

S P R E N G E R I N S T I T U U T
Haagsteeg 6, 6708 PM Wageningen
Tel.: 08370-19013

*(Publikatie uitsluitend met
toestemming van de directeur)*

INTERIMRAPPORT NO. 45

G. van Beek en J. Lamers

ORIËNTERENDE METING VAN DE DIFFUSIE VAN KOOL-
DIOXIDE DOOR MATERIALEN IN GEBRUIK BIJ DE
BOUW VAN OPSLAGRUIMTEN

Uitgebracht aan de directeur van het Sprenger Instituut
Project no. 120
(augustus 1984)

SAMENVATTING

Ophoping van kooldioxide in opslagruimten voor levend produkt kan schade veroorzaken aan constructie en produkt.

De diffusiecoëfficiënt voor kooldioxide door polyurethaan schuim, polystyreen-schuim en gasbeton is respectievelijk $1 \cdot 10^{-8}$, $6 \cdot 10^{-8}$ en $2 \cdot 10^{-6}$ m²/s.

Met de gemeten eigenschap is de kooldioxideconcentratie in samengestelde wanden en in opslagruimten voor levende produkten berekend. Hieruit blijkt, dat de toepassing van de onderzochte materialen slechts zonder ventilatie tot verschillende resultaten kunnen leiden.

Bij normale luchtverversing zijn er nauwelijks verschillen.

Uit de meting aan gasbeton volgt een modelbeschrijving voor dit materiaal dat dan bestaat uit vast materiaal waarin kanalen zich in slechts één richting uitbreiden.

PRELIMINARY MEASUREMENT OF THE DIFFUSION OF CARBONDIOXIDE THROUGH MATERIALS USED AT THE CONSTRUCTION OF COLD STORES

SUMMARY

The coefficient of diffusion of carbon dioxide for polyurethane foam, polystyrene foam and gasconcrete is respectively $1 \cdot 10^{-8}$, $6 \cdot 10^{-8}$ and $2 \cdot 10^{-6}$ m²/s. With this measured property the concentration of carbon dioxide is calculated in composite walls and in the cold room air itself. From this it follows that the application of the investigated materials, only without ventilation of the cold room, leads to different carbon dioxide concentrations. At normal air renewal rates there are hardly differences.

From the measurement on gasconcrete follows a structure model description of this material indicating that the gasconcrete consists of solid material with channels expanding only in one direction.

INHOUD

	<u>blz.</u>
1. Inleiding	1
2. De gemeten diffusiecoëfficiënt voor kooldioxide van enkele materialen	1
3. Relatie concentratie, partiële gasdruk, massa en volume van gassen	3
3.1. Concentratie-volumefractie	3
3.2. Permeabiliteit en diffusie	5
4. Ligging van de luchtruimten in gasbeton	6
5. Kooldioxideconcentratie in koelcellen	7
6. Gasconcentratie in samengestelde wanden	9
7. Weerstandsfactor van de huid op Polyurethaanschuim	11
8. Meetmethode	12
9. Conclusies	13
10. Literatuur	14

1. INLEIDING

Bij de bewaring van bederfelijke produkten is het gebruikelijk de temperatuur, incidenteel ook gassamenstelling en vochtigheid te handhaven op de gewenste waarde.

De gassamenstelling in een opslagruimte wordt bepaald door:

1. De produktie of consumptie van het produkt (levende plantaardige produkten produceren kooldioxide en consumeren zuurstof).
2. Uitwisseling met buitenlucht door middel van ventilatie en diffusie.

Het doel van de in dit rapport beschreven meting is om de invloed van de kooldioxide-diffusie op de concentratie in de bewaar ruimte te kunnen kwantificeren, door de diffusiecoëfficiënt voor diverse bouw- en isolatiematerialen te meten. Het gaat met name om de kooldioxideconcentratie in samengestelde wanden van bewaarplaatsen. Deze geven aanleiding tot ongewenste chemische reacties in vers gasbeton, waardoor wanden kunnen scheuren. Bovendien is er de invloed van de kooldioxide-diffusie op de gassamenstelling in de ruimte. Het blijkt, dat deze invloed door normale ventilatie praktisch geheel te niet wordt gedaan.

Allereerst wordt de gemeten diffusiecoëfficiënt besproken. Daarna volgen enkele toepassingen. Tot slot wordt de meetmethode toegelicht.

