

Schlussbericht

FHprofUnd2007 -Projekt „3E“

Entwicklung eines energetisch und wirtschaftlich optimierten Verfahrens zur Herstellung des Kälteträgers Eisbrei

Zuwendungsgeber: Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF)
Förderkennzeichen: 1766X08
Laufzeit: September 2008 – August 2011

Hochschule Karlsruhe – Technik und Wirtschaft
Institut für Angewandte Forschung
Postfach 24 40
76012 Karlsruhe

Inhalt

1 Einleitung	4
1.1 Eisbrei – Eigenschaften und Einsatzgebiete.....	4
1.2 Eisbreierzeugung	6
1.3 Problemstellung.....	9
1.4 Ziel des Projektes	10
2 Theorie	12
2.1 Kristallisationsarten.....	12
2.2 Zulässige Unterkühlung und metastabile Zonenweite	12
2.3 Erwartete Einflüsse auf das System	13
2.3.1 Ethanolgehalt.....	13
2.3.2 Eisanteil	15
2.3.3 Strömungsbedingungen.....	16
2.3.4 Oberfläche	16
2.4 Messmethode.....	23
3 Experimentelles	24
3.1 Versuchsaufbauten	24
3.1.1 Kristallisationsprüfstände.....	24
3.1.2 Prototyp	29
3.2 Vergleichsmessungen ohne Eispartikel.....	32
3.2.1 Experimente	32
3.2.2 Auswertung	34
3.3 Messungen mit Eispartikeln (Eisbrei).....	36
3.3.1 Experimente	36
3.3.2 Auswertung	38
4 Ergebnisse	46
4.1 Validierung der Messmethode	47
4.2 Vergleichsmessungen mit $x_{\text{Eis}}=0$	49
4.2.1 Zulässige Wandunterkühlung in Abhängigkeit des Ethanolgehalts.....	49
4.2.2 Vergleich der zulässige Wandunterkühlung für verschiedene Zusatzstoffe	51
4.2.3 Zulässige Wandunterkühlung für verschiedene Wärmeübertrageroberflächen	52
4.2.4 Abhängigkeit der Eisstruktur und der Kristallisationsbedingungen vom Ethanolgehalt.....	53
4.2.5 Einfluss der Messabfolge auf die maximale Wandunterkühlung.....	54
4.3 Messungen mit $x_{\text{Eis}}>0$	55

4.3.1 Zulässige Wandunterkühlung in Abhängigkeit des Ethanolgehalts.....	55
4.3.2 Zulässige Wandunterkühlung in Abhängigkeit des Eisanteils.....	57
4.3.3 Ortsauflösung Vereisung.....	59
5 Zusammenfassung.....	60
6 Formel- und Abkürzungsverzeichnis.....	62
7 Literatur.....	65

1 Einleitung

1.1 Eisbrei – Eigenschaften und Einsatzgebiete

Der Kälte­träger Eisbrei (Ice Slurry) ist eine Mischung aus Wasser, kleinen Eispartikeln (0,01 - 0,5 mm) und ggf. einer gefrierpunkt­erniedrigenden Substanz, wie z.B. Ethanol, Glykol oder Salz. Eisbrei ist ein umweltfreundlicher Kälte­träger der durch die im Phasenübergang Eis-Wasser gespeicherte latente Wärme eine deutlich höhere Energiedichte (bei gleichem Temperatur­leit) und einen bis zu 100% höheren Wärmeübergang gegenüber reiner Flüssigkeit aufweist. Durch diese Eigenschaften lassen sich die Rohrdimensionen in der Kälte­verteilung deutlich verringern und die Pumpenleistung um den Faktor 8 erniedrigen gegenüber Anlagen mit flüssigen Wasser-Glykol-Gemischen als Kälte­träger. [1]

Neben dem Einsatz von Eisbrei als Kälte­träger wird er zur Direktkühlung von Lebensmitteln eingesetzt, z.B. für fangfrischen Fisch, direkt auf den Fischkuttern, von Gemüse oder Backlingen, zur Hefekühlung in Brauereien, als Kältespeicher in den Kühlthe­ken der Supermärkte oder zur Minenkühlung. Ein weiteres Einsatzgebiet von Eisbrei ist die Speicherung von Kälte zum Abbau von elektrischen Spitzenlasten tagsüber und Nutzung der tieferen Außentemperaturen zur Erzeugung der Kälte während der Nachtstunden. Mit Hilfe der o.g. Vorteile des Kälte­trägers Eisbrei kann weiterhin der Einsatz natürlicher Kältemittel weiter an Bedeutung gewinnen. Der Einsatz natürlicher Kältemittel ist in manchen Anwendungen aufgrund von Eigenschaften wie Brennbarkeit oder Toxizität nur in abgeschlossenen Technikräumen möglich. Die Kälte­verteilung kann daher in öffentlichen Gebäuden, wie z.B. Supermärkten nicht direkt mittels des brennbaren oder giftigen Kältemittels erfolgen, es muss ein Kälte­träger in einem Sekundärkreislauf eingesetzt werden. Die Energieübertragung zwischen Kälte­träger und Kältemittel ist verlustbehaftet. Außerdem erfordern konventionelle flüssige Kälte­träger größere Rohrquerschnitte und weisen eine schlechtere Wärmeübertragung an der Kühlstelle auf, als dies bei verdampfendem Kältemittel der Fall ist. Durch den Einsatz von Eisbrei als Kälte­träger kann der Nachteil durch die Verluste ausgeglichen werden und somit können natürliche Kältemittel mehr Einsatzgebiete finden.

Eisbreianlagen werden bisher überwiegend in Japan zur Gebäudeklimatisierung eingesetzt, in Kanada im Bereich der Lebensmittelkühlung

und nur vereinzelt in Korea, Südafrika und Europa in verschiedensten Anwendungen [2]. In letzter Zeit finden sich insbesondere in Frankreich und Deutschland zahlreiche Eisbreianlagen in Großküchen.

Einige konkrete Anwendungsbeispiele werden im Folgenden beschrieben.

Brauerei Zipf

Im Jahr 2004 passte die Brauerei Zipf ihr Kühlsystem so an, dass Eisbrei als Kälte­träger verwendet werden konnte. Ziel war es die Kältemittelfüllmenge (Ammoniak) in ihrem System zu reduzieren. Durch die Installation eines Sekundärkreislaufes mit Eisbrei als Kälte­träger war es möglich die Kältemittelfüllmenge von 3000 kg Ammoniak auf 500 kg zu senken. Um Eisbrei verwenden zu können, musste der Eisbreikreislauf und Teile des Ammoniaksystems ausgetauscht werden. D.h. zwei Eisbreigeneratoren mit je 230 kW Kälteleistung, speziell für die Anwendung mit Eisbrei konstruierte Luftkühler und ein 110 m³ Tank mit einer Speicherkapazität von 5000 kWh für thermische Speicherung wurden hinzugefügt. Aufgrund der Kältespeicherung konnte die installierte Kälteleistung von 1350 kW auf 670 kW reduziert werden [3].

Krankenhausküche im "Klinikum Stuttgart"

In zahlreichen Großküchen sind Eisbreisysteme installiert. Eine davon ist die Krankenhausküche des „Klinikum Stuttgart“. Diese nutzt Eisbrei für den cook & chill Prozess, die Kühlung des Lebensmittellagers und die gesamte Essensverteilung. Das in großen Kesseln produzierte Essen muss nach dem Kochen schnell abgekühlt werden, um dessen Qualität zu erhalten. Dafür sind die Rührer und die Außenwände der Kessel mit Eisbrei gekühlt. Mit dieser Methode ist der Abkühlprozess dreimal schneller als mit dem herkömmlichen Schockfrostern. Das Essen wird in mit Eisbrei gekühlten Räumen gelagert. Zusätzlich wird die Essensverteilung zu den Abnehmern mit Transporttrolleys realisiert, die durch Eisbrei in der doppelwandigen Außenhülle gekühlt sind. Dadurch kann das Essen zwölf Stunden lang ohne zusätzlichen Energieverbrauch gekühlt gehalten werden. Weitere Vorteile dieses Systems sind das Fehlen der Geräuschquelle der Kühlung und das Fehlen von Abwärme in der Nähe der Abnehmer.

Lebensmitteldirektkühlung

Die Verwendung von Eisbrei zur Lebensmitteldirektkühlung ist bereits seit längerer Zeit bekannt, z.B. die Fischkühlung mit Eisbrei, unter Verwendung von Meerwasser als Fluid, direkt auf den Fischerbooten. Fisch in der bestmöglichen Qualität zum Abnehmer zu bringen, ist viel einfacher mit Eisbrei als mit dem herkömmlich verwendeten Scherbeneis zu realisieren. Aufgrund der größeren Kontaktfläche der Eispartikel mit dem Fisch, verglichen mit der des Scherbeneises, ist die Wärmeübertragung besser und die Zeitdauer bis zum Erreichen der Lagertemperatur ist geringer. Weiterhin ist die Struktur der Eispartikel rund (siehe Abb. 1) anstatt scharfkantig, wie die des Scherbeneises. Daher werden bei der Verwendung von Eisbrei Haut und Augen der Fische weniger beschädigt und dies hebt den Wert und damit auch den für den Fisch erzielten Verkaufspreis.

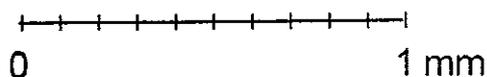


Abb. 1: Mikroskopaufnahme einer Eisbreimischung mit Ethanol als Zusatzstoff, aufgenommen mit Polarisationsfilter [4].

1.2 Eisbreierzeugung

Die im Bereich der Lebensmittelkühlung am häufigsten eingesetzten Eisbreierzeuger sind die Eisbreierzeuger mit schabenden Elementen [4]. Dazu gehören die „Kratzverdampfer“ (siehe Abb. 2), die „Eisbrei-Erzeuger mit Schleuderstäben“ (siehe Abb. 3) und die „Platten-Eisbreierzeuger mit rotierenden Bürsten. Dabei wird Wasser/Sole in einem Wärmeübertrager mittels Kältemittel oder Kälteträger bis zur Kristallisation heruntergekühlt und die schabenden Elemente tragen die Eiskristalle direkt oder durch die im Wasser/in der Sole erzeugten Turbulenzen von der Wärmeübertragerfläche ab. Die Hauptnachteile dieser Art von Eisbreierzeugung sind die hohen Investitionskosten durch die zusätzliche

Komponente der Schaber und die hohen Betriebskosten, begründet durch den erhöhten Energieaufwand zur Bewegung der Schaber und der erhöhte Wartungsaufwand durch den Verschleiß der Schaber.

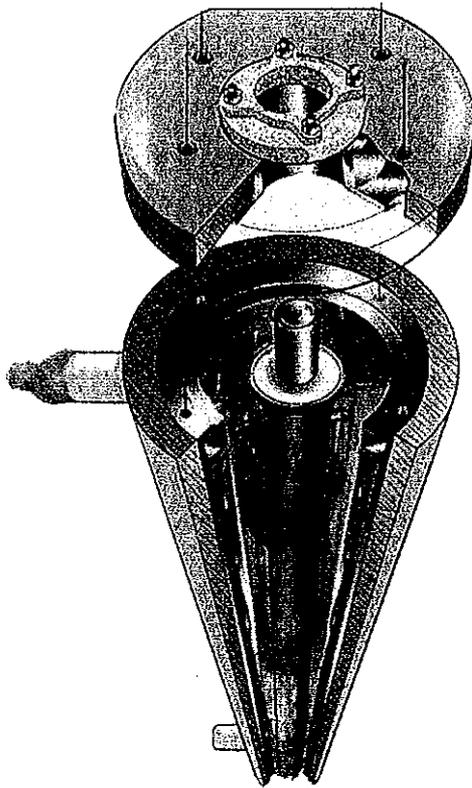


Abb. 2: Kratzverdampfer (Sunwell) [4].

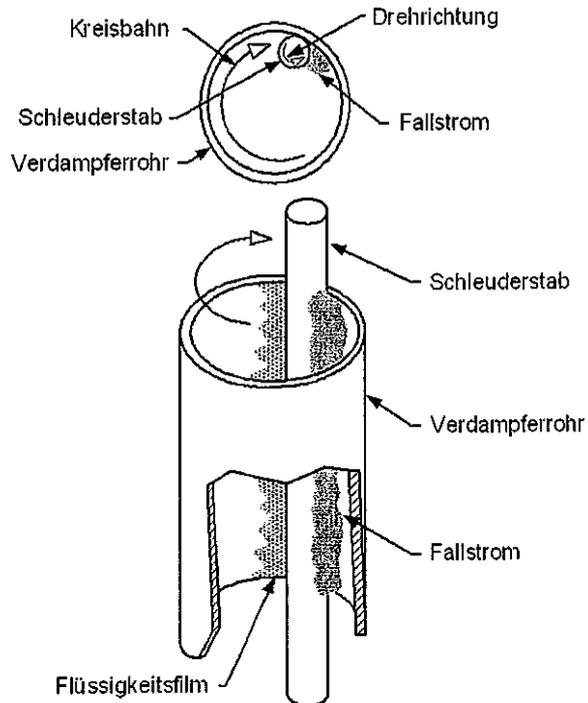


Abb. 3: Eisbrei-Erzeuger mit Schleuderstäben (Paul Muller Co.) [4].

Die „Vakuum-Eis-Methode“, die durch Absenkung des Drucks in einem Kreislauf mit Wasser als Kältemittel Eisbrei erzeugt, ist die effizienteste Methode Eisbrei zu erzeugen [4]. Jedoch hat diese Methode die Nachteile, dass Druckabfälle auf Grund des sehr niedrigen Dampfdruckes von Wasserdampf am Tripelpunkt beträgt dieser 6 mbar) zum einen einen sehr hohen Einfluss nehmen, was die Auslegung kritischer und die Komponenten größer macht und aufgrund des großen Volumens des Wasserdampfes bei niedrigeren Temperaturen sind weiterhin die Temperaturen auf in der Nähe des Gefrierpunkts von Wasser, d.h. 0 °C, begrenzt (siehe Abb. 4).

