

Szorpciós izoterma mérőállomás megtervezése és beüzemelése

Planning and construction of a sorption isotherm laboratory equipment

POÓS Tibor¹, PhD egyetemi docens; SOR Levente², MSc hallgató

^{1,2}Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Gépészmérnöki Kar,
Épületgépészeti és Gépészeti Eljárástechnika Tanszék
H-1111 Budapest, Műegyetem rkp. 3., D épület 110. Tel.:+3614632529, <http://www.epget.bme.hu>,
¹poos.tibor@gpk.bme.hu, ²levi200102@gmail.com

Abstract

The aim of our work was to create a laboratory equipment suitable for creating adsorption and desorption isotherm functions. The sorption isotherm shows the equilibrium water activity (a_w) at a given temperature (T) and given equilibrium moisture content (X_{eq}). The sorption isotherm makes it possible to get information about properties which are dependent on the type of material and the parameters of the surrounding air. This properties are for example the equilibrium moisture content and the critical moisture content. Conclusions can also be drawn to the porosity. Furthermore by means of the isotherm the isosteric heat of the sample material can be calculated.

Keywords: sorption isotherm, adsorption, desorption, water activity

Kivonat

Munkánk célja adszorpciós és deszorpciós izoterma függvények létrehozásához szükséges pontok méréséhez mérőállomás tervezése és megépítése. A szorpciós izoterma az anyag egyensúlyi nedvességtartalmához (X_{eq}) és hőmérsékletéhez (T_p) tartozó egyensúlyi relatív vízgőznyomást (a_w) írja le. A szorpciós izoterma lehetővé teszi az adott anyagra és levegő állapotjelzőre jellemző tulajdonságok meghatározását, úgy, mint az egyensúlyi nedvességtartalom vagy a kritikus nedvességtartalom értéke. Továbbá következtetéseket lehet tenni az anyag porozitására vonatkozóan is, továbbá segítségével számítható az anyagra jellemző izosztatikus hő is.

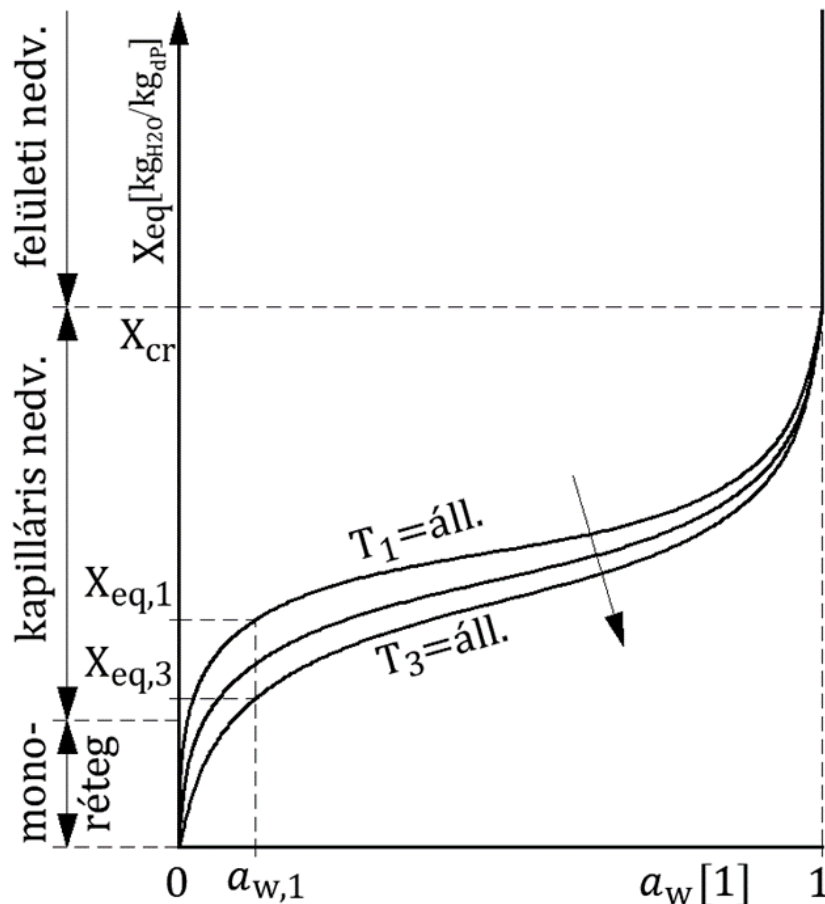
Kulcsszavak: szorpciós izoterma, adszorpció, deszorpció, vízáktivitás.

