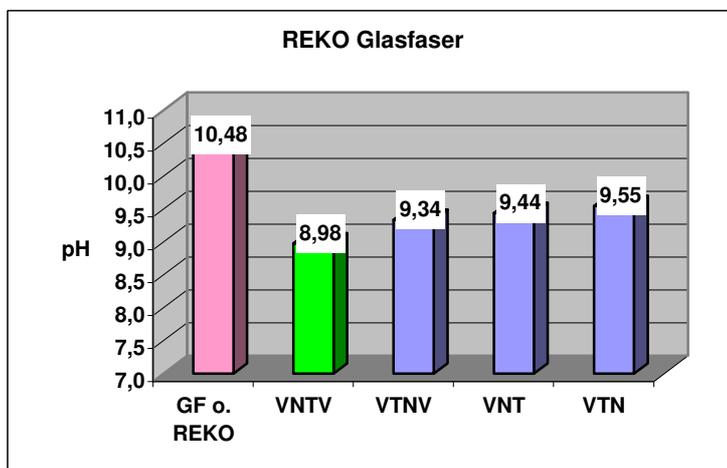


Abbildung 11: Start-pH-Werte von mit METE entsäuertem und rekonditioniertem Glasfaservlies

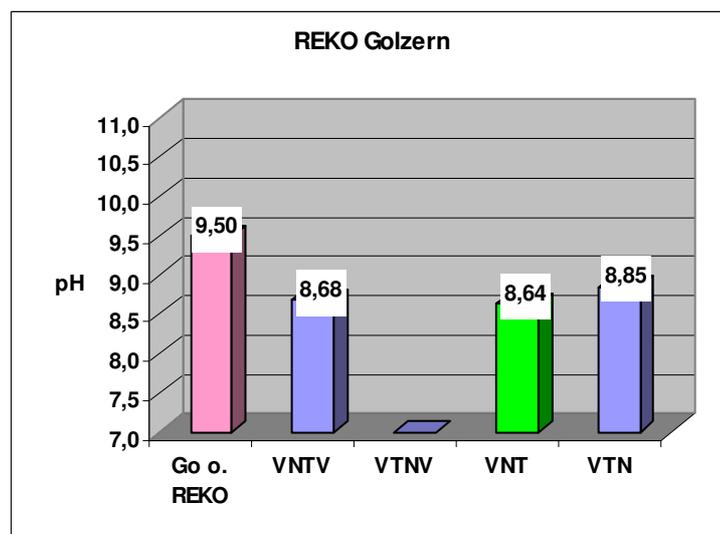


Abbildung 12: Start-pH-Werte von mit METE entsäuertem und rekonditioniertem Golzern-Papier
(Die Variante VTNV wurde nicht mehr getestet.)

Es zeigt sich, dass die folgende Rekonditionierungsvariante auf die pH-Werte nach dem Entsäuerungsprozess sich positiv auswirkt: Erst Vakuum in der Woullf'schen Flasche erzeugen, dann mit feuchtem CO₂ 5 Minuten spülen und schließlich mit trockenem CO₂ 5 Minuten spülen. Das Anlegen eines erneuten Vakuums bringt hier bezüglich des pH-Wertes keine Vorteile - im Gegenteil.

Die folgende Abbildung gibt den Verlauf der langzeitigen pH-Veränderungen der konditionierten Testpapiere wieder (Abbildungen 13 und 14).

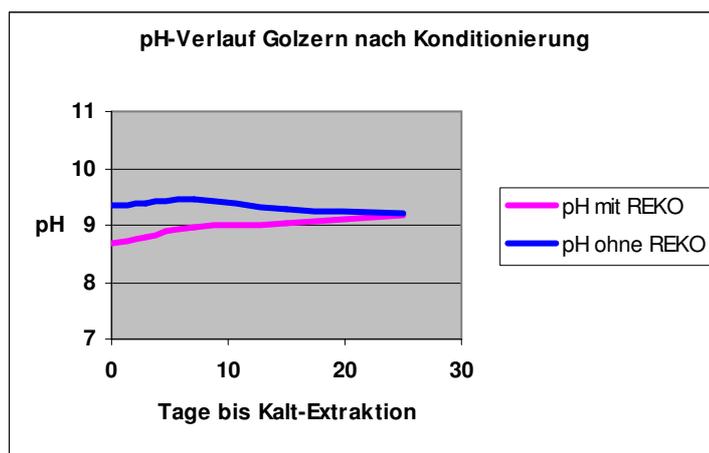


Abbildung 13: pH-Werte der Kalt-Extrakte nach n Tagen (Golzern)

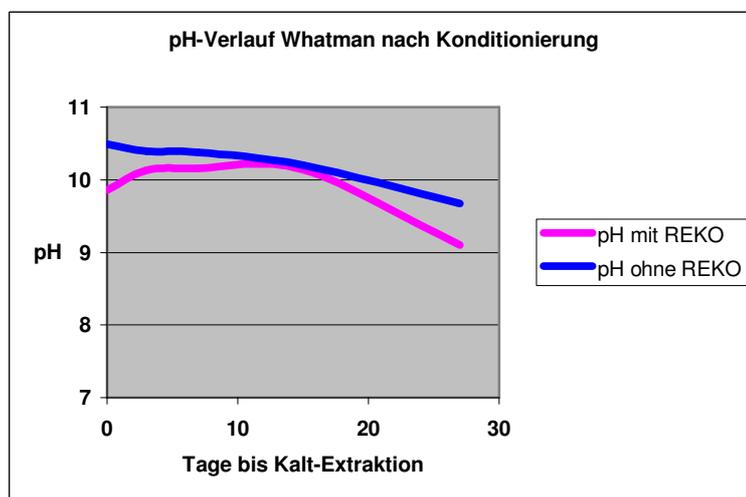


Abbildung 14: pH-Werte der Kaltextrakte nach n Tagen (Whatman)

Es ist ersichtlich, dass die Start-pH-Werte sowohl bei Golzern- als auch bei Whatman-Papier mit Rekonditionierung niedriger ausfallen als ohne Rekonditionierung. Die Start-pH-Werte liegen bei Golzernpapier mit und ohne Rekonditionierung niedriger als bei Whatman. Alle pH-Werte haben die Tendenz sich einem Grenzwert zu nähern, was deutlich bei Golzernpapier sichtbar wird und in der Größenordnung pH 9 liegt.

9.1.6 Zusammenfassung und Diskussion

Es konnte gezeigt werden, dass durch das Erzeugen einer feuchten Kohlendioxid-Atmosphäre, gleichbedeutend mit einer Kohlensäure-Atmosphäre (Addukt aus CO_2 und $\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3$), zur Nachkonditionierung von Papierobjekten der pH-Wert um mindestens 6 pH-Einheiten herabgesenkt werden kann. Dies bedeutet, dass während dieser Konditionierung mit hoher Wahrscheinlichkeit kein Magnesiumhydroxid zugegen ist. Theoretisch könnte sich im Innern der gebildeten Entsäuerungsschicht und damit in Fasernähe noch Magnesiumhydroxid befinden. Da anhand von TEM-XPS Untersuchungen festgestellt werden konnte, dass diese Schicht durchschnittlich 5 nm beträgt und es sich somit um ein *Nanocoating* handelt, sollte die Einwirkzeit der Kohlensäure-Atmosphäre ausreichend sein, um alles Magnesiumhydroxid zu (hydro-) karbonisieren.

Weiterhin konnte erreicht werden, dass der Start-pH-Wert für die Hydrolyse im Normalklima bis zu ca. 1 Einheit herabgesenkt werden konnte. Grundsätzlich gilt: Je weniger alkalisch der Start-pH-Wert bei der Hydrolyse, desto günstiger für die Cellulosefasern. Der Idealbereich liegt zwischen 7,0 und 9,5. Hierbei ist jedoch zu bedenken, dass durch die Wahl der pH-Messmethode (wässrige Kaltextraktion) das gebildete Magnesiumhydrogencarbonat bzw. Magnesiumcarbonat im Gleichgewicht mit dem thermodynamisch stabilem *Magnesium Alba* und folglich in Abhängigkeit von der Zeit sich dieses als Endprodukt bilden wird. Diese zeitliche Wirkung ist allerdings schwer abzuschätzen.

Die Bildung von Magnesium Alba wird durch die Untersuchung des Langzeitverhaltens der CO_2 -konditionierten Testpapiere *Whatman* (Zellstoffpapiere) und *Golzern* (Holzschliffpapier) nachgewiesen. Der End-pH-Wert liegt nach ca. 4 Wochen Lagerung im Normalklima für Golzernpapier bei ca. 9,2, ein Indiz für die Bildung von Magnesium Alba als thermostabilstes Magnesiumhydroxycarbonat.

9.2 Laborversuche zur Hydrolyse und Rekonditionierung von Büchern

Durch Versuche sollten im Wesentlichen folgende Fragen beantwortet werden:

- a) Wie muss – bei zyklischer Fahrweise – der Prozess der Hydrolyse und Rekonditionierung gefahren werden, damit in möglichst kurzer Zeit die Bücher möglichst viel Wasser aufnehmen?
- b) Wie lange müssen die Zyklen dauern, damit der entstandene Alkohol möglichst effektiv entfernt werden kann
- c) Welche Art der Luftbefeuchtung ist am effektivsten?

Die Projektplanung sah vor, diese Fragen durch Laborversuche zu klären und dann entsprechend den gewonnenen Erkenntnissen die Hauptbehandlungskammer so umzurüsten, dass die Nachbehandlung der Bücher in der Hauptbehandlungskammer stattfinden kann.

Im Folgenden werden die Versuchsaufbauten, die Versuchsdatenerfassung und die Ergebnisse exemplarisch kurz beschrieben:

Aufbau eines computergestützten Online-Daten-Erfassungssystems zur kontinuierlichen Erfassung von Versuchsparametern wie

- Temperatur,
- relative Feuchte,
- Gewichtsveränderung

Um das Verhalten von Papier insbesondere Bücher gegenüber Feuchtigkeit und insbesondere der Hydrolyse des Entsäuerungsmittels zu erkunden, wurde ein Messstand aufgebaut und eine spezielle Software entwickelt.

Die Software basiert auf Excel und ist in der Lage, kontinuierlich Messwerte von mehreren Sensoren gleichzeitig aufzunehmen.

Dafür wurden spezielle Interfaces gebaut und in die Software eingepasst.

Wichtige Parameter für das Messen des Papiers sind Temperatur, Feuchtigkeit, Gewichtsveränderungen, Luft-Strömungsgeschwindigkeit, Druck.

Es wurden Sensoren ausgesucht, die für diese Bedingungen geeignet sind und entsprechende Treiber geschrieben, damit deren Messwerte auch erfasst werden können.

In dieser Weise wurde ein Werkzeug geschaffen, um die nun folgenden Versuche durchzuführen und zu dokumentieren.



Abbildung 15: Messwerverfassungssoftware „XLSmess“

9.2.1 1. Versuchsreihe: Geschwindigkeit von Wärmeaufnahme

In Testbüchern wurde ein Sensor mittig eingebracht, indem in das Buch ein Loch in die Mitte geschnitten wurde, worin der eingelegt wurde Sensor. Somit wurde erreicht, dass Messungen in einem geschlossenen Buchblock durchgeführt werden konnten.

Diese Messungen wurden dann für die Aufwärmrate und die Abkühlrate in einem Klimaschrank durchgeführt, in dem es möglich ist, Temperatur, Feuchtigkeit und Luftgeschwindigkeit (mittels Ventilator) zu kontrollieren.



Abbildung 16: Testbücher mit integrierten Temperatur- und Feuchtigkeitssensoren



Abbildung 17: Klimaschränke und Messdatenerfassungssystem

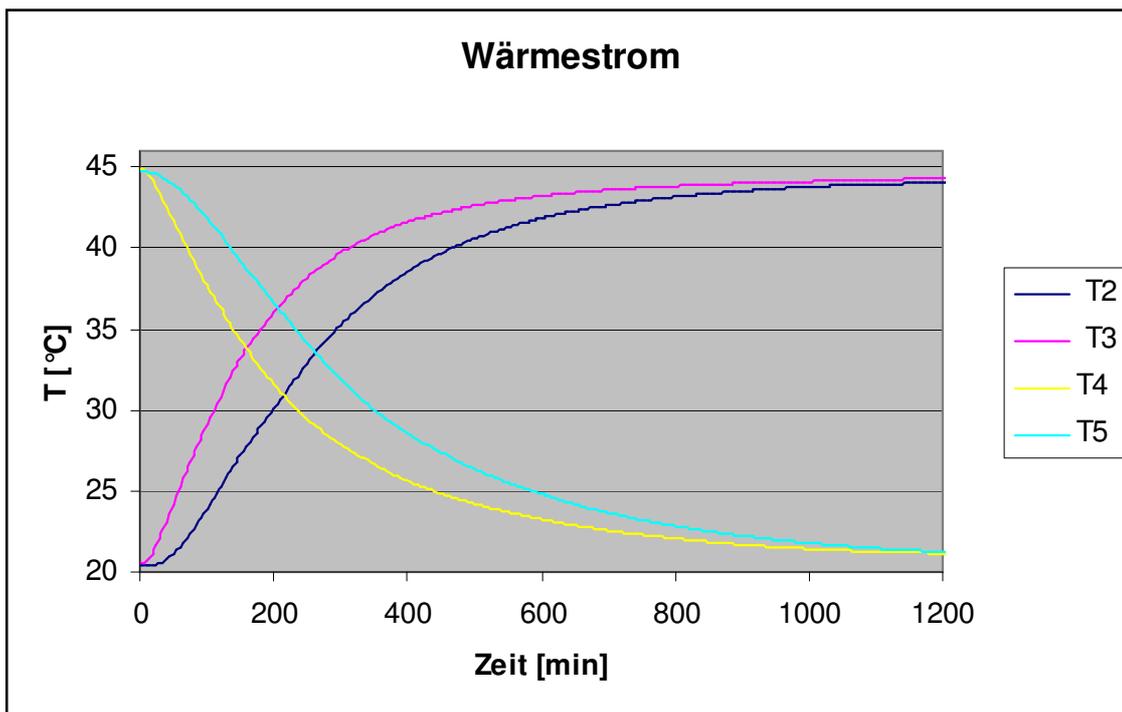


Abbildung 18: Zeitlicher Verlauf der Erwärmung (45°C) und Abkühlung (23°C) von Bücher Abb. oben

Mit dem gleichen Versuchsaufbau haben wir auch mit in den Büchern versenkten Temperatur- und Feuchtigkeitssensoren gemessen, wie schnell Feuchtigkeit in einem Buch eindringt.

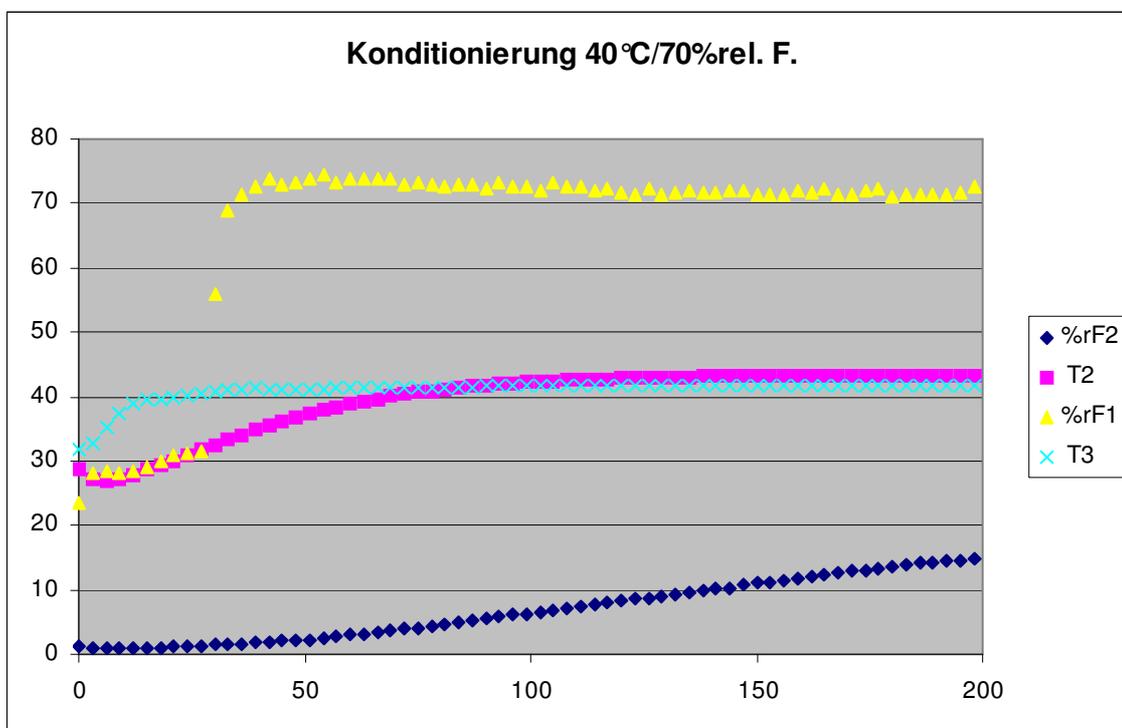


Abbildung 19: Temperatur- und Feuchtigkeitsänderung im Buchinneren eines getrockneten Buches bei einer Konditionierung 40°C, 70%rel. Feuchte

9.2.2 Ergebnis

Man sieht deutlich, dass die Wärmeaufnahme bis in das Buchinnere (T2) bei einer Temperatur von 40°C im Klimaschrank (T3) deutlich schneller verläuft als die Feuchtigkeitsaufnahme (70%rF im Klimaschrank (rF1)). Während bei diesem kleinen Buch (320g) die Temperaturangleichung nach einer Stunde abgeschlossen ist, hat sich die Feuchtigkeit erst um 15% erhöht.