2. DE GEMETEN DIFFUSIE-COËFFICIËNTEN VOOR KOOLDIOXIDE VAN ENKELE MATERIALEN

De hoeveelheid gas die diffundeert van een plaats met hoge concentratie naar een plaats met lage concentratie is, volgens de wet van Fick (figuur 1):

$$\dot{m} = D \frac{\Delta \rho}{\Delta x} \quad (1)$$

symbool	eenheid	grootheid
\dot{m}	kg/(m ² ·s)	massa stroom
D	m ² /s	diffusiecoëfficiënt
ρ	kg/m ³	concentratie
x	m	afstand

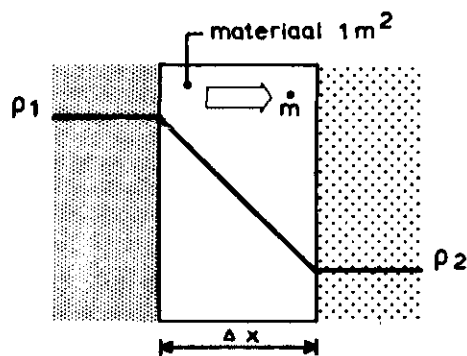


Fig. 1: Diffusie

Vergelijking 1 is de definitie-vergelijking voor de diffusiecoëfficiënt. In tabel 1 is de gemeten diffusiecoëfficiënt van kooldioxide (CO₂) voor enkele bouw- en isolatiematerialen opgenomen.

Tabel 1: Diffusiecoëfficiënten en weerstandsfactoren voor CO₂
(bij 20°C)

materiaal	dikte in cm	D in m ² /s	μ
lucht		1,64 · 10 ⁻⁵	1
gasbeton ¹⁾ (dichtheid 610 kg/m ³ , porositeit 60%)	6	2,0 · 10 ⁻⁶	8,2
Polyurethaanschuim ²⁾ :			
ρ = 30 kg/m ³ (geen huid)	6	4,7 · 10 ⁻⁸	350
ρ = 50 kg/m ³ (1 opperhuid + 1 tussenhuid)	6	2,4 · 10 ⁻⁹	6900
ρ = 50 kg/m ³ (1 tussenhuid)	6	1,0 · 10 ⁻⁸	1600
ρ = 50 kg/m ³ (geen huid)	3	9,2 · 10 ⁻⁹	1800
ρ = 35 kg/m ³ (1 opperhuid + 1 tussenhuid.	6	9,1 · 10 ⁻⁹	1800
ρ = 35 kg/m ³ (1 tussenhuid)	6	1,8 · 10 ⁻⁸	900
Polystyreenschuim:			
ρ = 20 kg/m ³ (geëxtrudeerd)	4,5	5,9 · 10 ⁻⁸	300

1) herkomst: Durox, kwaliteit G2, ca. 1 jaar oud

2) herkomst: Hertel, grondstof aardappelmeel Avebe

Uit de tabel blijkt dat de diffusiecoëfficiënt van kooldioxide in gasbeton kleiner is dan die voor lucht en groter dan die voor polyurethaanschuim. Omdat de getalwaarden zo klein zijn en weinig inzicht geven op de vraag hoe goed kooldioxide nu wel door een materiaal kan stromen, is in tabel 1 ook de weerstandsfactor (μ) opgenomen. Deze factor is de verhouding tussen de gasstroom door lucht en de gasstroom door een materiaal onder overigens gelijke omstandigheden. Een laag gasbeton remt de kooldioxidestroom met een factor 8, terwijl polyurethaanschuim ($\rho = 35 \text{ kg/m}^3$) met opperhuid de gasstroom met een factor 1800 reduceert.

Met betrekking tot polyurethaanschuim zijn de volgende conclusies te trekken:

1. De opperhuid (een gesloten deklaag) verhoogt de weerstandsfactor met een factor 2 à 3.
2. Een tussen huid heeft geen effect op de weerstand.
3. De weerstandsfactor neemt af bij lagere dichtheden.

3. RELATIE CONCENTRATIE, PARTIËLE GASDRUK, MASSA EN VOLUME VAN GASSEN

De concentratie van een gas wordt in de wet van Fick gebruikt omdat deze grootte principieel het geschikt is voor het definiëren van de diffusiecoëfficiënt. In de praktijk gebruikt men echter volumefractie en soms partiële gasdruk. Voor het omrekenen van de ene grootte naar de andere worden in het onderstaande enkele mogelijkheden genoemd.

