

Sorptionsisothermen für Getreide und Raps¹⁾

Im Rahmen eines Forschungsauftrages des Bundesministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten an Professor Dr.-Ing. Rudolf Hege (†) über die Trocknung von Mährdusch-Getreide erschien es vordringlich, das Sorptionsverhalten des Getreidekornes näher kennenzulernen, da dieses den Ablauf des Trocknungsvorganges weitgehend mitbestimmt. Ausgangspunkt der Untersuchungen bildete die theoretische Begründung der Sorptionsisothermen nach S. M. Henderson [1], der zu folgendem Ergebnis gelangt:

Untersucht man den Zusammenhang zwischen der Gutsfeuchte einer hygroskopischen porösen Substanz und der umgebenden relativen Luftfeuchte, so ergeben sich im Gleichgewichtsfall und bei einer bestimmten Temperatur für die verschiedenen Stoffe charakteristische Kurven, die im Prinzip alle einen ähnlichen Verlauf zeigen. Man hat nun auch einen entsprechenden empirischen Ansatz gefunden, durch den sich die gemessenen Kurven gut wiedergeben lassen. In der Gleichung treten 2 Konstanten auf, die eine Berücksichtigung der spezifischen Eigenschaften der hygroskopischen Stoffe als Materialeigenschaften gestatten.

Die Formel [2] lautet:

$$l - rh = e^{-k' \cdot M^n} \quad (1)$$

Es bedeuten hier:

rh = relative Luftfeuchte in Dezimalen
 M = Gleichgewichtsfeuchtigkeitsgehalt in %, bezogen auf Trockengewicht

k' und der Exponent n = spezifische Materialkonstanten.

Henderson griff nun jeweils 2 Wertepaare (bei 25 und 75 % relativer Feuchte) aus einer gemessenen Sorptionsisotherme heraus und bestimmte damit die Konstanten k' und n von Gl (1). So konnten jeweils die übrigen Punkte einer ganz bestimmten Sorptionsisotherme berechnet werden und es zeigte sich eine auffallend gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und den gemessenen Werten bei den meisten Substanzen.

Diese Tatsache veranlaßte nun Henderson nach einer strengen theoretischen Begründung der Beziehung (1) zu suchen, wobei er seinen Untersuchungen einen von Gibbs im Jahre 1906 [1] angegebenen Ausdruck — als exaktes Ergebnis der Theorie — zugrunde legt. Als Resultat seiner Überlegungen wird dann Gl (2) angeführt:

$$l - \frac{p}{p_s} = e^{-kT \cdot M^n} \quad (2)$$

Hier ist:

p/p_s = relative Luftfeuchte
 M = Feuchtigkeitsgehalt in % Trockenbasis
 T = absolute Temperatur
 k = Materialkonstante
 n = Materialkonstante.

Gl (2) gestatte somit folgendes:

- Extrapolation zu verschiedenen Feuchtigkeitsgehalten und den dazugehörigen relativen Luftfeuchten.
- Bestimmung des Temperatureinflusses auf den Feuchtigkeitsgehalt bei bestimmten Luftfeuchtwerten.
- Bestimmung einer vollkommenen Sorptionskurve aus nur 2 Werten, wodurch die oft schwierigen und zeitraubenden Messungen auf ein Minimum reduziert sind.
- Berechnung der latenten Wärme bei zusätzlicher Anwendung der Clausius-Clapeyronschen Dampfdruckformel.

Bei der Nachprüfung der Arbeit von S. M. Henderson wird wie folgt vorgegangen:

- Aufnahme von Sorptionsisothermen nach dem Prinzip der direkten Dampfdruckmessung bei verschiedenen Temperaturen für zwei grundverschiedene Agrarprodukte, und zwar für Weizen als Vertreter der Getreidearten und Raps als Vertreter der Ölfrüchte.
- Anwendung der Theorie auf die gemessenen Kurven. Die Abweichungen beleuchten die Grenze der Anwendbarkeit einer einheitlichen Theorie auf den gesamten Vorgang der Sorption.

Um das Ergebnis der Untersuchung kurz vorweg zusammenzufassen, ist die Wasserdampfaufnahme durch poröse Stoffe kein einheitlicher Vorgang. Sie erfolgt im Prinzip auf zweierlei Weise:

- durch Adsorption,
- durch Kapillarkondensation.

Jedoch gehen beide Vorgänge nicht nebeneinander her. So erfolgt die Wasserdampfaufnahme bei geringen relativen Luftfeuchten (bis etwa 65 %) vorwiegend durch Adsorption und bei höherer relativer Luftfeuchtigkeit durch den physikalisch völlig verschiedenen Vorgang der Kapillarkondensation.

Beide Vorgänge (Sorption) zusammen von einem einheitlichen Standpunkt aus zu behandeln, darf wohl als unmöglich bezeichnet werden [3]. S. M. Henderson berichtet zwar von einem Überwiegen der Adsorption, mißt den anderen Vorgängen der Wasseraufnahme aber nur geringe Bedeutung bei und wendet Gl (2) mit uneingeschränkter Gültigkeit auf die gesamte Sorptionsisotherme an, was nach dem bis jetzt hier Dargelegten unzulässig erscheint und damit im Gebiete höheren Dampfdruckes Abweichungen erwarten läßt. Reduziert man den Anwendungsbereich von Gl (2) auf den Bereich der Adsorption, so ergibt sich, wie gezeigt werden soll, schon eine verhältnismäßig gute Übereinstimmung mit der Theorie und man kann zum Teil noch, wenn man eine gewisse Abweichung in Kauf nimmt, bis zu 80 % relativer Luftfeuchte extrapolieren.

Gleichung (2) ist streng ableitbar, wenn man nach Eucken annimmt, daß die absorbierte Schicht, also das Adsorptiv, im Sorbens eine Art Lösung (Oberflächenhaut) bildet, auf die dann die thermodynamische Grenzschichttheorie angewendet werden kann; als Resultat ergibt sich die bereits erwähnte Gibbs'sche Beziehung.