1. BEVEZETÉS

Egy higroszkópos anyagot vízgőzzel érintkeztetve, az bizonyos mennyiségű vízgőzt megköt a felületén, azaz adszorbeál. A végtelen hosszú idő múlva beálló állapotot egyensúlyi állapotnak nevezzük. Az egyensúlyi állapot itt is, – mint fázisok közötti egyensúlyi állapotnál minden esetben – egy dinamikus egyensúly. Így a kezdetben telítetlen higroszkopikus anyagon gőzmolekulák kondenzálódnak, ugyanakkor a lecsapódott nedvességből párolgással gőzmolekulák lépnek ki. Telítetlen anyagnál a kondenzáló nedvesség több, mint az elpárolgó, így az anyag egyre nedvesebb lesz. Amíg az anyag nedvesedik (telítődik), egyre kisebb a különbség a lecsapódó és az elpárolgó molekulák száma között. Az egyensúlyi állapot az, ahol ez a kétirányú diffúziós áram azonos értékű [1]. Az ilyen anyag telített és a telítési folyamat neve adszorpció.

Telített nedves anyagot száraz vagy eléggé száraz gázba helyezve, az anyag mindaddig nedvességet fog leadni, amíg a környezetében a vízgőz parciális nyomása el nem éri az anyag belsejében uralkodó vízgőznyomást. Ez a művelet a szikkadás, a deszorpció, avagy a szárítás. Az anyag nedvességtartalma ilyenkor az egyensúlynak megfelelő, azaz az egyensúlyi nedvességtartalom. Az, hogy milyen típusú nedvesség eltávolítása történik a deszorpció során, nemcsak az anyag tulajdonságaitól függ, hanem az anyag kezdeti és a szárítás utáni nedvességtartalmától is. Elég nagy kezdeti nedvességtartalom esetén majdnem minden anyag nem-higroszkóposként viselkedik, majd a szabad, felületi nedvesség elpárolgása után kezdenek a higroszkópos anyagra jellemző jelenségek mutatkozni.

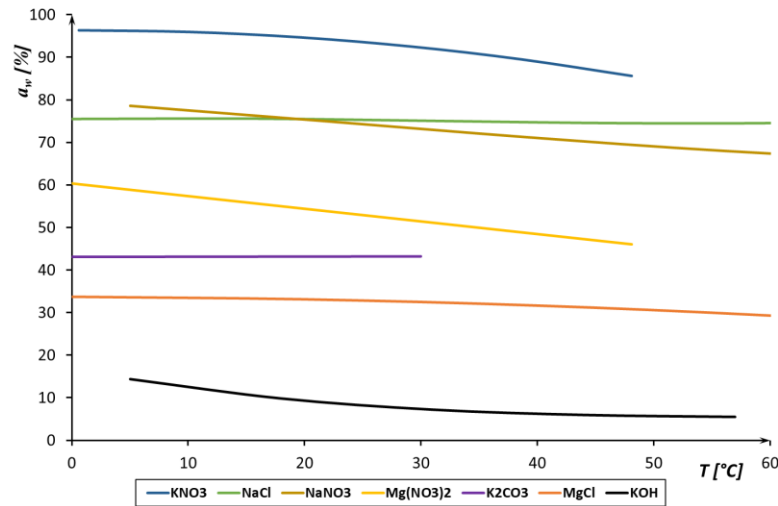
A mérés során egy zárt térben állandó és pontosan ismert hőmérsékletet és relatív nedvességtartalmat biztosítunk. Ebbe a térbe rakjuk a vizsgálni kívánt anyagból vett kismintát, majd kivárjuk, amíg beáll az egyensúly a légtér és a minta között, ami akár több napot is igénybe vehet. Ekkor lemérjük annak tömegét, majd totális szárítást követően megmérjük a száraz tömeget is. A kettő különbsége megadja a felvett víz tömegét. Ezt megmérjük a lehető legtöbb vízáktivitás mellett ugyanazon a hőmérsékleten. Ezekből az adatokból számított anyag nedvességtartalma a vízáktivitás függvényében a szorpciós izoterma görbe egy-egy pontját adják. Egy tipikus szorpciós izotermát szemléltet az 1. ábra.