3.1. Concentratie-volumefractie

De concentratie van gassen bij atmosferische druk ($P = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$) en standaard temperatuur ($T = 0^\circ\text{C}$) is:

Tabel 2: Enkele gegevens over gassen

gas	$M^1)$ g/mol	concentratie kg/m^3	gasconstante $\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$
kooldioxide CO_2	44	1,96	189
zuurstof O_2	32	1,43	260
stikstof N_2	28	1,25	297
water H_2O	18	0,80	462

¹⁾ $M = \text{molecuulgewicht}$

De tabel is gebaseerd op de algemene gaswet van Boyle en Gay-Lussac, waarbij vooral een andere temperatuur dan 0°C invloed heeft op de concentratie.

De concentratie wordt bijvoorbeeld 7% kleiner wanneer men een temperatuur van 20°C neemt. De invloed van drukveranderingen is niet groot.

Het volume dat 1 mol ideaal gas bij 0°C en 1 atm. inneemt is 22,414 liter. Het verband tussen volume en massa van gassen is:

Tabel 3: Verband volume en massa van gassen

gas	volume liter	massa gram
CO ₂	1	1,96
	0,51	1
O ₂	1	1,43
	0,69	1
N ₂	1	1,25
	0,8	1
H ₂ O	1	0,80
	1,25	1

CO ₂ kooldioxide	O ₂ zuurstof
N ₂ stikstof	H ₂ O water

In figuur 2 is het verband tussen concentratie (in kg/m³) en volumefractie (in %), als functie van de temperatuur, van enkele gassen opgenomen.

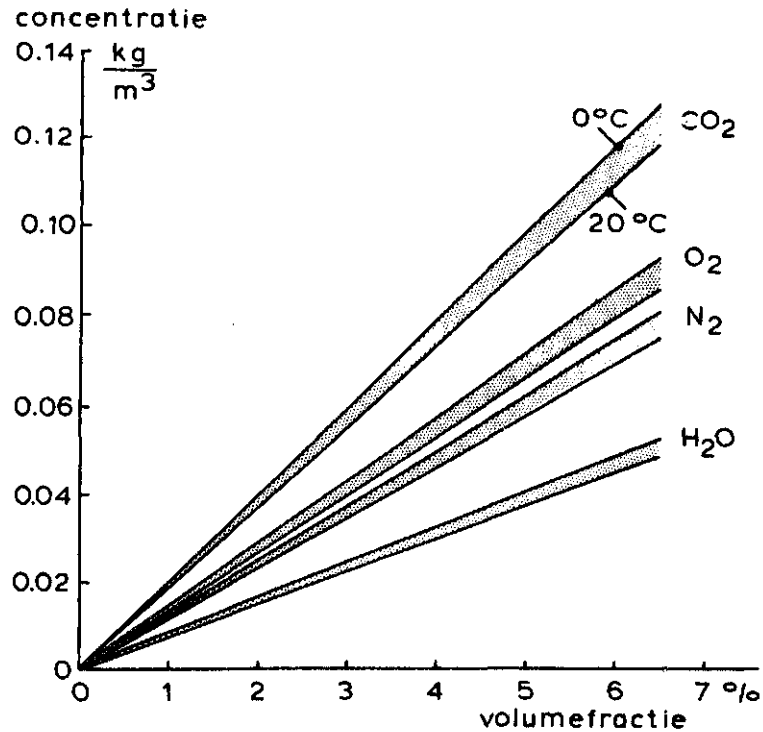


Fig. 2: Verband tussen volumefractie en dichtheid van gassen die van belang zijn bij de CA-bewaring van tuinbouwproducten

3.2. Permeabiliteit en diffusie

Sommige literatuurbronnen gebruiken de permeabiliteit of doorlatendheid π om de diffusie te beschrijven. Het verband tussen diffusiecoëfficiënt en permeabiliteit is:

$$D = \pi R_d T_k \rho_0 \quad (2)$$

symbool	eenheid	grootheid
D	m ² /s	diffusiecoëfficiënt
R _d	J/(kg·K)	gasconstante (zie tabel 2)
T _k	K	temperatuur
ρ ₀	kg/m ³	concentratie
π	m ³ /(m·s·Pa) ¹⁾	permeabiliteit of doorlaatbaarheid