9.2.3 Messungen zur Feuchtigkeitsaufnahme

Das folgende Experiment zeigt die Feuchtigkeitsaufnahme im Buchinneren des gleichen Buches im Laufe von 116 Stunden:

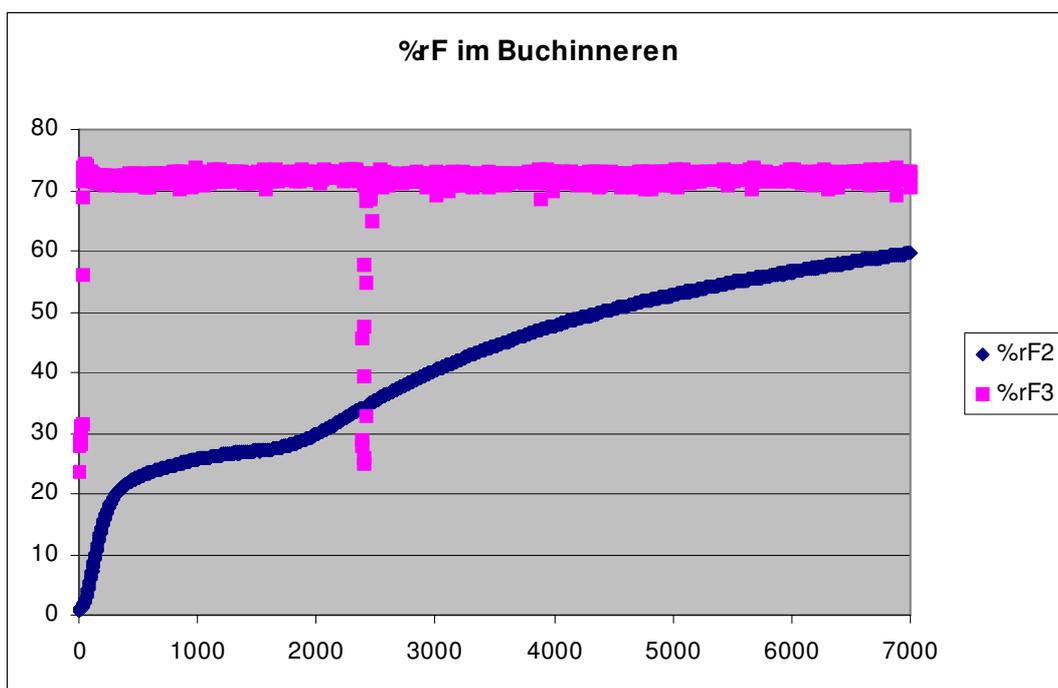


Abbildung 20: Langzeitversuch (116h) zur Temperatur- und Feuchtigkeitsänderung im Buchinneren eines getrockneten Buches bei einer Konditionierung 40°C, 70%rel. Feuchte

Selbst nach fast 5 Tagen hat dieses Buch noch nicht die gleiche Feuchtigkeit im Buchinneren erreicht wie die das Buch umgebene Feuchtigkeit.

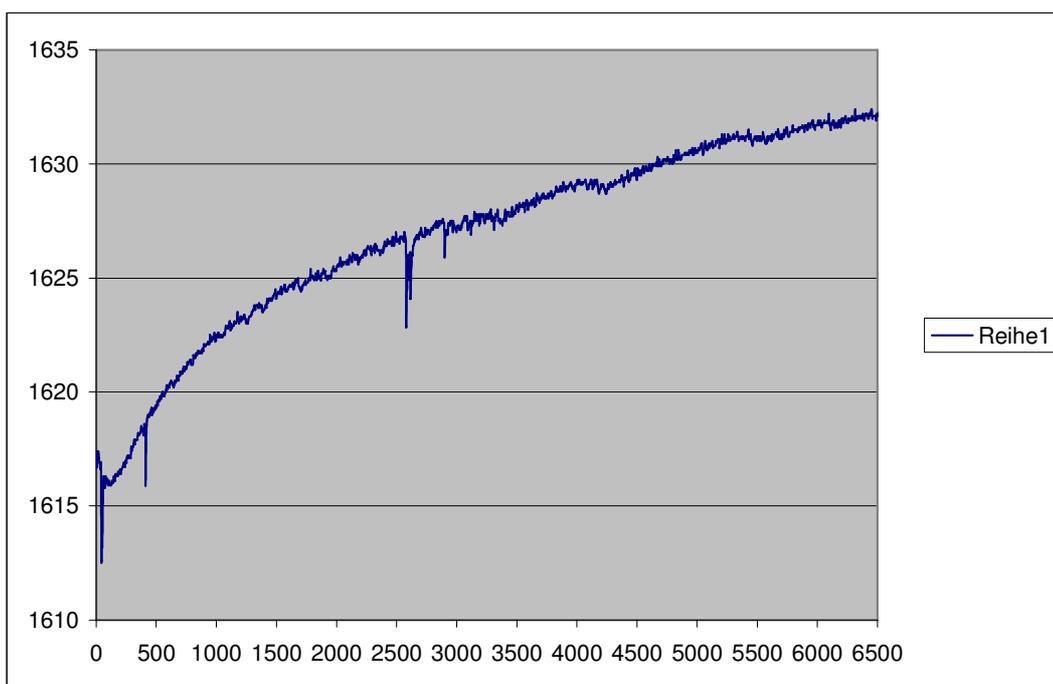


Abbildung 21: Gewichtsveränderung des Buches im Zuge des Langzeitexperiments

Die Gewichtsveränderung des Buches im Langzeitversuch zeigt, dass das Buch tatsächlich über die gesamte Zeit Wasser aufgenommen hat, ein Gleichgewichtszustand ist also noch nicht erreicht!

Diese Experimente zeigten, dass die Feuchtigkeitsaufnahme der Bücher teilweise nur sehr langsam läuft.

Bei diesen Experimenten wurden Bücher in Vakuum getrocknet und dann bei unterschiedlichen Temperaturen und Feuchtigkeiten konditioniert. Wie zu erwarten war, erhöht sich die Wasseraufnahmegeschwindigkeit der Bücher bei höherer Temperatur und Feuchtigkeit.

Die Aufnahme der Feuchtigkeit von trocknen, aber mit METE imprägnierten Büchern wurde anschließend gemessen, auch wieder bei unterschiedlichen Parametern (Temperatur, Feuchtigkeit). Die Auswertung dieser Experimente erwies sich als nur sehr schwer möglich, da die Feuchtigkeitssensoren durch den sich bildenden Alkohol Probleme bereiteten. Die Gewichtsveränderung des Buches wurde durch zwei gegensätzliche Prozesse geprägt:

1. Aufnahme von Feuchtigkeit (Gewichtserhöhung) und
2. Verdunstung des durch Hydrolyse entstandenen Alkohols (Gewichtsreduktion).

Da das Molekulargewicht des sich gebildeten Alkohols ca. fünf Mal höher ist als das des Wassers, bildet sich pro Gramm aufgenommenes Wasser ca. fünf Gramm Alkohol. Als Folge beobachtet man zunächst eine Abnahme des Buchgewichtes, die nur langsam in eine Gewichtszunahme übergeht.

Die Messergebnisse waren in sich nicht schlüssig und konnten daher auch nicht abschließend ausgewertet werden.

Entscheidend für den gesamten Prozess ist es, dass

1. die Alkoholate in dem Papier hydrolisiert werden und
2. dass der gebildete Alkohol entfernt wird.

Die Entfernung des Alkohols kann durch Vakuum drastisch beschleunigt werden. Deswegen wurden die weiterführenden Experimente in einem Vakuumofen durchzuführen.

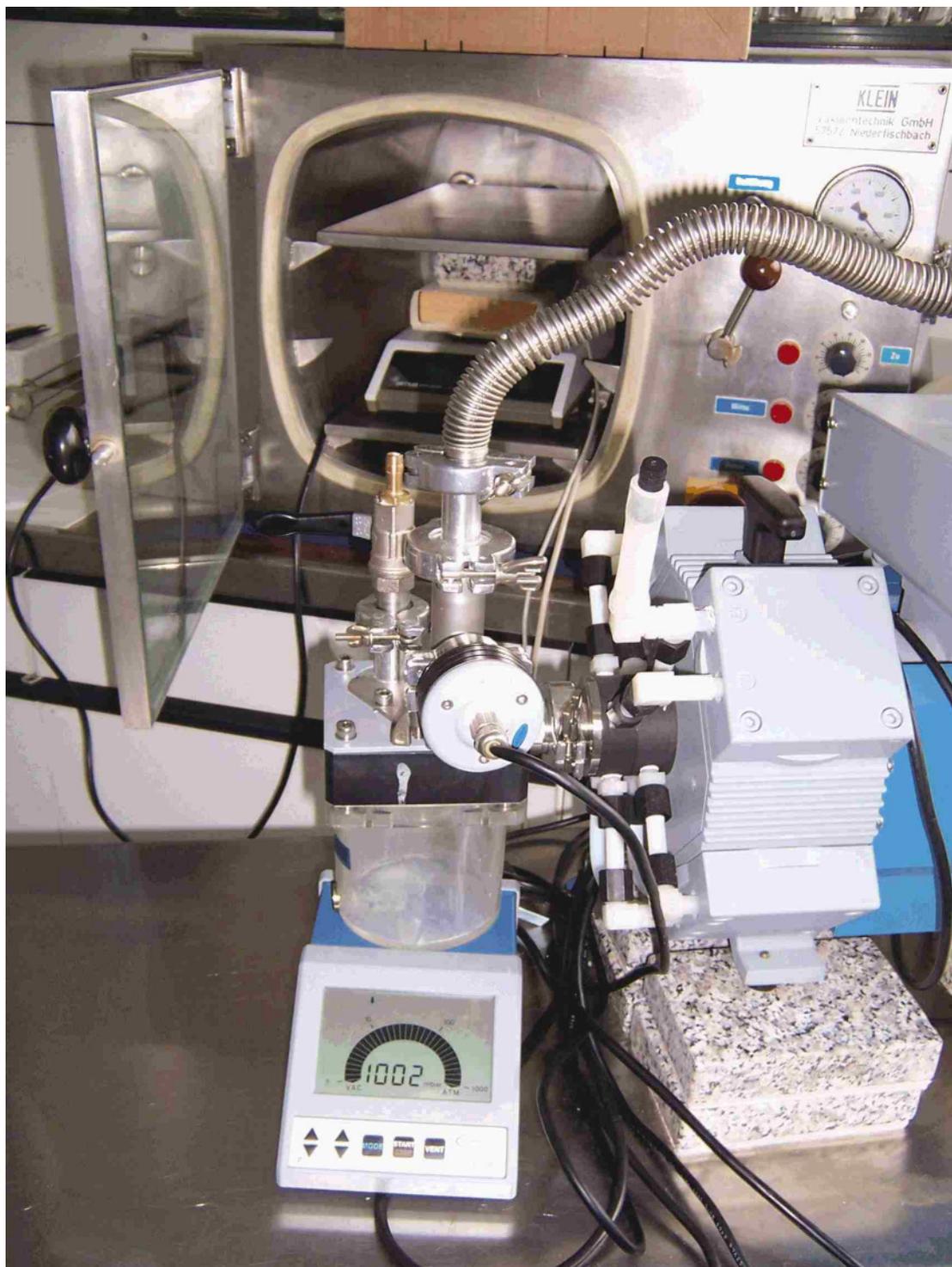


Abbildung 22: Versuchsaufbau mit Vakuumofen (25l), Vakuumpumpe, Verdunstungskammer für den Feuchtigkeitseintrag, Waage

Mit einer Waage wurde erhofft, kontinuierlich die Abdampftrate des Alkohols und die Aufnahme des Wassers zu messen.

Allerdings stellte sich heraus, dass die Waage unter den extremen Vakuumbedingungen keine sinnvollen Ergebnisse erbringt. Außerdem ist der Vakuumofen relativ klein, sodass nur einzelne Bücher betrachtet werden konnten. Um das Prinzip realistisch zu untersuchen, wurden ca. 30 kg Bücher (Kataloge in DIN A4 Format) zunächst entsäuert (mit METE imprägniert) und luftdicht in einen Transportbehälter gegeben um sie zu einem Reaktor (Firma Ilmvac, Ilmenau) zu bringen, wo diese dann in einem 220 Liter Vakuumreaktor mit Feuchtigkeit und CO₂ beaufschlagt wurden.

Mittels einer starken Vakuumpumpe konnten dann die gebildeten Alkohole aber auch die Feuchtigkeit wieder entfernt werden.



Abbildung 23: Versuchsaufbau mit Vakuumreaktor (220l), Vakuumpumpe, Verdunstungskammer für den Feuchtigkeitseintrag, CO₂-Flasche

9.2.4 Versuch zur Hydrolyse, Entalkoholisierung, Carbonierung und Reko in Ilmenau

In Ilmenau bei der Firma Ilmvac steht eine Vakuumröhre zu Verfügung, die bisher als Niedertemperatur-Plasma-Reaktor verwendet wurde.

Der Reaktor besteht aus einem waagerechten Rohr mit ca. 50cm Durchmesser und ca. 140 cm Länge. Er ist von vorne beschickbar und hat hinten die Stutzen zum Vakuum anlegen und auch zur Flutung. Es sind mehrere Pumpen angeschlossen eine große Schraubenpumpe (bis ca. 10 mbar) 3 Membranpumpen (bis ca. 3,5 mbar) und eine Turbopumpe (ab ca. 7 mbar).

Ziel der Behandlung ist die Hydrolyse von entsäuerten Büchern (die unter Stickstoff in dichten

Plastikbeuteln verpackt waren) mit Kohlensäure ($\text{CO}_2 + \text{Wasser}$) und die Entfernung des gebildeten Alkohols.

Ca. 30 kg Bücher sollen so behandelt werden. Bei einer Faustformel: 25g Wasser für die Hydrolyse und 50g Wasser für die GGF pro Kilo Papier ergibt sich allein für die Hydrolyse ein Wasserbedarf von ca. 750g! (Es entstehen ca. 1,8 Liter Alkohol!).

- Der Reaktor wurde mit ca. 30 kg entsäuerter Bücher gefüllt.
- Dann wurde evakuiert auf 3 mbar und mit CO_2 auf 750 mbar geflutet
- Danach wurde wieder auf 7,5 mbar evakuiert und mit $\text{CO}_2 + \text{Wasser}$ wieder geflutet. Dafür wurde der Aerosolabscheider der ZFB-Labor-Pumpe verwendet. Dieser wurde mit 250ml Wasser gefüllt und von unten mit CO_2 durchströmt. Selbst bei der Verwendung von heißem Wasser in der Vorlage ist schnell zu erkennen, dass durch eine solche Methode nicht genügend Wasser eingebracht werden kann. Am Anfang der Rekonditionierung war deutlich zu beobachten, wie das einströmende feuchte $\text{CO}_2 + \text{Wasser}$ von den Büchern total aufgesogen wurde. Trotz starken $\text{CO}_2 + \text{Wasser}$ -Eintrag erhöhte sich der Druck in der Röhre nur sehr langsam. Das heiße Wasser kühlte allerdings durch die Verdunstung schnell ab und konnte auch nicht durch einen Föhn ausreichend erwärmt werden.
- Nach zweifacher Flutung (ca. 200 bis 300 ml Wassereintrag) ist die Aufnahme durch die Bücher deutlich reduziert.
- Zur Steigerung der Eintragstärke des Wassers wurde ein Rotationsverdampfer für die Befeuchtung umfunktioniert. Das CO_2 wurde durch einen Schlauch in den Wasserkolben eingeblasen. Bei einer Wasserbad Temperatur von ca. 90°C kann so sehr effizient Wasser eingetragen werden. Jetzt muss sogar dafür Sorge getragen werden, dass kein Kondenswasser auf die Bücher tropft. Nach einer Flutung mit heißem $\text{CO}_2 + \text{Wasser}$ bis 960 mbar (Druckausgleich) wurde nochmals für ca. 20 min. der gebildete Alkohol abgezogen.
- Eine Erneute Befeuchtung nach der oben beschriebenen Methode führte sogar zu einer Nebelbildung in der Röhre! Mit einer Bevorzugten Flutung mit CO_2 konnte dieser Nebel wieder gebrochen werden. Die Röhre wurde wieder mit $\text{CO}_2 + \text{Wasser}$ bis zum Druckausgleich geflutet und über Nacht (ca. 15h) stehen gelassen.