1. Aufnahme von Sorptionsisothermen

Zu untersuchen ist der Zusammenhang zwischen dem Feuchtigkeitsgehalt einer Substanz und der umgebenden relativen Luftfeuchte bei einer bestimmten Temperatur im Gleichgewicht. Denn befindet sich — überall gleiche Temperatur vorausgesetzt — die Substanz in einem Medium von einer definierten relativen Feuchte, wird sie so lange Wasserdampf aufnehmen, bis die Sättigung erreicht ist, was physikalisch einer Gleichheit des umgebenden Dampfdruckes mit dem Dampfdruck im Gutsinnern gleichkommt. Der Gleichgewichtszustand ist dann erreicht und das Experiment zeigt Gewichtskonstanz. Umgekehrt wird diese feuchte Substanz, in eine trockenere Atmosphäre gebracht, so lange Dampf abgeben, bis dadurch ein äußerer Dampfdruck entstanden ist, der wiederum gleich dem im Innern herrschenden im Gleichgewichtsfall ist. Im ersteren Fall hat man allgemein Sorption, im zweiten dagegen Desorption. Für die praktische Messung kann man daher prinzipiell zwei Methoden unterscheiden:

Die erste, die man als Sorptionsmethode²⁾ bezeichnen kann, hat die Luftfeuchte und deren Variation als das primär gegebene und in Abhängigkeit davon die Gutsfeuchte, während bei der zweiten Methode, die man dann

¹⁾ Diplomarbeit Technische Hochschule München, eingereicht im Institut für Technische Physik (Professor Dr. phil. W. Meißner), ausgeführt im Institut für Landmaschinen (Professor Dr.-Ing. H. von S y b e l).

²⁾ Inwieweit die mit beiden Methoden gemessene Isotherme in beiden Fällen übereinstimmt, sei vorerst noch dahingestellt.

analog als Desorptionsmethode²⁾ bezeichnen muß, die Veränderung der Gutsfeuchte eine davon abhängige Änderung der relativen Luftfeuchte zur Folge hat. Nach der ersten Methode arbeiteten Wilson und Fuwa [4], indem sie Luft durch Adsorptionstürme, die gesättigte Salzlösungen enthielten, pumpten und dadurch eine bestimmte relative Luftfeuchte erzielten. Jedoch ergaben sich durch unzureichend genau bekannte Werte für die Temperaturabhängigkeit des

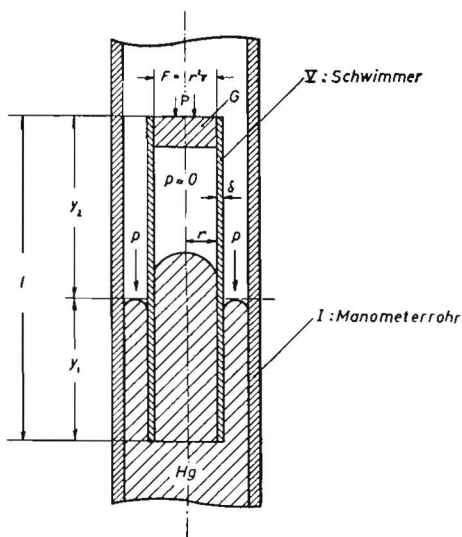


Abb. 1: Meßprinzip des Dubrowin-Manometers

Mit folgenden Bezeichnungen

- Q_1 = Dampfdruck
- Q_2 = Dichte Hg
- ρ = Dichte Glas
- G = Gewicht des Aufsatzkopfes des Schwimmers mit Kontrollmarke
- F = Deckfläche des Aufsatzkopfes = πr^2
- r = innerer Radius des Hohlkörpers
- δ = Wandstärke des Hohlkörpers $\ll r$

gilt:

$$\underbrace{p \cdot F + p_2 2\pi r \delta}_{= A} + \underbrace{G + 2\pi r \delta Q_2}_{= B} l = \underbrace{2\pi r \delta y_1 Q_1}_{= C}$$

$$p (F + 2\pi r \delta) = 2\pi r \delta Q_1 y_1 - (G + 2\pi r \delta Q_2 l)$$

$$p \cdot A = B \cdot y_1 - C \quad p = \frac{B}{A} y_1 - \frac{C}{A} ;$$

mit $y_1 = l - y_2$ wird
 $p = a \cdot y_2 + \beta$

Es ergibt sich also eine lineare Abhängigkeit des Druckes von der Eintauchtiefe.

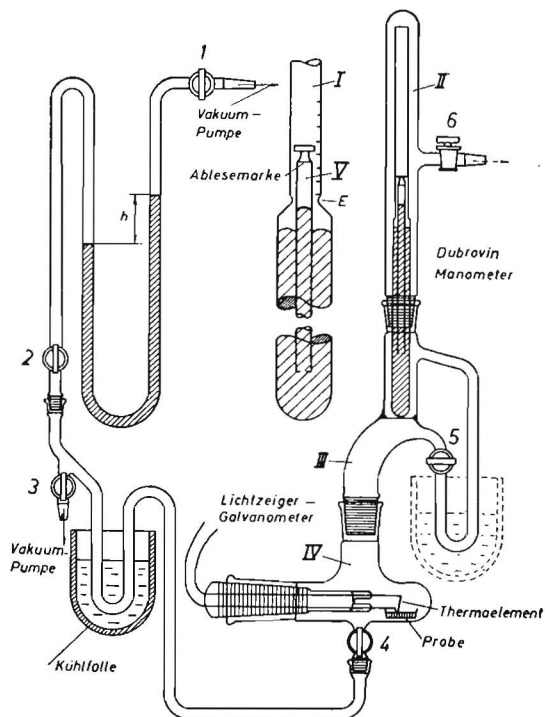


Abb. 2: Apparatur zur Aufnahme von Sorptionsisothermen

von diesen Lösungen erzeugten Dampfdruckes zum Teil erhebliche Meßfehler. Auch die unter dem Namen „Gravimetrische Angleichmethode“ bekannte Methode ist zu einer genauen Messung ungeeignet. Das Verfahren besteht bekanntlich darin, daß über einer H_2SO_4 -Lösung bekannter Konzentration und damit ziemlich genau bekannter relativer Feuchte die Substanz gelagert wird. Bei der damit verbundenen langen Dauer bis zum Einstellen des Diffusionsgleichgewichtes (oft 3 bis 4 Wochen), kommt es dann hauptsächlich bei höheren Feuchtigkeiten vor, daß Strukturwandel und Fäulnisbildung eintritt, noch bevor die Gleichgewichtsfeuchte erreicht ist.

