



Bild 1: Der Delta-T-Messaufbau nach Grace Methode

Aktivitätstest für Trocknungsmittel in Isolierglas

Grenzen beim Delta-T Test

Kathrin Juch, Dr. Hans Höfer

SEIT BEINAHE 25 JAHREN wird bei den Isolierglasherstellern der Delta-T Test verwendet, um die Wirkungsweise von aktivem Trocknungsmittel vor dessen Einbringen in den Abstandshalter zu überprüfen. Dabei wird die Adsorptionswärme, die freigesetzt wird, wenn das Trocknungsmittel mit Wasser benetzt wird, verwendet, um eine vorgegebene Wassermenge zu erwärmen. Der Temperaturanstieg dieser Wassermenge lässt sich sehr einfach mit einem Thermometer bestimmen.

Die Trocknungsmittelhersteller geben in ihren Produktdatenblättern Mindesttemperaturdifferenzen an, die mit dem Delta-T Test erreicht werden müssen, um das Trocknungsmittel frei zu prüfen. Tatsächlich wird in vielen Fällen diese Testmethode benutzt, um aktives Trocknungsmittel von gesättigtem zu unterscheiden. Durch Einführung der Norm EN 1279, Teil 6, hat der Delta-T Test eine andere Bedeutung bekommen: Mit dieser Methode soll nun festgestellt werden, ob das Trocknungsmittel eine Vorbelastung kleinergleich 3% aufweist.

Technischer Hintergrund

Dem Delta-T Test liegt das Prinzip des Kalorimeters zugrunde, einer Einrichtung zur Bestimmung der Wärmemenge, die bei einem chemischen oder physikalischen Effekt freigesetzt oder aufgenommen wird. Entscheidend ist dabei, dass die Wärmemengenbestimmung nicht verfälscht werden darf, z. B. durch Wärmehaushalt oder Abgabe an die Umgebung des Kalorimeters.

In der Praxis sind Kalorimeter beinahe perfekt isolierte Behälter, wobei größte Sorgfalt darauf verwendet wird, sicherzustellen, dass die sich im Inneren des Behälters befindlichen Messgeräte weder den Wärmeverlauf des Effektes beeinflussen, noch Wärmebrücken zur Umgebung des Kalorimeters bilden.

Es ist sofort einzusehen, dass der übliche Delta-T Messaufbau, bestehend aus einem Becherglas, einem Thermometer und gegebenenfalls einer Abdeckung, weit von der Beschaffenheit eines Kalorimeters entfernt ist. Damit ist eine Fehlerquelle bei der Delta-T Messung erkannt worden, nämlich unbestimmte Wärmeverluste, hervorgerufen durch die Aufwärmung des Becherglases, des Thermometers, der Abdeckung und der Wärmeabgabe des Becherglases an die Umgebung. Die Festlegung der Wassermenge und der Menge an Trock-

nungsmittel erscheint dagegen unkritisch, da man sehr einfach abmessen bzw. auswiegen kann.

Einen weiteren Unsicherheitsfaktor stellt das Trocknungsmittel dar. Es besteht üblicherweise aus 3A Zeolithen, die zunächst als feines Kristallpulver synthetisiert und dann mit Hilfe eines Binders zu kleinen Kugeln granuliert werden. Während für gut auskristallisiertes Zeolith 3A die Adsorptionswärmemenge von ca. 3000 kJ/kg als Materialkonstante angesehen werden kann und somit unabhängig vom Hersteller ist, kommen die wesentlichen Produktunterschiede vom Binder, dem Granulationsprozess und der sich daran anschließenden Kalzinierung.

Entscheidend ist dabei das Sekundärporenvolumen der Kugel, welches die Wasseraufnahmegeschwindigkeit des Trocknungsmittels, auch Kinetik genannt, bestimmt. Zwischen der Kinetik und der Wärmeabgabe besteht folgender Zusammenhang: Je schneller die Kinetik des Trocknungsmittels ist, desto mehr Wärme wird in einem vorgegebenen, kleinen Zeitintervall freigegeben. Dementsprechend liefern Trocknungsmittel mit einer schnellen Kinetik hohe Delta-T Werte.