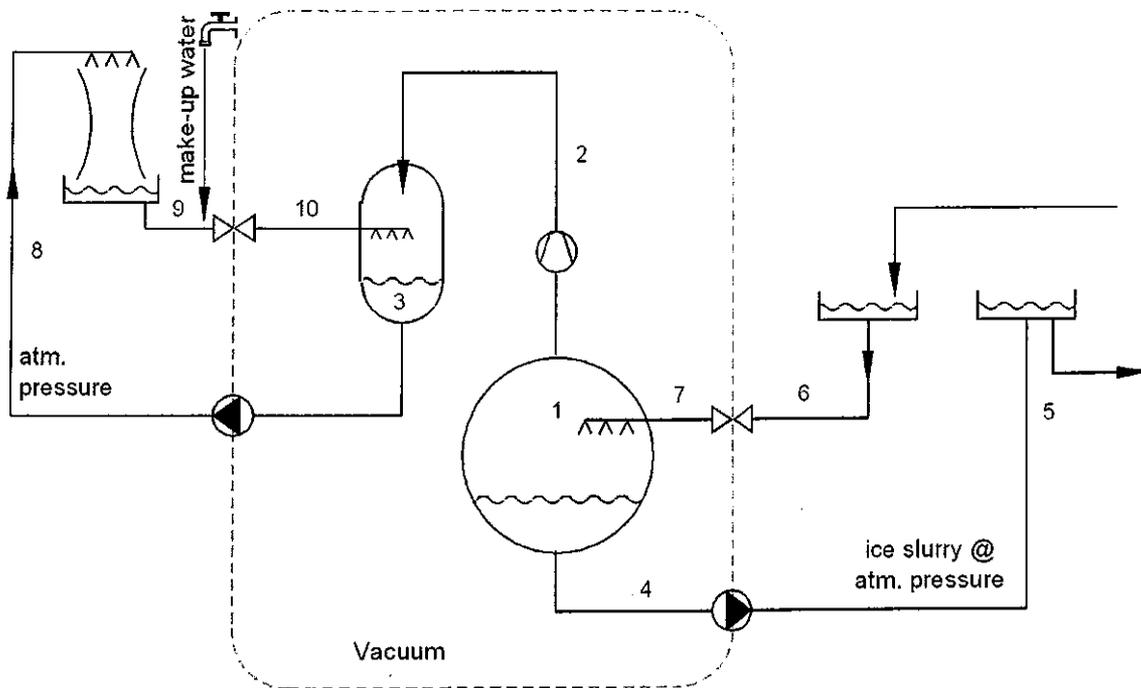


Abb. 4: Vakuum-Eis-Methode [4].

Eine weitere Methodengruppe sind die „Direktkontakt Eisbrei-Erzeuger“ (siehe Abb. 5). Diese Gruppe unterteilt sich in die „Direktkontakt Eisbrei-Erzeuger mit unmischbarem Kältemittel“ und die „Direktkontakt Eisbrei-Erzeuger mit unmischbarem Sekundärkältemittel“. Bei diesen Methoden wird jeweils ein Kältemittel/Kälteträger direkt mit dem Eisbrei gemischt umso das Wasser weiter zu unterkühlen und den Phasenübergang einzuleiten. Dabei besteht jeweils das Problem der Trennung von Kälteträger und Eisbrei, da immer etwas Kältemittel und damit auch Öl aus den Kältemittelverdichtern in den Eiskristallen eingeschlossen wird, egal wie unmischbar die Kältemittel mit Wasser sind.

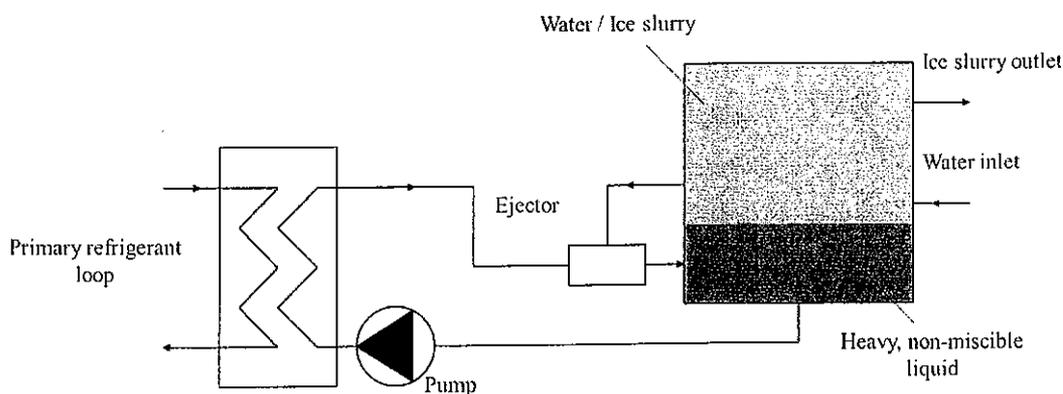


Abb. 5: Direktkontakt Eisbreigenerator [4].

Die Methode der „Hydro-scraped Eisbrei-Erzeuger“ nutzt den Volumenstrom des Fluids um die Eiskristalle an der Wärmeübertragerfläche abzutragen [4, 5]. Dazu ist jedoch eine hohe Konzentration von Gefrierpunkts erniedrigenden Zusätzen

notwendig, weshalb die Eisbrei-Temperatur sehr niedrig wird. Dies ist für viele Anwendungen nicht nutzbar.

Wirbelschicht-Wärmeübertrager werden schon länger für Prozessmedien verwendet, bei denen sich leicht Ablagerungen in den Wärmeübertragern bilden. Durch Klaren wird diese Methode zum ersten Mal zur Eisbrei Erzeugung genutzt [4, 6]. Diese Methode unterliegt jedoch bisher zu vielen Einschränkungen, vor allem ist eine vertikale Bauart mit einer Mindesthöhe zwingend erforderlich.

Eine weitere energetisch günstige und außerdem eine sehr praktikable Methode Eisbrei zu erzeugen, ist die „Unterkühlungsmethode“ [4, 7, 8]. Diese wurde in Bezug auf Gebäudeklimatisierung in Japan schon von mehreren Firmen bis zur Serienreife entwickelt. Bei dieser Methode wird reines Wasser durch Verdampfung von Kältemittel oder mittels eines Sekundärkreislaufs in einem Wärmeübertrager, dem sog. Supercooler, auf etwa -2 °C unterkühlt und danach wird im sog. Releaser der Phasenwechsel gezielt eingeleitet. Bei dieser Anordnung ist darauf zu achten, dass der Phasenwechsel nicht vor dem Releaser eintritt, da dieser verfrühte Phasenwechsel zu einer Verblockung der Anlage mit Eispartikeln führt. Da bei unterkühltem Wasser schon eine geringe Störung im System, z. B. ein Eiskeim oder Schmutzpartikel, genügt, um den Phasenwechsel anzuregen, werden Eiskeime im Supercooler peinlichst vermieden. Dazu wird das Wasser vor dem Unterkühler auf $+0,5\text{ °C}$ erwärmt, um Eispartikel zu vermeiden und Filter zur Vermeidung von Schmutzpartikeln eingebaut. Dennoch lässt sich ein zuverlässiger Betrieb der Anlage häufig nicht gewährleisten. Außerdem sind bisher derartige Anlagen nur mit reinem Wasser bekannt, d.h. mit einem Gefrierpunkt von 0 °C und relativ großen, dendritischen Eispartikeln.

1.3 Problemstellung

Die Eisbrei-Erzeugung ist bisher zu ineffizient und energieintensiv, so dass die deutsche Industrie dem Einsatz von Eisbrei bisher skeptisch gegenübersteht. In Europa waren laut Rivet [8] 2006 in manchen Ländern etwa 5-10 Anlagen im Einsatz. Bis 2009 stieg die Anzahl auf etwa 150 Anlagen in Gesamteuropa an [9]. Dies verdeutlicht, dass Eisbrei als umweltfreundlicher Kälteträger mit deutlichen energetischen Vorteilen erkannt wird. Der Einsatz von Eisbreianlagen ist jedoch aufgrund der oben genannten Nachteile noch immer zögerlich. [2]

Die am weitesten verbreiteten Eisbreieranlagen sind die Anlagen mit Kratzverdampfer (schabende Elemente) und die Anlagen mit Unterkühlungsmethode. Kratzverdampfer sind in Beschaffung und Betrieb teuer, während die Unterkühler zumeist nicht den Anforderungen der Industrie an Zuverlässigkeit entsprechen und auch bisher nicht mit Zusatzstoffen zur Gefrierpunktabenkung und Eispartikelabrundung bekannt sind. Um die Verbreitung von Eisbrei als umweltfreundlichen Kälteträger weiter voranzutreiben ist daher die Entwicklung eines zuverlässigen und im Vergleich zu den bisherigen Anlagen kostengünstigeren Eisbreiererzeugers ohne schabende Elemente notwendig.

1.4 Ziel des Projektes

Es soll ein Eisbreiererzeuger ohne bewegte Teile entwickelt werden. Die Basis für diesen neuartigen Eisbreiererzeuger ist die passende Kombination aus Zusatzstoffgehalt, Eisanteil, Strömungsform, Wärmeübertrageroberfläche und Temperaturdifferenz zwischen Wärmeübertrageroberfläche und Eisbrei, mit der es nicht zur Eisbildung bzw. Eisanhaftung an der kalten Wärmeübertrageroberfläche kommt. Diese soll somit dauerhaft frei von Eis bleiben. Auf ein schabendes Element, wie es heute in den meisten Eisbreiererzeugern eingesetzt wird, soll damit verzichtet werden können. Durch das Weglassen des Schabers könnten Investitions- und Betriebskosten in der Eisbreierzeugung reduziert werden.

Ein Schema des zu entwickelnden Eisbreiererzeugers mit verschiedenen Einsatzgebieten von Eisbrei ist in Abb. 6 dargestellt. Bereiche, deren Einsatz einen geschlossenen Kreislauf erlauben, sind auf der waagrechten Achse dargestellt, Einsatzgebiete mit offenem Kreislauf auf der senkrechten Achse.

Das Prinzip des Eisbreiererzeugers basiert auf der dauerhaften Anwesenheit von Eispartikeln oder anderen geeigneten Eiskeimen im System. Das Eisbreierzeugungssystem hat einen Tank in dem sich zu jeder Zeit Eisbrei befindet. Der Eisanteil im Eisbrei reduziert sich durch dessen Anwendung. In geschlossenen Systemen wird aus dem Tank Eisbrei entnommen und nach der Anwendung mit reduziertem Eisgehalt in den Tank zurückgeführt. In offenen Systemen wird der aus dem Tank entnommene Eisbrei nach der Anwendung entsorgt. Wird ein gewisser Eisanteil im Vorratstank unterschritten, wird der Eisbrei parallel zur Anwendung über einen Eisbreiererzeuger geleitet. In offenen Systemen wird dem Eisbrei Flüssigkeit bestehend aus Frischwasser und Zusatzstoff beigemischt. Im Eisbreiererzeuger

wachsen die vorhandenen Eispartikel durch Wärmeentzug. Dadurch wird der Eisanteil erhöht. Es ist davon auszugehen, dass sekundäre Keimbildung durch die vorhandenen Eiskristalle, z.B. durch Abrieb in der Pumpe oder im gerührten Speicherbehälter, vorkommt. Dadurch entstehen neue Eiskeime. Dadurch wird die Anzahl der Eiskristalle im System erhöht. Diese Keime wachsen und der Eisanteil steigt. Die Temperaturdifferenz zwischen Wärmeübertrageroberfläche und Eisbrei wird dabei so hoch eingestellt, dass bei vorgegebener Wärmeübertragungsfläche die abzuführende Wärme entzogen werden kann, dass aber die vorhandenen Eispartikel nicht an der gekühlten Oberfläche anhaften und damit keine Keimbildung an der Wärmeübertrageroberfläche auftritt. Diese Temperaturdifferenz ist geringer zu wählen als die in den hier vorgestellten Versuchen ermittelte zulässige Wandunterkühlung, bei der die Wärmeübertrageroberfläche dauerhaft eisfrei bleibt.

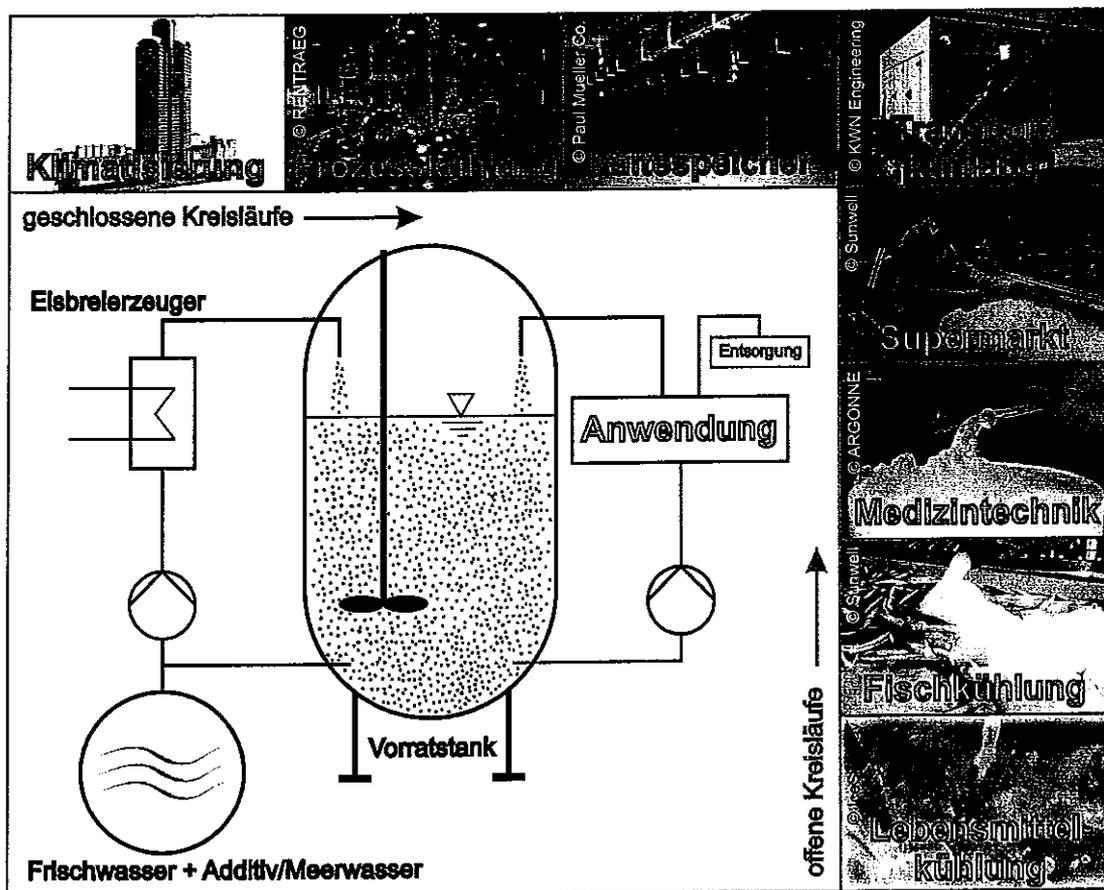


Abb. 6: Schema des Eisbreierzeugers mit verschiedenen Anwendungen von Eisbrei.