Es hat sich nun gezeigt, daß die Zeit für das Einstellen des Gleichgewichtszustandes bei der Desorption erheblich geringer ist, so daß es möglich ist, mit derselben Substanz die gesamte Sorptionsisotherme durchzumessen, ohne befürchten zu müssen, daß irgendeine strukturelle Veränderung eingetreten ist. Ferner ist eine Messung der Luftfeuchte durch direkte Messung des von der feuchten Substanz erzeugten Dampfdruckes am sichersten. Wir gehen also wie folgt vor: Die Substanz erzeugt einen bestimmten Dampfdruck p . Dieser ist stark temperaturabhängig, so daß sowohl die Substanz als auch die zur Dampfdruckmessung erforderliche Apparatur genau dieselbe Temperatur haben müssen; es muß demnach ein geeigneter Thermostat vorhanden sein. Hat man nun den Dampfdruck p_T , so gibt das Verhältnis mit dem Sättigungswert bei der nämlichen Temperatur $p_{s,T}$ die

$$\text{relative Luftfeuchte} = \frac{p_T}{p_{s,T}}$$

Messung des Dampfdruckes mit dem Dubrowin Manometer

Für die Messung der niedrigen Dampfdrücke bei den Temperaturen 20 und 40° C fand das nach folgendem Prinzip arbeitende, in der amerikanischen Literatur [5] veröffentlichte sogenannte Dubrowin-Manometer (Abb. 1) Verwendung:

Ein evakuierter zylindrischer Hohlkörper (Glas) sehr dünner Wandstärke, in Abbildung 1 als Schwimmer (Teil V) bezeichnet, taucht bei verschiedenem äußeren Druck verschieden tief in Quecksilber ein. Der Auftrieb des Schwimmers im Quecksilber ist gleich dem Gewicht der verdrängten Quecksilbermenge. Bei geeigneter Abmessung dieses Schwimmers und bei völlig gleicher Wandstärke erzielt man von 0,04 Torr ab eine sichtbare lineare Abhängigkeit der Eintauchtiefe vom Druck. Im übrigen ist das Manometer (Teil I und V) in dem nach außen abgeschlossenen Druckkolben, bestehend aus Sockel mit Kühlfalle (Teil III) und Abdichtzylinder (Teil II) untergebracht. Das Meßgut, dessen Dampfdruck im Manometer zur Anzeige gelangt, befindet sich im Probengefäß, welches als Teil IV schließlich das gesamte Meßinstrument vervollständigt.

Bei einem Schwimmer von 10 mm \varnothing , 330 mm Länge und 0,3 mm Wandstärke ergibt sich ein meßbares Druckintervall von 0—35 Torr. Die Druckempfindlichkeit der Anordnung — gemäß der Forderung $\Delta p / \Delta y_2$ möglichst klein — hat allerdings eine untere Grenze, da bei der Dimensionierung das Produkt $2\pi r \cdot \delta$, also die Querschnittsfläche des Schwimmers, aus Stabilitätsgründen nicht beliebig klein gemacht werden kann. Die Abbildung 2 stellt bereits die später für einen Druckbereich > 35 Torr durch ein U-Rohr-Manometer ergänzte Apparatur dar. Für den Meßbereich < 35 Torr bestand diese nur aus den Teilen I—V. Die Verbindung zwischen Probengefäß und Meßraum über die Kühlfalle kann durch den Hahn 5 unterbrochen werden. Die Verbindung der Apparatur nach außen (Luft- bzw. Vakuumpumpe) stellen die Absperrhähne 6, 4, 3 und 1 her. Das Probengefäß wurde nach den Erfahrungen von Schneider [6] gestaltet. Um eine Messung bei höheren Temperaturen zu ermöglichen und Temperaturkonstanz zu gewährleisten, wurde das ganze Meßinstrument in einen durch Thermostaten geregelten Wärmeschrank gestellt. Eine zweistufige Leybold-Gasballastpumpe mit einem Betriebs-Endvakuum von 10^{-2} Torr stand für die Evakuierung des Meßinstrumentes zur Verfügung.

Sorptionsisothermen von Weizen bei 20° C
 Etwa 20–30 Weizenkörner wurden über Wasser in einem abgeschlossenen Gefäß bei Raumtemperatur (20° C) zwei bis drei Tage gelagert. Noch bevor sich ein Ansatz zur Keimlingbildung zeigte, wurden sie herausgenommen, in einem Schälchen in das Probegefäß eingeführt, und der Dampfdruck sowie die Temperatur über den Körnern gemessen. Der Druck wurde auf 1/3 Teilstrich genau abgelesen (0,05 Torr), die Temperatur über dem Gut auf 0,1° C bestimmt.

Durch (lineare) Interpolation zwischen den drei Werten des Sättigungsdruckes von H₂O aus der Tabelle von Kohlrausch wurde der Sättigungswert für die jeweils gemessene Temperatur bestimmt, also:

Sättigungsdruck bei 19° C = 16,5 Torr
" " 20° C = 17,5 "
" " 21° C = 18,7 "

Die relative Feuchte bestimmte sich dann aus dem Verhältnis zwischen abgelesenem Druck am Dubrovin-Manometer zum Sättigungsdruck bei der gemessenen Temperatur:

$$\text{Relative Feuchte in \%} = \frac{p_x \cdot 100}{p_s (t = x^\circ \text{C})} ;$$

die Gewichtsbestimmung, die unmittelbar darauf ausgeführt wurde, erfolgte mit einer Genauigkeit von 0,1 mg.

Nachdem so für den 1. Punkt der Isotherme (Punkt größter Sättigung) die korrespondierenden Werte von Gewicht und relativer Feuchte in % ermittelt waren, wurden die weiteren Punkte durch stufenweises Erniedrigen der Feuchtigkeit im Gut, d. h. durch Absaugen des Dampfes mit der Pumpe (Desorption) ermittelt. Am Anfang erfolgte die Feuchtigkeitsabgabe rasch, bei mittleren relativen Feuchten immer langsamer, bis dann wieder bei geringen Dampfdrücken ein erneuter Anstieg der Desorption auftrat. So konnte man sich schon an Hand der verschiedenen Zeiten ein ungefähres qualitatives Bild der Isothermen machen. Auf diese Weise wurden etwa 20–25 Punkte der Sorptionsisotherme ermittelt. Zur Bestimmung des Trockenstoffgehaltes wurde die Probe nach Beendigung des Versuchs über P₂O₅ gelagert³⁾. Die Einstelldauer bis zum Erreichen des Gleichgewichts erwies sich für die verschiedenen Gutsfeuchtwerte als verschieden groß, die längsten Zeiten erforderten die geringsten Feuchtigkeitswerte. Um für alle Fälle sicherzugehen, wurde eine jeweilige Einstelldauer von 10–12 Stunden als notwendig erachtet.