1) 1 mm Hg = 133 Pa

4. LIGGING VAN DE LUCHTRUIMTEN IN GASBETON

Gasbeton is erg poreus en licht. De volumefractie lucht (= porositeit) is 60%. Het is interessant om te weten welk aandeel van de luchtruimte evenwijdig loopt aan de richting van de gasstroom (zie figuur 3). Het verband tussen de diffusie in gasbeton, in lucht en de effectieve porositeit is (lit. Zehner 1970):

$$D_{\text{gasbeton}} = D_{\text{lucht}} (1 - \sqrt{1-\epsilon}) \quad (3)$$

symbool	eenheid	grootheid
$D = 1,64 \cdot 10^{-5}; 2,0 \cdot 10^{-6}$	m^2/s	diffusiecoëfficiënt door lucht en gasbeton
ϵ	m^3/m^3	porositeit

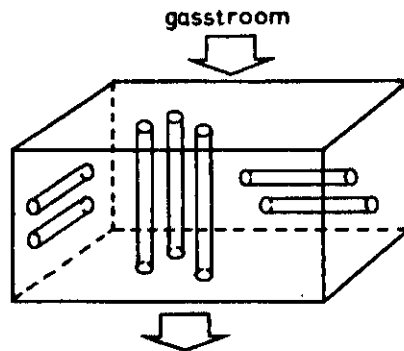


Fig. 3: Schematisch model van gasbeton

Hiervit is af te leiden dat de effectieve porositeit 22% is.

Als wordt aangenomen dat de verbindingen homogeen verdeeld zijn over de 3 richtingen dan is de te verwachten totale porositeit $3 \times 22 = 66\%$. Deze berekende porositeit komt goed overeen met de gemeten waarde (60%), zodat waarschijnlijk geen geïsoleerde luchtruimtes voorkomen. Ook samenkomst van luchtkanalen uit verschillende richtingen komt nauwelijks voor.

5. KOOLDIOXIDECONCENTRATIE IN KOELCELLEN

Stel dat een lekdichte ruimte 100 ton produkt bevat.

De ruimte is bekleed met 3 cm polyurethaanschuim. De door het produkt geproduceerde kooldioxide kan alleen door diffusie worden afgevoerd. Met behulp van een CO₂-balans is de volgende vergelijking afgeleid (fig. 4):

$$\Delta\rho = \frac{P \Delta x}{A D} = \frac{\text{produktie}}{\text{diffusie}} \quad (4)$$

symbool	eenheid	grootheid
ρ	kg/m ³	concentratie
$P = 0,9 \cdot 10^{-4}$	kg/s	kooldioxideproduktie voor 100 ton ($q = 10$ W/ton)
$\Delta x = 0,03$	m	dikte wand (3 cm)
$A = 600$	m ²	oppervlak wand
$D = 1 \cdot 10^{-8}$	m ² /s	diffusiecoëfficiënt

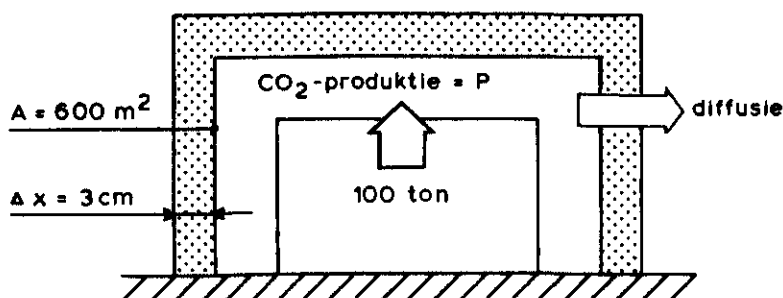


Fig. 4: Model van een koelcel met kooldioxidestromen

Met deze getalwaarden is het concentratieverschil tussen binnen en buiten de koelcel 0,45 kg/m³. Als de volumefractie buiten 0% is, dan is binnen in de koelcel de volumefractie 22% CO₂. Deze hoge waarde kan alleen optreden als de koelcel volkomen lekdicht is, zodat geen ventilatie kan optreden. In de praktijk is altijd ventilatie aanwezig waardoor het eindgehalte aan CO₂ veel geringer is. De vergelijking voor dit geval is:

$$\Delta\rho = \frac{P}{\dot{m} + \frac{AD}{\Delta x}} = \frac{\text{produktie}}{\text{ventilatie} + \text{diffusie}} \quad (5)$$

symbool	eenheid	grootheid
ρ	kg/m ³	concentratie van CO ₂
$P = 0,9 \cdot 10^{-4}$	kg/s	CO ₂ -produktie
$\dot{m} = 6 \cdot 10^{-3}$	kg/s	ventilatie met lucht
$A = 600$	m ²	wandoppervlak
$D = 1 \cdot 10^{-8}$	m ² /s	diffusiecoëfficiënt
$\Delta x = 0,03$	m	dikte wand