Es werden Untersuchungen durchgeführt, um die zulässige Wandunterkühlung unter Einfluss verschiedener Parameter zu ermitteln. Dabei wird der Einfluss verschiedener Zusatzstoffe und deren Gehalte, verschiedener Eisanteile, Strömungsbedingungen und Wärmeübertrageroberflächen analysiert.

2 Theorie

2.1 Kristallisationsarten

Die meisten der hier aufgeführten Eisbrei-Erzeugungsverfahren nutzen die sog. heterogene Keimbildung. Die heterogene Keimbildung ist ein Keimbildungsmechanismus, bei dem einem Eiskeim eine fremde Oberfläche zur Verfügung steht um den kritischen Radius, der vor einer stabilen Existenz eines Keims überwunden werden muss, zu reduzieren. Die heterogene Keimbildung ist der sogenannten primären Keimbildung zugeordnet (siehe

Abb. 7) der des Weiteren die homogene Keimbildung zugeordnet ist. Bei der homogenen Keimbildung entsteht der Eiskeim direkt aus der reinen Flüssigkeit heraus. Flüssigkeiten für die Eisbrei-Erzeugung sind im Normalfall jedoch nicht rein. Flüssigkeiten werden durch z.B. Kalkpartikel oder andere mit Absicht beigefügte oder unbeabsichtigt vorhandene Zusätze verunreinigt. Daher findet die homogene Keimbildung in der Eisbrei-Erzeugung keine Anwendung. Parallel zur primären Keimbildung gibt es die sekundäre Keimbildung. Bei diesem Keimbildungsmechanismus wird die Keimbildung gemäß Nývlt et al. [10] durch arteigene Kristalle, hier Eiskristalle, katalysiert bzw. es brechen Teile von bereits bestehenden Partikeln ab.

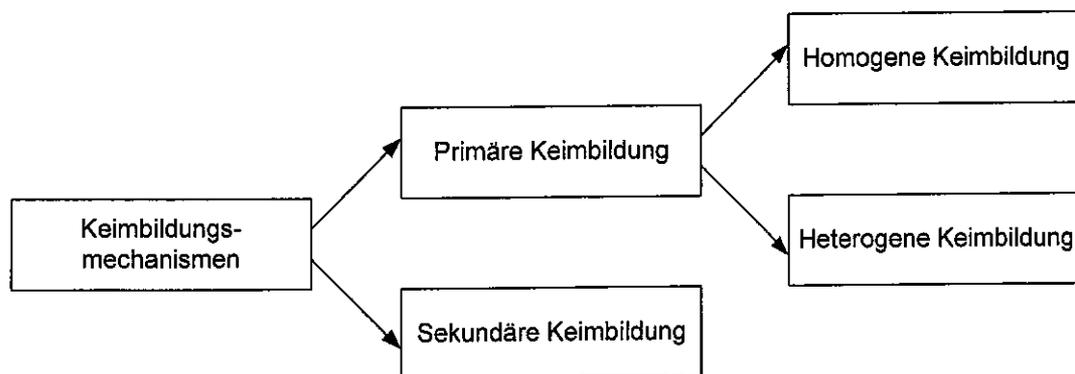


Abb. 7: Einteilung der Keimbildungsmechanismen.

2.2 Zulässige Unterkühlung und metastabile Zonenweite

Die treibende Kraft für einen Kristallisationsprozess ist die Unterkühlung (bzw. Übersättigung) einer Lösung [11]. Eine wässrige Lösung ist unterkühlt, wenn deren Temperatur niedriger als ihr Gefrierpunkt ist, sie aber dennoch rein flüssig vorliegt [12]. Dieser unterkühlte Bereich, in dem keine unkontrollierbare spontane Keimbildung stattfindet wird metastabile Zonenweite genannt [13]. Wird eine Lösung immer weiter unterkühlt und es kommt zur Kristallisation, wird der erste Moment, in

dem Kristalle detektiert werden können als die Grenze der metastabilen Zone bezeichnet [14]. Die metastabile Zonenweite wird berechnet als die Differenz zwischen dem Punkt der Löslichkeit (Gefrierpunktskurve) und dem gemessenen Punkt der Keimbildung [15]. Um das in diesem Projekt verfolgte Prinzip der Eisbreierzeugung verwirklichen zu können, darf die Grenze der metastabilen Zone nicht überschritten werden.

2.3 Erwartete Einflüsse auf das System

2.3.1 Ethanolgehalt

Der Einfluss des Zusatzstoffgehalts auf verschiedene Parameter bei der Eisbreierzeugung bzw. beim Gefrieren von Eis wurde bereits in Hinsicht auf verschiedene Eisbreierzeugungsverfahren untersucht. Pronk [6] zeigte für die Eisbreierzeugung mit Hilfe einer Wirbelschichtanlage, dass die Temperaturdifferenz zwischen der Wärmeübertrageroberfläche und der Gleichgewichtstemperatur der verwendeten flüssigen Natriumchlorid-Lösung, bei der sich keine dauerhaft verbleibende Eisschicht auf der kalten Wärmeübertrageroberfläche bildet, mit zunehmendem Additivgehalt erhöht werden kann. Vaessen et al. [16] zeigten für die Anwendung in Kratzverdampfern, dass sich die Zeitdauer, die zwischen zwei Kratzvorgängen an einer gekühlten Wärmeübertrageroberfläche aus Edelstahl benötigt wird, um die entstehende Eisschicht kontinuierlich abzutragen, mit zunehmendem HNO_3 -Gehalt erhöhen lässt. Barth und Leprieur [5] zeigten, dass es mit einer herkömmlichen Kälteanlage zur Kühlung von einphasigen Sekundärkältemitteln, wässrigen Lösungen mit Ethanolgehalten von 11 bis 24 % (w/w) und einem geeigneten Regelungskonzept, bei welchem die Strömungsgeschwindigkeit des Eisbreis und die Kälteleistung in Abhängigkeit von Druckverlust und Temperatur im Eisbreikreislauf geregelt wurden, möglich ist, Eisbrei ohne schabende Elemente zu erzeugen. In ihrer neuesten Veröffentlichung zur Kältespeicherung sagen Kousksou et al. [17] aus, dass der Additivgehalt für ihre Versuche der Eisbreierzeugung in einer wässrigen Ethylenglykol-Lösung auf einer gekühlten Kupferoberfläche keinen Einfluss auf die erzielte Wandunterkühlung hätte.

Theoretische Betrachtungen zeigen verschieden gerichtete Einflüsse des Zusatzstoffgehalts auf die zulässige Wandunterkühlung. Die Zugabe von Ethanol zu einer wässrigen Lösung führt zu einer Erniedrigung des Gefrierpunktes der wässrigen Lösung im Vergleich zu reinem Wasser [18]. Vali [19] zeigte rechnerisch, dass mit zunehmender Temperatur einer Lösung der kritische Radius für homogene

Keimbildung, der benötigt wird um einen stabilen Keim zu bilden, zunimmt und die kritische Molekülanzahl drastisch steigt. Als Beispiel: Bei -40 °C beträgt der kritische Radius $0,8\text{ nm}$ und die kritische Molekülanzahl 70 , bei -5 °C sind es $7,0\text{ nm}$ und 45.000 Moleküle. Bei erniedrigtem Gefrierpunkt der wässrigen Lösung gegenüber dem reinen Wasser werden die in der wässrigen Lösung befindlichen Wassermoleküle mit zunehmendem Ethanolgehalt weiter unterkühlt. In Kombination mit den Erkenntnissen von Vali lässt sich ableiten, dass sich mit zunehmendem Ethanolgehalt in der wässrigen Lösung weniger Wassermoleküle zusammenfinden müssen, um einen stabilen Keim zu bilden. Die Wahrscheinlichkeit der homogenen Keimbildung steigt mit zunehmendem Ethanolgehalt. Daher wäre zu erwarten, dass die zulässige Wandunterkühlung mit zunehmendem Ethanolgehalt sinkt.

Verschiedene Quellen zeigen, dass sich die Struktur des sich bildenden Eises mit dem Zusatzstoffgehalt ändert [20, 21]. Hirata et al., die Eis allein durch die Auftriebskraft von einer kalten, mit Eispartikeln geimpften, Kupferplatte lösten, beobachteten, dass das sich formende Eis für hohe Zusatzstoffgehalte „wolkig, Wattebauschartig und weich“ aussieht, während es bei niedrigen Zusatzstoffgehalten transparent, klar geformt und hart erscheint [21]. Nach Matsumoto et al. [22] war dies die Erklärung zu deren Ergebnissen, dass sich die Kraft, die aufzubringen ist, um einen auf einer gekühlten Kupferplatte in einer wässrigen Lösung mit Ethylenglykol angefrorenen Eiszyylinder abzuschaben, mit zunehmendem Additivgehalt reduziert. Es ist zu erwarten, dass bei reduzierter Schabekraft bei zunehmendem Ethanolgehalt die zulässige Wandunterkühlung erhöht werden kann, da die durch die Strömung erzeugte Reibung bei höheren Ethanolgehalten fähig sein könnte, die Eisanhaftung an der kalten Wärmeübertrageroberfläche zu unterdrücken.

Zwieg [23] schreibt, dass die polaren Hydroxylgruppen des Ethanol Wasserstoffbrücken mit Wassermolekülen bilden können und die unpolare Methylgruppe die Wassermoleküle dazu veranlasst ein neues Gitter um sich herum zu bilden. Beides führt zu einer Störung der Fähigkeit des Wassers sich in der tetraedrischen Struktur zusammenzufinden und somit ein Eiskristall zu bilden. Er schreibt weiterhin, dass Ethanol die Anhaftung von Wassermolekülen beim Gefrieren reduziert, je nach Polarität der Wärmeübertrageroberfläche durch verschiedene Mechanismen. Daher wäre zu erwarten, dass die zulässige Wandunterkühlung bei steigendem Ethanolgehalt steigt.

Der Anteil an Ethanol hat über verschiedene Parameter, wie z.B. den Diffusionskoeffizienten einen Einfluss auf die Phasenwechselkinetik und das Kristallwachstum [17, 4, 24, 25]. Darauf wird hier im Weiteren noch nicht eingegangen. Eine genaue Analyse dieser Einflüsse ist in näherer Zukunft geplant.

Aus diesen theoretischen Vorbetrachtungen und der Literaturstudie ist zu erkennen, dass der Einfluss von Ethanol auf die zulässige Wandunterkühlung nicht nur in eine Richtung zu erwarten ist, wobei die Erfahrungen in Bezug auf andere Eisbreierzeugungsverfahren die Vermutung nahe legen, dass die Einflüsse bei steigendem Ethanolgehalt hin zu einer Erhöhung der zulässigen Wandunterkühlung überwiegen.

2.3.2 Eisanteil

Die Variation des Eisanteils wirkt sich auf verschiedene Eigenschaften des Eisbreis aus.

Bei gleich bleibendem Anfangsethanolgehalt wird mit zunehmendem Eisanteil die Restlösung aufkonzentriert [26]. Der Zusatzstoffgehalt in der Restlösung steigt mit zunehmendem Eisgehalt. Die dadurch entstehenden Einflüsse wurden bereits im vorhergehenden Kapitel näher beschrieben.

Es wurde gezeigt dass sich der Wärmeübergang an einen Wärmeübertrager mit steigendem Eisanteil verbessert (siehe Abb. 8). Dadurch kann bei höherem Eisanteil und gleich bleibender Wandunterkühlung mehr Leistung übertragen werden.

Das Gleiche ist für eine Erhöhung der Eispartikelzahl zu erwarten. Wird das Gesamtvolumen an Eis konstant gehalten, dies aber mit mehr Eispartikeln erreicht, so kann mit mehr Eispartikeln mehr Leistung bei gleichbleibender Wandunterkühlung übertragen werden, da das Volumen-Oberflächen-Verhältnis bei kleinen Kristallen kleiner ist als bei großen Kristallen. Das Eiswachstum findet an mehr Oberfläche statt, dadurch wird die Kristallisationswärme an mehr Partikeloberfläche frei und die Temperaturdifferenz zwischen Gleichgewichtstemperatur am Eiskristall und dem Eisbrei sinkt.

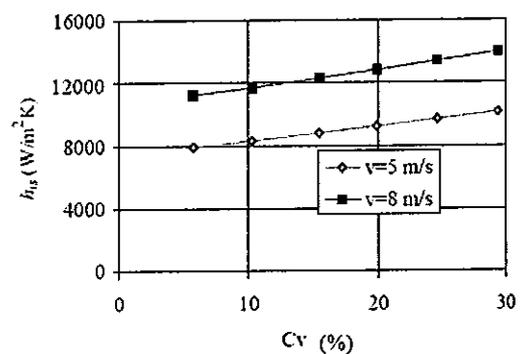


Abb. 8: Errechnete Wärmeübergangskoeffizienten in Abhängigkeit des Eisanteils [4].

Weiterhin bedeutet ein größerer Eisanteil eine höhere Viskosität [26]. Dies wirkt sich sowohl auf die Strömungsform als auch auf die Scherkräfte aus. Die damit ansteigenden Scherkräfte wirken sich positiv auf das Verhältnis von Anhaftung zu Abtragung von Eispartikeln an der kalten Wärmeübertrageroberfläche aus.