Das Ergebnis ist für Weizen (20° C) in Diagramm Abbildung 3, Kurve I, dargestellt.

Fehlerbetrachtung

Rechnet man mit einer Druckgenauigkeit von ± 0,05 Torr sowie einer Temperaturgenauigkeit von ± 0,1° C, so ist der Fehler der relativen Feuchte bei einem mittleren Wert, z. B. 5 Torr:

$$\text{relative Feuchte} = \frac{\text{gemessener Dampfdruck}}{\text{Sättigungsdruck}} = \frac{p_x}{p_s} ;$$

$$\frac{\Delta r. F.}{r. F.} = \pm \left(\frac{\Delta p_x}{p_x} + \frac{\Delta p_s}{p_s} \right) = \pm \left(\frac{0,05}{5} + \frac{0,1}{17,5} \right) \approx \pm 1,5\%$$

Demgegenüber steht eine Genauigkeit der Gewichtsbestimmung, wenn man ± 0,2 mg annimmt bei einem Wert von 400 mg,

$$\text{von } \pm \frac{2}{4.00} = \pm \frac{1}{2000} = \pm 0,5\%_{00}$$

Der hygroskopische Punkt (relative Feuchte = 100 %) konnte mit der Meßanordnung nicht genau erfaßt werden. Denn auch wenn das feuchte Gut nach Lagerung über Wasser die hygroskopische Gleichgewichtsfeuchte praktisch erreicht ha-

³⁾ Von der üblichen 105°-C-Methode wurde abgesehen, da dort die Voraussetzung „Dampfdruck der umgebenden Atmosphäre streng = 0“ nicht gegeben war und nebenbei auch eine strukturelle Umwandlung der Substanz nachgewiesen werden konnte. Lagerzeit über P₂O₅ etwa 4–6 Wochen.

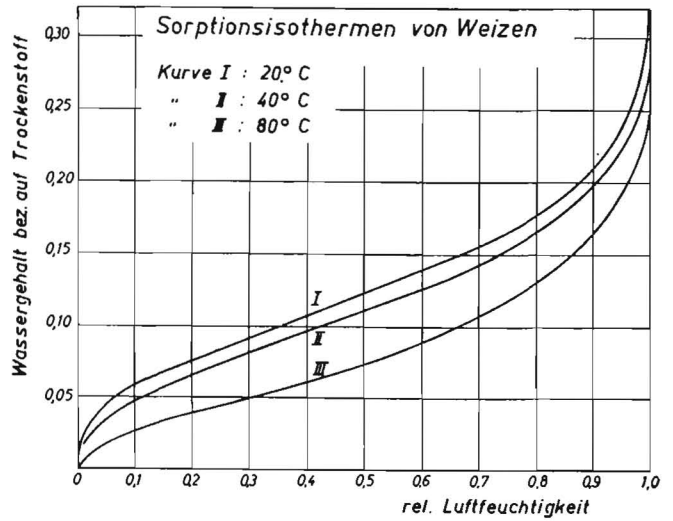


Abb. 3: Sorptionsisothermen von Weizen

ben sollte, gibt es bei der Bestimmung seines Partialdampfdruckes im Dubrovin-Manometer etwas Feuchtigkeit ab, so daß statt des erwünschten Sättigungsdruckes ein etwas geringerer Druck gemessen wird.

In einem analogen Arbeitsgang wurde bei 20° C die Sorptionsisotherme von Raps gemessen (Abb. 4, Kurve I).

Vergleicht man die Kurven der Abbildungen 3 und 4, so sieht man einen wesentlichen Unterschied. So ändert sich beim Raps der Feuchtigkeitsgehalt im Bereich von 10–65 % relativer Feuchte um 5 %, beim Weizen dagegen um 9 %, also um annähernd das Doppelte. Die Kurve für Raps zeigt auch ein ausgesprochen konvexes Verhalten gegenüber der Achse der relativen Luftfeuchte, der Feuchtigkeitsgehalt nimmt ab 65 % relativer Feuchte fast exponentiell zu, während ein ähnlicher Anstieg des Feuchtigkeitsgehaltes beim Weizen erst bei 90 % relativer Feuchte auftritt.

Beide Stoffe zeigen somit auf Grund ihrer strukturellen Verschiedenheit gegenüber der Aufnahme von Wasserdampf ein grundverschiedenes Verhalten und empfehlen sich dadurch für die Überprüfung der Zulässigkeit der Anwendung der Theorie.

Aus der Tatsache, daß sich für ein und dasselbe Material bei Wiederholung mit drei verschiedenen Proben innerhalb der Fehlergrenzen immer dieselbe Kurve ergab, kann gefolgert werden, daß die Wasserdampfaufnahme eine physikalische Eigenschaft des vorliegenden Stoffes darstellt und im Prinzip die gleichen Gesetzmäßigkeiten gelten, wenn man von strukturellen Unterschieden der betreffenden Stoffe absieht.

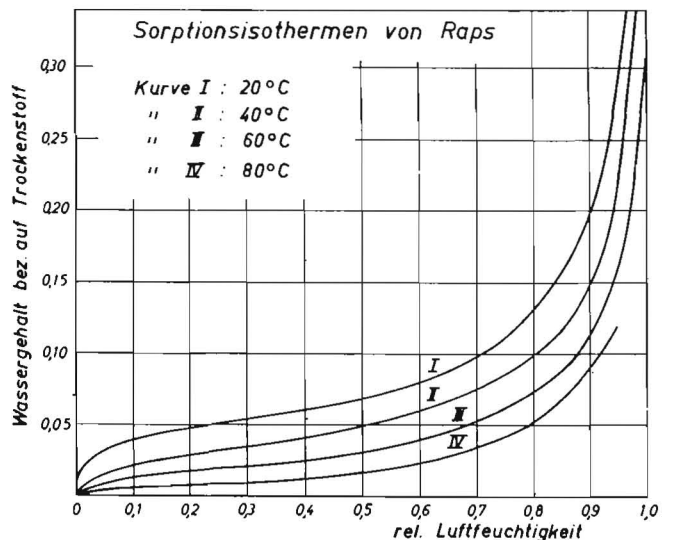


Abb. 4: Sorptionsisothermen von Raps

Sorptionsisothermen für höhere Temperaturen

Es ist bekannt, daß bei konstanter relativer Luftfeuchte die Gleichgewichtsfeuchte mit zunehmender Temperatur abnimmt und umgekehrt. Eine meßbare Änderung tritt jedoch erst bei Temperaturänderungen von 5° C auf. Hier wurde jedoch eine Änderung der Temperatur um jeweils 20° C vorgenommen. Da der Sättigungsdruck bei 40° C bereits 55,3 Torr beträgt, konnte er mit dem Durovin-Manometer nicht mehr erfaßt werden. Es war also für den Druckbereich > 35 Torr die schon erwähnte apparative Ergänzung notwendig, um ohne besondere Umstellungen den ganzen Bereich durchmessen zu können (Abb. 2).