1. ábra. Szorpciós izoterma általános felépítése [2]

2. MÉRŐÁLLOMÁS FELÉPÍTÉSE ÉS MŰKÖDÉSE

A BME Épületgépészeti és Gépészeti Eljárástechnika Tanszék Stokes Laboratóriumában korábban is volt már gravimetrikus elven működő berendezés, de abban kénsav oldat töménységével lehetett a mérőtérben lévő levegő nedvességtartalmát beállítani. A kénsav oldat a korrozív tulajdonsága miatt a mintatartó fém részeit tönkretette. A kénsavval további probléma is felmerült: deszorpciós méréskor a mintában lévő nedvességtartalom elpárolog, amely utána a kénsavoldatba kondenzál, ezzel hígítva azt, így az mérési pontatlanságot eredményezett. Ezt a hatást ugyan figyelembe lehetett venni a kiértékelés során, viszont megnehezítette a számításokat. Ezen tapasztalatot felhasználva, telített sóoldatokat alkalmazó mérési módszert és mérőállomást hoztunk létre, amely alkalmas a különböző építőipari anyagok adszorpciós és deszorpciós izoterma pontjainak mérésére. A sók kevésbé veszélyesek, illetve nem egy bizonyos koncentrációt kell beállítani, hanem telített oldatot kell készíteni, így reprodukálhatóvá teszi a mérést. Amennyiben a telítéshez szükséges sómennyiségnél többet alkalmazunk, akkor a már feloldódni nem tudó mennyiség az edény alján szilárd formában visszamarad. Ha az oldatba kondenzálódó nedvesség hígítaná azt, akkor újabb szilárd részecskék oldódnak fel, az oldatot telítetten tartva. Adott szeretlen só telített oldata esetén jól ismert az egyensúlyi nedvességtartalom különböző hőmérsékletek esetén [3]. A mérőállomásnál felhasznált telített sóoldatok relatív vízgőznyomás-hőmérséklet diagramját mutatja a 2. ábra.



2. ábra. Telített sóoldatok relatív vízgőznyomás-hőmérséklet diagramja

A gravimetrikus elven működő szorpciós izoterma mérőállomás egy Julabo Tw20 típusú vízfürdő kádból és az abba maximálisan elhelyezett 15 db üveg oldattartóból épül fel, amely a 3. ábrán látható.



3. ábra. Az oldattartó üvegek a vízfürdőbe helyezve

A 4. ábrán látható oldattartó üveg aljára rozsdamentes acélból korong lett ragasztva, hogy el tudjon süllyedni a szűrt és lágyított vízben. Az oldattartó alsó egyharmadába van betöltve az adott típusú telített sóoldat. A 30 ml űrtartalmú üveg mintatartó az oldattartó tetején lévő rozsdamentes tartóra van elhelyezve. A rozsdamentes tartón kivágások találhatók, hogy az adott nedvességtartalmú levegő át tudja járni az anyagot. Az oldattartó edény szilikon tömítéssel és menetesen zárható fedéllel van ellátva, így a telített sóoldat felett állandó hőmérsékletű és relatív nedvességtartalmú légtér alakul ki.

Az állandó hőmérsékletet a vízfürdő kád biztosítja. A vízfürdő kád környezeti és $99,9^{\circ}\text{C}$ között képes a hőmérsékletet szabályozni $\pm 0,15^{\circ}\text{C}$ pontossággal és az aktuális értéket digitális kijelzőn lehet leolvasni. A temperált víz teljesen ellepi az oldattartó üvegeket, így elkerülve a hidegebb felületet (hőhíd), amiről a kondenzátum belesöpöghet a mintába, meghamisítva az eredményeket. A vízfürdőben egy pozicionáló lemez van elhelyezve, amely biztosítja az oldattartók közötti azonos távolságot és hogy ne tudjanak azok megbilleni a vízben. A vízfürdő kád fedéllel van ellátva a párolgási veszteség csökkentése érdekében. A 3. ábrán látható 15 db mintatartó üveg közül 14 db üvegben páronként azonos sóoldat van elhelyezve, így egyidejűleg lehet meghatározni az adott hőmérsékletre tartozó adszorpciós és a deszorpciós izotermát, avagy kontrollpontként ugyanazt a görbét duplán mérve. Így egy görbe 7 db pontból hozható létre, hét különböző vízáktivítási érték mellett. A fennmaradó egy üvegben desztillált víz van, ezzel legjobban megközelítve a levegő telített állapotát. Ennek a 15. üvegnek a használata a legtöbb esetben elhagyható, mivel nem ismert a tényleges vízáktivitás.