2.3.3 Strömungsbedingungen

Es wird erwartet, dass sich die Strömungsbedingungen maßgeblich auf zwei Phänomene auswirken. Das ist zum einen der Wärmeübergang, abhängig von der Art der Strömung, die laminar oder turbulent sein kann. Zudem wird bei steigender Strömungsgeschwindigkeit der Wärmeübergang verbessert, da sich die Grenzschichtdicke verringert. Dies hat zur Folge, dass sich die Temperaturdifferenz zwischen Eisbrei und Wand verändert. Zum anderen sind auch die Scherkräfte, die auf anhaftende Eispartikel wirken, abhängig von Strömungsart und -geschwindigkeit. Daher ist zu erwarten, dass bei unterschiedlichen Strömungsbedingungen verschiedene Abtragungsraten vorliegen, welche zu Unterschieden in der zulässigen Wandunterkühlung führen. Die beschriebene Abhängigkeit macht sich auch Barth [5] in der Eisbreierzeugungsmethode „Hydroscraped Ice Slurry Generation“ (vgl. Kapitel 1.1) zunutze.

2.3.4 Oberfläche

Früher durchgeführte Experimente beschreiben verschiedene Einflüsse der Betriebsbedingungen auf die möglichen Unterkühlung unterkühlter Flüssigkeiten auf der einen Seite und andererseits auf die Schabkraft oder die Schubspannung während bei der Durchführung von Experimenten mit schabenden Elementen in wässrigen Lösungen oder an der Luftatmosphäre.

Bascom et al. [30], Matsumoto und Kobayashi [31] und Matsumoto et al. [32] führten Experimente durch, in denen ein Eisblock an Luftatmosphäre mit einem Hydraulikzylinder von einer Wärmeübertrageroberfläche entfernt wurde und dabei die aufzubringende Kraft ermittelt wurde. Andersson [37] zog am Eisblock und Dotan et al. [33] wandten die Zentrifugalkraft auf eine vereiste Fläche an.

Die mögliche Unterkühlung von Wasser auf verschiedenen Materialien in Luft-Stickstoff-Atmosphäre untersuchten Faucheux et al. [34, 35], wohingegen Okawa et al. [36] dasselbe, allerdings in ruhenden Flüssigkeiten, prüfte.

Hirata et al. [21] erforschten die Eisanhaftung in ruhenden wässrigen Lösungen und das Abtragen des an der gekühlten Oberfläche entstehenden Eises

allein durch die Auftriebskraft. Zwieg [23] untersuchte einige verschiedene Oberflächen und Strömungsbedingungen. Experimente zur Schabekraft von Matsumoto et al. [22] wurden in wässrigen Lösungen durchgeführt.

Die wichtigsten die Unterkühlung beeinflussenden Faktoren sind die Oberflächenrauheit, die Polarität und die Oberflächenenergie. Von geringerer Bedeutung, oder in weniger Experimenten untersucht, sind der Kontaktwinkel einer Oberfläche mit dem Wasser auf einer Oberfläche, die Abkühlrate, die Oberflächen- bzw. die Kühltemperatur, die Glastemperatur für Polymere, die Additivkonzentration, die Kühldauer und die Hydrophobizität. Die Oxidschicht auf Kupferoberflächen und die Anzahl der Schabevorgänge dürfen ebenso nicht außer Acht gelassen werden, da sie einen Einfluss auf das Material der Oberfläche haben.

Die **Oberflächenrauheit** R_a wurde in verschiedenen Experimenten untersucht. In den meisten Experimenten wurde die Oberflächenrauheit durch Messungen ermittelt. Faucheux et al. [34] nutzten ein Oberflächennormal aus Nickel mit unterschiedlichen definierten Oberflächenrauheiten (Rugotest ®) und analysierte die mögliche Unterkühlung ΔT eines 20 μl Tropfens einer wässrigen Lösung mit 5 % (w/w) Ethanol in Luft-Stickstoff-Atmosphäre. Diese Experimente konnten nachweisen, dass die mögliche Unterkühlung mit steigender Oberflächenrauheit fällt, wobei der Einfluss der Oberflächenrauheit bis zu 3,2 μm bedeutsamer ist als bei Oberflächenrauheiten über 3,2 μm . In anderen Experimenten wurden Aluminiumoberflächen [35] und Kupferoberflächen [36] untersucht. Im Allgemeinen konnte gesagt werden, dass mit fallender Oberflächenrauheit die mögliche Unterkühlung steigt. Faucheux et al. [35] stellten eine Potentialgleichung für die Abhängigkeit der möglichen Unterkühlung von der Oberflächenrauheit auf einer Aluminiumoberfläche auf.

$$R_a \downarrow \rightarrow \Delta T \uparrow$$

In einigen Experimenten wurde direkt der Einfluss der Oberflächenrauheit auf die Eisanhaftung untersucht. Die Zielgrößen in diesen Experimenten waren die Schabkraft F_s , die Schubspannung τ_s oder die Scherfestigkeit während Kraft auf das Eis aufgebracht wurde. Dies wurde durch Schaben, Druckeinwirkung auf einen auf einer Oberfläche festgefrorenen Eisblock mit einem Kolben oder in Zentrifugen-Adhäsions-Tests realisiert. Die Scherfestigkeit und die Schabekraft sinken mit fallender Oberflächenrauheit [22, 30, 33].

Dies lässt sich auf der einen Seite durch die größere Kontaktfläche zwischen Eis und Oberfläche und zum anderen durch das unterschiedliche Abtragsverhalten des Eises erklären. Bei höheren Oberflächenrauheiten bricht das Eis während des Abtrags. Dies steigert die Schabekraft [22]. Dotan et al. [33] erläutern den Anstieg der Eisanhaftung bei zunehmender Oberflächenrauheit mit der höheren mechanischen Verankerung der Wassertropfen an der Oberfläche. Es konnte festgestellt werden, dass die Eisanhaftung bei einer polierten Oberfläche zwar reduziert, aber nicht komplett verhindert, werden kann.

Zwieg [23] zeigte in Strömungsexperimenten, dass auch dabei die oben genannten Bedingungen gelten.

$$Ra \downarrow \rightarrow \tau_s, F_s \downarrow$$

Okawa et al. [36] sagen aus, dass eine existierende **Oberflächenoxidschicht** (Oxid) unterkühltes Wasser hemmt auf einer Oberfläche festzufrieren. Matsumoto et al. [32] konnten die gleiche Abhängigkeit von der Schubspannung τ_s zeigen. Sie zeigten, dass mit zunehmender Dauer bei chemischer Entfernung der Oxidschicht und abnehmender Dauer der Neubildung der Oxidschicht (Zeit nach dem Entfernen), die Schubspannung steigt. Diese Abhängigkeiten konnten nicht auf einer Glasplatte, die mit einem dünnen Kupferfilm (124 nm) bedeckt ist, nachgewiesen werden. Dies könnte von Interesse sein. Eine Oberflächenanalyse mit Elektronen-Spektroskopie zeigte, dass die Kupferplatte und die Kupferschicht auf der Glasplatte verschiedene Kupfertypen aufwies, was der Grund für dieses unterschiedliche Verhalten sein könnte [32].

Zwieg [23] erläutert, dass die Struktur dieser Oberfläche und die des Eises aufgrund der auf der Oberfläche vorhandenen Hydroxylgruppen (Adsorption von dissoziierten Wassermolekülen auf der Oberfläche) ähnlich sind. Infolgedessen sinkt die Entropie in der elektrischen Doppelschicht, d.h. der Oxidschicht, und dies fördert die Eisanhaftung. Diese Aussage steht im Widerspruch zu der von Matsumoto et al. [32].

$$Oxid \uparrow \rightarrow \Delta T, \tau_s \downarrow$$

Matsumoto et al. [22] untersuchten den Einfluss verschiedener Parameter auf die Schabekraft eines Polyethylen-Schabers auf einer Edelstahlplatte. Es wurde gezeigt, dass die **Unterkühlung** ΔT eines Fluids einen wesentlichen Einfluss auf die Schabekraft F_s hat. Mit Fotografien wurde gezeigt, dass bei konstanter Additivkonzentration und Oberflächentemperatur, der Wert der Unterkühlung die Eisstruktur beeinflusst. Bei geringer Unterkühlung formte das Eis eine glatte Oberfläche. Bei höheren Unterkühlungswerten wurde das Eis schütter und bildete Dendriten. Bei schütterer Eisstruktur werden geringere Schabekräfte benötigt um die Eisschicht von der Wärmeübertrageroberfläche abzutragen. Zunehmende Oberflächentemperaturen T_s verursachten die gleiche Eisstruktur und somit dieselbe Erhöhung der Schabekraft.

Auch Hirata et al. [21] konnten zeigen, dass mit abnehmender Kühltemperatur T_c die Kohäsionskraft auf der Eisplatte zunahm.

Zwieg [23] machte Experimente, in denen heterogene Oberflächen benutzt wurden, um Eisbildung an definierten Orten zu erzeugen. Aufgrund der stetig freigesetzten Kristallisationswärme konnte der Kälteträger an der Wärmeübertrageroberfläche nicht die nötige Unterkühlung erreichen, um den Kristallisationsprozess auf der gesamten Oberfläche hervorzurufen. Aber als die Unterkühlung, bei konstanter Additivkonzentration und konstantem Volumenstrom, stark erhöht wurde, nahm auch die Eisanhaftung, aufgrund der Temperaturabsenkung im Kühlkreislauf, zu.

$$\Delta T \downarrow, T_s \uparrow, T_c \downarrow \rightarrow F_s \uparrow$$

Matsumoto und Kobayashi [31] konnten keine Abhängigkeit der Schubspannung τ_s vom **Wärmestrom** \dot{Q} zeigen, während bei Hirata et al. [21] bei einem sehr hohen Wärmestrom die gebildete Eisplatte nicht allein durch deren Auftriebskraft entfernt werden konnte.

$$\tau_s \neq f(\dot{Q})$$

Okawa et al. [36] zeigten, dass die mögliche Unterkühlung von Wasser auf einer Kupferplatte, mit abnehmender **Abkühlrate**, steigt.

$$\partial T / \partial t \downarrow \rightarrow \Delta T \uparrow$$

Für Gummimaterialien fand Andersson [37] heraus, dass die Grenzflächenschubspannung τ_S für **Glastemperaturen** T_G über -60 °C zunimmt. Bis zu dieser Temperatur bleibt die Grenzflächenschubspannung näherungsweise konstant.

$$T_G \uparrow \rightarrow \tau_S \uparrow$$

Der **Additivgehalt** x_{Add} beeinflusst die Eisstruktur. Je höher der Gehalt des Additivs, desto breiiger wird das Eis und ist deshalb auch einfacher von der Oberfläche zu entfernen [22]. Hirata et al. [21] und Frank et al. [46] bestätigten den Einfluss des Additivgehalts auf die Eisstruktur.

$$x_{Add} \uparrow \rightarrow F_S \downarrow$$

Matsumoto und Kobayashi [31] zeigten, dass eine Oberflächenbehandlung mit **UV-Strahlen** die Schubspannung τ_S reduziert, während sie sich durch die Behandlung mit **Plasma Strahlung** erhöht. Es konnte auch gezeigt werden, dass die Schubspannung τ_S von der Zeitdauer zwischen der Behandlung und den Versuchen abhängt. Aufgrund dieser Zeitabhängigkeit wird der Einfluss dieser Behandlungsmethoden im hier vorgestellten Projekt nicht untersucht.

$$UV \rightarrow \tau_S \downarrow, \text{ Plasma} \rightarrow \tau_S \uparrow$$

Der Einfluss auf die **Eisbildungszeit** t_{if} , d.h. die Zeit die das Eis zu Verfügung hatte, um auf einer Stahloberfläche zu wachsen, auf die Struktur des Eises, wurde untersucht. Mit zunehmender Eisbildungszeit wuchs mehr Eis entlang der Oberfläche. Dadurch wurde die Dichte des Eises erhöht und die benötigte Schabekraft stieg an. [22]

$$t_{if} \uparrow \rightarrow F_S \uparrow$$

Es konnte gezeigt werden, dass die **Anzahl der Schabevorgänge** N_o in Kratzverdampfern einen Einfluss auf die Schabekraft hat. Dies erläutern Matsumoto et al. [22] mit Experimenten, die von Matsumoto und Kobayashi im Jahr 2007 durchgeführt wurden. Sie zeigten, dass die Kraft, die notwendig ist, um Eis von einer Stahloberfläche abzukratzen, kleiner ist, als die Kraft, die benötigt wird, um es von einer Eisoberfläche abzukratzen. Und da mit jedem Mal Kratzen kleine Mengen Eis auf der Wärmeübertrageroberfläche zurückbleiben, erhöht sich die Schabekraft mit

zunehmender Anzahl an Schabevorgängen. Dies zeigt, dass das anfängliche Anfrieren von Eis auf der Wärmeübertrageroberfläche dringend vermieden werden sollte.

$$N_o \uparrow \rightarrow F_s \uparrow$$

Die **Oberflächenenergie** γ hat zwei Teile, den dispersen γ^d und den polaren γ^p Teil. Der polare Teil umfasst alle Dipol-Wechselwirkungen sowie die Wasserstoffbrücken. Der disperse Teil steht für die Van-der-Waals-Kräfte. Die **Polarität** ist als $x_p = \gamma^p / \gamma$ definiert [38]. Aufgrund dieses Zusammenhangs werden Oberflächenenergie und Polarität gemeinsam diskutiert.

Das de Bruyne's Prinzip sagt aus, dass polare und unpolare Stoffpaare nie starke Bindungen aufbauen [23].

Es konnte gezeigt werden, dass die Eisanhaftung mit zunehmender Differenz der Polaritäten von zwei Medien abnimmt [23]. Die Polarität von Wasser ist mit 0.7 sehr hoch. Daher sollte je geringer die Polarität der Oberfläche ist, desto geringer sollte auch die Eisanhaftung auf derselben sein.

Zwieg [23] analysierte einen Kälte adaptierten gefriertoleranten ektothermen Organismus. Dabei wurde die Modellvorstellung entwickelt, dass der Organismus auf seiner äußersten Zellmembran eine Matrix, bestehend aus einer unpolaren Matrix und Keimstellen für die Eisbildung, besitzt. In Untersuchungen, bei denen diese Modellvorstellung in Beschichtungen umgesetzt und diese dann mit einem Kälteträger überströmt wurden, konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, dass Eis auf solchen Keimstellen wächst, ohne auf der unpolaren, die Keimstellen umgebenden, Fläche anzuhafte. So löste sich das Eis, welches sich auf den Keimstellen bildete, entweder sofort und wuchs anschließend in der Strömung, oder es wuchs erst auf den Keimstellen bis es sich von diesen löste, ohne dass es zur Bildung einer durchgehenden Eisschicht auf der Oberfläche kam.