Die Aufnahme der Sorptionsisotherme ging dann folgendermaßen vor sich:

Zuerst wird bei geschlossenem Hahn 6 (Dubrovin-Manometer) die Anordnung über Hahn 3 bei gleichzeitiger Benutzung der Kühlfalle evakuiert. Hahn 2 am langen Hg-Manometer bleibt dabei offen. Die Gleichheit beider Schenkel zeigt dann den Nullpunkt an, Hahn 3 wird geschlossen und das Dewargefäß entfernt. Nun ist der Vorgang derselbe wie bei Verwendung des Dubrovin-Manometers. Durch Schließen des Hahnes 4 kann nach Erreichen des Gleichgewichtszustandes das Probengefäß abgetrennt und das feuchte Gut nach Entlüften über Hahn 5 gewogen werden; gleichzeitig kann die Kontrollmessung zur Feststellung von Fremdgasen wie vorher durch Anbringen der Dewar-Kühlfalle durchgeführt werden. Die gesamte Anordnung befindet sich im Wärmeschrank, dessen Kontaktheizung auf der Temperatur von 40° C arbeitet. Der Quecksilberstand des langen Manometers sowie der Stand des Schwimmers im Dubrovin-Manometer können durch ein Glasfenster beobachtet werden. Für die Dauer der Ablesung wird eine Lampe kurzzeitig eingeschaltet.

Nähert sich der Dampfdruck dem Bereich 30—35 Torr, so tritt das Dubrovin-Manometer wieder in Tätigkeit, wodurch eine größere Meßgenauigkeit gegeben ist. (Die Ablesegenauigkeit beim langen Manometer ist nur 0,3 mm [Torr], im Gegensatz zum Dubrovin-Manometer, wo sie 0,05 Torr beträgt.) Der Vorgang ist dann wieder der gleiche, nur daß jetzt über Hahn 4 entlüftet wird.

Somit gestattet diese Anordnung, die gesamte Isotherme in einem Arbeitsgang aufzunehmen. Die so aufgenommenen Werte von Weizen und Raps bei 40° C finden sich in den Abbildungen 3 und 4 dargestellt (Kurven II).

Somit gestattet diese Anordnung, die gesamte Isotherme in einem Arbeitsgang aufzunehmen.

Die so aufgenommenen Werte von Weizen und Raps bei 40° C finden sich in den Abbildungen 3 und 4 dargestellt (Kurven II).

Vergleich der Messungen bei 20° C und bei 40° C

Der Vergleich der jeweiligen Isothermen bei 20° C und bei 40° C zeigt eine deutliche Verschiebung der Kurven im Sinne abnehmenden Feuchtigkeitsgehaltes. Bei Weizen bewirkt eine Temperaturerhöhung um 20° C eine Abnahme des Feuchtigkeitsgehaltes um etwa 1,2% (Mittelwert), beim Raps

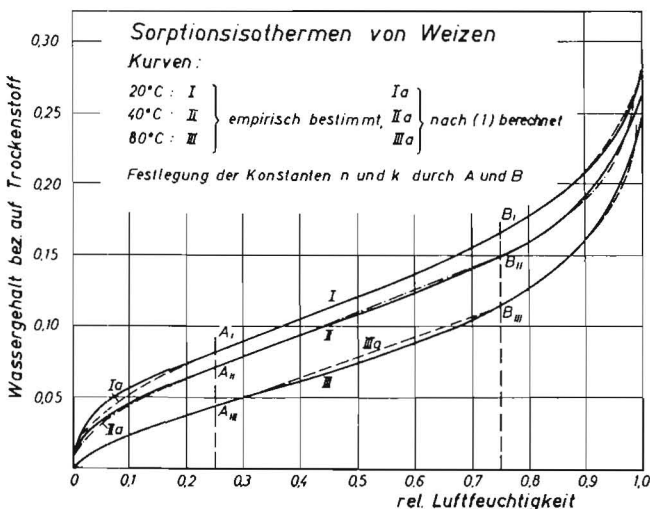


Abb. 5: Sorptionsisothermen von Weizen (Vergleich zwischen empirischem und rechnerischem Verfahren)

ist eine Abnahme um fast 2% festzustellen. Der physikalische Charakter der Kurven bleibt ungeändert. Ob jedoch eine weitere Zunahme der Temperatur um 20° C eine entsprechend gesetzmäßige Abnahme des Feuchtigkeitsgehaltes zur Folge hat, sollte das folgende Experiment entscheiden.

Sorptionsisothermen bei 60° C und bei 80° C

Für die Kenntnis der relativen Feuchte war die genaue Erfassung der Temperatur im Probenraum direkt über dem feuchten Gut, dessen Dampfdruck gemessen wurde, unbedingt erforderlich. Es mußte zu diesem Zweck das zur Abdichtung der Kapillaren mit den beiden ins Innere eingefügten Thermodrähten bei 40° C unbrauchbar gewordene Picein durch einen anderen Vakuumkitt der Farbenwerke Bayer-Leverkusen (100 Teile Desmophen 1200 + 36 Teile Desmodur T) ersetzt werden, so daß die genaue Messung der Temperatur nun wieder unmittelbar über der Probe durchgeführt werden konnte.

Die Ablesungsgenauigkeit war beim langen Manometer ca. 1/3 Torr. Für die Temperatur ergab sich eine Schwankung von ± 0,2° C; das waren im Bereich von 60° C ungefähr 1,4 Torr.

Der Fehler für die relative Feuchte beträgt damit im Gebiet um 50%.

$$\Delta \left(\frac{p_x}{p_s} \right) = \pm \left(\frac{\Delta p_x}{p_x} + \frac{\Delta p_s}{p_s} \right) = \pm \left(\frac{0,3}{70} + \frac{1,4}{149} \right) \approx \pm 1/40 = \pm 2,5\%$$

II. Anwendung der Theorie

Formel (2) wird zunächst auf die Sorptionsisothermen angewendet.