Diskussion

Es scheint ein Problem zu sein die Inneren Bereiche der Bücher mit $\text{CO}_2 + \text{Wasser}$ in einer überschaubaren Zeit zu erreichen. Angesichts der geringen verbrauchten Mengen an Wasser ist nach der 6stündigen über Tage (von 10° bis 16°) bei weiten die Hydrolyse noch nicht abgeschlossen. Die Beschleunigung des Eintrages durch die Druckdifferenz (Vakuum) scheint nicht so stark wie erhofft. Es besteht die Hoffnung, dass durch Umluft die Prozesse etwas weiter beschleunigt werden können im Vergleich zum beschriebenen Versuch.

Um CO_2 zu sparen reicht evtl. eine anfängliche Flutung bis ca. 300mbar den Rest mit Stickstoff. Die Frage ist nur, wie dies getestet und optimiert werden kann.

Es scheint so, dass die Hydrolyse zwar die schnellere Reaktion ist trotzdem wird das Wasser in den Randbereichen des Buches von der Cellulose zunächst gebunden bis es in die Mitte des Buches vordringen kann. Dies dauert sehr lange ca. 24-48h.

Bei diesen Versuchen wurden mehrere Befeuchtungszyklen gefahren, anfangs ein halbstündiger, gefolgt von einem dreistündigen, dann ein sechsständiger und dann ein zwölfständiger Zyklus. Nach jedem Zyklus wurde entsprechend evakuiert.

Am Auslass der Vakuumpumpe konnte leicht durch den Geruch festgestellt werden, ob aus den Büchern Alkohol oder nur Feuchtigkeit gezogen wird. So konnte allein durch die Nase leicht festgestellt werden, dass durch die ersten zwei Zyklen der erwartete Alkohol den Büchern entzogen wurde. Die folgenden, länger andauernden Zyklen brachten allerdings hauptsächlich Wasser, was man vorher zugeführt hatte.

Es zeigte sich, dass die Aufnahme des Wassers sehr viel langsamer als erwartet verlief. Insbesondere bei der Flutung des Vakuums mit Wasserdampf drang dieser nicht wie erhofft bis tief in die Bücher ein. Der Strömungswiderstand innerhalb des Buches ist offensichtlich so hoch, dass der Wasserdampf so langsam durch das Buch wandert, dass das Papier im äußeren Bereich des Buches bereits das Wasser aufnimmt und so nicht für die Hydrolyse der Alkoholate im Buchinneren zur Verfügung steht.

Auch die Wanderungsgeschwindigkeit bzw. Diffusionsgeschwindigkeit des Wassers innerhalb des Buchblocks ist von der Struktur des Papiers und dessen Aufnahmefähigkeit (Leimung, Dichte und Porosität) abhängig. Die Wasseraufnahme ist also der Geschwindigkeitsbestimmende Schritt und auch der limitierende Flaschenhals des Verfahrens. Die Eindringgeschwindigkeit des Wassers bei großen, hoch kalandrierten, dicken Büchern kann bis zu drei Tagen dauern. Entsprechend langsam ist auch die Geschwindigkeit, mit der der gebildete Alkohol aus den Büchern austritt. Durch Vakuum lässt sich dieses Herauswandern deutlich beschleunigen, allerdings konnte das Eindringen des Wasserdampfs in den evakuierten Buchblock nicht wie erhofft beschleunigt werden. Die Strömungswiderstände innerhalb des Papiers sind offensichtlich viel zu groß.

Da bei diesen Experimenten aufgrund technischer Gegebenheiten keine Möglichkeit bestand, die Atmosphäre im Reaktor umzuwälzen, konnte das von den Büchern aufgenommene Wasser aus der Atmosphäre nur langsam nachgeliefert werden. Es bestand also die Hoffnung, dass durch eine Umwälzung die Prozesse deutlich beschleunigt werden können. Deswegen wurde ein spezieller Reaktor gebaut, der ein Volumen von 350 Litern hat, evakuierbar ist und mit einer Umlufteinrichtung ausgestattet ist.

9.2.5 Feuchtigkeitseintrag im Reaktor mit Umluft



Abbildung 24: Versuchsaufbau mit Vakuumreaktor (350l), Vakuumpumpe, Verdunstungskammer für den Feuchtigkeitseintrag, Luftumwälzungssystem, CO₂-Flasche, Versuchsdatenerfassungssystem

In diesem Reaktor war es nun möglich, einen ganzen Korb voller Bücher auf einmal unter produktionsrealistischen Bedingungen zu konditionieren.

In diesem Korb wurden einzelne Bücher wieder mit Sensoren ausgestattet, um den Prozess zu verfolgen.

Ergebnis der durchgeführten Versuchsreihen war lediglich eine leichte Beschleunigung der Prozesse. Diese war aber noch bei weitem nicht ausreichend, um die gesamte Hydrolyse innerhalb von maximal zwei Tagen durchzuführen. Offensichtlich ist die Eindringgeschwindigkeit des Papiers rein diffusionsgesteuert und - abhängig von den Eigenschaften des Papiers unter Umständen - extrem langsam.

Dies hatte schwerwiegende Konsequenzen für unser Projekt. Da die Hydrolyse offensichtlich unter optimalen Bedingungen bei dickeren Büchern drei bis fünf Tage dauert ist die geplante Integration des Hydrolyseschrittes in der Massenentsäuerungs-Produktions-Anlage nicht möglich, da hierdurch diese Anlage zu lange blockiert wird und sich die Produktivität dadurch halbiert. Dies ist aus wirtschaftlichen Gründen inakzeptabel.

Wir waren somit gezwungen, die Hydrolyse und Teile der Rekonditionierung in einer separaten Kammer mit vergleichbarer Größe wie die Massenentsäuerungsanlage durchzuführen. Aus diesem Grund wurde das gesamte Projekt auf diesen neuen Lösungsweg umgestrickt und durchgeführt.

9.2.6 Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse

- die Aufnahmegeschwindigkeit der Bücher von Wasser ist sehr viel langsamer als erwartet.
- die Aufnahmegeschwindigkeit der Bücher von Wasser durch eine Vakuumflutung mit Wasserdampf bewirkt keine messbare Beschleunigung
- die Aufnahmegeschwindigkeit der Bücher von Wasser ist von der Papiersorte (insbesondere der Art und der Grad der Leimung) und der Geometrie (Größe) und Dichte abhängig (Akten, die sich durch lose Papiere mit unterschiedliche Größe etc. zusammensetzen, nehmen doppelt so schnell Wasser auf)
- Besonders die Wanderung in den Buchkern ist diffusionskontrolliert und sehr langsam (bei großen Büchern aus stark geleimten und verdichteten Papier kann dies mehr als 50h dauern!)
- Durch die langsame Eindringgeschwindigkeit, kommt die schnelle Hydrolyse der Alkoholate im Inneren des Buches gar nicht zum Tragen, da das Papier auf dem Weg schon das Wasser aufnimmt. Dadurch nimmt die restlose Hydrolyse aller Alkoholate in großen Büchern mehrere Tage in Anspruch und kann nicht durch Verfahrensparameter wesentlich beschleunigt werden.
 - o Dies hat zur Konsequenz, das der ursprüngliche Gedanke der Hydrolyse in der Entsäuerungsröhre fallen gelassen werden muss, da unter diesen Bedingungen die Röhre zu lange blockiert wird und dadurch die Produktivität der gesamten Anlage extrem reduziert würde. Dies ist aus wirtschaftlicher Sicht unakzeptabel.

Unsere umfangreichen Labor- und Technikumsversuche zur Hydrolyse und Rekonditionierung der Bücher haben ergeben, dass die geplante zyklische Prozessfahrweise technisch machbar ist und tatsächlich eine bedeutende Energieeinsparung ermöglicht. Damit wurde eines der Hauptziele des Projektes erreicht.

Allerdings stellte sich im Laufe der Versuche auch heraus, dass es unmöglich ist, Hydrolyse und Rekonditionierung so schnell durchzuführen wie ursprünglich erhofft. Wir waren von der Annahme ausgegangen, dass das von den Büchern aus der Luftfeuchte aufgenommene Wasser zunächst bevorzugt mit den im Papier eingelagerten Alkoholaten reagiert, da diese Reaktion stark exotherm ist und in Lösung erfahrungsgemäß leicht und rasch abläuft. Es stellte sich jedoch leider heraus, dass das Wasser nicht bevorzugt mit den Alkoholaten reagiert, sondern von Anfang an auch von der Papierfaser absorbiert wird.

Eine besondere Schwierigkeit ergibt sich daraus, dass Wasserdampf nur über die Schnittkanten des Buches ins Papier gelangen kann. Unsere Versuche, den Prozess der Hydrolyse und Rekonditionierung durch eine hohe Luftfeuchte zu beschleunigen, führten dazu, dass das Papier an den Rändern soviel Wasser einlagerte, dass es etwas aufquoll.

Das wäre im Prinzip nicht schlimm, doch verlangsamt sich dadurch die Diffusion von Wasser in das Buchinnere und von Alkohol aus dem Buchinneren heraus. Die Ursache für dieses Phänomen liegt höchstwahrscheinlich in der Verengung der Porenkanäle in den aufgequollenen Bereichen. Diese äußeren Bereiche des Buches bremsen dann die Wasseraufnahme und damit die Hydrolyse der Alkoholate und den Abtransport des gebildeten Alkohols aus dem restlichen Buch aus.

Dadurch sind den Möglichkeiten, die Dauer der Hydrolyse durch Änderung der Prozessparameter Luftfeuchte, Temperatur, Geschwindigkeit der Luftumwälzung etc. zu verkürzen, natürlich Grenzen gesetzt. Nach unseren Erkenntnissen ist es unmöglich, die Hydrolysezeit wie geplant auf 12 bis 24 h

zu reduzieren, sondern man benötigt je nach Buchgröße 3 bis 5 Tage. Die Hauptbehandlung (Entsäuerungsbehandlung) selbst dauert schon 3 Tage, das heißt, alle 3 Tage kann beim jetzigen Verfahren eine neue Charge gefahren werden. Wenn eine Hydrolysezeit von mindestens 3 Tagen dazu käme, so könnte man nur alle 6 Tage eine neue Charge fahren; die Kapazität der Anlage würde dadurch halbiert.

Eine solche Kapazitätsverkleinerung der Anlage ist betriebswirtschaftlich sinnlos und völlig inakzeptabel.

Wir haben daher unser ursprüngliches Vorhaben, die Nachbehandlung in die Hauptbehandlungskammer zu verlagern, aufgegeben, und beabsichtigen stattdessen den Bau einer separaten Kammer für die Nachbehandlung.

9.3 Verfahrenstechnische Entwicklungen

9.3.1 Die neue Nachbehandlungskammer

Die neue Nachbehandlungskammer, die die bisherige improvisierte Nachbehandlungskammer ersetzen soll, wird folgende Eigenschaften aufweisen:

- Die Kammer ist evakuierbar; sie wird für diesen Zweck mit einer Vakuumpumpe ausgestattet.
- Sie wird in Form eines Zylinders gebaut und in etwa die gleichen Maße aufweisen wie die jetzige Hauptbehandlungskammer. In eine der Seitenflächen des Zylinders wird eine Tür eingebaut, durch die die Bücher – die sich während der ganzen Behandlung in Drahtkörben befinden – in die Kammer gebracht werden können.
- Die Kammer wird mit Ventilen versehen, die ein Befüllen mit CO₂- und N₂ ermöglichen. Außerhalb der Kammer werden zwei Gasstationen für CO₂ und N₂ mitsamt den dazugehörigen Armaturen aufgebaut.
- Die beiden Seitenflächen werden über ein großes gebogenes Rohr miteinander verbunden, so dass man die Kammeratmosphäre im Kreislauf umwälzen kann. Dazu wird ein Gebläse in das Verbindungsrohr eingebaut.
- Das Verbindungsrohr wird außerdem mit einer flachen Wasserschale ausgestattet, die von einem außen liegenden Wassertank mit einer kontrollierten Menge Aqua dest. befüllt werden kann. Statt der Wasserschale ist auch eine Vertiefung in einem Abschnitt des Rohres denkbar.
- Da die Kammer unter Luftausschluss arbeitet (N₂-Atmosphäre), muss sie nicht Ex-geschützt sein.
- Die Steuerung der Wasserzufuhr erfolgt über eine Leitfähigkeitsmessung in der Verdunsterschale: wenn das Wasser in der Schale komplett verbraucht ist, fällt die Leitfähigkeit auf Null ab. Die Flutung mit Stickstoff- und die CO₂-Zufuhr kann über einen Drucksensor beobachtet werden.
- Die Anlage wird nicht durch eine automatische Steuerung, sondern per Hand betrieben.

Die frisch entsäuerten Bücher sollen dann von der Massensäuerungsanlage in der Deutschen Bücherei Leipzig zur Nachbehandlungskammer im ZFB transportiert werden. Beim jetzigen Verfahren werden Entsäuerung und Nachbehandlung in der Deutschen Bücherei durchgeführt und danach werden die Bücher ins ZFB verbracht. Durch die Verlegung der Nachbehandlung ins ZFB wird also kein zusätzlicher Transport nötig. Es werden im Gegenteil sogar Fahrten von Mitarbeitern des ZFB gespart, denn zur Zeit muss immer wieder ein Mitarbeiter für kleinere Arbeiten oder zur Verfahrenskontrolle vom ZFB mit dem Auto zur Deutschen Bücherei fahren; diese Fahrten könnten dann entfallen.

Die Nachbehandlung läuft folgendermaßen ab:

Die Kammer wird mit den Büchern beschickt, verschlossen, evakuiert und dann mit N₂ und CO₂ befüllt. Nun wird aus einem externen Wassertank eine definierte Wassermenge in die Verdunsterschale eingelassen und das Umluftgebläse gestartet. Das Gebläse wälzt dann die feuchte Luft eine zeitlang durch die Kammer; die Luftfeuchte dringt in die Bücher ein und wird teils vom Papier aufgesogen, teils reagiert sie mit der METE (dem für die Entsäuerung verwendeten Magnesiummethanolat-Titanethanolat-Komplex) zu Magnesiumhydroxid und Titanhydroxid. Das Magnesiumhydroxid reagiert mit dem CO₂ der Atmosphäre zu Magnesiumcarbonat, das Titanhydroxid wandelt sich in Titandioxid um. Nach einigen Stunden ist das Wasser in der Verdunsterschale verbraucht und die Kammer wird evakuiert. Damit ist der erste Zyklus beendet.

Nun wird die Kammer erneut mit N₂ und CO₂ befüllt und der zweite Zyklus gestartet, der genauso abläuft wie der erste. Dies wird 3 bis 5 Tage lang wiederholt, dann ist die Hydrolyse der METE abgeschlossen. Die aufeinander folgenden Zyklen werden immer zeitlich länger, damit die Feuchtigkeit ausreichend Zeit hat bis tief in die Bücher einzudringen.

Am Ende folgt eine längere Evakuierungsphase, in der der noch in den Büchern befindliche Alkohol abgesaugt wird. Dieses Vorgehen ist nötig, da es sich während der Versuche gezeigt hat, dass durch das Evakuieren am Ende eines Zyklus nur ein Teil des Alkohols entfernt werden kann. Würde man nach jedem Zyklus so lange evakuieren, dass der ganze Alkohol aus den Büchern gezogen wird, so würde dem Papier auch ein großer Teil der Feuchte entzogen, die es zuvor aufgenommen hat. Auf diese Weise würden die Bücher immer nur an den Rändern Feuchtigkeit aufnehmen und wieder abgeben, was natürlich sinnlos ist. Bei einer kurzen Evakuierung nach jedem Zyklus wird dagegen ein Teil des Alkohols abgezogen, ohne dass allzu viel Feuchte aus den Büchern entweicht. Auf diese Weise schreitet die Feuchte bei jedem Zyklus ein Stück weiter von den Schnittkanten der Bücher in das Buchinnere voran.