In dit voorbeeld is het ventilatievoud (aantal keer dat het lege volume van de cel ververst wordt) 1 keer per dag. Het volume is 400 m³ (= ca. 516 kg lucht), zodat de ventilatie 6·10⁻³ kg/s bedraagt.

De eindconcentratie in de koelcel is:

$$\Delta\rho = \frac{0,9 \cdot 10^{-4}}{6 \cdot 10^{-3} + 2 \cdot 10^{-4}} = 0,014 \text{ kg/m}^3 = 0,75\%$$

+	+
97%	3%
ventilatie	diffusie

Hieruit blijkt dat normaal gesproken diffusie geen belangrijke bijdrage levert aan de gasbalans voor een gekoelde ruimte.

N.B.: Bij koelcellen die geschikt zijn voor gecontroleerde gasbewaring (CA) is het ventilatievoud veel kleiner dan 1, bijvoorbeeld tussen 0 en 0,1, zodat bij CA-cellen de kans op hoge kooldioxideconcentraties groot is.

De eindconcentratie van kooldioxide in een koelcel waarvan de wanden opgetrokken zijn uit 200 mm gasbeton is voor een lekdichte koelcel 0,8% en 0,4% in een koelcel waarin het ventilatievoud 1 keer per dag is. In dit geval is de diffusie door het gasbeton een even belangrijke factor als de ventilatie. Tabel 4 geeft een overzicht van de resultaten van de berekeningen, aangevuld met die voor polystyreen (PS).

Tabel 4: Kooldioxide volumefractie in een koelcel met een inhoud van 100 ton produkt, uitgedrukt in %

wandopbouw	ventilatievoud 1/dag	
	0	1
gasbeton 20 cm	1	0,5
PUR-schuim 3 cm (zonder huid)	22	0,75
PS-schuim 3 cm (geëxtrudeerd)	4	0,65

PUR = polyurethaan PS = polystyreen

6. GASCONCENTRATIE IN SAMENGESTELDE WANDEN

Als aan beide zijden van een samengestelde wand van een koelcel, bijvoorbeeld gasbeton en PUR-schuim, de kooldioxideconcentraties bekend zijn, is de concentratie van het gas in de wand met een nomogram te vinden (zie fig. 5). De wand wordt met behulp van vergelijking 6 verdeeld (Goris 1977):

$$(d\mu)_A + (d\mu)_B + \dots = (d\mu)_{wand} \quad (6)$$

symbool	eenheid	grootheid
d	m	dikte materiaal A, B,
μ	-	weerstandsfactor

In het nomogram wordt vervolgens een rechte getrokken door de concentraties die aan weerszijden van de wand aanwezig zijn.

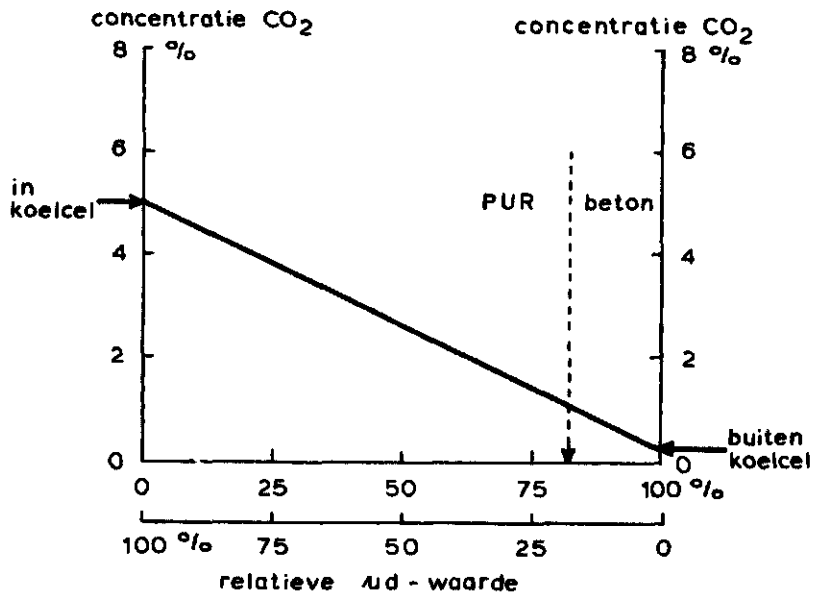


Fig. 5: Concentratie in samengestelde wanden

Voorbeeld (zie fig. 6):