Neben dem kinetischen Effekt ist die Gleichgewichtswasseraufnahmekapazität von Bedeutung. Damit ist die Menge Wasser gemeint, die ein Trocknungsmittel über einen langen Zeitraum aufnehmen kann – ein Aspekt, der für Isolierglashersteller mit langjährigen Garantieverpflichtungen nicht uninteressant ist. Die Gleichgewichtswasseraufnahmekapazität hängt allein von der Menge und der Qualität des Zeolithpulvers ab, das im Trocknungsmittel verarbeitet worden ist. Da zwischen der Kinetik und der Gleichgewichtswasseraufnahmekapazität kein unmittelbarer Zusammenhang besteht, ist der Delta-T Test ungeeignet, im Detail darüber eine Aussage zu machen. Als letzter kritischer Einflussfaktor ist die Wasservorbelastung des Trocknungsmittels anzusehen. Damit ist die Menge Wasser gemeint, die das Trocknungsmittel schon aufgenommen hat, bevor es in einer Isolierglasscheibe zum Einsatz kommt.

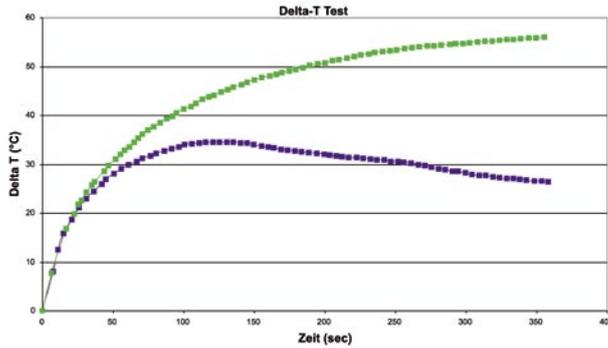


Bild 2: Der Delta-T Test ausgeführt in einem Dewar (grüne Kurve) und in einem nicht isolierten Becherglas (braune Kurve)

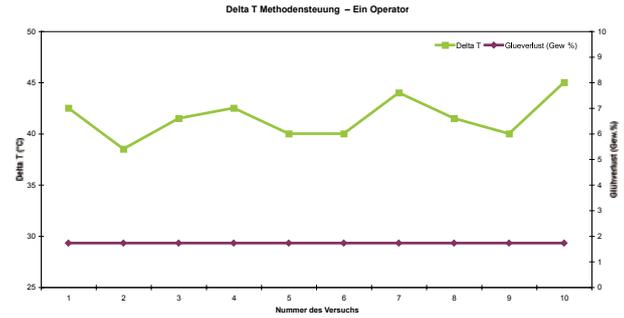


Bild 3: Delta-T Messungen von einem Operator an einer Trocknungsmittelprobe mit einer Vorbeladung von 2% Wasser

Im Idealfall beträgt die Wasservorbeladung 0%. Ein solcher Wert wäre aber nur dann zu erreichen, wenn das Trocknungsmittel noch im Kalzinierofen heiß verpackt und feuchtigkeitsgeschützt abkühlen würde. Dazu wären Maßnahmen erforderlich, die sich in einem industriellen Fertigungsprozess nicht ohne erhebliche Zusatzkosten darstellen ließen. Typische Vorbelastungen liegen zwischen 1% und 3%, hervorgerufen durch Wasseraufnahme sowohl zwischen Kalziniererauslauf und Verpackung als auch während der Lagerung im Vorlagebehälter. Die Wasservorbeladung reduziert die tatsächlich zur Verfügung stehende Wasseraufnahmekapazität des Trocknungsmittels und damit die freiwerdende Adsorptionswärme. Die verfügbare Wasseradsorptionskapazität errechnet sich aus der Differenz der Gleichgewichtsbeladung und der Wasservorbeladung. Der Delta-T Test kann Hinweise auf eine ungünstige Wasservorbeladung geben, wenn genaue Kenntnisse über die Temperaturzunahme des identischen Produktes mit niedriger Wasservorbeladung vorliegen.