Nach der letzten Evakuierung ist der Hauptteil der Nachbehandlung beendet. Die Kammer wird belüftet und die Bücher werden in einen Nebenraum verbracht, wo sie noch einige Tage bei höherer Luftfeuchte lagern, um wieder die beim letzten Evakuieren verlorene Feuchtigkeit aufzunehmen ("Rekonditionierung") und sich zu entspannen und zu glätten. Dieser Nebenraum ist im Prinzip eine zweite Nachbehandlungskammer, die jedoch technisch sehr einfach ausgeführt werden kann. Es handelt sich dabei einfach um einen Raum, der so groß sein muss, dass in ihm ein bis zwei Chargen Bücher auf Gestellen platziert werden können. Der Raum wird mit einem nicht allzu schnell laufenden großen Lüfter versehen; durch große flache Wasserschalen oder durch an den Seitenwänden aufgehängte nasse Tücher wird eine hohe Luftfeuchte erzielt. Während der Rekonditionierung bleibt der Raum ständig geschlossen und wird nur für Kontrollen geöffnet oder um Wasser nachzugießen. Außer der recht geringen Menge an Strom für den Lüfter wird für diese "LowTech"-Lösung keine Energie verbraucht. Ein Erwärmen des Wassers ist nicht nötig, der ganze Prozess läuft bei Raumtemperatur ab. Wenn die Bücher ihre normale Feuchte von ca. 5 % erreicht haben, ist die Behandlung beendet.

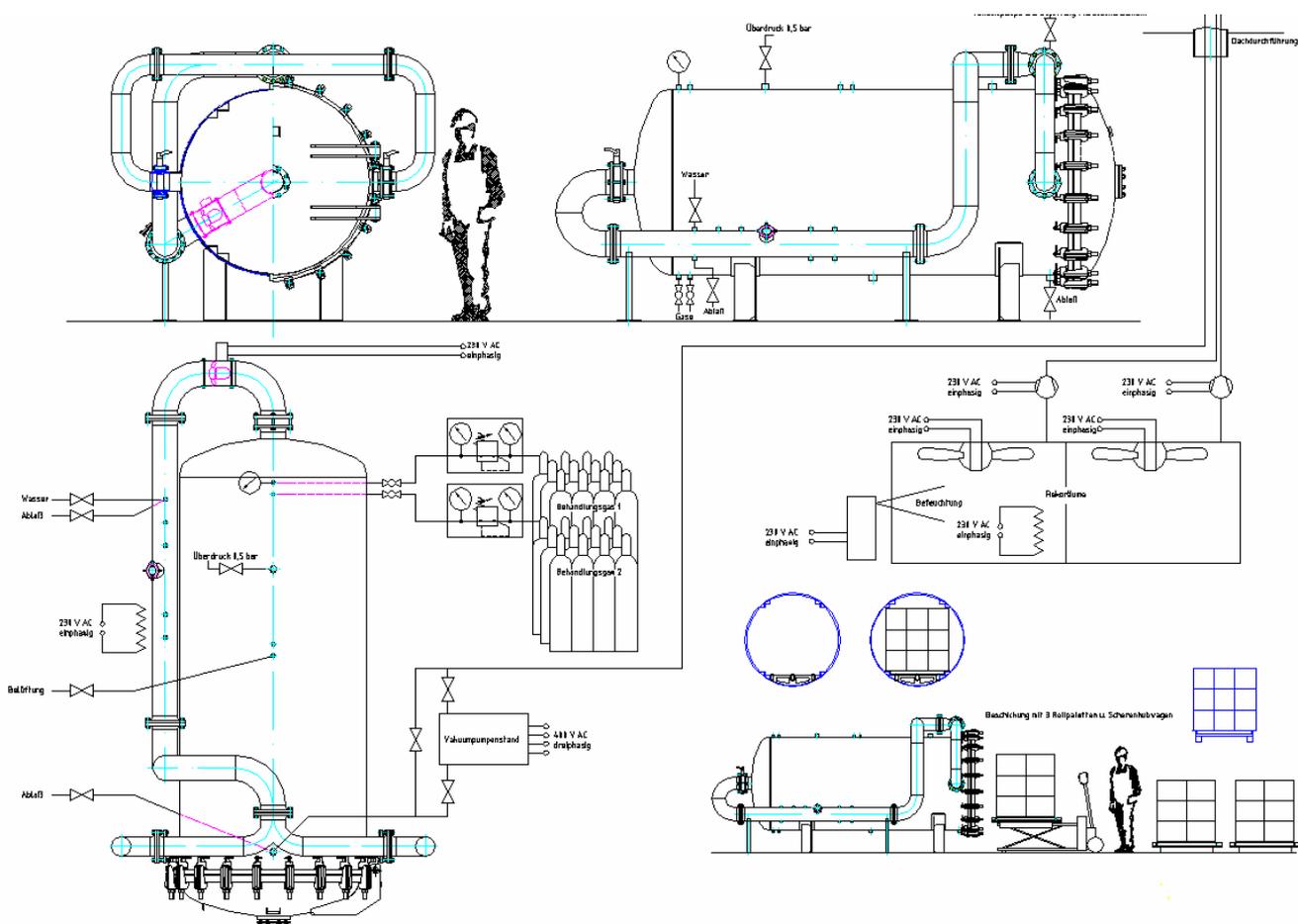


Abbildung 25: Konstruktionszeichnung und Aufbau der neuen Rekonditionierungskammern

9.3.2 Anmerkungen zu einigen Details des Verfahrens

Bei Beginn eines neuen Zyklus wird Wasser in die Verdunsterschale gefüllt. Diese Wassermenge sollte bis zum Ende des Zyklus komplett verdunstet sein. Falls beim anschließenden Evakuieren doch noch Wasser in der Schale ist, so wird die Evakuierungszeit unnötig verlängert, was einen Energiemehrverbrauch bedeutet. Außerdem kühlt das Restwasser durch die Verdunstungskälte ab und muss anschließend wieder auf Raumtemperatur erwärmt werden, was zusätzlichen Energieaufwand bedeutet. Um derartige Probleme zu vermeiden, wurde die optimale Wassermenge ermittelt. Diese ist allerdings von der Büchermenge bzw. Aktenmenge und der Art der Papiere abhängig.

Die Vakuumpumpe kann bei der neuen Kammer erheblich kleiner ausfallen als die bei der Hauptbehandlungskammer eingesetzten Pumpen. Es hat sich nämlich im Laufe der Versuche gezeigt, dass es nicht nötig ist, die Nachbehandlungskammer möglichst rasch und vollständig zu evakuieren. Die Zeit für das Evakuieren ist in jedem Fall kleiner im Vergleich zur Zeit, die ein Befeuchtungszyklus benötigt, so dass man nur einen unwesentlichen Zeitgewinn erzielen kann, wenn man durch eine oder mehrere große Pumpen die Evakuierungsdauer verkürzt. Durch die kleinere Pumpe werden nicht nur Investitionsmittel gespart, sondern auch Energie, denn die Strommenge, die von den Vakuumpumpen der Hauptbehandlungskammer verbraucht wird, ist beträchtlich.

Insgesamt lässt sich feststellen, dass die neue, separate Behandlungskammer praktisch genau der Konstruktion entspricht, die in unserem Projektantrag für den Umbau der Hauptbehandlungskammer

vorgesehen war. Auch der Ablauf der Behandlung entspricht der ursprünglichen Planung, nur dass die gesamte Nachbehandlung länger dauert als geplant.

9.3.3 Rekonditionierung in der Nachbehandlungskammer

Prinzipiell könnte man zwar die ganze Nachbehandlung in der Hauptbehandlungskammer durchführen; praktisch ist dies jedoch nicht möglich, da die Hauptbehandlungskammer dann durch die Nachbehandlung zu lange blockiert würde. Man muss daher die restliche Rekonditionierung der Bücher weiterhin in der Nachbehandlungskammer durchführen.

Auch dieser Teilprozess soll auf ein energiesparendes Kreislaufverfahren umgestellt werden. Dabei ist entscheidend, ob die Alkoholate beim vorangehenden Hydrolyseschritt vollständig umgesetzt worden sind und ob der entstandene Alkohol komplett aus den Büchern entfernt wurde:

1. Alle Alkoholate wurden umgesetzt, die Bücher enthalten keinen Alkohol mehr. In diesem Fall muss nur die Luft in der Nachbehandlungskammer ständig umgewälzt werden, wobei Temperatur und Luftfeuchte auf vorgegebenen Sollwerten gehalten werden. Dies geschieht so lange, bis ein Abbruchkriterium – z.B. eine bestimmte Gewichtszunahme der Bücher – erfüllt ist.

2. Wenn die Bücher bei der Rekonditionierung noch nennenswerte Alkoholmengen abgeben, so muss die Alkoholmenge in der Atmosphäre überwacht und die Rekonditionierung bei Erreichen eines Grenzwertes unterbrochen werden. Ein sinnvoller Grenzwert dürfte bei 2.5 Vol% liegen, also 1.0 Vol% unterhalb der unteren Explosionsgrenze. Bei Erreichen dieses Wertes wird die Kammer eine bestimmte Zeitlang mit Außenluft durchgespült, um den Alkohol zu entfernen. Während dieser Zeit sollten Luftbefeuchtung und -erwärmung abgeschaltet werden, um nicht unnötig Energie zu verbrauchen. Für das Durchspülen der Kammer kann die vorhandene Anlagentechnik verwendet werden, so dass keine größeren Umbaukosten anfallen.

In beiden Fällen können Feuchtigkeitszufuhr und Lufterwärmung in die Nachbehandlungskammer verlegt werden. Da auf einen Ex-Schutz verzichtet werden kann, dürften sich die Kosten für die Umrüstung der Kammer in Grenzen halten. Nachteilig bei der zweiten Variante ist der deutlich höhere Aufwand für die Anlagensteuerung, die so konzipiert werden muss, dass ein Überschreiten der Explosionsgrenze sicher ausgeschlossen werden kann.

Für den Energieverbrauch gilt sinngemäß das Gleiche wie bei der Hydrolyse: durch die Umstellung auf das Kreislaufverfahren lassen sich auch bei der Rekonditionierung mindestens 90 % des bisher benötigten Stroms einsparen. Die Ersparnis fällt umso höher aus, je seltener die Rekonditionierung unterbrochen werden muss, das heißt je niedriger der Restalkoholgehalt der Bücher ist.

9.3.4 Details zu einzelnen technische Lösungen

9.3.4.1 Vorbemerkung

Auch wenn in Abschnitt 8 zum Teil schon recht detailliert auf die Hydrolyse in der Hauptbehandlungskammer und die im Vergleich zum jetzigen Verfahren veränderte Rekonditionierung in der Nachbehandlungskammer eingegangen wurde, so bleiben doch noch viele Fragen zur Prozessführung, zur Steuerung/Regelung und zur Auswahl verschiedener Geräte offen.

9.3.4.2. Art der Wasserzufuhr

Wasserzufuhr bei der Hydrolyse

Einfache, bei 100 °C arbeitende Wasserverdampfer – wie beim aktuellen Nachbehandlungsverfahren verwendet – sind für die Hydrolyse in der Hauptbehandlungskammer ungeeignet, da solche Geräte nicht in einer Ex-Schutz-Variante angeboten werden. Ein solcher Heißverdampfer wäre auch insofern

ungünstig, da er thermisch sehr träge ist.

Besser sind Hochdruckzerstäuber, die üblicherweise bei Raumtemperatur betrieben werden. Solche Geräte sind in Ex-Schutz-Ausführungen erhältlich, allerdings sehr teuer. Der Vorteil von Zerstäubern ist, dass sie recht gut dosieren können, über ihre Hochdruckpumpe leicht zu steuern sind und eine kurze Ansprechzeit haben. Nach Angaben der Hersteller liegt der Energieverbrauch von Zerstäubern deutlich unter demjenigen von Verdampfern. Diese Behauptung ist jedoch insofern fragwürdig, als der Verdampfer echtes H₂O-Gas produziert, der Hochdruckzerstäuber dagegen nur kleine Wassertropfchen, die dann im Laufe der Zeit vollständig verdampfen und die dafür benötigte Enthalpie der Luft (bzw. dem Schutzgas) entziehen. Was man durch die Zerstäubung an Energie spart, muss man – zumindest teilweise – wieder in die Erwärmung der Atmosphäre investieren.

Die einfachste Möglichkeit, die Atmosphäre zu befeuchten, besteht in einem Wasserreservoir direkt in der Kammer. Man könnte dazu etwa eine große, flache Wanne mit Wasser in die Kammer stellen. Die zum Verdampfen nötige Energie wird dann dem Schutzgas entzogen, das entsprechend aufgewärmt werden muss. Nachteilig bei dieser simplen Methode ist, dass die relative Feuchte nur schlecht gesteuert werden kann – allenfalls über eine Variation der Gebläsedrehzahl wäre eine Änderung der Strömungsgeschwindigkeit und damit auch der Verdunstungsrate möglich. Schwerer wiegt, dass die Verdampfung während des Evakuierens nicht unterbrochen werden kann, was dazu führt, dass bei jedem Evakuieren das Wasser in der Wanne durch Verdunstungskälte stark abkühlt. Die dadurch verlorene Enthalpie muss dann beim nächsten Befeuchtungsschritt wieder über das Schutzgas zugeführt werden, was zusätzlichen Stromverbrauch verursacht. Außerdem würde die Verdampfungsrate durch das Abkühlen herabgesetzt, was den Prozess verzögert.

Eine elegantere Methode, die im Rahmen des Projektes auf ihre Eignung geprüft werden soll, besteht darin, das Wasserreservoir nicht in der Kammer zu platzieren, sondern in dem Verbindungsrohr, das auch das Gebläse enthält. Abbildung 6 zeigt eine Möglichkeit, diese Idee zu realisieren. Das Rohr wird mit einer Außenbeheizung versehen, mit der Wärme nachgeliefert werden kann, die durch die Verdunstung entzogen wird. Die Rohrtemperatur sollte ca. 40 °C betragen und durch ein Thermoelement überwacht werden. Durch die Beheizung von außen lassen sich Probleme mit dem Ex-Schutz vermeiden.

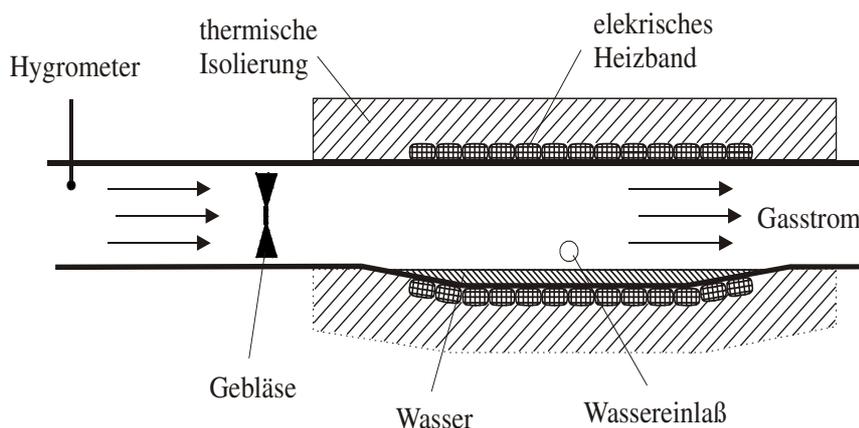


Abbildung 26: Verdampfung im außenbeheizten Rohr

Die Wasserzufuhr erfolgt durch eine Dosiereinrichtung mit Sperrventil, die am Anfang jedes Befeuchtungsschrittes soviel Wasser in das Rohr einfließen lässt, wie benötigt wird, um die relative Feuchte in der Kammer auf mindestens 60 % anzuheben. Da nach dem vorherigen Evakuieren die Kammeratmosphäre kaum noch Wasserdampf enthält, verdunstet das Wasser rasch. Danach lässt die Dosiereinrichtung – gesteuert durch ein Hygrometer – immer wieder Wasser in kleineren Portionen nachfließen, um die relative Feuchte auf dem gewünschten Sollwert zu halten. Abbildung 7 zeigt das Fließschema dieser Variante.

Eine Beispielrechnung mit Werten für Druck und Temperatur, wie sie nach der Evakuierung zu erwarten sind (20 °C, 25 mbar), liefert eine Verdampfungsrate von $0.051 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-2}$. (Siehe dazu Anhang 1). Bei dieser Verdampfungsrate und einer Wasseroberfläche in der Größe eines DIN A4-Blattes ($1/16 \text{ m}^2$) sind nur 67 s nötig, um die 0.2147 kg Wasserdampf zu verdampfen, die bei einer relativen Feuchte von 60 % in der gesamten Kammeratmosphäre enthalten sind.

Nun ist die Berechnung der Verdampfungsrate schwierig, da sie einen Koeffizienten benötigt, für den sich in der Literatur höchst unterschiedliche Werte finden. Auch muss man berücksichtigen, dass die Verdampfungsrate mit zunehmendem Wassergehalt der Atmosphäre immer mehr abnimmt. Andererseits wird die Verdampfungsrate dadurch erhöht, dass das Gebläse ständig das mit Wasserdampf angereicherte Gasgemisch entfernt und neues, trockeneres Gemisch zuführt. Die genannten Zahlen sprechen aber eindeutig dafür, dass die Wasserverdampfung im Rohr eine technisch einfache, kostengünstige und weniger wartungsintensive Alternative zur Hochdruckzerstäubung darstellt.