Stel dat de samengestelde wand bestaat uit 3 cm PUR-schuim en 20 cm gasbeton. De concentratie aan het binnenoppervlak van het PUR-schuim is 5% en aan de buitenkant van het gasbeton 0%. Gevraagd is de concentratie in het grensvlak beton-PUR-schuim.

Oplossing:

$$\begin{array}{rcl}
 (\mu d)_{\text{PUR}} + (\mu d)_{\text{beton}} & = & 0,03 \cdot 1600 + 0,20 \cdot 8,2 = 48,00 + 1,64 \\
 \text{verdeelfactor} & = & 0,98 \quad + \quad 0,02 \\
 & & \downarrow \quad \quad \downarrow \\
 & & \text{PUR-schuim} \quad \text{gasbeton}
 \end{array}$$

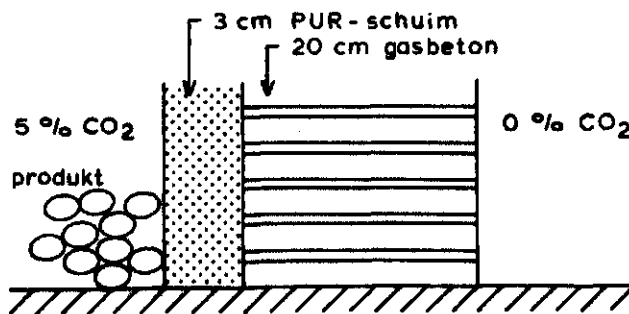


Fig. 6: Opbouw van een samengestelde wand van PUR-schuim en gasbeton

Uit het nomogram volgt dat de grensvlakconcentratie slechts 0,1% CO₂ is. Het kan ook anders:

$$(\text{grensvlakconcentratie}) = (\text{verschil in concentratie over wand}) \times (\text{verdeelfactor}).$$

Dus:

$$\rho = 5\% \cdot \frac{2\%}{100} = 0,1\% \text{ CO}_2.$$

Het blijkt dat de diffusie door gasbeton zo goed is dat aan het grensvlak tussen PUR-schuim en gasbeton gesproken kan worden van buitenluchtcondities.

Het is nu ook mogelijk om na te gaan welke μd -waarde een op het gasbeton aangebrachte laag moet hebben, zodat de grensvlakconcentratie 1% is.

Uit het nomogram (fig. 5) blijkt dat de verdeelfactor van de wand 0,19 is bij 1% CO₂, zodat:

$$\frac{(\mu d)_{\text{laag}}}{(\mu d)_{\text{gasbeton}}} = \frac{0,82}{0,18}$$

De (μd) -waarde van de laag moet dus groter zijn dan

$$(d\mu)_{\text{laag}} \geq \frac{0,82}{0,18} \cdot (0,12 \cdot 8,2) = 4$$

De dikte van een PS-schuimlaag moet dus minstens $d = \frac{4}{\mu} = \frac{4}{300} = 0,013 \text{ m} = 13 \text{ mm}$ zijn, terwijl een PUR-schuimlaag met opperhuid ($\rho = 35 \text{ kg/m}^3$) 2,2 mm dik al voldoende is. Bij PUR-schuim vormt de opperhuid een belangrijke weerstandsfactor.