Experimentelles

Zur Durchführung des Grace Delta-T Testes werden eine Schutzbrille, ein 100ml Glasbecher, 20ml Trocknungsmittelkugeln, wie z. B. „Grace Phonosorb 551“, 20ml Wasser mit einer Temperatur im Bereich von 18 °C bis 22 °C und ein Thermo-

meter mit einer Auflösung von 0,5° pro Skaleneinheit benötigt (z. B. Thermometer E 05/0/100 nach DIN 12775). Eine Stativstange zur Befestigung des Thermometers ist von Vorteil. Zunächst werden die 20 ml Wasser vorgelegt und dann die Messperle des Thermometers so positioniert, dass diese ca. 3mm über dem Boden des Becherglases schwebt. Jetzt muss die Wassertemperatur exakt abgemessen werden. Der gefundene Wert ist T1. Nun werden zügig die 20 ml Trocknungsmittel zugegeben. Dabei muss sichergestellt sein, dass alle Kugeln mit Wasser benetzt sind. Sofort steigt die Temperatur im Trocknungsmittel-Wassergemisch an. Die Temperatur T2 ist die maximal erreichte Temperatur im Gemisch und wird häufig nach 150 bis 300 Sekunden erreicht. Der Delta-T Wert errechnet sich nach T2-T1. Bild 2 zeigt den zeitlichen Delta-T Verlauf eines handelsüblichen Trocknungsmittels für die Fensterglasindustrie, einmal ausgeführt in einem nicht isolierten Becherglas und vergleichsweise in einem Dewar-Gefäß, welches nach dem Prinzip der Thermoskanne die Wärme im Inneren viel besser beibehält.

Man kann deutlich erkennen, dass beim Einsatz eines Dewars die erreichte Temperaturdifferenz um ca. 50% größer ist und das Maximum erst nach der 3-fachen Zeit erreicht wird. Zudem liegt die Temperaturdifferenz bei der Messung mit dem Dewar in jeder Zeiteinheit über der, gemessen im Becherglas. Das ist ein gutes Beispiel für die Empfindlichkeit der Messmethode gegenüber ungewollter Wärmeabgabe.

Ein weiteres Problem stellt die Reproduzierbarkeit der Methode dar. Dazu wurde zunächst die Methodenabweichung ermittelt, indem die Delta-T Werte für ein mit 2% Wasser vorbeladenes Trocknungsmittel von einem routinierten Operator zehn mal gemessen wurden. Die Graphik in Bild 3 zeigt, dass die Messwerte zwischen 39°C und 45°C liegen. Die Einflüsse der Methodenabweichung und der Operatoren sind in Bild 4 dargestellt. Es lässt sich leicht erkennen, dass man mittels der Delta-T Methode keine exakten Wasservorbelastungen bestimmen kann.

! Info

In aller Kürze:

Die neue Norm EN1279, Teil 6 schreibt vor, dass der Isolierglashersteller die Funktionsfähigkeit des eingesetzten Trocknungsmittels direkt vor dem Zusammenbau der Scheibe überprüft. Dabei wird als Methode der Wahl der Delta-T Test erwähnt.

Der Molekularsieb Hersteller wurde aufgefordert, an Hand einer Kurve den Zusammenhang zwischen Delta T und Glühverlust dazulegen. Obwohl der Delta T Test seit vielen Jahren in der Praxis eingesetzt wird, konnten aufwendige Laboruntersuchen zeigen, dass diese Methode nicht geeignet ist, um Trocknungsmittel unterschiedlicher Herkunft bezüglich ihrer Wasservorbeladung und Aufnahmefähigkeit miteinander zu vergleichen.