4. ábra. Az oldattartó üveg összeszerelt állapotban, illetve csavarzár nélküli

3. A MÉRÉS MÓDSZERE

Az adszorpciós és deszorpciós izoterma méréséhez a minta előkészítése különböző módon zajlik. A mérés menete a következő:

1. Oldattartók feltöltése a megfelelő ~ 1 dl telített sóoldattal. Amennyiben már fel van töltve, ellenőrizni, hogy telített-e az oldat. A telített oldat létrehozásakor addig kell adagolni az adott sót a desztillált vízbe, amíg abban fel nem oldódott kristály darabok maradnak.
2. A mintatartók tömegének mérése zárókupakkal együtt (m_{tare}).
3. A 30 ml űrtartalmú mintatartó üvegekbe $\sim 1/3$ részig a vizsgálandó anyag betöltése (min. 10 g). Amennyiben egyidejűleg történik az adszorpció és a deszorpció mérése is, akkor hét üvegbe a nedvesebb anyagot (deszorpció), hét üvegbe pedig a szárazabb anyagot (adszorpció) kell betölteni. A 15., tisztavizes üvegbe adszorpciónak megfelelő szárazabb anyagot kell tölteni.
4. Mintatartók tömegének lemérése betöltött anyaggal és zárókupakkal együtt ($m_{tare} + m_p$).
5. Mintatartók zárókupak nélküli behelyezése a megfelelő oldattartókba, majd az oldattartó lezárása a csavarzárral. Az összeszerelt állapotú oldattartó a 4. ábrán látható.
6. Oldattartó edények behelyezése a vízfürdő kádba.
7. A vízfürdő kád feltöltése lágyvízzel úgy, hogy legalább 10 mm-rel lepje el az oldattartókat.
8. A megfelelő temperált hőmérséklet beállítása és a hőmérséklet szabályozás elindítása.

24 óránként javasolt a minták tömegváltozásának ellenőrzése. A műveletet egyesével kell elvégezni a környezeti hőmérsékleten való rövid tartózkodási idő végett, amihez az alábbiakat kell tenni:

1. Az oldattartó üveg kivétele a vízfürdőből. Amennyiben magas a víz hőmérséklete, akkor az erre készített üvegfogót kell használni.
2. Csavarzár eltávolítása az oldattartó üvegről. A mintatartóüveg gyors kivétele és azonnal a zárókupak ráhelyezése.
3. A lezárt mintatartó tömegének mérése 0,001 g pontosságú mérleggel. A mért érték és az időpont feljegyzése.
4. Mintatartóról a zárókupak eltávolítása és a mintatartó visszahelyezése az oldattartó üvegben lévő rozsdamentes tartóra. Csavarzár visszahelyezése az oldattartó üvegre.
5. Oldattartó üveg visszahelyezése a vízfürdőbe.
6. A többi minta esetén is elvégezni a tömegmérést.

Az anyaggal töltött mintatartó tömegének mérését annyi alkalommal kell elvégezni, amíg két egymást követő mért érték közötti eltérés 0,1% -on (ez a gyakorlatban $\sim 0,01$ g-on belüli eltérést jelent 10 g-os minta esetén) belül nem lesz, így feltételezve, hogy elérte az anyag nedvességtartalma az egyensúlyi értéket. A minta tömegét minden esetben a mintatartó üveggel és annak zárókupakjával együtt kell mérni ($m_{tare} + m_p$). Amennyiben a minta elérte az egyensúlyi állapotot, meg kell határozni az anyag végső tömegét egyensúlyi nedvességtartalom számításához, az alábbi lépések szerint:

1. Az oldattartó üveg kivétele a vízfürdőből. Amennyiben magas a víz hőmérséklete, akkor az erre készített üvegfogót kell használni.
2. Csavarzár eltávolítása az oldattartó üvegről. A mintatartóüveg gyors kivétele és azonnal a zárókupak ráhelyezése. Majd a csavarzár visszahelyezése az oldattartó üvegre.