Es wurde beschrieben, dass das Wasser auf polaren Oberflächen bereits Wasserstoffbrücken mit der hydrolysierten Oberfläche bildete. Diese Konstruktion ähnelt dem hexagonalen Eis (Ih), weshalb Eisbildung auf polaren Oberflächen gut gelingt. Auf unpolaren Oberflächen ist die Struktur des Wassers einer Clathrat-Struktur ähnlich und damit sehr verschieden zur Struktur von Eis. Die Bildung von Eis benötigt daher in diesem Fall mehr Energie, um die Clathrat-ähnliche Struktur in Eis zu ändern. Dies hängt von der Polarität der auf der Oberfläche vorhandenen

Gruppen, z.B. der Hydroxyl-Gruppen, ab. Zwieg [23] konnte zeigen, dass eine niedrigere Polarität der Oberfläche, geringere Eisanhaftung F_{ad} verursacht. Crouch und Hartley kommentierten, dass jede hydrophobe Oberfläche auch hydrophile Teile, aufgrund von Verunreinigungen, Defekten und Füllmaterialien, aufweist, sodass es nicht möglich ist, eine rein hydrophobe Oberfläche zu produzieren [23].

$$x_p \downarrow \rightarrow F_{ad} \downarrow$$

Matsumoto und Kobayashi [31] konnten zeigen, dass die Schubspannung τ_s proportional zur Oberflächenenergie γ ist.

$$\gamma \uparrow \rightarrow \tau_s \uparrow$$

Bascom et al. [30] konnten nur eine mäßige Abhängigkeit zwischen steigendem **Kontaktwinkel mit Wasser** θ und abnehmender Eisanhaftung aufzeigen. Es konnte keine Korrelation zwischen hydrophoben Oberflächen mit Kontaktwinkeln zwischen $80 - 120^\circ$ und der Schubspannung τ_s gefunden werden.

$$\tau_s \neq f(\theta)$$

Matsumoto und Kobayashi [31] zeigten auf, dass die Schubspannung auf einer mit **Fluor** beschichteten Kupferplatte, im Vergleich zu einer reinen Kupferplatte, niedriger ist. Zwieg [23] erhielt Ergebnisse für fluoridierte Oberflächen, die höhere Eisanhaftung aufweisen, als nicht fluoridierte Oberflächen. Diese Ergebnisse stehen denen von Matsumoto und Kobayashi [31] entgegen. Es wurde angenommen, dass die geordnete Eisstruktur einen Dipol im Fluor Atom induziert, was zu einer Wasserstoffbrückenbindung führt, wodurch die Eisanhaftung gefördert wird.

$$\tau_s \neq f(\text{Fluor})$$

Es kann zusammengefasst werden, dass die meisten Forschungsarbeiten bzgl. der Eis-Oberflächen Wechselwirkungen für Luft- und Raumfahrt durchgeführt wurden. Nur wenige Forschungsarbeiten präsentieren Informationen für die Eisadhäsion an Fest-Flüssig-Grenzflächen in wässrigen Lösungen, wie es für die Eisbreierzeugung der Fall ist. Der Haupteinflüsse für Eisbreianwendungen scheinen die Polarität, die Oberflächenrauheit und die Temperaturdifferenz zwischen Wärmeübertrageroberfläche und Fluid (Unterkühlung) zu sein. Aus praktischen Gründen (Umsetzung in einem Eisbreierzeuger) werden schwankende Faktoren wie UV-Strahlung nicht

weiter betrachtet. Der Einfluss der Oxidschicht auf die Eisadhäsion wird insofern berücksichtigt, als nur Wärmeübertrager mit einer Oxidschicht, wie sie in der Praxis vorkommt, für die Untersuchungen verwendet werden.

2.4 Messmethode

Das verwendete Messverfahren ist angelehnt an die von Nývlt [10] vorgeschlagene polytherme Messmethode. Diese wird in der chemischen Industrie verwendet, um die Breite der metastabilen Zone von wässrigen Lösungen zu bestimmen. Bei der polythermen Messmethode (siehe Abb. 9) wird die zulässige Unterkühlung ΔT (gegenüber dem Sättigungszustand), entsprechend der zulässigen Übersättigung Δc , ermittelt. Dazu wird die Temperatur einer Lösung mit einer konstanten Abkühlrate ausgehend von der Sättigungstemperatur soweit gesenkt, bis die ersten Kristalle detektiert werden können. Diese Versuche werden mit verschiedenen Abkühlraten durchgeführt. Auf einer logarithmischen Skala aufgetragen zeigt sich ein linearer Zusammenhang zwischen erreichbarer Unterkühlung und der Abkühlrate. [10]

Die polytherme Messmethode soll für die Untersuchung der zulässigen Temperaturdifferenz zwischen Wärmeübertrageroberfläche und Schmelztemperatur des Fluides, bei der die Wärmeübertrageroberfläche eisfrei bleibt, adaptiert werden. Um die Benennung zu vereinfachen wird diese Unterkühlung im Folgenden als zulässige Wandunterkühlung ΔT_{zul} bezeichnet. Bei der Adaption der polythermen Messmethode auf die Untersuchung von Eisbrei-Mischungen ist zu beachten, dass Wasser in diesem Fall das auskristallisierende Medium und nicht, wie in den Versuchen von Nývlt, das Lösungsmittel ist. Als Starttemperatur wird die Sättigungstemperatur entsprechend der Schmelztemperatur der jeweiligen Wasser-Ethanol-Mischung gewählt. In erster Näherung wird ein direkter linearer Zusammenhang zwischen der Abkühlrate und der maximalen Wandunterkühlung ΔT_{max} erwartet. Die Ergebnisse der Einzelmessungen der maximalen Wandunterkühlung ΔT_{max} werden gegenüber der Abkühlrate aufgetragen. Es wird eine Gerade durch die ermittelten Punkte gelegt und extrapoliert. Dadurch erhält man einen Punkt $dT/dt \rightarrow 0$. Für diesen Punkt ist die Induktionszeit, d. h. die Zeitspanne vom Überschreiten der Schmelztemperatur bis zum Detektieren neu entstandener Kristalle, für das System theoretisch unendlich. Selbst nach unendlich langer Zeit wird in der metastabil übersättigten/unterkühlten Lösung keine Keimbildung

auftreten. Dies ist damit die zulässige Wandunterkühlung ΔT_{zul} , bei der ein Eintreten einer heterogenen Oberflächenkeimbildung am gekühlten Wärmeübertrager nicht zu erwarten ist.

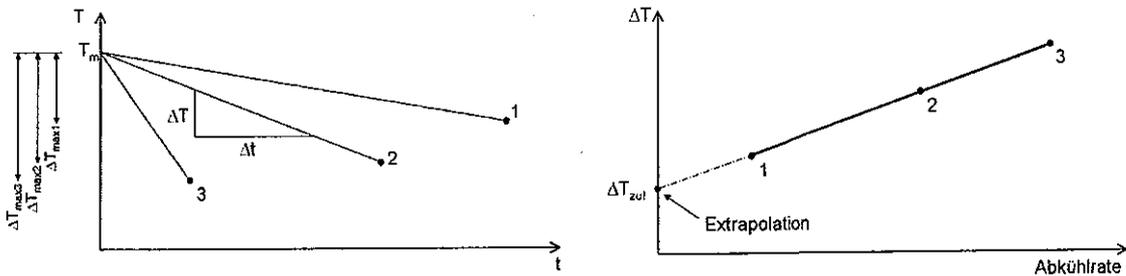


Abb. 9: Adaptierte polytherme Messmethode, links: Gemessene Temperatur über der Zeit; rechts: linearer Zusammenhang zwischen der zulässigen Wandunterkühlung ΔT_{zul} und der Abkühlrate (Ableitung der in der linken Grafik dargestellten Abkühlrampe) (In Anl. an [10]).

3 Experimentelles

3.1 Versuchsaufbauten

3.1.1 Kristallisationsprüfstände

Zur Durchführung der notwendigen Untersuchungen mit der Zielgröße „zulässige Wandunterkühlung“ wurden zwei baugleiche Prüfstände aufgebaut. Mit diesen Prüfständen werden Versuche durchgeführt „bis das Fluid am Wärmeübertrager oder in der wässrigen Lösung kristallisiert“ (vgl. Abb. 10). Daher werden diese Prüfstände im Folgenden als Kristallisationsprüfstände bezeichnet. Fotografien der Kristallisationsprüfstände sind in den Abb. 11, Abb. 12 und Abb. 13 dargestellt.



Abb. 10: Typischer Verlauf einer Kristallisation mit destilliertem Wasser.



Abb. 11: Kristallisationsprüfstand „KrisI“ im Labor des Instituts für Kälte-, Klima- und Umwelttechnik an der Hochschule Karlsruhe.



Abb. 12: Kristallisationsprüfstand „KrisI“ auf der Hannover Messe 2010 auf dem BMBF-Stand.



Abb. 13: Kristallisationsprüfstand „KrisII“.



Der Prüfstand besteht aus einem Aluminiumbehälter mit einem Volumen von etwa 2,5 l, in dem sich der zu untersuchende Kälteträger, ein Wasser-Ethanol-Gemisch, befindet.

Schnittzeichnungen des Versuchsbehälters sind in Abb. 14 dargestellt. Der Boden des Behälters ist aus transparentem Polycarbonat gefertigt, um dadurch den Kristallisationsprozess beobachten und mit einer Kamera aufzeichnen zu können. Zur Thermostatisierung wurde ein Kupferrohr um den Aluminiumbehälter gewickelt. Das Rohr wird mit einem Kälteträger beaufschlagt, der durch ein Thermostatbad vom Typ Julabo FP 45 temperiert wird. Das Fluid wird mittels eines Propellerrührers gerührt. Dies dient zum einen zur Homogenisierung der Temperaturverteilung im

Behälter und zum anderen wird durch die Strömung der Wärmeübergangskoeffizient an der Kühlfingeroberfläche vergrößert.

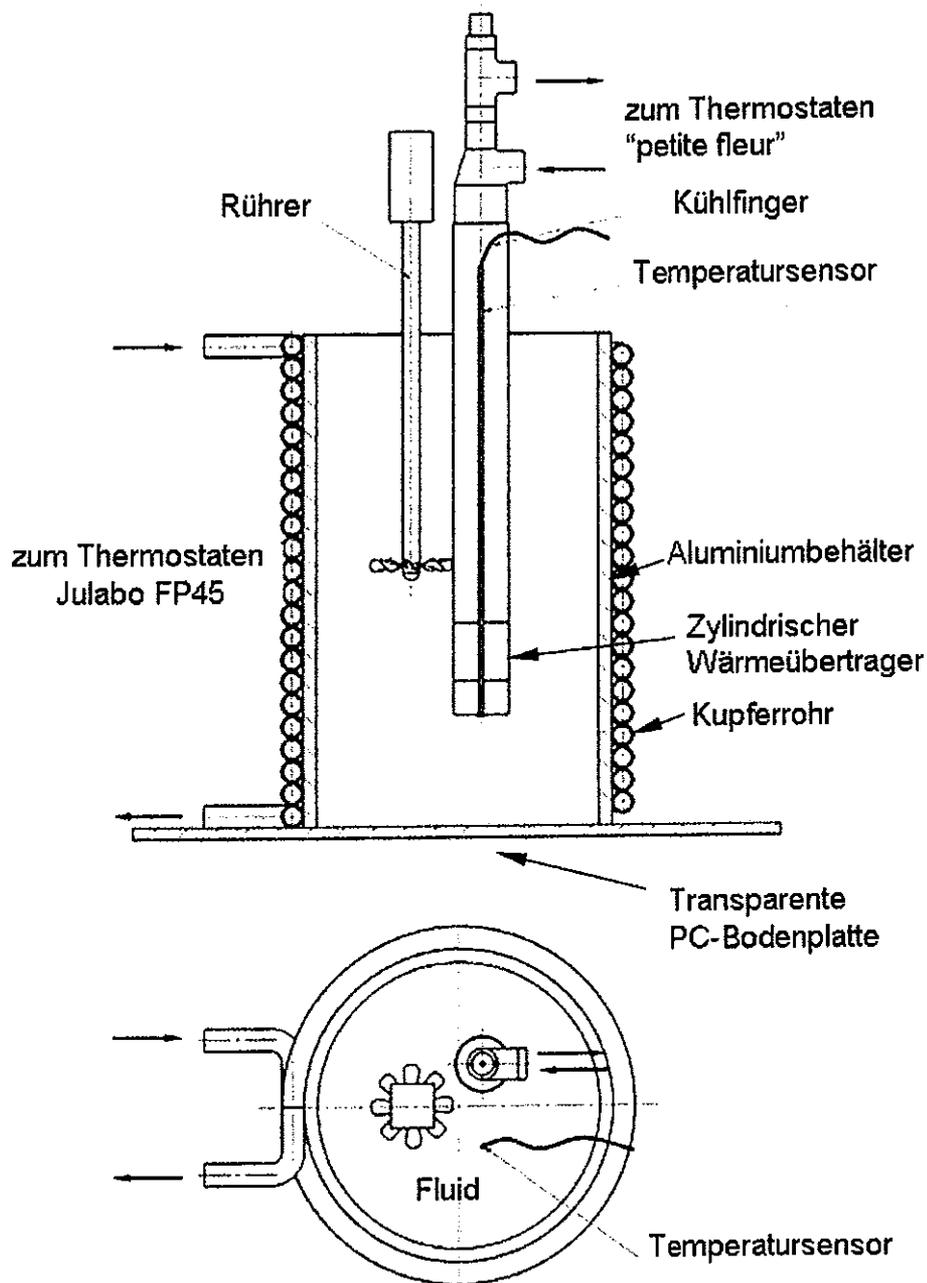


Abb. 14: Schnittzeichnungen: Seitenansicht und Draufsicht Fluidbehälter.