Umfangreiche Laborexperimente

Umfangreiche Laborexperimente haben gezeigt, dass der Delta-T Test zur Bestimmung der Wasservorbeladung eines Trocknungsmittels nur bedingt geeignet ist. Dabei ist gefunden worden, dass folgende Störeinflüsse berücksichtigt werden müssen:

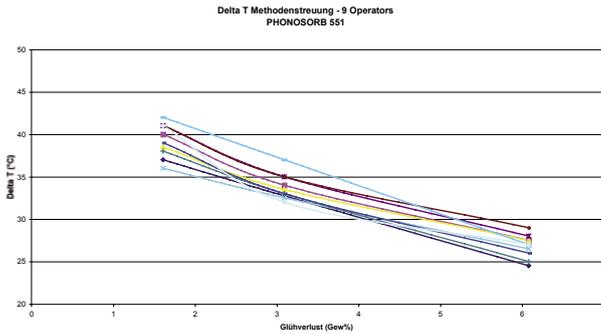


Bild 4: Delta-T Kurvenschar gemessen von 9 verschiedenen Operatoren von „Grace Phonosorb 551“ mit unterschiedlichen Wasservorbelastungen

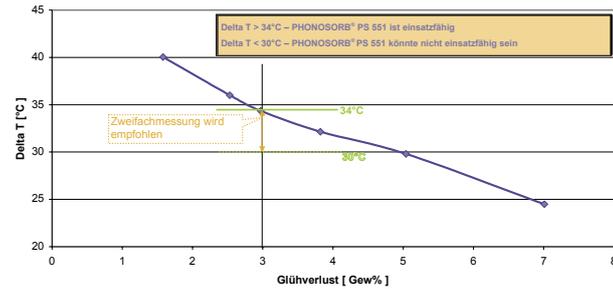


Bild 5: Delta-T Werte als Funktion des Glühverlustes/Wasservorbelastung. Für andere Trocknungsmittel gelten andere Delta-T/Wasservorbelastungskorrelationen

1. Unkontrollierte Wärmeabgabe vom Trocknungsmittel/Wassergemisch an das Becherglas und das Thermometer und dann weiter an die Umgebung.
2. Individuelle Beschaffenheit des Trocknungsmittels bezüglich des Sekundärporenvolumens.
3. Starke Messwertstreuung bei unterschiedlichem Laborpersonal.

Ausgehend von einer Vielzahl an Wiederholungsversuchen mit verschiedenen Trocknungsmitteln und Bedienpersonal und einer statistischen Auswertung der Messwerte ist festgestellt worden, dass sich für jedes der untersuchten Trocknungsmittel die Wasservorbelastung mittels des Delta-T Testes eingrenzen lässt, sofern diese mit verschiedenen Wasservorbelastungen vermessen worden sind. Es kann ein Vertrauensbereich für Delta-T Werte angegeben werden, der auf eine Wasservorbelastung von < 3% hinweist.

Vorsicht geboten

Wegen der oben diskutierten Störfaktoren ist es nicht möglich, mit der Delta-T Methode Trocknungsmittel unterschiedlicher Herkunft oder Herstellungsweisen ohne großen experimentellen und statistischen Aufwand miteinander zu vergleichen. Für den Fall, dass unterschiedliche Trocknungsmittel bezüglich ihrer Wasservorbelastung zu untersuchen sind, sollte man

auf geeignetere Messmethoden, wie den Glühtest, oder Karl-Fischer zurückgreifen. Bild 5 zeigt den Delta-T Wert als Funktion des Glühverlust als Maß für die Wasservorbelastung. Basierend auf den oben diskutierten Analysendaten, Methoden und Geräten wird am Beispiel von „Grace Phonosorb 551“ vorgeschlagen, dieses Trocknungsmittel mit einem Delta-T Wert von > 34°C zur Weiterverarbeitung zuzulassen. Bei Delta-T Werten < 30°C ist Vorsicht geboten. Die Wahrscheinlichkeit, dass die Wasservorbelastung > als 3% beträgt, ist sehr hoch. Im Temperaturbereich von 30°C bis 34°C wird zu Nachmessungen geraten. Sollte dabei der Delta-T Wert auch dann unterhalb der 34°C Marke liegen wird empfohlen, das Produkt nicht weiterzuverarbeiten.

! Kontakt

Grace GmbH & Co.KG

67545 Worms
Tel. (0 62 41) 40 3-0
m.neuwinger-razek@grace.com
www.gracedavision.com