Annahme: Durch (2) ist die gesamte Isotherme darstellbar. Es werden 2 Punktepaare bei den rel. Feuchtwerten von 25 und 75% herausgegriffen, in (2) eingesetzt und die Konstanten n und k bzw. k' bestimmt.

a) Für die Sorptionsisotherme von Weizen bei 20° C werden folgende Punkte herausgegriffen:

relative Feuchte	in %	25	75
Feuchtigkeitsgehalt	in %	8,2	16,6

Gleichung (2) lautet:

$$l - rh = e - kT \cdot M^n; \quad rh = \text{relative Feuchte,}$$

Für kT sei zunächst wie in (1) k' geschrieben, also:

$$l - rh = e - k' \cdot M^n;$$

Einsetzen der beiden Werte gibt:

$$1) \quad 0,75 = e - k' \cdot 8,2^n \quad k' = \frac{\ln 3}{16,6^n - 8,2^n}$$

$$2) \quad 0,25 = e - k' \cdot 16,6^n \quad n = \frac{\log \frac{(e - l)}{\alpha}}{\log 16,6 - \log 8,2}$$

$$\text{worin } \alpha = \frac{\log 0,75}{\log 3};$$

Es ergab sich: $n = 2,23$; $k' = 2,64 \cdot 10^{-3}$ für 20° C

Damit wird:

$$\ln (l - rh) = - 2,64 \cdot 10^{-3} \cdot M^{2,23};$$

$$\log \left(\frac{\ln (l - rh)}{- 2,64 \cdot 10^{-3}} \right) = 2,23 \cdot \log M.$$

Nun werden aus diesem Ausdruck für vorgesehene Werte von rh die dazugehörigen Werte der Gleichgewichtsfeuchte M berechnet und als Kurve Ia in Abbildung 5 neben der empirisch bestimmten Kurve I eingetragen.

b) Für die Sorptionsisotherme von Weizen bei 40° C werden folgende Punkte herausgegriffen:

relative Feuchte	in %	25	75
Feuchtigkeitsgehalt	%	7,2	15,2

Nach analoger Berechnung wie unter a) ergeben sich die Konstanten:

$n = 2,10; k' = 4,57 \cdot 10^{-2}$; Temperatur = 40° C;
 hierzu vergleiche wieder Kurve IIa mit II in Abbildung 5.

c) Für die Sorptionsisotherme von Weizen bei 80° C werden schließlich die Punkte herausgegriffen:

relative Feuchte	in %	25	75
Feuchtigkeitsgehalt	in %	4,5	11,7

Die Berechnung liefert für die Konstanten den Wert:

$$n = 1,65 \quad k' = 2,43 \cdot 10^{-2} \text{ für } 80^\circ \text{ C};$$

hierzu vergleiche wieder Kurve IIIa mit III in Abbildung 5.

Berechnung der Temperaturverschiebung

$$\text{Aus Gl. (2): } l - rh = e^{-k' \cdot M^n} = e^{-kT \cdot M^n}$$

Es werden die unter a) abgeleiteten Konstanten eingeführt, die sich auf die Isotherme bei 20° C beziehen, also:

$$n = 2,23; \quad k' = k \cdot T = 2,64 \cdot 10^{-3}; \quad \text{für } 20^\circ \text{ C}.$$

Für die unter b) für 40° C abgeleiteten Konstanten ergab sich:

$$n = 2,1; \quad k' = k \cdot T = 4,57 \cdot 10^{-3}; \quad \text{für } 40^\circ \text{ C}.$$

Man sieht daraus folgendes:

Die Konstante ändert sich dabei von 2,23 auf 2,1; nehmen wir einmal diese Änderung als geringfügig an und betrachten sie als temperaturunabhängige Konstante, so muß rein formal die Verschiebung der Isotherme bei einer Temperaturänderung durch verschiedenes k' ausgedrückt werden können; es ist also dann:

$$k' = k' (\text{Temperatur } ^\circ \text{ C}); \quad T = \text{absol. Temperatur } ^\circ \text{ K}$$

nach oben ist also: $k' = kT = k (273,2 + t^\circ \text{ C})$.

Betrachtet man nun k ebenfalls als (temperaturunabhängige) Konstante, so muß offenbar erfüllt sein:

$$\begin{aligned} \text{für } 20^\circ \text{ C: } k' &= k \cdot T = k (273,2 + 20) \\ \text{für } 40^\circ \text{ C: } k' &= k \cdot T = k (273,2 + 40), \end{aligned}$$

daraus folgt aber bei konstantem k :

$$\frac{k' (20^\circ \text{ C})}{k' (40^\circ \text{ C})} = \frac{k \cdot (273,2 + 20)}{k \cdot (273,2 + 40)} = \frac{293,2}{313,2}$$

Die Messung ergab jedoch das Verhältnis:

$$\frac{k' (20^\circ \text{ C})}{k' (40^\circ \text{ C})} = \frac{2,64 \cdot 10^{-3}}{4,57 \cdot 10^{-3}} = \frac{2,64}{4,57}$$

Die Messung ergibt einen grundverschiedenen Wert.

Daraus folgt:

sowohl n als auch k sind temperaturabhängig, also $n = n(\text{Temperatur}); k = k(\text{Temperatur})$.

Es ist demnach nicht möglich, aus (2) den Einfluß der Temperatur auf den Feuchtigkeitsgehalt der Substanz zu berechnen, sofern nicht die Beziehungen $n = f_1(\text{Temp})$ und $k = f_2(\text{Temp})$ bekannt sind.

Für die Sorptionsisotherme von Raps werden folgende Punkte aus der gemessenen Kurve herausgegriffen:

relative Feuchte	in %	25	75	Raps 20° C.
Feuchtigkeitsgehalt	in %	5	10,8	

Es ergeben sich dann analog die Werte für n und k' :

$$n = 2,04. \quad k' = 1,08 \cdot 10^{-2} \quad 20^\circ \text{ C}.$$

Es werden nun 2 andere Wertepaare für Raps bei 20° C herausgegriffen, und zwar:

relative Feuchte	in %	15	40
Feuchtigkeitsgehalt	in %	4,2	6.

Dann ergeben sich die Konstanten:

$$n = 3,21. \quad k = 1,62 \cdot 10^{-3} \quad 20^\circ \text{ C}.$$

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Kurven höherer Temperatur, die Betrachtungen können daher übergangen werden.