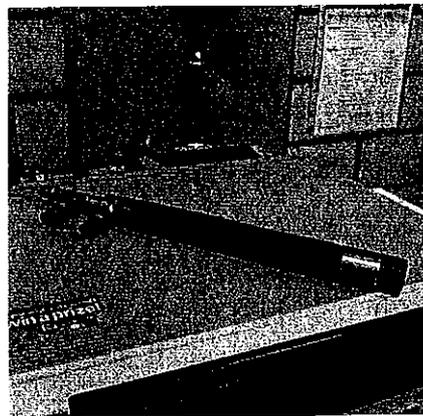
Die Hauptkomponente des Prüfstandes ist der Kühlfinger. Der Kühlfinger ist ein Rohr-in-Rohr-Wärmeübertrager. Dieser wurde während des Projektes zweimal optimiert. Daher bestehen drei verschiedene Versionen des Kühlfingers (siehe Abb. 15). Version 1 wurde nicht für auszuwertende Messungen verwendet, ist jedoch auf verschiedenen Abbildungen zu sehen (vgl. Abb. 10) und wird daher der Vollständigkeit halber mit aufgeführt. Version 2 und 3 sind, bis auf den

Wärmeübertrager, gleich aufgebaut. Die Außenwand des Kühlfingers ist aus drei Teilen zusammengesetzt (siehe Abb. 15 b) und c)). Ein zylindrischer Metall-Wärmeübertrager, hier jeweils aus Kupfer, ist eingeschlossen von zwei PVC Teilen. Diese haben gegenüber dem Metall einen deutlich reduzierten Wärmedurchgang. Damit ist sichergestellt, dass der kälteste Teil des Kühlfingers der zu untersuchende Wärmeübertrager, d.h. das Metallrohrstück, ist. Ein weiterer Grund für die Verwendung von PVC am oberen Kühlfingerteil ist die Vermeidung von unkontrollierter Resublimation von Wasserdampf (Ausfrieren von Kondensat) aus der Luft, das am Kühlfinger anhaften könnte (dies war das Hauptproblem von Kühlfinger V1). Eispartikel, die auf diese Weise an der Grenzfläche zwischen Luft und Fluid entstehen oder von der gekühlten Wand in das Fluid gelangen, können als Störung im metastabilen System die Kristallisation einleiten. Der zylindrische Metall-Wärmeübertrager kann beschichtet und behandelt oder auch komplett durch ein anderes Material ersetzt werden. Dies ermöglicht die Untersuchung des Einflusses der Wärmeübertrageroberfläche auf die zulässige Wandunterkühlung. Auf der Innenseite des Kühlfingers fließt 99-%iges Ethanol als Kälte-träger, das durch einen Umwälzthermostaten, Typ Huber petite fleur, (Kälteleistung bei 0 °C: 450 W) temperiert wird.

Der Kälte-träger überträgt die gewünschte Temperaturrampe auf den Kühlfinger. Temperaturen werden in diesem Versuchsaufbau mit Thermoelementen und Widerstandsthermometern gemessen. Ein Thermoelement ist in der Mitte des Fluidbehälters positioniert (Temperatursensor, Abb. 14), um die Bulktemperatur des Fluides zu messen.



a) V1



b) V2



c) V3

Abb. 15: Kühlfinger verschiedene Versionen.

In Version 2 des Kühlfingers wird die Temperatur des Kühlfinger-Wärmeübertragers T_{KF} (weiter bezeichnet mit Kühlfingertemperatur) auf der Innenseite desselben, an einer Stelle, gemessen. Zwei Querschnitte des Kühlfingers sind in Abb. 16a und Abb. 16c dargestellt. Ein Thermoelement wurde in einem Kapillarrohr positioniert, welches an die Innenseite des Kühlfinger-Wärmeübertragers

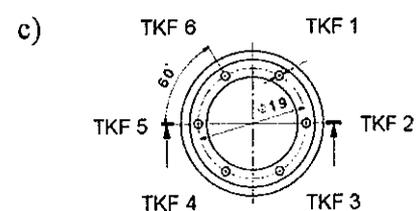
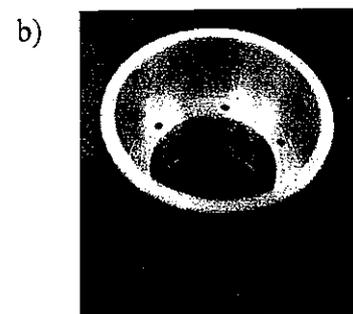
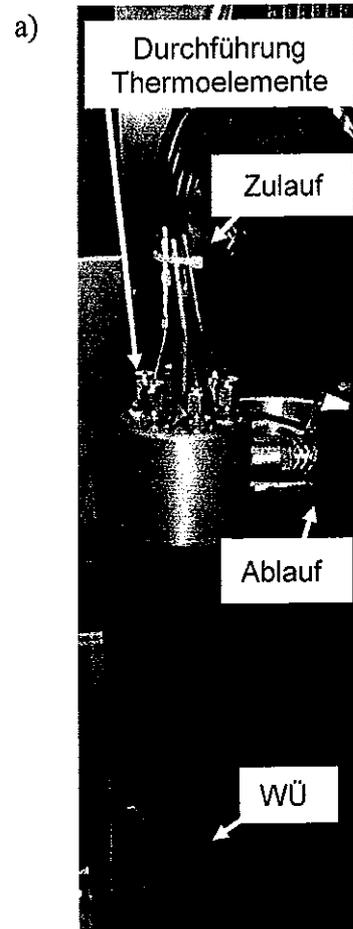
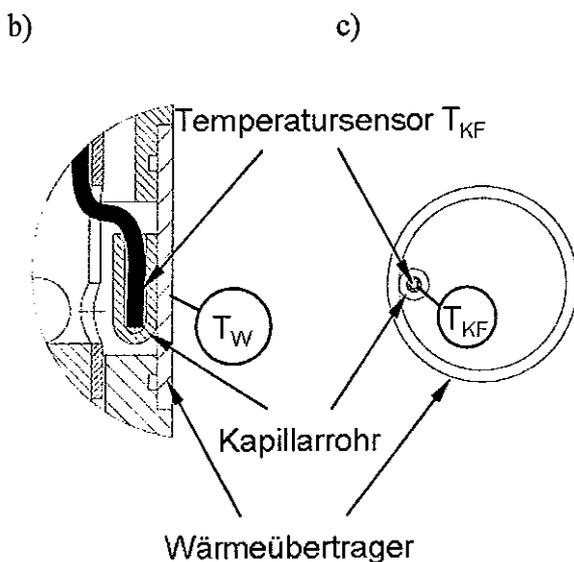


Abb. 16: (links)
a) Kühlfinger V2. b) Thermoelement (schwarz), auf der Innenseite des Kühlfinger-Wärmeübertragers, in einem am Wärmeübertrager angelöteten Kapillarrohr. c) Querschnitt durch den Kühlfinger.

Abb. 17: (rechts)
a) Kühlfinger V3. b) Wärmeübertrager c) Querschnitt durch den Wärmeübertrager mit sechs Temperaturmessstellen (TKF).

angelötet wurde. Dieser Aufbau gewährleistet einen guten Wärmeübergang vom Kühlfinger-Wärmeübertrager auf das Thermoelement und somit eine kurze Reaktionszeit.

In Abb. 17a ist der Kühlfinger Version 3 mit einem Kupfer-Wärmeübertrager dargestellt. Im oberen Teil des Kühlfingers sind die Anschlüsse an den Umwälzthermostaten zu sehen, ebenso wie die Einführungen für sechs Temperaturfühler (6x Thermoelement Typ T mit 1 mm Durchmesser), die zur Messung der Temperatur in der Wärmeübertragerwand T_{KFI} an sechs verschiedenen Stellen äquidistant auf dem Umfang des Wärmeübertragers verteilt, dienen. Ein vergrößerter Wärmeübertrager aus Aluminium ist in Abb. 17b zu sehen. Diese Abbildung zeigt drei von sechs Bohrungen mit einem Durchmesser von 1,1 mm. In diese werden die o.g. Temperaturfühler zur Messung der Wärmeübertrager-Wandtemperatur eingebracht. Abb. 17c zeigt eine Draufsicht des Wärmeübertragers.

Die Temperatur an der Wärmeübertrageroberfläche T_w wird jeweils rechnerisch bestimmt.

Alle gemessenen Temperaturen werden durch eine Messdatenerfassung, Typ Agilent, auf den Computer übertragen. Dort werden die Daten von einem LabVIEW-Programm geloggt und weiter verarbeitet. Weiterhin wird der Versuchsablauf über das LabVIEW-Programm gesteuert.

3.1.2 Prototyp

Zur Durchführung industrienaher Messungen wurde ein Prototyp gebaut. Darin kann auf einer großen Wärmeübertragerfläche mit definierten Strömungsbedingungen die Kombination der aus den Kristallisationsmessungen jeweils besten Versuchsbedingungen getestet werden. Die Strömungsform, wobei die Strömung des Eisbreis von laminar bis turbulent regelbar ist, wird mittels der Kanalgeometrie und dem Massenstrom errechnet. Der Ethanolgehalt im Eisbrei wird mittels einer Dichtemessung bestimmt, für die der Kälteüberträger, der auch mit Heat Transfer Fluid (HTF) bezeichnet wird, vollständig flüssig vorliegen muss. Der Eisanteil wird ebenfalls über eine Dichtemessung ermittelt, wobei bei dieser Messung die Gesamtdichte des Eisbreis bestimmt wird. Als Wärmeübertrager kann das in den Kristallisationsversuchen als optimal ermittelte Material verwendet werden. Ein Schema des Prototypen ist in Abb. 18 zu sehen.

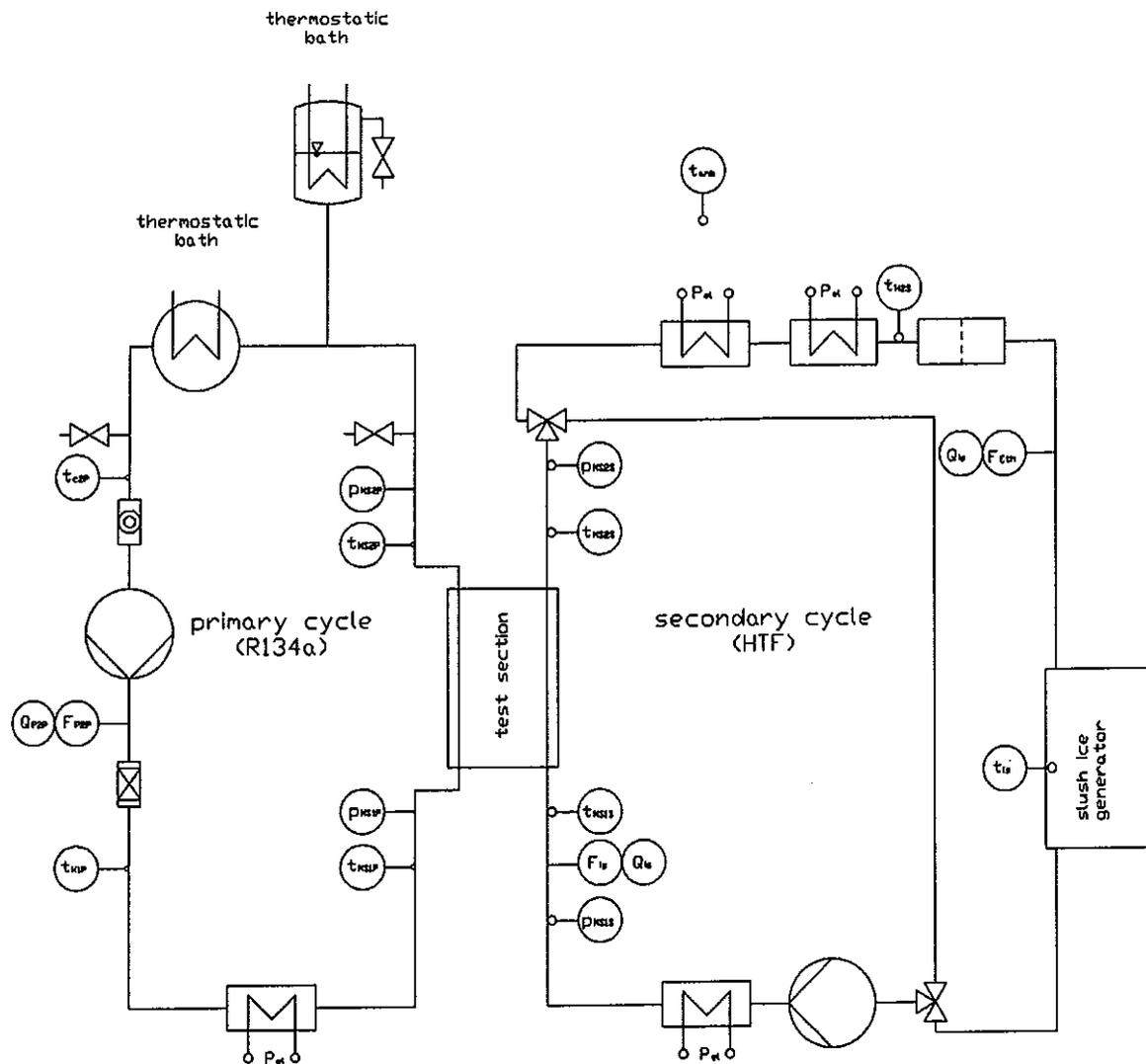


Abb. 18: Schema Prototyp.