7. WEERSTANDSFACOR VAN DE HUID OP PUR-SCHUIM

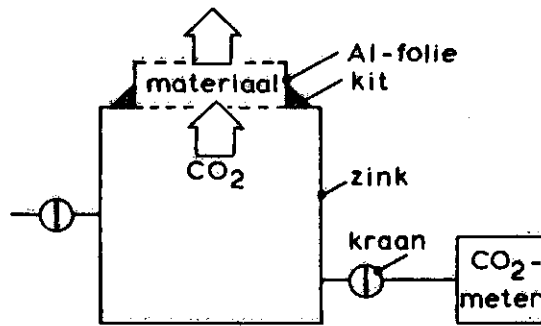
Uit tabel 1 blijkt dat met een opperhuid op PUR-schuim de diffusieweerstand sterk toeneemt. De (μd) -waarde voor de opperhuid is afhankelijk van de dichtheid van het polyurethaanschuim, zoals tabel 5 aangeeft.

Tabel 5: (μd) -waarde opperhuid
PUR-schuim

dichtheid kg/m ³	(μd) m
35	54
50	306

8. MEETMETHODE

Een van de wanden van een zinken bak ($\mu_{H_2O} = 4 \cdot 10^{+6}$ dus praktisch gesproken niet doorlatend) bestaat uit een monster van het te meten materiaal. De zijvlakken van het monster zijn voorzien van aluminiumfolie zodat de gasstroom in 1 richting gedwongen wordt. Het materiaal is met siliconenkit afgedicht (zie figuur 7). In de zinken bak wordt op het starttijdstip van de meting een CO_2 -concentratie van ca. 5% aangebracht (ca. 1000 cc inspuiten bij een bak volume van 14,49 liter).



grondvlak: 200 x 200 mm

concentratie CO_2 in bak

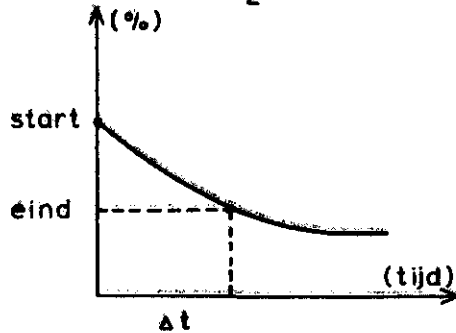


Fig. 7

Na verloop van tijd, afhankelijk van de diffusiecoëfficiënt, wordt nogmaals de gasconcentratie gemeten.

De diffusiecoëfficiënt volgt uit:

$$D = \frac{V \cdot d}{A \cdot \Delta t} \ln \frac{C_{\text{start}}}{C_{\text{eind}}} \quad (7)$$

symbool	eenheid	grootheid
D	m ² /s	diffusiecoëfficiënt
V	m ³	volume bak
d	m	dikte materiaal
A	m ²	doorstroomd oppervlak
Δt	s	tijdsduur
C	%	gasconcentratie

De afwijking van de meting en de werkelijke waarde is ± 20% zodat de werkelijke waarde voor de diffusiecoëfficiënt bijvoorbeeld ligt tussen $4 \cdot 10^{-7}$ en $6 \cdot 10^{-7}$ m²/s als de gemeten waarde $5 \cdot 10^{-7}$ m²/s is. Bij herhaling van de experimenten is gebleken dat de bovenstaande berekende afwijking in overeenstemming is met de gemeten waarden.

9. CONCLUSIES

De diffusiecoëfficiënten voor kooldioxide door isolatie en bouwmaterialen lopen sterk uiteen.

Ondanks daaruit voortvloeiende verschillen van kooldioxideconcentratie in de bewaaratmosfeer bij bedrijf van bewaarcellen zonder ventilatie, blijken bij ruime ventilatie praktisch geen verschillen meer aanwezig te zijn. Bij voor CA-doel-einden gebouwde koelcellen kunnen wel hoge kooldioxideconcentraties optreden.

N.B.: Voor het beheersen van de gassamenstelling in bewaarruimten is naast het gedrag van de materialen t.o.v. kooldioxide ook dat t.o.v. zuurstof van belang. Weglaten van gasdichte bekleding voor bewaarruimten met beheerste gassamenstelling is te ontraden.

Een dergelijke bekleding moet bij voorkeur op de binnenzijde worden aangebracht i.v.m. de mogelijke absorptie in de constructie en de eventuele schadelijke gevolgen daarvan.

Dit betekent voor koelruimten, dat veel aandacht aan de waterdampdichtheid van de buitenzijde geschonken moet worden.

10. LITERATUUR

Zehner en Schlünder, Chem. Ing. Techn., 42(1970), 936.

Goris, P.J.G., Isolatie in de koudetechniek, Koeltechniek 70(1977), nr. 4.

Wageningen, 17 augustus 1984

GvB/AvH