Durch einen ovalen oder rechteckigen Rohrquerschnitt ließe sich leicht eine genügend große Wasseroberfläche realisieren; allerdings muss dieses Rohrstück exakt waagrecht eingebaut werden.

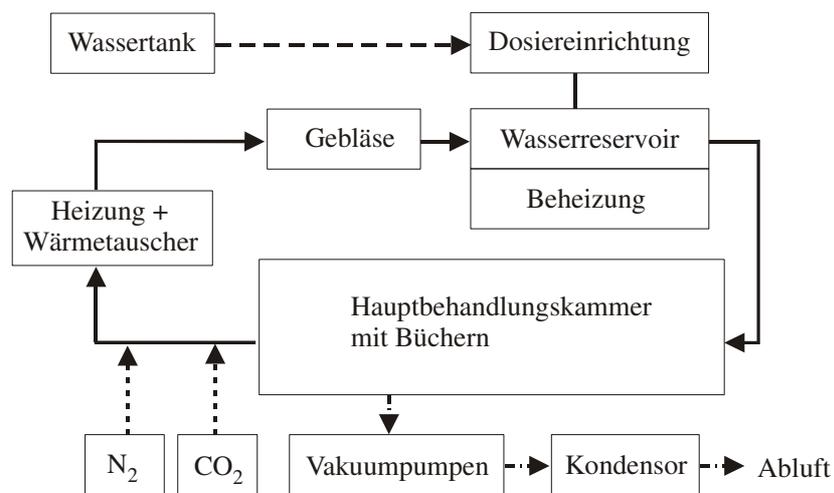


Abbildung 27: Schema der Hydrolyse in der Hauptkammer mit Verdampfung im Rohr

Wasserzufuhr bei der Rekonditionierung

Für die Wasserzufuhr bei der Rekonditionierung gilt prinzipiell das Gleiche wie bei der Hydrolyse. Folgende Möglichkeiten kommen in Frage:

- Weiterverwenden des bisherigen Verdampfers
- Wasserzufuhr durch einen bei Prozesstemperatur (40–45 °C) arbeitenden Verdampfer, ähnlich wie im letzten Abschnitt beschrieben
- Hochdruckzerstäuber

Prinzipiell gelten für diese Alternativen die gleichen Pro- und Contra-Argumente wie in Abschnitt 8.2.1 diskutiert, jedoch ist die Wasserzufuhr bei der Rekonditionierung weniger kritisch, da sie nicht unter Ex-Schutz-Bedingungen erfolgen muss.

9.3.5 Regelung des Einzelzyklus bei der Hydrolyse

Bei der Suche nach einer Methode, den Hydrolyseprozess optimal zu regeln, müssen folgende Fakten berücksichtigt werden: a) es kann nicht mehr Alkohol entstehen, als Wasser in die Bücher eingetragen wird, b) die Atmosphäre in der Kammer kann nur eine bestimmte Menge an Alkohol aufnehmen, die allein von der Temperatur abhängt (siehe Abbildung 4), c) die eigentliche Hydrolysereaktion verläuft rasch und exotherm, ist also nicht geschwindigkeits-bestimmend für den Gesamtprozess. d) die Reaktion muss so gesteuert werden, dass sich keinesfalls Ethanol in den Büchern anreichern kann, da sonst die Gefahr des Ausblutens von Farben und Tinten droht.

Die **Dauer eines Zyklus** hängt von zwei Faktoren ab: erstens davon, wie schnell das Wasser in die Bücher eindringt und wie schnell der Alkohol aus den Büchern hinauswandert, das heißt wie schnell der Alkoholgehalt in der Kammeratmosphäre ansteigt (diese Fragen werden weiter unten näher behandelt). Zweitens davon, welches Kriterium man für den Abbruch der Hydrolyse und den Beginn des Evakuierens festlegt. Um möglichst wenige Zyklen fahren zu müssen – und damit Energie zu sparen –, sollte der Alkoholgehalt möglichst hoch ansteigen, bevor die Wasserdampfzufuhr unterbrochen und die Kammer leer gepumpt wird. Andererseits muss ein gewisser »Sicherheitsabstand« zur Sättigung eingehalten werden, da sonst die Gefahr der Kondensation besteht. Der in diesem Sinne optimale Wert für den maximalen Alkoholgehalt der Atmosphäre muss durch Versuche ermittelt werden; er dürfte zwischen 50 und 80% des durch den Sättigungsdampfdruck vorgegebenen Wertes liegen.

Bei der Hydrolyse gibt es drei **Regelgrößen**: die Temperatur, den Wasserdampfgehalt der Atmosphäre und die Gebläsedrehzahl.

Die Temperatur lässt sich über den Wärmetauscher zur Gaserwärmung auf einem bestimmten Sollwert (z.B. 40°C) halten. Die Feuchte der Gasphase wird ständig von einem Hygrometer erfasst und durch Einsprühen von neuem Wasser immer auf einem vorgegebenen Sollwert gehalten. Soweit handelt es sich um einfache Standardregeltechnik. Auch die elektronische Regelung der Gebläsedrehzahl sollte keinerlei Probleme aufwerfen. Freilich gilt es für all diese Größen experimentell die optimalen Werte zu finden.

Deutlich schwieriger ist die **Steuerung der Zyklendauer**, wofür verschiedene Varianten in Frage kommen:

I. Als Führungsgröße dient die **Alkoholmenge in der Atmosphäre**. Übersteigt der Alkoholgehalt ein bestimmtes Niveau, so wird die Wasserzufuhr gestoppt und die Kammer evakuiert. Diese Art der Steuerung ist am elegantesten, da sie sich automatisch dem Prozessfortschritt anpasst. Qualitativ ist nämlich bekannt, dass die Wasseraufnahmegeschwindigkeit der Bücher im Laufe der Zeit kleiner wird. Daher dauert es von Zyklus zu Zyklus länger, bis der Alkoholgehalt der Atmosphäre wieder das

Niveau erreicht, bei dem evakuiert werden soll. Allerdings setzt diese Methode voraus, dass die Verdampfungsrate des Alkohols während der ganzen Prozessdauer nicht zu niedrig ist, da es andernfalls zu einer Alkoholanreicherung im Papier und zu ungünstig langen Zyklen kommt. Die Hauptschwierigkeit dürfte indes darin bestehen, einen Alkoholsensor mit genügend hoher Genauigkeit zu finden, der über eine Ex-Schutz-Zulassung verfügt und noch bezahlbar ist.

II. Als Führungsgröße dient die **Menge des zugeführten Wassers**. Wenn eine vorgegebene Wassermenge verbraucht worden ist, wird die Wasserzufuhr gestoppt. Nach einer gewissen Verzögerungszeit – die nötig ist, da die Alkoholemission der Bücher zwangsläufig ihrer Wasseraufnahme hinterherhinkt – wird die Evakuierung gestartet. Auch diese Regelung passt sich automatisch dem Prozessfortschritt an, ist jedoch messtechnisch einfacher und kostengünstiger. Sie setzt jedoch voraus, dass bekannt ist, welcher Anteil des in die Bücher eindringenden Wasserdampfes mit den Alkoholaten reagiert und welcher von der Cellulose gebunden wird. Diese Anteile müssen durch Experimente ermittelt werden. Dabei muss man berücksichtigen, dass vermutlich mit fortschreitendem Verbrauch der Alkoholate ein immer größerer Anteil des Wasserdampfes, der in die Bücher eindringt, von der Cellulose gebunden wird. Damit dauert es von Zyklus zu Zyklus immer länger, bis die Atmosphäre einen Alkoholgehalt erreicht hat, bei dem das Evakuieren gestartet werden sollte. Auch dieser Verlauf muss durch Experimente ermittelt werden.

III. Man arbeitet mit einer vorgegeben und in Testreihen zu ermittelnden **Wertetabelle** für die Zyklendauern, die in der Prozesssteuerung hinterlegt ist. Dabei werden die Zyklen durchgezählt und die Zyklendauer steigt immer weiter an. Diese Methode erfordert überhaupt keine zusätzliche Messtechnik neben der Erfassung der oben genannten Größen Temperatur, Feuchtigkeit und Gebläsedrehzahl. Da die Methode der tabellierten Zeitdauern jedoch nicht berücksichtigt, dass die Behandlungsdauer auch vom Typ der Objekte (Bücher/Akten) und deren Gesamtmenge abhängen kann, stellt sie nur die zweite Wahl dar; Varianten I und II sind effizienter. Möglicherweise besteht die optimale Lösung auch in einer Kombination der Methoden I und III oder II und III.

Die **Dauer der Evakuierung** dürfte sich am besten über den Druckabfall in der Kammer steuern lassen – bei Unterschreiten eines vorgegebenen Grenzdruckes wird die Evakuierung gestoppt, um nicht unnötig Energie und Zeit zu verbrauchen. Auch hier sind jedoch Modifikationen denkbar, etwa eine Verzögerungszeit bis zum Abschalten der Pumpen, um eine bessere Alkoholentfernung zu gewährleisten.

9.3.6 Steuern der Gesamtdauer der Hydrolyse

Schließlich muss noch ein Abbruchkriterium für den gesamten Hydrolyseprozess festgelegt werden. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Menge des bei einem Prozess insgesamt benötigten Wassers ebenso wie die Menge des insgesamt freigesetzten Alkohols der Masse der behandelten Bücher direkt proportional ist. Damit hängt auch die Zahl der in einem Prozess benötigten Zyklen von der Masse der behandelten Bücher ab. Man kann also nicht einfach eine bestimmte Zyklenzahl oder Zeitdauer vorgeben.

Als mögliche Abbruchkriterien kommen zum Beispiel in Frage:

- bei einer Prozesssteuerung nach Variante I das Nicht-Erreichen eines bestimmten Alkoholgehaltes in der Atmosphäre innerhalb einer vorgegebenen Zeitspanne
- bei einer Prozesssteuerung nach Variante II das Nicht-Erreichen eines bestimmten Wasserverbrauchs innerhalb einer vorgegebenen Zeitspanne
- bei allen Prozesssteuerungs-Varianten: von der Büchermasse abhängige Zyklenzahl bzw. Gesamtwasserverbrauch. Der entsprechende Wert muss dann vor Prozessbeginn berechnet oder einer Umrechnungstabelle entnommen und in die Prozesssteuerung eingegeben werden. Alternativ wird

die Masse der Bücher (die bereits beim jetzigen Verfahren routinemäßig erfasst wird) in die Prozesssteuerung eingegeben, die dann selbständig die erforderliche Zyklenzahl oder Wassermenge berechnet.

9.3.7 Beschleunigen der Hydrolyse

9.3.7.1 Problemstellung

Bei der jetzigen Nachbehandlung lässt der anfänglich sehr starke Alkoholgeruch nach zwei bis drei Tagen stark nach; der größte Teil der Alkoholate dürfte dann hydrolysiert sein. Jedoch enthalten die Bücher auch nach der ca. 11tägigen Behandlung noch nennenswerte Mengen an Alkohol. Eine der Hauptaufgaben des Projektes besteht darin, die Prozessführung der Hydrolyse so zu gestalten, dass die Alkoholate innerhalb einer *möglichst kurzen* Zeitspanne *vollständig* umgesetzt sind und der entstehende Alkohol *nahezu komplett* aus den Büchern entfernt wurde. Die Hydrolysedauer muss auf maximal 48 h beschränkt werden, da sonst die Hauptbehandlungskammer zu lange blockiert wird und die Anlagenkapazität unter ein akzeptables Maß sinkt.

Um die Hydrolyse beschleunigen zu können, muss man wissen, welche Parameter für die Dauer der Hydrolyse entscheidend sind. Im Folgenden werden die wichtigsten Zusammenhänge erörtert.

9.3.7.2 Wasseraufnahme

Papier ist ein hygroskopisches, poröses Fasermaterial, dessen Wasseraufnahmefähigkeit im wesentlichen durch seinen Hauptbestandteil, die Cellulose, bestimmt wird. Wenn Wasserdampf in trockenes Papier eindringt, wird er zunächst als monomolekulare Schicht über Wasserstoffbrücken chemisorbiert. Mit ansteigendem Feuchtigkeitsgehalt wird das Wasser eher physikalisch, das heißt weniger fest gebunden. Die Affinität von Cellulose zu Wasser nimmt also mit ansteigendem Feuchtigkeitsgehalt des Papiers allmählich ab. Man sollte daher erwarten, dass bei sehr trockenem Papier die Adsorption des Wassers an die Cellulosefasern stark mit der Hydrolyse der Alkoholate konkurriert. Mit (lokal) fortschreitendem Wassergehalt sollte dann allmählich die Geschwindigkeit der Rekonditionierung zugunsten der Hydrolyse abfallen.

Der geschwindigkeits-bestimmende Schritt bei Hydrolyse und Rekonditionierung ist der Transport des Wasserdampfes im Buch. Da bei der Behandlung immer mehrere Bücher nebeneinander stehen und außerdem Buchdeckel und -rücken oft nur schlecht oder gar nicht gasdurchlässig sind, kann der Wasserdampf praktisch nur durch den Buchschnitt ins Papier gelangen. Die Reaktion schreitet daher allmählich von außen nach innen – vom Schnitt bis zur Bindung – voran. Bei großen Büchern sollte man daher längere Prozesszeiten erwarten, was auch den Erfahrungen mit der bisherigen Nachbehandlung entspricht.

9.3.7.3 Diffusion im Papier

Der Transport von Wasserdampf und Ethanol Dampf durch die Poren des Papiers erfolgt durch Diffusion und gehorcht der Gleichung $J_x = -D (dc/dx)$. Dabei ist J_x der Fluss des Gases in x -Richtung durch eine Querschnittsfläche (= Zahl der Gasteilchen, die pro Zeiteinheit durch diese Fläche wandern), D der Diffusionskoeffizient und dc/dx der Konzentrationsgradient des Gases an der betrachteten Stelle. Für den Diffusionskoeffizient gilt $D \sim T^x \cdot M^{-1/2}$, wobei x zwischen $1/2$ und $3/2$ liegt [47].

Der effektive Diffusionskoeffizient eines Gases in einem bestimmten Papier hängt neben dem Molekulargewicht des Gases und der Temperatur auch von verschiedenen papierspezifischen Eigenschaften ab. Da letztere üblicherweise nicht bekannt sind, ist es praktisch unmöglich, D zu berechnen. Aus den genannten Beziehungen kann man dennoch einige wichtige Schlüsse ziehen:

- Der Gastransport lässt sich durch Temperaturerhöhung nur wenig beschleunigen. Beispiel: eine Temperaturerhöhung von 313 K (40 °C) auf 333 K (60 °C) vergrößert den Diffusionskoeffizient maximal um den Faktor $(333/313)^{3/2} = 1.10$.
- Die Diffusionskoeffizienten zweier Gase I und II beim Fluss durch Papier sind umgekehrt proportional zur Wurzel aus ihren Molmassen: $D_I/D_{II} = (M_{II}/M_I)^{1/2}$ [39]. Für Wasser und Ethanol ergibt sich daraus: bei gleichem Konzentrationsgradient wandert Wasserdampf 1.6mal so schnell durch Papier wie Ethanoldampf.
- Der Fluss des Wasserdampfes vom Schnitt ins Buchinnere ist proportional zur Differenz der Wasserdampfkonzentrationen außerhalb des Buches und im Buchinneren. Da das Wasser im Buchinneren durch Reaktion mit den Alkoholaten und durch Bindung an die Cellulosefasern ständig verbraucht wird, bleibt die Konzentration an freiem Wasser im Papier während der Hydrolyse immer niedrig. Der Wasserdampf-Fluss ist daher annähernd proportional zur Konzentration des Wasserdampfes außerhalb des Buches.

9.3.7.4 Optimale Reaktionsbedingungen

Man kann den Prozess daher vor allem dadurch beschleunigen, dass man die Wasserdampfkonzentration in der Atmosphäre – also die absolute Feuchte – erhöht. Bei der jetzigen Nachbehandlung wird mit einer Temperatur von 40°C und einer relativen Feuchte von 60% gearbeitet; das entspricht einer absoluten Feuchte von 30.7 g/m³. Durch Erhöhen der relativen Feuchte auf 80% (40.9 g/m³) sollte man den Wasserdampf-Fluss theoretisch auf das 1.25fache beschleunigen können. Ob diese 25% tatsächlich erreicht werden, ist natürlich fraglich und muss experimentell herausgefunden werden. Eine noch stärkere Anhebung der relativen Feuchte ist nicht sinnvoll, da man bereits bei 40°C und 80% rel. Feuchte nur noch 4 K über dem Taupunkt des Systems liegt – bei einer Abkühlung unter 36°C ist mit unerwünschter Kondensation zu rechnen. Arbeitet man mit 45°C und 80% rel. Feuchte, so entspricht das bereits einer absoluten Feuchte von 52.3 g/m³, also einer Erhöhung auf das 1.7fache bezogen auf die jetzige Nachbehandlung. Auch in diesem Fall liegt das System noch 4 bis 5 K über dem Taupunkt. Durch eine moderate Temperaturerhöhung und eine Erhöhung der relativen Feuchte von 60 auf 80% lässt sich also der Wasserdampftransport im Papier erheblich beschleunigen.