Der Wärmeübertrager (die Messstrecke) hat eine Wärme übertragende Oberfläche von $20 \times 600 \text{ mm}^2$. Sie ist modular aufgebaut. Oberhalb der Bodenplatte aus Polycarbonat (PC) befindet sich ein mit R134a gefüllter Aluminium-Minichannel. Dieser ist gefolgt von einer Kupferplatte, die zur Homogenisierung des Temperaturverlaufs dient. Darüber ist eine Temperaturmessvorrichtung positioniert, die sich aus einer Leiterplatte mit über der Länge des Wärmeübertragers (600 mm) an fünf Stellen verteilt angelöteten Pt1000 Surface Mounted Design (SMD)-Bauteilen und einer darüber liegenden PMMA-Folie mit derselben Höhe wie die SMD-Bauteile und Aussparungen an den Stellen der SMD-Bauteile und deren Lötstellen. Durch die PMMA-Folie können Lufteinschlüsse in der Messstrecke vermieden werden. Diesem Aufbau folgt ein sogenannter schlechter Wärmeleiter, hier eine Platte aus Edelstahl, über welchen mit Hilfe einer zweiten auf der Oberseite der Edelstahlplatte

positionierten baugleichen Temperaturmessvorrichtung ein Temperaturgefälle gemessen werden kann. Zu oberst bilden die sogenannte Messplatte und eine Konstruktion aus Polycarbonat den Strömungskanal, der von Eisbrei durchflossen wird. Die Messstrecke ist so aufgebaut, dass die Messplatte ohne großen Aufwand gewechselt werden kann, um so das Kristallisationsverhalten des Kälteträgers auf verschiedenen Wärmeübertragermaterialien und -oberflächenstrukturen zu untersuchen. Durch die Messung der Temperaturen t_{HTF} , t_a , t_b und der über den Druck im Kältemittelkreislauf ermittelten Temperatur t_{R134a} und die Kenntnis über Wärmeleitfähigkeiten und Abmaße der einzelnen Schichten innerhalb der Messstrecke kann die Temperatur t_{Wand} an der Oberfläche des Wärmeübertragers errechnet werden. Eine Fotoreihe der Messstrecke ist in Abb. 19 und ein Querschnitt der Messstrecke, inkl. der verwendeten Materialien und des Temperaturverlaufs in der Messstrecke, in Abb. 20 dargestellt.

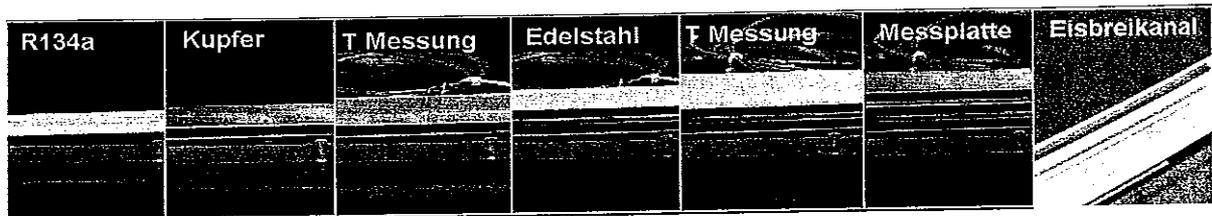


Abb. 19: Aufbau der Messstrecke.

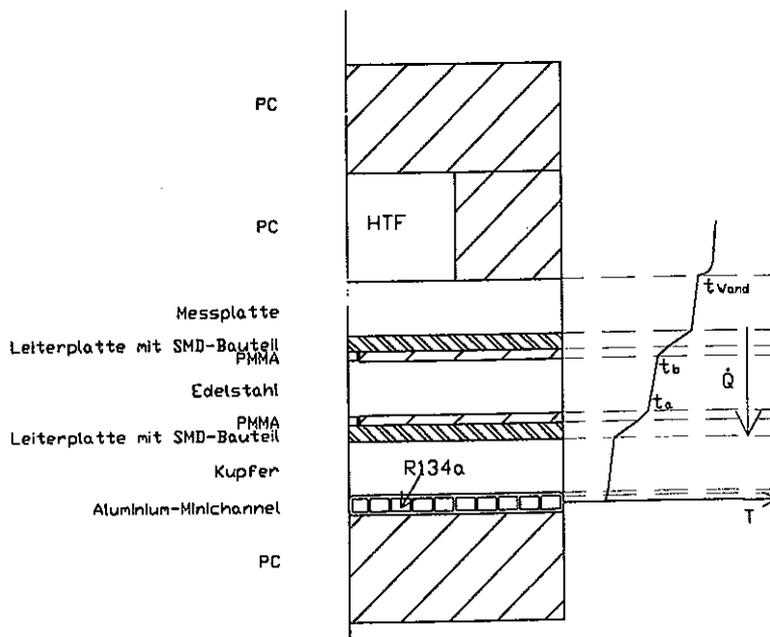


Abb. 20: Querschnitt der Messstrecke unter Angabe von Materialien und Temperaturprofil [40].

3.2 Vergleichsmessungen ohne Eispartikel

Zur Validierung der Messmethode und als Vergleich für die Messungen mit Eispartikeln im System zu Beginn der Messung ($x_{\text{Eis}} > 0$) wurden Experimente zur Bestimmung der zulässigen Wandunterkühlung zur Vermeidung von heterogener Keimbildung an einer Wärmeübertrageroberfläche in einphasigen Wasser-Additiv-Gemischen, also ohne Eispartikel zu Beginn der Messung ($x_{\text{Eis}} = 0$) durchgeführt.

Es musste nachgewiesen werden, dass die an die polytherme Messmethode von Nývlt [10] angelehnte Messmethode für die Untersuchungen von wässrigen Lösungen für die Eisbreierzeugung anwendbar ist.

Die Durchführung der Experimente mit Ethanol als Additiv, sowie die Auswertung dieser Experimente werden im Folgenden näher erläutert.

3.2.1 Experimente

In den Experimenten wird ein Wärmeübertrager in einem Fluidbehälter mit einer Temperaturrempe beaufschlagt und soweit abgekühlt bis Eisbildung an der Wärmeübertrageroberfläche detektiert wird. Daraus wird die maximale Unterkühlung für jede Messung ΔT_{max} und weiterhin die für den jeweiligen Additivgehalt zulässige Wandunterkühlung ΔT_{zul} durch Extrapolation ermittelt, bei der die Wärmeübertrageroberfläche dauerhaft eisfrei bleibt. Als Fluid wird ein Gemisch aus destilliertem Wasser und Additiv verwendet, das zu Beginn jeder Messung vollständig geschmolzen vorliegt. Die Transparenz des einphasigen Fluids erlaubt neben der Ermittlung über die Temperaturmessung auch eine optische Ermittlung des Kristallisationszeitpunktes.

Messablauf

Eine Messreihe besteht aus sechs Messzyklen mit jeweils fünf Messungen. Eine Messung umfasst das einmalige Durchfahren einer Temperaturrempe und damit einen Kristallisationsvorgang. Je Messzyklus werden fünf Messungen mit der gleichen Rampensteigung durchgeführt. Ein solcher Messzyklus ist beispielhaft in Abb. 21 dargestellt. Eine Messreihe setzt sich somit aus 30 Messungen mit sechs verschiedenen Rampensteigungen zusammen.

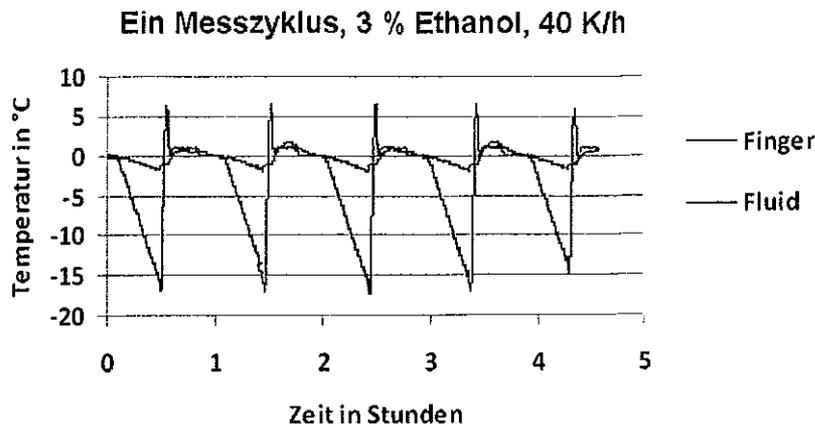


Abb. 21: Temperaturentwicklung eines Messzyklus mit einer Ethanol-Wasser-Mischung mit 3 % (w/w) Ethanolgehalt.

Der Temperaturverlauf des Kühlfinger-Wärmeübertragers (Kupferrohrstück) ist durch die untere, blaue Linie dargestellt. Die Temperatur startet zum Zeitpunkt $t = 0$ h leicht oberhalb der aus dem Mischungsverhältnis des Fluides nach Melinder [26] berechneten Schmelztemperatur des Wasser-Ethanol-Gemisches. Die Temperatur wird so lange reduziert, bis die Eisbildung/Kristallisation durch einen Sprung der im Kühlfinger-Wärmeübertrager gemessenen Temperatur detektiert werden kann (Abb. 22, Bereich 2). Der Kristallisationsvorgang wird im weiteren Verlauf dieses Berichts näher beschrieben. Nach der Kristallisation am Kühlfinger-Wärmeübertrager wird der Sollwert der Temperatur im Kühlfinger-Wärmeübertrager auf einen Wert oberhalb des Fluid-Schmelzpunktes angehoben und dort für eine gegebene Zeitspanne gehalten, um sicherzugehen, dass alle anhaftenden Eiskristalle aufgeschmolzen wurden, bevor die nächste Rampe startet. Die Reihenfolge der Messungen darf deren Ergebnisse nicht beeinflussen. Ein Nachweis dessen wurde geführt und ist in 4.2.5 näher beschrieben. Die Fluidtemperatur variiert weniger stark als die Kühlfingertemperatur. Sie wird etwa auf Schmelztemperatur des Fluides gehalten und reduziert sich nur wenig aufgrund des Wärmeentzugs durch den Kühlfinger. Der Sollwert des Fluides wird nach der Detektion der Eisbildung ebenfalls auf eine Temperatur oberhalb dessen Schmelzpunktes angehoben um sicherzustellen, dass alle Eiskristalle im Fluid aufgeschmolzen wurden, bevor die nächste Rampe startet. Nach jedem Aufschmelzen wird die Starttemperatur für Fluid und Kühlfinger-Wärmeübertrager erneut eingeregelt.

Durchführung der Messungen

Zu Beginn eines Messzyklus wird das zu untersuchende Fluid (destilliertes Wasser oder eine Mischung aus destilliertem Wasser und Ethanol) präpariert. Der Ethanolgehalt des Fluids bestimmt dessen Schmelzpunkt, der als wichtiger Parameter in die Auswertung der Messungen eingeht. Das Fluid wird in den Versuchsbehälter gegeben und Kühlfinger, Rührer und Temperatursensoren werden darin positioniert, der Propeller des Rührwerks befindet sich dabei auf Höhe des Kühlfinger-Wärmeübertragers.

Am LabVIEW-Programm wird nun der Messablauf definiert. Die Temperaturrampe für den Kühlfinger wird im Messprogramm über drei Parameter vorgegeben: Start- und Endtemperatur der Rampe (beide Werte beziehen sich auf den im Kühlfinger gemessenen Temperaturwert T_{KF}) und die Zeitdauer. Die Starttemperatur entspricht in diesen Messungen der Schmelztemperatur des Fluids. Diese wird für eine vorgegebene Zeitspanne gehalten, bevor mit dem Durchfahren der Rampe der Kühlfingertemperatur begonnen wird. Die Endtemperatur wird niedriger als die zu erwartende Temperatur, bei der die Oberflächenkeimbildung vermutlich einsetzt, gewählt. So wird sichergestellt, dass die Rampe nicht abbricht, bevor die Kristallisation stattgefunden hat. Der Sollwert für die Bulktemperatur des Fluids wird der Starttemperatur für die Temperaturrampe gleichgesetzt. Der Temperatursensor zur Regelung der Fluidtemperatur durch das Thermostatbad Julabo FP45 ist im Versuchsbehälter direkt neben dem Temperatursensor zur Messung der Bulktemperatur positioniert. Dieser ist nicht in Abb. 14 dargestellt. Nach dem Einsetzen der Kristallisation wird auch der Sollwert für die Fluidtemperatur im Versuchsbehälter auf die Auftautemperatur angehoben. Diese Auftautemperatur wird für eine vorgegebene Zeitspanne gehalten. Dadurch soll sichergestellt sein, dass alle Eiskristalle aufgeschmolzen wurden, bevor die nächste Rampe startet. Nach dem Starten des Messprogrammes wird der Messzyklus komplett durch das LabVIEW-Programm gesteuert. Der Anwender kann die Messungen beobachten und die Filmaufzeichnung zum Zeitpunkt der erwarteten Kristallisation starten.

3.2.2 Auswertung

Eine vereinfachte Graphik der gemessenen Temperaturen ist in Abb. 22 dargestellt. Die obere, magentafarbene Linie zeigt die Fluidtemperatur und die untere, blaue Linie die Temperatur des Kühlfinger-Wärmeübertragers T_{KF} . Die Starttemperatur ist für beide Größen gleich ①. Dann wird der Kühlfinger mit der

Kühlrampe dT/dt beaufschlagt ②. Die Kühlfingertemperatur senkt sich gemäß der vorgegebenen Rampensteigung, während die Temperatur des Fluids T_F langsam der Temperatur des Kühlfingers nachläuft. Der charakteristische Verlauf der Temperatur am tiefsten Punkt stellt die Eisbildung am Kühlfinger-Wärmeübertrager, d. h. die Kristallisation, dar ③. Nach der Eisbildung werden Fluid und Kühlfinger wieder aufgetaut ④. Eine vergrößerte Darstellung des Kristallisationsvorganges ist in Abb. 23 zu sehen. Punkt 1 zeigt die minimale in diesem Experiment erreichte Kühlfingertemperatur T_{KF} . In Phase 2 findet die Kristallisation statt. Die Temperatur steigt aufgrund des plötzlichen Freiwerdens der latenten Kristallisationswärme während des Kristallisationsprozesses. In Phase 3 reagiert das Thermoelement auf das weiterhin durch den Thermostaten gekühlte Ethanol im Kühlfinger. Die Rampe wurde noch nicht abgebrochen. Die höhere Steigung nach der Kristallisation erklärt sich mit der isolierenden Wirkung der sich um den Wärmeübertrager am Kühlfinger bildenden Eisschicht. Die minimale am Kühlfinger gemessene Temperatur direkt vor dem Einsetzen der Oberflächenkeimbildung an der kalten Kühlfinger-Wärmeübertragerwand ist sehr wichtig für die Ermittlung der zulässigen Wandunterkühlung. Für die Ermittlung der zulässigen Wandunterkühlung werden die Daten einer ganzen Messreihe benötigt. Jede Messung ergibt eine Unterkühlung ΔT_{max} als Differenz zwischen der minimalen Kühlfingertemperatur T_{KF} und der Schmelztemperatur T_m des Fluids. In Anlehnung an die polytherme Messmethode von Nývlt, entspricht der Sättigungszustand der Schmelztemperatur T_m des Fluids. Diese Unterkühlungswerte gelten jeweils für das gewählte Fluid, die verwendete Wärmeübertrageroberfläche, die Rührergeschwindigkeit und die eingestellte Abkühlrate. Die verschiedenen Werte und Abkühlraten können in Diagrammen, ähnlich den weiter unten gezeigten, aufgetragen werden. Aus den Einzelwerten für ΔT_{max} wird dann durch Extrapolation der Wert für die zulässige Wandunterkühlung ΔT_{zul} ermittelt.