Vergleichende Kritik

Wendet man Gl (2) auf die Isotherme von Weizen an, so erhält man eine Kurve, die eine sehr gute Übereinstimmung mit der gemessenen zeigt. Eine geringe Abweichung tritt nur an den Enden auf (Abb. 5). Ganz anders verhält es sich mit dem Raps. Will man etwa die gesamte Isotherme durch den Ausdruck (2) wiedergeben und bezieht dementsprechend die Konstanten n und k' auf jeweils 25 und 75 % relativer Feuchte, so zeigt sich schon eine erhebliche Abweichung (Abb. 6). Von einer Übereinstimmung — auch einer bereichsweisen — kann demnach keinesfalls gesprochen werden. Betrachtet man die Raps-Kurve etwa bis zu 55 % relativer Feuchte, so stellt man eine Ähnlichkeit mit der typischen⁴⁾ Sorptionskurve von Weizen in diesem Bereich fest, und es liegt nahe, für diesen Teil Gl (2) anzuwenden. In der Tat zeigt nun die für die Bezugspunkte 15 und 40 % relative Feuchte berechnete Kurve wieder eine gute Übereinstimmung mit den empirischen Werten.

Hat man nun der Beziehung (1) eine thermodynamische Reklifizierung geben können, wie dies unter der Annahme, daß die Wasserdampfaufnahme durchwegs ein Oberflächenphänomen darstellt, geschehen ist, so wird man jede größere Abweichung von der Theorie als durch andere Vorgänge bedingt auffassen müssen. So ist denn die Wasserdampfaufnahme durch Raps nur teilweise Adsorption, bei größeren Dampfdrücken jedoch vorwiegend Kapillarkondensation⁵⁾.

Von Natur aus werden Stoffe mit großer Oberfläche für den Vorgang der Adsorption im Sinne einer Anreicherung des Adsorbens mit dem Adsorptiv prädestiniert sein, wie dies gerade beim Weizen der Fall ist. (Bei einer Korngröße von 3 mm Durchmesser und 7 mm Länge hat man die Oberfläche von 160 qm auf 1 Ztr. Weizen [7].) Die reine Adsorption erweist sich auch als von der Natur des Adsorbens unabhängig (Arrhenius). Dagegen werden bei der Kapillarkondensation die Natur der porösen Substanz, d. h. der Grad der Zerklüftung, sowie die Form und Größe der den Körper durchziehenden Kapillaren (Dampfdruckerniedrigung) eine wesentliche Rolle spielen und die Verhältnisse werden sehr kompliziert. Die Abweichung von Formel (2) ist dann auch erheblich.

Zusammenfassung

Es wurden die Sorptionsisothermen zweier, hinsichtlich der Aufnahme von Wasserdampf grundverschiedener organischer Stoffe bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen. Eine theoretisch im wesentlichen das adsorptive Verhalten wiedergebende Beziehung (2) wurde auf die gemessenen Kurven angewendet, und es ergaben sich verschiedene Abweichun-

⁴⁾ Die von S. M. Henderson veröffentlichten Kurven, z. B. für Holz, Baumwolle, Leder, Sojabohnen, Rosinen u. a. zeigen fast ausnahmslos einen ähnlichen Verlauf, so daß man von einem Typus sprechen kann.

⁵⁾ Inwieweit noch andere Vorgänge bei der Sorption beteiligt sind, wie Chemosorption und Absorption, sei dahingestellt.

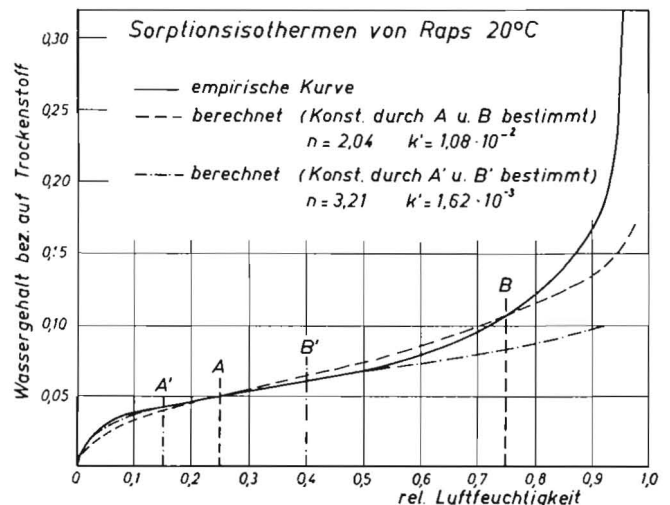


Abb. 6: Sorptionsisothermen von Raps 20° C (Vergleich zwischen empirischem und rechnerischem Verfahren)

In den nächsten Heften

erscheinen zwei weitere Beiträge aus demselben Forschungsauftrag über die Trocknung von Mähdrusch-Getreide, und zwar

Dipl.-Ing. H. Hege:

Gegenstrom bei der Getreidetrocknung

und

Dipl.-Ing. R. von Sybel:

Die Wärmezufuhr durch Strahlung bei der Getreidetrocknung

gen zwischen den theoretisch ermittelten und den gemessenen Werten. Für Weizen ergab sich eine verhältnismäßig gute Übereinstimmung im ganzen Bereich, die Anwendung der Theorie auf Raps führte zu teilweise erheblichen Abweichungen. Bei Beschränkung der Formel (2) auf einen bestimmten Bereich (für Raps von 15—50 % relativer Feuchte) ergab sich jedoch eine wesentlich bessere Übereinstimmung. Da nun die Sorptionsisotherme von Raps bis etwa zum Punkt 50 % relativer Feuchte den typischen Verlauf einer Adsorptionsisotherme aufweist, kann man umgekehrt eine gute Übereinstimmung mit Beziehung (2) auf das adsorptive Verhalten des betreffenden Stoffes gegenüber Wasserdampf zurückführen. Die Untersuchungsmethode setzte die Identität zwischen Sorption und Desorption voraus, eine Annahme, die zwar im Gebiet überwiegender adsorptiver Aufnahme sicher erfüllt ist (reversibel), für das Gebiet auftretender Kapillaritätserscheinungen jedoch erst eine Nachprüfung notwendig macht.