Selbstverständlich lässt sich die Prozesstemperatur nicht beliebig erhöhen, da sonst mit Schäden an den Büchern gerechnet werden muss. Kritisch sind hier vor allem die Klebstoffe in den Bucheinbänden, die bei Temperaturen ab ca. 40°C und hohen Luftfechtigkeiten langsam aufweichen; die genannten Bedingungen von 45°C und 80% rel. Feuchte dürften bei einer Hydrolysedauer von bis zu 48h von den Büchern allerdings noch gut verkraftet werden.

9.3.7.5 Alkoholabgabe

Durch das Erhöhen der absoluten Feuchte wird die Wasseraufnahme der Bücher und damit auch die Freisetzung von Alkohol im Papier beschleunigt. Dieser Alkohol muss nun vom Buchinneren zum Schnitt wandern, wo er an die Atmosphäre abgegeben wird. Der Alkoholfluss aus dem Buch heraus wird um so größer sein, je höher die Alkoholkonzentration c_B im Buchinneren und je niedriger die Alkoholkonzentration c_K im freien Kammervolumen ist. Da der Alkohol im Unterschied zum Wasser nicht verbraucht wird, reichert er sich in der Atmosphäre an. Dadurch sinkt die Konzentrationsdifferenz immer weiter ab; wenn sie Null ist, kommt der Alkoholfluss zum Erliegen. Dann gilt $c_B = c_K$ bzw. $m_B/V_B = m_K/V_K$, wobei m_B = Masse des Alkohols in den Büchern, m_K = Masse des Alkohols im freien Kammervolumen, V_B = Volumen der Bücher, V_K = freies Kammervolumen. Daraus lässt sich die Beziehung $m_B/(m_B + m_K) = V_B/(V_B + V_K)$ ableiten.

Bei einer Büchermenge von 562 kg und einer typischen Papierdichte von 0.8 kg/dm³ nehmen die

Bücher ein Volumen $V_B = 0.70 \text{ m}^3$ ein; das freie Kammervolumen V_K beträgt ca. 7.0 m^3 . Im Diffusionsgleichgewicht ist damit $m_B / (m_B + m_K) = 0.091$, das heißt: die Diffusion kommt zum Erliegen, wenn die Menge des Alkohols in den Büchern auf 9.1 % der insgesamt bei dem Hydrolysezyklus freigesetzten Alkoholmenge abgesunken ist. Diese Rechnung ist natürlich stark vereinfacht, denn sie berücksichtigt nicht, dass während der Diffusion des Alkohols aus dem Buch ständig Wasser ins Buch hinein diffundiert und damit neuer Alkohol freigesetzt wird. Die Rechnung zeigt allerdings, dass unter den in der Kammer herrschenden Verhältnissen ein Großteil des freigesetzten Alkohols aus den Büchern heraus diffundieren kann.

Bricht man nun die Wasserzufuhr ab und evakuiert die Kammer, so »zieht« man den Alkohol aus den Büchern heraus und beschleunigt so den Prozess der Entalkoholisierung im Vergleich zum aktuellen Nachbehandlungsverfahren. Eine übermäßig lange Evakuierung kostet jedoch nicht nur Energie (für die Vakuumpumpen) und Zeit (die für die Befeuchtung nicht mehr zur Verfügung steht), sondern zieht auch das Wasser wieder aus den Büchern. Es gilt daher, die Dauer der Teilschritte Befeuchtung und Evakuierung auszubalancieren.

9.3.8 Gebläseleistung

9.3.8.1 Problematik der unzureichenden Durchmischung

Die bisherige Diskussion ging stillschweigend davon aus, dass beim Befeuchtungsschritt Alkohol und Wasserdampf im gesamten freien Kammervolumen immer gleichmäßig verteilt sind. Dies ist jedoch nur dann der Fall, wenn die Atmosphäre durch eine ausreichend starke Strömung stets gut durchmischt wird. Andernfalls verarmt die die Umgebung der Bücher an Wasserdampf und reichert sich stark mit Alkohol an, was zu einer Verlangsamung von Wasseraufnahme und Alkoholabgabe führt.

Vermutlich ist vor allem dieser Effekt dafür verantwortlich, dass die aktuelle Nachbehandlung so lange dauert. Beim jetzigen Verfahren werden zwar große Luftmassen durch die Nachbehandlungskammer bewegt, wegen der Größe der Kammer liegt aber nur eine schleichende laminare Strömung vor, die zu einem ungenügenden Austausch der lokalen Atmosphäre führt.

9.3.8.2 Gebläse für Hydrolyse

Verlagert man die Hydrolyse in die Hauptbehandlungskammer, so erhöht sich bei gleicher Gebläseleistung die Strömungsgeschwindigkeit wegen des kleineren freien Querschnittes dieser Kammer auf etwa das 2–4fache. Ob dies für eine gute Durchmischung der Kammeratmosphäre ausreicht, kann nur im laufenden Betrieb festgestellt werden – der Aufwand für wirklich aussagekräftige strömungsmechanische Experimente in kleinem Maßstab wäre viel zu groß.

Die sicherste Methode dürfte sein, für die Hauptbehandlungskammer ein drehzahlgeregeltes Gebläse mit einer sehr großzügig ausgelegten Maximalleistung zu verwenden und dann im laufenden Betrieb durch Ausprobieren die optimale Drehzahl herauszufinden.

9.3.8.3 Gebläse für Rekonditionierung

Da die Rekonditionierung zukünftig als Kreislaufverfahren durchgeführt werden soll, benötigt man ein Gebläse in der Nachbehandlungskammer, das für eine Umwälzung der Kammeratmosphäre sorgt. Dieses Gebläse kann frei positioniert werden – z.B. inmitten der Buchgestelle –, wodurch sich der Austausch der Atmosphäre im Vergleich zum jetzigen Verfahren deutlich verbessern lassen sollte.

9.3.8.4 Optimales Gasgemisch, Arbeitsdrücke

Das Verlagern der Hydrolyse in die Hauptbehandlungskammer ermöglicht den Einsatz von CO_2 an

Stelle der bisher verwendeten Luft, wodurch das bei der Hydrolyse entstehende Magnesiumhydroxid sofort in basisches Magnesiumcarbonat umgewandelt wird.

Da bei jedem Hydrolysezyklus neues Magnesiumhydroxid entsteht und beim Evakuieren jedes Mal der größte Teil des CO₂ aus dem System entfernt wird, muss bei jeder neuen Kammerbefüllung neues CO₂ zugeführt werden. Um die Kosten niedrig zu halten, sollte die CO₂-Menge dabei auf ein Minimum beschränkt werden, das experimentell ermittelt werden muss. Die theoretische Mindestmenge ist jedenfalls gering: je kg Buch werden 7.18 g CO₂ benötigt, für eine durchschnittliche Charge von 562 kg also insgesamt nur 4.04 kg CO₂.

Eine »Minimalvariante« könnte etwa so aussehen: bei jedem Zyklus wird bis auf einen Restdruck von 25 mbar evakuiert. Beim Neubefüllen lässt man solange CO₂ in die Kammer einfließen, bis der Druck wieder auf 100 mbar bei 40°C gestiegen ist. Dafür benötigt man 20.17 mol (888 g) CO₂. Nach der Musterrechnung aus Abschnitt 8.4.2 benötigt man 29 Befeuchtungs-Evakuierungs-Zyklen; damit beläuft sich die Gesamtmenge an CO₂ auf 25.75 kg.

Durch die Befeuchtung mit Wasserdampf (40°C, 60% rel. Feuchte) steigt dann der Druck um weitere 44 mbar. Bringt man soviel Alkoholdampf in die Atmosphäre, dass die relative Alkoholfeuchte bei 50% liegt, so steigt der Druck um weitere 89 mbar. Diese Zahlen belegen, dass die Drücke bei der Hydrolyse in der Hauptbehandlungskammer kein Problem darstellen dürften.

9.4 Umsetzung

Bilder zur Planung, Aufbau und Inbetriebnahme des neuen Verfahrens mit der Pilotanlage:

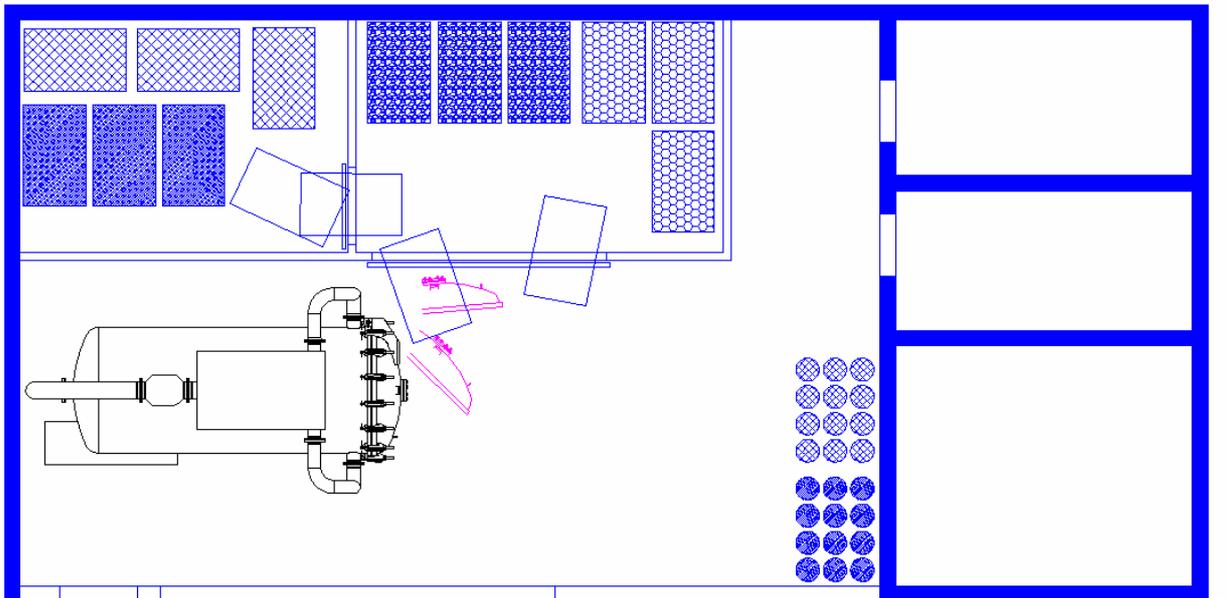


Abbildung 28: Schema der gesamten Rekonditionierungsanlage



Abbildung 29: Anlieferung der Nachbehandlungsröhre

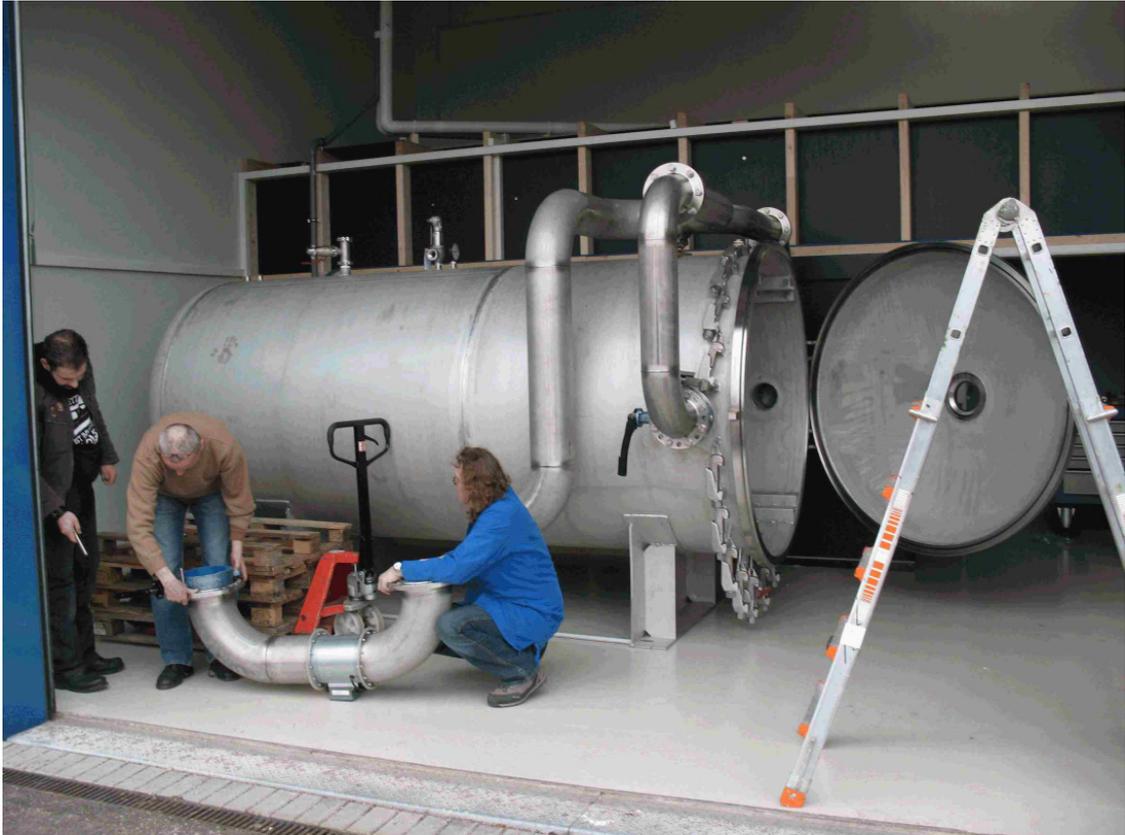


Abbildung 30: Aufbau des Umluftkanals



Abbildung 31: Fertig montierte Röhre vor der thermischen Isolierung



Abbildung 32: Beschickung der thermisch isolierten Röhre mit Behandlungskörben



Abbildung 33: Rekonditionierungsräume

10 Fazit - ökologische und ökonomische Bilanzierung des neuen Verfahrens

Das ursprüngliche Vorhaben, die Nachbehandlung in die Hauptbehandlungskammer zu verlagern, konnte nicht umgesetzt werden. Trotzdem konnte das Vorhaben mit dem Bau einer separaten Kammer für die Nachbehandlung sehr erfolgreich umgesetzt werden.

Der Strom- und Wasserverbrauch konnte um ca. 90% reduziert werden.

	altes Verfahren*	neues Verfahren**	Einsparung [%]
Wasserverbrauch*	1993 dm ³	108 dm ³	94,6%
Stromverbrauch*	2486 kWh	271 kWh	89,1%

* Mittelwert aus 16 Prozessen, die zwischen 2006-07 und 2006-12 gefahren wurden.

** Mittelwert aus 4 Prozessen, die zwischen 2009-06 und 2009-07 gefahren wurden

Tabelle 6: Gegenüberstellung der Wasser- und Stromverbräuche der Massenentsäuerungsnachbehandlung des neuen gegenüber dem alten Verfahren (Umgerechnet auf die Behandlung von einer Tonne Buch)

Durch eine beschleunigte Carbonatisierung des Entsäuerungsmittels konnte die Entsäuerung qualitativ verbessert werden. Das durch die Hydrolyse gebildete sehr alkalische Magnesiumhydroxid [Mg(OH)₂] konnte in das wenige alkalische thermodynamisch stabile *Magnesia alba* [Mg(OH)₂*4MgCO₃*4H₂O] überführt werden.

Damit ist die Entsäuerung für das Papier schonender.

Die in diesem Projekt entwickelte Verfahrenstechnik zur Nachbehandlung der Bücher bei der Massenentsäuerung wird nicht nur in der Leipziger Anlage des ZFB eingesetzt werden; diese Anlage ist vielmehr nur ein **Prototyp** für nachfolgende Massenentsäuerungsanlagen.