3. A lezárt mintatartó tömegének mérése 0,001 g pontosságú mérleggel. A mért érték és az időpont feljegyzése $(m_{tare} + m_p)_{eq}$.
4. Mintatartóról a zárókupak eltávolítása és a mintatartó elhelyezése a szárítókamrában.
5. ~12 óránként a minták tömegének mérése és szárítása, amíg a tömegállandóság bekövetkezik.
6. Szárítás után a mintatartó üvegre azonnal vissza kell helyezni a zárókupakot.
7. Az anyaggal töltött mintatartó tömegének megmérése és feljegyzése $(m_{tare} + m_{dP})$ 0,001 g pontosságú mérleggel.
8. A többi minta esetén is elvégezni az 1-6. lépéseket.

Az anyag nedvességtartalmának meghatározása során az EN ISO 12570 szabvány előírásait kell figyelembe venni.

A mérés során különösen ügyelni kell arra, hogy mindig a megfelelő csavarzár és zárókupak kerüljön a hozzátartozó oldattartó vagy mintatartó üvegre. Célszerű az egyes mérés sorozatok között váltogatni a felhasznált oldattartókat az adszorpció és deszorpció vizsgálatok során. Így elkerülhető a sóoldat hígulása.

A mérés során a levegő különböző relatív nedvességtartalom értékeihez, különböző egyensúlyi nedvességtartalom értékek társulnak. Az anyag végső, egyensúlyi nedvességtartalma a mért adatok ismeretében meghatározható:

$$X_{eq} = \frac{(m_{tare} + m_p)_{eq} - (m_{tare} + m_{dP})}{(m_{tare} + m_{dP}) - m_{tare}}, \quad (1)$$

azaz ismerve az anyag egyensúlyi tömegét és a szárazanyag tömegét, az egyensúlyi nedvességtartalom számítható. A különböző vízakaktiváshoz tartozó anyag egyensúlyi nedvességtartalmak ezt követően diagramon ábrázolhatók.

Egy adott beállítás mellett végzett mérés ideje számos dologtól függ. Meghatározó az anyag diffúziós tulajdonsága, a mintatartóban lévő mennyisége, a szabad felület nagysága a térfogathoz képest, a hőmérséklete és a vízakaktivitás értéke.

4. A VIZSGÁLT ANYAG

A szorpció izoterma mérőállomás beüzemelését követően, azon egy próbamérést végeztünk. A próbamérés során a Knorr-Bremse Hungária Kft. által biztosított szemcsés zeolit anyagot vizsgáltuk, amely jellemző átmérője 1,7 – 2,4 mm. Az anyag az UOP Honeywelltől származik. A zeolit hidrotermálisan keletkező, vulkanikus kőzetek környezetében fellelhető, üreges és porózus aluminoszilikát. Adszorpciósan képes nagy mértékben vizet megkötni, majd melegítés hatására dehidratálódik.



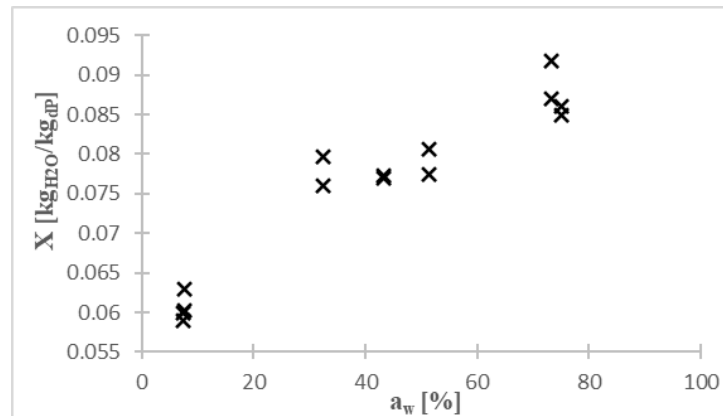
5. ábra. A vizsgált anyag, azaz a zeolit