Die Beziehung (2) gestattet jedoch nicht die rechnerische Bestimmung der Temperaturverschiebung der Gleichgewichts-

feuchte, da sowohl n und hauptsächlich k keine temperaturunabhängigen Konstanten sind. Es ergab sich ein Unterschied zwischen der gemessenen Änderung des Feuchtigkeitsgehaltes bei einer Temperaturerhöhung von 20° C auf 80° C und der aus Beziehung (2) für konstantes n und k ($n = 2,23$; $k = 9 \cdot 10^{-6}$) errechneten Änderung von 4,6—1,2 = 3,4 % Feuchtigkeitsgewicht bei 50 % relativer Feuchte. Die Messung gibt also eine 4mal so große Erniedrigung des Feuchtigkeitsgehaltes bei einer Temperaturänderung von 60° C!

Von einer Anwendung der Gleichung (2) im Sinne einer strengen physikalischen Beziehung ist daher abzusehen, es sei denn, k ist als Funktion der Temperatur bekannt, womit allerdings (2) nur in eine bessere Interpolationsformel überginge. Jedoch dürfte für die Praxis die Beziehung (1) durchaus hinreichend sein, wenn man mit Sicherheit annehmen kann, daß eine Sorptionsisotherme vom Typus der Henderson'schen Beispiele vorliegt. Insbesondere hat sich die praktische Brauchbarkeit der Henderson'schen Gleichung (1) für den Weizen erwiesen, der ja im Rahmen des Forschungsauftrages „Trocknung von Mähdruschgetreide“ den eigentlichen Gegenstand des Interesses bildete. Wenn aber die Wiedergabe der Sorptionsisothermen für eine Getreideart, hier für den Weizen, schon mit einer so einfachen Beziehung gelang, so konnte im Rahmen dieser Untersuchung davon abgesehen werden, vergleichsweise etwa nach die Nutzenanwendung der Sorptionstheorie von S. Brunauer, B. H. Emmett, E. Teller [8] auf das Getreide zu überprüfen, die zwar die Sorption mono- und polymolekularer Schichten in extrakter physikalischer Begründung mathematisch beschreibt, dafür aber verwickelter aufgebaut ist.

Schrifttum:

- [1] S. M. Henderson: Thermodynamische Studien.
- [2] S. M. Henderson: Agricultural Engineering, Januar 1952.
- [3] Hükel: Adsorption und Kapillar-Kondensation, Leipzig 1928.
- [4] Wilson und Fuwa: Humidity Equilibria of Various Common Substance J. of Ind. and Engin. Chem. 14 (1922) S. 913—918.
- [5] Legault, Makower und Talburt: Apparatus for Measurement of Vapor Pressure. Analytical Chemistry V. 20 (1948).
- [6] A. Schneider: Untersuchungen über das charakteristische Trocknungsverhalten von Luzerne und Zuckerrübenblatt in Einzelschicht und Schüttungen. Diss. Technische Hochschule München 1954.
- [7] J. F. Hoffmann und K. Mahs: Das Getreidekorn. Verl. Parey Berlin 1931.
- [8] S. Brunauer, B. H. Emmett und E. Teller: On a theory of the van der Waals Adsorption of Gases. J. Am. Chem. Soc. 1940.

Résumé:

Dipl.-Phys. H. J. Pichler: „Sorptionsisothermen für Getreide und Raps.“

Im Rahmen eines Forschungsauftrages über die Trocknung von Mähdrusch-Getreide erschien es vordringlich, das Sorptionsverhalten des Getreidekornes näher kennenzulernen, da dieses den Ablauf des Trocknungsvorganges weitgehend bestimmt. Zu diesem Zweck wurden die Sorptionsisothermen zweier hinsichtlich der Aufnahme von Wasserdampf grundverschiedener organischer Stoffe bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen. Der Vergleich mit einer Formel, die theoretisch im wesentlichen das adsorptive Verhalten wiedergibt, ergab Abweichungen zwischen den errechneten und den gemessenen Werten. Im einzelnen wurde sowohl für Weizen als auch für Raps untersucht, inwieweit für das Sorptionsverhalten eine Henderson'sche Gleichung anwendbar ist. Für Weizen hat sich die Gleichung (1) als praktisch brauchbar erwiesen.

Dipl.-Phys. H. J. Pichler: „Sorptions Isotherms for Grain and Rape Seed.“

During the course of research work on the drying of grain it was found necessary to know more about the sorption capacity of the grain, since this factor is of great importance during the drying process. The sorption isotherms for the absorption of water vapour of two completely different organic substances at various temperatures were obtained. A comparison with a formula for obtaining the theoretical adsorption factor showed divergencies between theoretical and measured values. Individual isotherms for wheat and rape seed were investigated for the purpose of determining how far a Henderson's Equation is applicable to the sorption process. The equation was proved to be of practical value in the case of wheat.

Dipl.-Phys. H. J. Pichler: «Courbes hygroscopicité / température de grains de céréales et de colza.»

A la suite d'une demande de recherche à entreprendre sur le séchage des grains de céréales récoltés par moissonnage-battage, on s'est aperçu qu'il faut connaître d'abord très exactement le comportement à l'humidité des grains de céréales, étant donné que cette propriété détermine dans une large mesure la durée de séchage.

Pour ce faire, on a enregistré, à des températures différentes, des courbes hygroscopicité/température de deux matières organiques possédant des coefficients d'absorption de la vapeur d'eau très différents.

La comparaison avec une formule qui traduit théoriquement, en particulier le degré d'absorption, a révélé qu'il existe des différences entre les valeurs calculées et les valeurs mesurées. L'auteur examine en détail dans quelle mesure l'équation de Henderson relative au comportement à l'humidité est valable pour le blé et le colza et il arrive à la conclusion qu'elle peut être pratiquement utilisée pour le blé.

Fis. dipl. H. J. Pichler: «Valores isotermos de adsorción para el trigo y la colza.»

Dentro del margen de un mandato de investigación sobre el secado de trigo cortado y trillado resultó trascendental llegar a conocer más exactamente la actitud de adsorción del grano de trigo, puesto que determina en alto grado el desarrollo del proceso de secar. Con tal motivo se registraron, a temperaturas diversas, los valores isotermos de adsorción de dos substancias orgánicas enteramente diferentes en cuanto a la absorción de vapor de agua. Comparándoselos con una fórmula que indica esencialmente la actitud de adsorción en teoría, se verificaron divergencias entre los valores medidos y calculados. Uno p. ej. se examinó tanto para el trigo como para la colza, en cuanto una ecuación Henderson es aplicable para la actitud de adsorción. En lo que concierne al trigo, se ha mostrado de utilidad práctica la ecuación (1).