Literatur

- [1] M. Anders, P. Bartsch, K. Bredereck, A. Haberditzl: "Zur chemischen Festigung von Papier in Zusammenhang mit der Papierentsäuerung" *IADA Preprints* (1995) S. 81-88.
- [2] M. Anders, K. Bredereck, A. Haberditzl: "Mechanisms of Paper Ageing and Non-Aqueous Paper Deacidification Combined with Paper Strengthening" *ICOM-CC Preprints 11. Meeting, Edinburgh* (1996) S. 481-487.
- [3] R. L. Feller, *Accelerated Aging - Photochemical and Thermal Aspects*, The Getty Conservation Institute, Los Angeles (1994).
- [4] A. Koura, T. Krause: "Die Alterung von Papier - Teil I: Untersuchungen über die Alterung ligninfreier Faserstoffe" *Das Papier* 31 (1977) V9-V16.
- [5] T. Krause, A. Koura: "Die Alterung von Papier - Teil IV: Einfluss von Aluminiumsulfat und Harzleim auf die Alterung ligninfreier Faserstoffe" *Das Papier* 33 (1979) S. 9-13.
- [6] A. Koura, T. Krause: "Die Alterung von Papier Teil III: Einfluss des pH-Wertes der Stoff suspension und des Gegenions der Carboxylgruppen" *Das Papier* 32 (1978) S. 558-563.
- [7] A. Koura, T. Krause: "Die Alterung von Papier Teil V: Beeinflussung der Alterungsbeständigkeit und Reaktivierung gealterter Papiere mit flüssigem Ammoniak und Ammoniaklösungen" *Das Papier* 33 (1979) S. 142-147.
- [8] A. Koura, T. Krause: "Untersuchungen zur Alterung holzhaltiger Papiere. Einfluss der Formbestandteile des Holzschliffs" *Das Papier* 34 (1980) S. 81-84.
- [9] A. Koura: "Untersuchungen zur Konservierung und Restaurierung von Papier durch eine Imprägnierung mit Acrylharzen" *Maltechnik* (1981) S. 266-271.
- [10] A. Koura: "Konservierung und Restaurierung von Papier mit konzentrierter Natronlauge: Bedingungen und praktische Erfahrungen" *Maltechnik-Restauro* 89 (1983) S. 288-294.
- [11] C. Feller, T. Iversen, T. Lindström, T. Nilsson, M. Rigdahl, "Ageing / Degradation Of Paper - A Literature Survey" *Vol. Report No. 1E*, FoU-projektet för Papperskonservering, Stockholm (1989).
- [12] H. A. Carter: "Chemistry in the Comics" *J. Chem. Educ.* 66 (1989) S. 883-886.
- [13] H. A. Carter: "The Chemistry of Paper Preservation - Part I: The Aging of Paper and Conservation Techniques" *J. Chem. Educ.* 73 (1996) S. 417-420.
- [14] W. K. Wilson, E. J. Parks: "An Analysis of the Aging of Paper" *Restaurator* 3 (1979) S. 37-61.
- [15] W. Griebenow: "Alterungserscheinungen bei Papier - vorwiegend aus chemischer Sicht; Teil I" *Restauro* (1991) S. 329-335.
- [16] W. Griebenow: "Alterungserscheinungen bei Papier - vorwiegend aus chemischer Sicht; Teil II" *Restauro* (1991) S. 409-415.
- [17] W. K. Wilson: "Reflections on the Stability of Paper" *Restaurator* 1 (1969) S. 79-86.
- [18] D. W. Darragh: "Deacidification of Brittle Manuscripts and Documents" *Restaurator* 2 (1978) S. 179-184.

- [19] J. C. Williams: "Paper Permanence: A Step in Addition to Alkalization" *Restaurator* 3 (1979) S. 81-90.
- [20] R. D. Smith: "Non-aqueous deacidification: its philosophies, origin, development and status" *Paper conservator* 12 (1988) S. 31-34.
- [21] D. K. Sebera: "The Effects of Strengthening and Deacidification on Paper Permanence: Part I - Some Fundamental Considerations" *Book and Paper Group Annual* (1990) S. 66-111.
- [22] J. Hanus: "Changes in Brittle Paper during Conservation Treatment" *Restaurator* 15 (1994) S. 46-54.
- [23] A. Blüher: "Untersuchungen zu Problemen bei Entsäuerungsbehandlungen von Papieren aus Archiven und Bibliotheken" *Veröffentlichung Universität Stuttgart* (1989).
- [24] D. Mihram: "Paper Deacidification: A Bibliographic Survey Part I" *Restaurator* 7 (1986) S. 81-98.
- [25] D. Mihram: "Paper Deacidification: A Bibliographic Survey Part II" *Restaurator* 7 (1986) S. 99-118.
- [26] R. Wedinger: "Preserving our written heritage" *Chemistry in Britain* (1992) S. 898-900.
- [27] L. R. Green, M. Leese: "Nonaqueous Deacidification of Paper with Methyl Magnesium Carbonate" *Restaurator* 12 (1991) S. 147-162.
- [28] K. Bredereck, A. Haberditzl, A. Blüher: "Paper Deacidification in Large Workshops: Effectiveness and Practicability" *Restaurator* 11 (1990) S. 165-178.
- [29] A. Lienardy: "A Bibliographical Survey of Mass Deacidification Methods" *Restaurator* 12 (1991) S. 75-103.
- [30] H. Bansa: "Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der Konservierung" *ZfBB* 35 (1988) S. 213-236.
- [31] P. Schwerdt: "Massenentsäuerungsverfahren für Bibliotheken und Archiven - Entwicklungsstand und Aussichten für eine Einführung in der Bundesrepublik Deutschland" *ZfBB* 36 (1989) S. 3-18.
- [32] A. C. Brandt: "Mass Deacidification of Paper - A comparative study of existing processes", *Bibliothèque Nationale Prolibres Bibliothèque Nationale, Paris* (1992).
- [33] US-Forschungsbibliotheken: Association of Research Libraries (ARL), »Arl statistics 2003-04«, compiled and edited by Martha Kyrillidou and Mark Young, Washington, D.C. (2005) p. 70; <http://www.arl.org/stats/>
- [34] Library of Congress (2004) <http://www.loc.gov/about/reports/>
- [35] UNESCO Institute for statistics (neueste Daten wurden 2005 publiziert, sind jedoch auf dem Stand von 1996-1999), <http://www.uis.unesco.org/>
- [36] Bibliotheksstatistiken der EU (Daten vom EU-Projekt Libecon, publiziert 2003, Stand 2001), <http://www.libecon.org/database/default.asp>
- [37] Deutsche Bibliotheksstatistik (DBS), (Buchbestände der wissenschaftlichen Universal- und

- Hochschulbibliotheken 2005 ohne wissenschaftlichen Spezialbibliotheken),
<http://www.hbz-nrw.de/angebote/dbs>
- [38] Peter te Boekhorst, „Erhebung der vom Papierzerfall bedrohten Bestände der Sondersammelgebiete“ *Bibliotheksdienst Heft 10* (1996).
- [39] Arne T. Ahlen: "A Study of the Diffusion of Sorbed Water Vapor through Paper and Regenerated Cellulose Films" *Dissertation* Institute of Paper Chemistry, Appleton, Wisconsin (1969).
- [40] Manfred Anders: „Untersuchungen zur Papieralterung und zur Konservierung geschädigter Papiere durch Entsäuerung und Festigung“ *Dissertation* Universität Stuttgart (2000).
- [41] P. Baglioni et al.: “Nanoparticle Technology Saves Cultural Relics: Potential for a Multimedia Digital Library” http://www.memorynet.org/pdf/baglioni_crete.pdf (2003).
- [42] P. Baglioni und R. Giorgi: “Soft and hard nanomaterials for restoration and conservation of cultural heritage”, *Soft Matter* 2 (2006) S. 293–303.
- [43] R. Giorgi et al.: *Langmuir* 18 (2002) S. 8198–8203.
- [44] R. A. Guerra et al.: *Restaurator* 19 (1998) S. 187
- [45] Sicherheitsdatenblatt der Firma Merck zu Ethanol, Ausgabe von 2006-06-01
- [46] Offizielle Webseite zur Wiener Methode: <http://www.henkel.at/oenb/indexx.htm>
- [47] Jirong Xiao: "The Diffusion Mechanism of Hydrocarbons in Zeolites" *Dissertation* Massachusetts Institute of Technology (1990).
- [48] A. Koura, T. Krause: "Der Einfluss verschiedener Quellmittel, insbesondere von Natronlauge, auf die Alterungsbeständigkeit von holzfreiem und holzhaltigem Papier" *Das Papier* 36 (1982) S. 263-269.
- [49] A. Koura, T. Krause: "Konservierung und Restaurierung von Papier durch Behandlung mit konzentrierter Natronlauge: Einfluss der Behandlungstemperatur" *Das Papier* 37 (1983) S. 469-473.
- [50] H. Bansa: "Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der Konservierung" *ZfBB* 35 (1988) S. 213-236.
- [51] K. Nowak: "Entwicklung eines Modells der Massenkonservierung für die Archive und Bibliotheken des Bundes" *Bericht für das Bundesministerium für Forschung und Technologie, Fö.Kz. NT 2047* (1989) .
- [52] H. D. Burgess, E. Kaminska: "Evaluation and comparison of commercial mass-deacidification processes: Part I - project planning and selection of materials" *Book and Paper Group Annual* (1991) S. 22-42.
- [53] M. Hey: "The Washing and aqueous Deacidification of Paper" *Paper conservator* 4 (1978) S. 66-80.

- [54] A. Lienardy, P. v. Damme: "Paper Washing" *Paper conservator* 14 (1990) S. 23-30.
- [55] W. K. Wilson, R. A. Golding, R. H. McClaren, J. L. Gear, in J. C. Williams (Ed.): *Preservation of Paper and Textiles of Historic and Artistic Value II, Vol. 193*, American Chemical Society, Washington, D.C. (1981) S. 87-107.
- [56] H. Bansa: "Wässrige Methoden der Entsäuerung" *Zeitschrift für Bibliothekswesen und Bibliographie Sonderheft 31* (1980) S. 34-45.
- [57] H. E. Usdowski: "Zur Entsäuerung von Papier mit Carbonaten" *Zeitschrift für Bibliothekswesen und Bibliographie Sonderheft 31* (1980) S. 46-54.
- [58] L. Tang, in J. C. Williams (Ed.): *Preservation of paper and textiles of artistic and historic value, Vol. 193*, American Chemical Society, Washington D.C. (1981) S. 63-86.
- [59] H. Bansa: "Aqueous Deacidification - with Calcium or with Magnesium?" *Restaurator* 19 (1998) S. 1-40.
- [60] G. B. Kelly: "Practical aspects of deacidification" *Journal of the American Institute for Conservation* 13 (1972) S. 16-28.
- [61] US-Patent 3, 898, 356 (1975).
- [62] J. C. Williams: "A review of paper quality and paper chemistry" *Library Trends* 30 (1981) S. 203-224.
- [63] F. Flieder, F. Leclerc, S. Bonassies: "La déacidification des papiers" *Bulletin de l'Institut royal de Patrimoine artistique* 15 (1975) S. 151-162.
- [64] J. Stroud: "The HRHRC Diethyl Zinc Mass Deacidification Project" *The paper conservator* 18 (1994) S. 57-70.
- [65] J. Havermans, R. v. Deventer, T. Steemers: "Mass Deacidification of Archival Materials using Diethyl Zinc" *Restaurator* 16 (1995) S. 123-142.
- [66] M. Scott: "Mass deacidification at the National Library of Canada" *Restaurator* 8 (1987) S. 94-99.
- [67] J. M. Arnoult: "Mass deacidification in France" *Restaurator* 8 (1987) S. 100-105.
- [68] A. Brandt: "Mitteilung Kongress Paris" (1997) .
- [69] R. S. Wedinger: "The FMC Mass Preservation System" *Restaurator* 12 (1991) S. 1-17.
- [70] R. S. Wedinger: "The FMC Mass Preservation System: Enhancement and Extension of Useful Life" *Restaurator* 14 (1993) S. 102-122.
- [71] J. J. Kozak, R. E. Spatz, *TAPPI Proceedings, Paper Preservation Symposium*, TAPPI Press, Washington, DC (1988) S. 167-171.
- [72] O. Wächter: "Paper Strengthening" *Restaurator* 8 (1987) S. 111-123.
- [73] H. Höing: "Die Konservierungsanlage im Niedersächsischen Staatsarchiv in Bückeburg - Bericht über den Probetrieb und seine Ergebnisse" *Der Archivar* 50 (1997) S. 71-82.
- [74] J. Wittekind: "The Battelle Mass Deacidification Process: A New Method for Deacidifying Books and Archival Materials" *Restaurator* 15 (1994) S. 189-207.
- [75] J. Liers, B. Vogelsanger: "Das Massenentsäuerungsverfahren Der Deutschen Bibliothek" *Das Papier* 51 (1997) S. 118-126.

- [76] J. Liers, J. Wittekind, P. Schwerdt: "Das Battelle-Verfahren" *Restauro* (1995) S. 426-429.
- [77] B. Philipp, A. Brandt: "Zur Aufnahme einiger basischer Stickstoff-Verbindungen durch Cellulose" *Cellulose Chem.Technol.* 17 (1983) S. 323-332.
- [78] A. Koura, H. Schleicher: "Untersuchungen zur Quellung und Lösung von Cellulose in aminhaltigen Flüssigkeitsgemischen". *Faserforschung and Textilchemie* 24 (1973) S. 82-87.
- [79] H. T. Lokhande: "Swelling Behavior of Cotton Fibers in Morpholine and Piperidine" *J. Appl. Polym. Sci.* 22 (1978) S. 1243-1253.
- [80] Jozef Hanus, Dušan Bakoš, Milan Vrška, Michal Jablonský, Svetozár Katuščák, Silvia Holubkova, Martina Bajžíková, Vladimír Bukovský, Jozef Rychlý „the kniha project in Slovakia“ *Book of Abstracts: Durability of Paper and Writing 2; 2nd International Symposium and Workshops; Ljubljana, Slovenia; July 7-9 (2008).*
- [81] Walter de Gruyter: Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Holleman/Wiberg, 100. Auflage (1985) S. 909.

11 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Gegenüberstellung der Wasser- und Stromverbräuche der Massenentsäuerungs- nachbehandlung des neuen gegenüber dem alten Verfahren	S. 8
Tabelle 2: Bibliotheksbestände weltweit.....	S. 12
Tabelle 3: Kennzahlen der Nachbehandlung der Leipziger Massenentsäuerungsanlage	S. 26
Tabelle 4: Gemessene und berechnete Verbrauchswerte der aktuellen Nachbehandlung	S. 29
Tabelle 5: Eckdaten von Hydrolyse und Rekonditionierung.....	S. 29
Tabelle 6: Gegenüberstellung der Wasser- und Stromverbräuche der Massenentsäuerungs- nachbehandlung des neuen gegenüber dem alten Verfahren (Umgerechnet auf die Behandlung von einer Tonne Buch)	S.72

12 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schema des aktuellen Nachbehandlungsverfahrens.....	S. 28
Abbildung 2: Sättigungsdampfdrücke von Wasser und Ethanol	S. 32
Abbildung 3: Massenkonzentrationen von Wasser und Ethanol beim Sättigungsdampfdruck .	S. 33
Abbildung 4: Volumenanteile von Ethanol bei einem Gesamtdruck von 1013 mbar	S. 33
Abbildung 5: Schema der Hydrolyse in der Hauptkammer.....	S. 34
Abbildung 6: Versuchsaufbau zur Erzeugung der feuchten Kohlendioxid-Atmosphäre	S. 38
Abbildung 7: Farbskala zur Indikation der pH-Werte	S. 39
Abbildung 8: Indikatorpapier in CO ₂ -Atmosphäre (rötlich), davor unkontrolliertes Indikatorpapier (gelb-grünlich)	S. 40
Abbildung 9: pH-Indikation von Testpapieren vor und nach CO ₂ -Konditionierung	S. 41
Abbildung 10: Start-Werte von, mit METE entsäuertem und rekonditionierten Whatman-Papier	S. 42
Abbildung 11: Start-pH-Werte von mit METE entsäuertem und rekonditioniertem Glasfaservlies	S. 42
Abbildung 12: Start-pH-Werte von mit METE entsäuertem und rekonditioniertem Golzern-Papier	S. 42
Abbildung 13: pH-Werte der Kalt-Extrakte nach n Tagen (Golzern)	S. 43
Abbildung 14: pH-Werte der Kaltextrakte nach n Tagen (Whatman)	S. 43
Abbildung 15: Messwerterfassungssoftware „XLSmess“	S. 46
Abbildung 16: Testbücher mit integrierten Temperatur- und Feuchtigkeitssensoren	S. 47
Abbildung 17: Klimaschränke und Messdatenerfassungssystem	S. 47
Abbildung 18: Zeitlicher Verlauf der Erwärmung (45°C) und Abkühlung (23°C) von Bücher Abb. oben	S. 48
Abbildung 19: Temperatur- und Feuchtigkeitsänderung im Buchinneren eines getrockneten Buches bei einer Konditionierung 40°C, 70%rel. Feuchte	S. 48
Abbildung 20: Langzeitversuch (116h) zur Temperatur- und Feuchtigkeitsänderung im Buchinneren eines getrockneten Buches bei einer Konditionierung 40°C, 70%rel. Feuchte	S. 49
Abbildung 21: Gewichtsveränderung des Buches im Zuge des Langzeitexperiments	S. 50
Abbildung 22: Versuchsaufbau mit Vakuumofen (25l), Vakuumpumpe, Verdunstungskammer für den Feuchtigkeitseintrag, Waage	S. 51
Abbildung 23: Versuchsaufbau mit Vakuumreaktor (220l), Vakuumpumpe, Verdunstungs- kammer für den Feuchtigkeitseintrag, CO ₂ -Flasche	S. 52
Abbildung 24: Versuchsaufbau mit Vakuumreaktor (350l), Vakuumpumpe, Verdunstungs- kammer für den Feuchtigkeitseintrag, Luftumwälzungssystem, CO ₂ -Flasche, Versuchdatenerfassungssystem	S. 55
Abbildung 25: Konstruktionszeichnung und Aufbau der neuen Rekonditionierungskammern ..	S. 59