Esetünkben a zeolit egy $Na_{12}(Al_{12}Si_{12}O_{48}) \cdot 27 H_2O$ összegképlettel leírható anyag. Az iparban molekulaszűrőként, vízlágyító szerként, vagy ioncserélő gyantának használják. Csomagolásokban kis tasakban elhelyezve vízmegkötő, valamint szagelszívó szerepet játszik. Biológiai szerepe a káros baktériumok kiszűrése, így víztisztításra alkalmazzák. Használják még mosószeres vízlágyítására, valamint azok foszfát tartalmának csökkentésére, ezenkívül télen az utak felszórására, amire hatékonyabbnak bizonyul, mint a sók, amik a környezetre is károsak.

A szemcsék szétválogatására és tisztítására szélosztályozó berendezést alkalmaztunk. Ennek segítségével különböző légáramok mellett kiválaszthatóak a kis, közepes és nagy sűrűségű és/vagy alakú ellenállású szemcsék. Ezáltal a szállítás és tárolás során képződött por eltávolítható a szemcsehalmazból.

5. EREDMÉNYEK

A mérés során deszikkáns anyagként felhasznált zeolit vizsgálata 30°C-on történt. A mérést adszorpció esetére végeztük el, minden vízakktivitás értéken kétszer. A mérés során kapott szorpciós izoterma pontjait mutatja a 6. ábra.



6. ábra. A zeoliton végzett próbamérés pontjai [4]

A fenti pontokra lehetőség van különböző szakirodalmi adszorpciós modellekkel görbét illeszteni, amely segítségével nemcsak diszkrét pontokban, hanem bármely vízakktivitás értéknél megkapható a minta által felvett víz mennyisége.

6. ÖSSZEFOGLALÁS

Gravimetrikus elven működő, telített sóoldatokat alkalmazó mérőállomást terveztünk adszorpciós és deszorpciós izoterma meghatározásához. A mérőállomáson próbamérést végeztünk, amely során zeolit szemcsék adszorpciós izoterma pontjait határoztuk meg. A mérési eredmények összhangban vannak a szakirodalomban találhatóakkal. A szorpciós izoterma ismeretében következtetni lehet az anyag porózusságára. Megfigyelhető a görbe alakja alapján az anyag higroszkópos viselkedése, amely pl. építőanyagok esetén az anyag tágulását okozza és így repedéshez, töréshez vezethet. A szorpciós izoterma diagramról leolvasható az anyagra jellemző egyensúlyi és kritikus nedvességtartalom. Építőanyagok esetén a megfelelő építőanyag kiválasztható a szorpciós izoterma segítségével, ugyanis az hatással van a különböző épületfizikai jellemzőkre (beltéri levegő minőségére, VOC kibocsátásra). Főként élelmiszerek esetén az izoterma ismeretében az anyag tartósítása, eltarthatósága következtethető. A diagram felhasználásával az anyag szárítási sebessége, száríthatósági határa meghatározható. A szorpciós izoterma függvényének ismeretében meghatározható az adott anyag nedvességtartalomhoz tartozó izoszterikus hő, amiből számítható az anyag szárításának energiaszükséglete.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A munka a Bolyai János Kutatási Ösztöndíj támogatásával (BO/00059/23/6) és a Kulturális és Innovációs Minisztérium ÚNKP-23-5-BME-411 kódszámú Új Nemzeti Kiválóság Programjának a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapból finanszírozott szakmai támogatásával készült. Köszönet a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatalnak (NKFIH FK-142204) a munkában nyújtott anyagi támogatásért. Köszönjük a KNORR-BREMSE Vasúti Jármű Rendszerek Hungária Kft.-nek a mérőállomás részegységeinek finanszírozását.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] M. Örvös, T. Poós: Diffúziós eljárások és berendezések, BME jegyzet, 2015.
- [2] T. Poós: Szorpciós izoterma meghatározása építési anyagok esetén, BME diplomamunka, 2023.
- [3] L. Greenspan: Humidity Fixed Points of Binary Saturated Aqueous Solutions, *J Res Natl Bur Stand A Phys Chem.*, 1 1/81A, pp. 89-96, 1977.
- [4] L. Sor: Szorpciós izoterma mérőállomás tervezése és megépítése, BME TDK dolgozat, 2023.