Abbildung 26: Verdampfung im außenbeheizten Rohr	S. 61
Abbildung 27: Schema der Hydrolyse in der Hauptkammer mit Verdampfung im Rohr	S. 62
Abbildung 28: Schema der gesamten Rekonditionierungsanlage	S. 69
Abbildung 29: Anlieferung der Nachbehandlungsröhre	S. 69
Abbildung 30: Aufbau des Umluftkanals	S. 70
Abbildung 31: Fertig montierte Röhre vor der thermischen Isolierung	S. 70
Abbildung 32: Beschickung der thermisch isolierten Röhre mit Behandlungskörben	S. 71
Abbildung 33: Rekonditionierungsräume	S. 71

Anhang 1 zum DBU Abschlußbericht des ZFB: Formeln und Daten für Berechnungen

Inhaltsverzeichnis

1	Bei der Nachbehandlung umgesetzte Massen und Stoffmengen	1
1.1	METE, Magnesiumhydroxid, Wasser und Ethanol	1
1.2	Kohlendioxidbedarf für Konversion zu basischem Magnesiumcarbonat	2
1.3	Massenverlauf bei Haupt und Nachbehandlung	2
2	Formeln für thermodynamische Berechnungen	3
2.1	Relative und absolute Feuchte	3
2.2	Energiebedarf für Luftvorwärmung	3
2.3	Masse des zu verdampfenden Wassers und Energiebedarf für die Ver- dampfung	4
3	Berechnung der Verdampfungsrate	4
4	Für die Berechnungen verwendete Daten	5
4.1	Wasser, Luft, Stickstoff und Kohlendioxid	5
4.2	Ethanol	5
4.3	Verschiedenes	6
5	Literatur	6

1 Bei der Nachbehandlung umgesetzte Massen und Stoffmengen

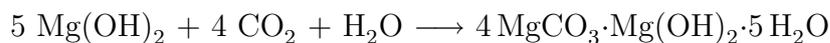
1.1 METE, Magnesiumhydroxid, Wasser und Ethanol

Durch das Tränken mit der Behandlungslösung werden 0.204 mol METE (69.88 g) in 1 kg Buch eingebracht. Für die Hydrolyse dieser METE-Menge werden $6 \cdot 0.204 = 1.224$ mol (22.05 g) Wasser benötigt und es entstehen 0.204 mol (11.90 g) Magnesiumhydroxid, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 0.204 mol (23.64 g) Titanhydroxid, $\text{Ti}(\text{OH})_4$, und 1.224 mol (56.39 g) Ethanol (EtOH).

Bei der Rekonditionierung müssen die vor der Tränkung auf ca. 0.5 % getrockneten Bücher wieder auf ihren normalen Feuchtigkeitsgehalt von vier bis fünf Prozent gebracht werden. Wir rechnen mit fünf Prozent, das heißt die Rekonditionierung benötigt 45 g Wasser pro kg Buch.

1.2 Kohlendioxidbedarf für Konversion zu basischem Magnesiumcarbonat

Das bei der Hydrolyse zunächst entstehende Magnesiumhydroxid, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, wandelt sich allmählich in basisches Magnesiumcarbonat, $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, um:



Dafür benötigt man 0.80 mol CO_2 und 0.20 mol H_2O je mol Mg, also $0.80 \cdot 0.204 = 0.163$ mol (7.18 g) CO_2 und $0.20 \cdot 0.204 = 0.041$ mol (0.74 g) H_2O je kg Buch.

1.3 Massenverlauf bei Haupt und Nachbehandlung

Als Startwert nehmen wir 1000 g Buch mit einer Feuchte von 5 % (50 g H_2O je kg). Beim Vortrocknen sinkt die Feuchte auf ca. 0.5%, d.h das Buch hat nun eine Masse von 955 g. Durch das Tränken mit der Behandlungslösung (und nach dem kompletten Abziehen des Lösungsmittels) liegt die Masse bei 1024.9 g, da 69.9 g METE dazugekommen sind.

Würde bei der Nachbehandlung nur die Hydrolyse ablaufen, so nähme die Masse des Buchs von 1024.9 g auf 989.4 g ab, da bei der Hydrolyse aus den 69.9 g METE $35.5 \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{Ti}(\text{OH})_4$ werden. Da das Buch aber gleichzeitig ca. 45 g Wasser aufnimmt, um auf seine ursprüngliche Feuchte zu kommen, nimmt die Masse des trockenen, mit METE getränkten Buches bei der Nachbehandlung von 1024.9 g auf 1034.4 g zu.

In dieser Rechnung ist allerdings noch nicht die Umwandlung von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ zu basischem Magnesiumcarbonat, berücksichtigt, die – sofern sie vollständig verläuft, was fraglich ist – die Masse nochmals um 7.9 g auf 1042.3 g vergrößert.

2 Formeln für thermodynamische Berechnungen

2.1 Relative und absolute Feuchte

Die relative Luftfeuchte φ ist das Verhältnis von tatsächlichem Wasserdampfdruck und Sättigungsdampfdruck des Wassers bei einer bestimmten Temperatur:

$$\varphi \stackrel{\text{def}}{=} \frac{p_D}{p_S} \quad (1)$$

Bei einer relativen Luftfeuchte von 0.5 (50 %) enthält die Luft die Hälfte des Wasserdampfs, den sie bei der gegebenen Temperatur maximal enthalten könnte.

Die absolute Luftfeuchte ρ_D ist die Masse des Wasserdampfs in einem bestimmten Luftvolumen.

$$\rho_D \stackrel{\text{def}}{=} \frac{m_D}{V} \quad (2)$$

In der Praxis mißt man meist die relative Luftfeuchte und berechnet daraus die absolute Luftfeuchte nach

$$\rho_D = \frac{\varphi \cdot p_S}{R_D \cdot T} \quad (3)$$

Dabei ist $p_S = p_S(T)$ der Sättigungsdampfdruck bei der Temperatur T und $R_D \stackrel{\text{def}}{=} R/M_D$ die spezifische Gaskonstante des Wasserdampfes.

2.2 Energiebedarf für Luftvorwärmung

Die Energie Q_{L12} , die man benötigt, um durch isobares Erwärmen eines unbekanntes Luftvolumens V_1 mit der Temperatur T_1 und der relativen Feuchte φ_1 eine Volumeneinheit Luft der Temperatur T_2 zu erhalten, berechnet sich nach:

$$\frac{Q_{12}}{V_2} = \frac{1}{RT_2} \left((p - \varphi_1 p_{S1}) \Delta h_{L12} M_L + \varphi_1 p_{S1} \Delta h_{D12} M_D \right) \quad (4)$$

mit $\varphi_1 =$ relative Feuchte bei T_1 , $p_{S1} =$ Sättigungsdampfdruck bei T_1 , $\Delta h_{L12} =$ Differenz der spezifischen Enthalpien von trockener Luft bei T_1 und T_2 , $\Delta h_{D12} =$ Differenz der spezifischen Enthalpien von Wasserdampf bei T_1 und T_2 , M_L und $M_D =$ Molmassen von trockener Luft und von Wasserdampf.

2.3 Masse des zu verdampfenden Wassers und Energiebedarf für die Verdampfung

Die Wassermasse, die man verdampfen muß, um aus einem unbekanntem Luftvolumen der Temperatur T_1 und der relativen Feuchte φ_1 einen Kubikmeter Luft mit der relativen Feuchte φ_2 bei der Temperatur T_2 zu erhalten, beträgt

$$\frac{m_W}{V_2} = \frac{1}{R_D T_2} \cdot \frac{p(\varphi_2 p_{S2} - \varphi_1 p_{S1})}{p - \varphi_1 p_{S1}} \quad (5)$$

Die für die Wasserverdampfung benötigte Energie berechnet sich zu

$$Q_{\text{vap}} = m_W \cdot \Delta h_{WD} \quad \text{mit} \quad \Delta h_{WD} = h_D(T_D) - h_W(T_W) \quad (6)$$

mit $h_W(T_W)$ = spezifische Enthalpie des Wassers bei der Starttemperatur T_W , $h_D(T_D)$ = spezifische Enthalpie des Wasserdampfes bei T_D .

3 Berechnung der Verdampfungsrate

Die Geschwindigkeit, mit der Wasser verdampft – die »Verdampfungsrate« – wird meist nach der HERTZ-KNUDSEN-LANGMUIR-Gleichung berechnet:

$$\dot{m} = \sqrt{\frac{M}{2\pi R}} \left(\alpha_c \frac{p_S(T_W)}{\sqrt{T_W}} - \alpha_e \frac{p_D}{\sqrt{T_D}} \right) \quad (7)$$

mit \dot{m} = pro Zeit- und Flächeneinheit verdampfende Wassermasse ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-2}$), α_c = Kondensationskoeffizient (c für *condensation*), $p_S(T_W)$ = Sättigungsdampfdruck von Wasser bei der Temperatur des flüssigen Wassers, T_W = Temperatur des flüssigen Wassers, α_e = Verdampfungskoeffizient (e für *evaporation*), p_D = Dampfdruck (Partialdruck) des Wassers in der Gasphase, T_D = Temperatur der Gasphase.

Diese Gleichung wird – unter der Annahme, daß $\alpha_c \approx \alpha_e$ – oft vereinfacht zu

$$\dot{m} = \alpha \sqrt{\frac{M}{2\pi R}} \left(\frac{p_S(T_W)}{\sqrt{T_W}} - \frac{p_D}{\sqrt{T_D}} \right) \quad (8)$$

Die Gleichungen wurden hier für Wasser formuliert, gelten aber für alle Flüssigkeiten.

Problematisch sind die experimentell zu bestimmenden Koeffizienten α_c , α_e bzw. α , für die sich im Fall von Wasser – der am häufigsten untersuchten Flüssigkeit – in der Literatur höchst unterschiedliche Werte finden, die meist zwischen 0.001 und

0.1 liegen [Mareka 2001]. Eine allgemein akzeptierte Erklärung für dieses Phänomen steht trotz vielfältiger Forschungsanstrengungen noch aus; die verschiedenen theoretischen Modelle sind kompliziert ([Jones 1992], [Fang 1998], [Mareka 2001], [Rahimi 2005]).

Marek und Straub [Mareka 2001] stellen fest, daß der Kondensationskoeffizient oft größer ist als der Verdampfungskoeffizient. Beide Koeffizienten nehmen mit zunehmende Temperatur und zunehmendem Druck ab. Sie fallen größer aus bei Oberflächen, die immer wieder erneuert werden, wie z.B. in bewegten Flüssigkeitsfilmen, als bei statischen Oberflächen. Oberflächenaktive Substanzen und Verunreinigungen sammeln sich tendenziell auf der Oberfläche an und reduzieren schon in kleinen Mengen den Massentransfer zwischen den beiden Phasen.

Eine Beispielrechnung nach Gleichung (8) mit $\alpha = 0.01$ und Bedingungen, wie sie bei der Hydrolyse in der Hauptkammer nach dem Evakuieren herrschen dürften ($(T_W) = (T_D) = 313 \text{ K}$ (40 °C), $p_S(T_W) = 7384.9 \text{ Pa}$ (aus Tabelle [Harvey IAPWS]), $p_D = 2500 \text{ Pa}$ (25 mbar)), liefert einen Wert von $\dot{m} = 0.051 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-2}$.

4 Für die Berechnungen verwendete Daten

4.1 Wasser, Luft, Stickstoff und Kohlendioxid

Für die Rechnungen wurden die in 1 Kelvin-Schritten tabellierten Werte des Sättigungsdampfdruckes von Wasser, der spezifischen Enthalpien von flüssigem Wasser und Wasserdampf sowie der spezifischen Enthalpien von trockener Luft, Stickstoff und Kohlendioxid verwendet.

Die Wasserdaten stammen aus [Harvey IAPWS], während die Werte der spezifischen Enthalpien von Luft, Stickstoff und Kohlendioxid mit Hilfe der in [Burcat 2006] angegebenen Polynome berechnet wurden.

4.2 Ethanol

Der Sättigungsdampfdruck von Ethanol wurde mit der ANTOINE-Gleichung berechnet:

$$\log_{10}(p_S) = A - \frac{B}{T + C} \quad \text{bzw.} \quad p_S = 10^{A - \frac{B}{T+C}} \quad (9)$$

mit p_S = Sättigungsdampfdruck von Ethanol (in bar), T in K, $A = 5.37229$, $B = 1670.409$ und $C = -40.191$. Gültigkeitsbereich 273 K–352 K [NIST EtOH].

Mit Hilfe des idealen Gasgesetzes kann man p_S in die maximale Stoffmengen- bzw. Massenkonzentration von Ethanol in der Gasphase umrechnen:

$$\frac{n_S}{V} = \frac{p_S}{RT} \quad \text{bzw.} \quad \frac{m_S}{V} = \frac{p_S}{R_{\text{EtOH}} T} \quad (10)$$

mit n_S und m_S = Stoffmenge und Masse des Ethanol dampfes bei Sättigung, $R_{\text{EtOH}} \stackrel{\text{def}}{=} R/M_{\text{EtOH}}$ = spezifische Gaskonstante von Ethanol.

4.3 Verschiedenes

Die gesamte Nachbehandlung läuft bei Atmosphärendruck oder niedrigerem Druck ab. Wenn nicht anders angegeben, wird mit einem Gesamtdruck von $p = 1013$ mbar gerechnet.

Die relative Feuchte wird in allen Rechnungen als Dezimalbruch eingesetzt, also z.B. $\varphi = 0.5$, nicht als Prozentzahl. Alle angegebenen Formeln gelten nur für absolute Temperaturen.

Trockene Luft wird, wie bei thermodynamischen Berechnungen üblich, als Reingas mit einer Molmasse von 28.96518 g/mol behandelt; feuchte Luft ist damit ein Zweistoffgemisch aus trockener Luft und Wasserdampf. Alle Rechnungen gehen von idealem Gasverhalten aus.

5 Literatur

[Burcat 2006] Alexander Burcat und Branko Ruscic, »Third Millennium Ideal Gas and Condensed Phase Thermochemical Database for Combustion with Updates from Active Thermochemical Tables«, Datensatz: Version von 2006-12-04, <ftp://ftp.technion.ac.il/pub/supported/aetdd/thermodynamics/BURCAT.THR>; die Polynome und eine Einführung in die Benutzung der Datenbank finden sich in <ftp://ftp.technion.ac.il/pub/supported/aetdd/thermodynamics/Introduction.pdf>

[Fang 1998] G. Fang, »Rate of liquid evaporation: statistical rate theory approach«, Dissertation, University of Toronto 1998, http://www.collectionscanada.ca/obj/s4/f2/dsk2/tape17/PQDD_0001/NQ35153.pdf

[Harvey IAPWS] Allan H. Harvey, Physical and Chemical Properties Division, Chemical Science and Technology Laboratory, National Institute of Standards and Technology, »Thermodynamic Properties of Water: Tabulation from the IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use«, o.J.,

<http://www.nist.gov/data/webguide/nist10v2.2/NISTIR5078-Tab1.pdf>.

Diese Daten wurden berechnet mit den Formeln der IAPWS (International Association for the Properties of Water and Steam).

[Jones 1992] F. E. Jones, »Evaporation of Water. With emphasis on applications and measurements«, Lewis Publishers, Inc., Chelsea (Michigan, USA) 1992, 188 S., ISBN 0-87371-363-X

[Mareka 2001] R. Mareka und J. Straub, »Analysis of the evaporation coefficient and the condensation coefficient of water«, International Journal of Heat and Mass Transfer **44** (2001), 39–53

[NIST EtOH] NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, June 2005, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, <http://webbook.nist.gov>, Eintrag zu Ethanol.

[Rahimi 2005] P. Rahimi und C. A. Ward, »Kinetics of Evaporation: Statistical Rate Theory Approach«, Int. J. of Thermodynamics **8** (No 1, 2005), 1–14