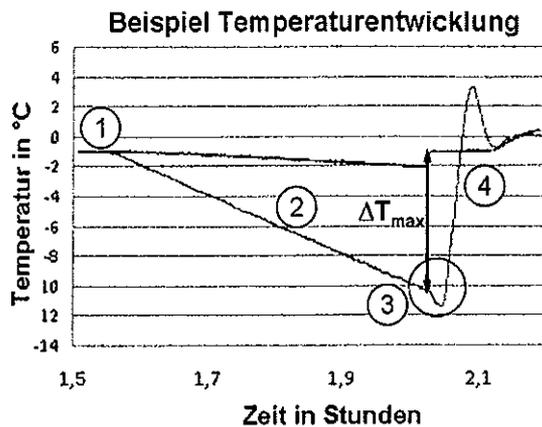


Abb. 22: Temperaturverlauf im Kühlfinger während einer polytherm durchgeführten Messung. 1 – Start für Kühlfinger und Fluidbulk bei Schmelztemperatur des Fluids T_m ; 2 – Abkühlung mit Abkühlrate $\partial T/\partial t$; 3 – Eisbildung an der Wärmeübertrageroberfläche \rightarrow maximale Unterkühlung im Kühlfinger $\Delta T_{\max} = T_{KF} - T_m$; 4 – Auftauvorgang.

— Finger
— Fluid

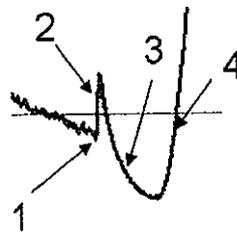


Abb. 23: Zoom auf den Kristallisationszeitpunkt (Abb. 22: ©).

3.3 Messungen mit Eispartikeln (Eisbrei)

3.3.1 Experimente

Mit den hier vorgestellten Experimenten wird der Einfluss des Zusatzstoffgehalts in einer Eisbreimischung auf dessen zulässige Wandunterkühlung untersucht.

Die Versuchsdurchführung entspricht, mit einigen Anpassungen an das Fluid Eisbrei, der in Kapitel 3.2.1 beschriebenen. Der Versuchsbehälter wird mittels eines Thermostatbades auf einer konstanten Temperatur gehalten, so dass die Temperatur des Eisbreis etwa dem Gefrierpunkt der initialen Wasser-Ethanol-Mischung entspricht. Ein Scheibenrührer sorgt für eine gleichmäßige Durchmischung des Eisbreis. In den Experimenten wird der Wärmeübertrager mit einer Temperaturrampe beaufschlagt und soweit abgekühlt, bis eine Eisbildung an der Wärmeübertrageroberfläche durch eine Änderung in der Rampensteigung detektiert wird. Daraus wird die maximale Unterkühlung für jede Messung ΔT_{\max} ermittelt. Weiterhin wird durch Extrapolation (siehe Abbildung 9) die für den jeweiligen Ethanolgehalt zulässige Wandunterkühlung ΔT_{zul} errechnet, bei der die Wärmeübertrageroberfläche dauerhaft eisfrei bleibt. Es werden Versuche mit Ethanolgehalten von $x_{\text{Eth}} = 6, 9$ und 12 \% (w/w) durchgeführt.

Der Messablauf, die Auswertung und die Ergebnisse der Versuche werden im Folgenden vorgestellt.

Messablauf

Eine Messreihe setzt sich, wie bei den Vergleichsmessungen ohne Eispartikel, aus insgesamt 25 Einzelmessungen zusammen. Eine Messung umfasst das einmalige Durchfahren einer Temperaturrempe und damit einen Eisbildungsvorgang. Je Messzyklus (Abb. 24) werden fünf Messungen mit der gleichen Rampensteigung durchgeführt. Für eine Messreihe werden fünf Messzyklen mit unterschiedlichen Rampensteigungen gefahren.

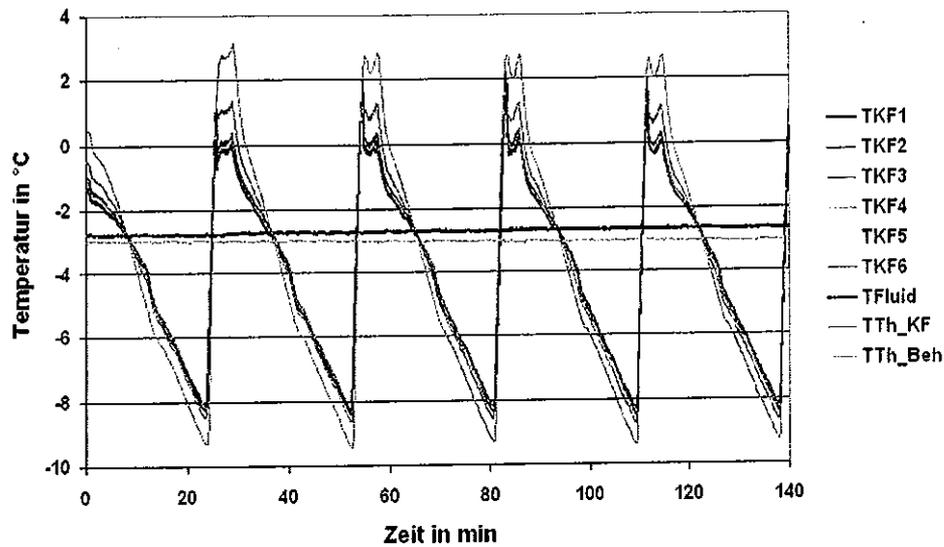


Abb. 24: Ein Messzyklus.

Die Temperaturverläufe der sechs Temperaturen der Kühlfingerwand T_{KF1} bis T_{KF6} (blau) und die Temperatur im Umlaufthermostaten zur Temperierung des Kühlfingers T_{Th_KF} (grau) weisen eine Zickzackform auf. Temperatursensoren mit nahezu konstanter Temperatur sind die Fluidtemperatur T_{Fluid} (dunkelgrün) und darunter die Temperatur des Thermostatbades zur Kühlung des Versuchsbehälters T_{Th_Beh} (hellgrün).

Der Messablauf einer Einzelmessung wird in einem LabVIEW-Programm durch Eingabe der Rampendaten und des Abtauvorgangs, geregelt auf die gemittelte Kühlfingertemperatur, vorgegeben. Die Rampendaten umfassen die Starttemperatur der Rampe, die Endtemperatur und die Rampendauer. Für den Abtauvorgang werden eine Temperatur und die Abtaudauer vorgegeben. Jede Messung startet mit einer Kühlfingertemperatur oberhalb der Schmelztemperatur der Ethanolmischung, die dem Eisbrei zugrunde liegt. Nach dem Erreichen der Starttemperatur wird dem Kühlfinger durch den Umwälzthermostaten die im LabVIEW-Programm vorgegebene Temperaturrempe aufgeprägt. Sobald der Temperaturverlauf der

Kühlfingertemperatur einen deutlichen Steigungswechsel verzeichnet wird die Messung noch einige Minuten fortgesetzt, bevor der Auftauvorgang eingeleitet wird. Es wird solange abgetaut, bis das am Kühlfinger angelagerte Eis abgeschmolzen ist bzw. sich ein am Kühlfinger gebildeter Eisring von diesem abgelöst hat. Die Abtauphase wird so kurz als möglich gehalten um ein Auftauen der Eisbreivorlage zu vermeiden. Nach dem Abtauen des Kühlfingers wird die nächste Messung gestartet.

Durchführung der Messungen

Zu Beginn des Experimentes wird eine Wasser-Ethanol-Mischung mit dem gewünschten Ethanolgehalt angerührt. Fünf Liter dieser Mischung werden in eine handelsübliche Slusheisanlage der Firma MonsterSlush, Typ Faby 2, zur Speiseeisherstellung gegeben und die Eisbreivorlage wird hergestellt. Der initiale Eisgehalt der Eisbreimischung befand sich bei den Experimenten bei durchschnittlich 3 bis 6,5 % (w/w), bestimmt über eine Temperaturmessung und Auswertung über Stoffdaten von Melinder [26]. Sobald die gewünschte Eisbreizusammensetzung erreicht ist werden etwa 2,5 l des Eisbreis aus der Slusheisanlage entnommen und in den bereits vortemperierten Versuchsbehälter eingefüllt. Der Versuch wird unmittelbar gestartet. Der Eisbrei im Versuchsbehälter wird mittels eines Scheibenrührers gerührt. Die Rührerdrehzahl wird dabei über ein Rührwerk eingestellt. Die Rührerdrehzahl wird für jeden Versuch so gewählt, dass eine Durchmischung des Eisbreis sichtbar ist, sich aber keine Trombe im Versuchsbehälter bildet.

3.3.2 Auswertung

Zur Analyse der Messdaten werden die folgenden Größen benötigt:

- Temperaturen zum Zeitpunkt der Vereisung
 - Temperatur im Kühlfinger-Wärmeübertrager
 - Temperatur des Eisbreis
- Steigung der Temperaturrampe, der die Kühlfingertemperatur unterliegt
- Schmelzpunkt, entsprechend dem initialen Ethanolgehalt, des Ethanol-Wasser-Gemisches

Zur Bestimmung des **Zeitpunktes, an dem die Vereisung am Kühlfinger auftritt**, werden die Messdaten der Kühlfingertemperatur auf eine Steigungsänderung hin untersucht. Eine Steigungsänderung zeigt die Vereisung des

Kühlfinger-Wärmeübertragers an. Voruntersuchungen haben gezeigt, dass die Vereisung zumeist im Bereich von zwei Temperatursensoren eintritt, darum werden die Daten dieser beiden Temperatursensoren zur Auswertung herangezogen. Der Zeitpunkt des Beginns der Vereisung ist der Zeitpunkt der Steigungsänderung an dem Temperatursensor an welchem sie zuerst detektiert wurde.

Die Vereisung zeigt sich im Temperaturverlauf in verschiedenen Ausprägungen. Diese Ausprägungen lassen sich grob in zwei verschiedene Arten einteilen. Die Steigung ändert sich in einer Rechtskrümmung (Abb. 25) oder in einer Linkskrümmung (Abb. 25 rechts). Sowohl die Rechts- als auch die Linkskrümmung können verschieden stark ausgeprägt sein. In manchen Fällen ist eine Linkskrümmung nicht mehr vom Rauschen des Temperaturverlaufs zu unterscheiden.

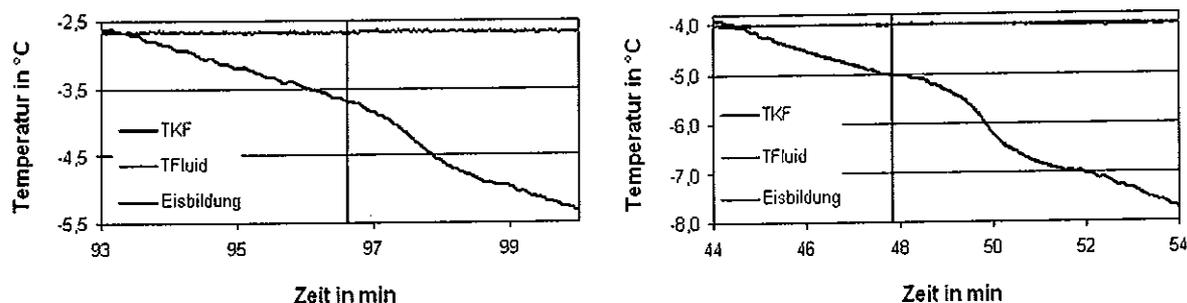


Abb. 25: Verschiedene Ausprägungen der Eisbildung: Rechtskrümmung (links) und Linkskrümmung (rechts).

Die Rechtskrümmung, eine Absenkung der Rampensteigung, ist begründet durch den zunehmenden Wärmeleitwiderstand infolge der wachsenden Eisschicht um den Kühlfinger-Wärmeübertrager. Die Linkskrümmung, eine kurzzeitige Erhöhung der Kühlfingertemperatur, entsteht aufgrund der schnell freigesetzten Schmelzwärme infolge der Eisbildung am Kühlfinger-Wärmeübertrager (vgl. [41]). Einer Linkskrümmung folgt immer auch eine Rechtskrümmung durch das Festfrieren von Eis an der Kühlfingeroberfläche. Danach wird die Steigung in beiden Fällen wieder flacher bis es dem Regler gelingt dem Kühlfinger-Wärmeübertrager erneut eine lineare Rampe aufzuprägen.

Es liegt die Vermutung nahe, dass es zur Ausprägung einer Linkskrümmung kommt, wenn die Kristallisationsgeschwindigkeit hoch ist. Der Regler ist träge und daher kann die schnell frei gewordene Schmelzwärme nicht sofort durch den

Tabelle 1: Berechnung Autokorrelation.

Autokorrelation	$KOR(X_t; X_{t+k}) = \frac{KOVAR(X_t; X_{t+k})}{\sigma_t \cdot \sigma_{t+k}} \quad (1)$
Kovarianz	$KOVAR(X_t; X_{t+k}) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n ((X_{t,i} - \bar{X}_t)(X_{t+k,i} - \bar{X}_{t+k})) \quad (2)$
Mittelwert	$\bar{X}_t = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_{t,i} \quad (3)$
Autokorrelation angewendet	$KOR(X_t; X_{t+k}) = \frac{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n ((X_{t,i} - \bar{X}_t)(X_{t+k,i} - \bar{X}_{t+k}))}{\sigma_t \cdot \sigma_{t+k}} \quad (4)$

Kühlfinger-Wärmeübertrager abgeführt werden. Ist die Kristallisationsgeschwindigkeit gering so kann die Schmelzwärme direkt abgeführt werden, ohne dass eine Erhöhung der Temperatur am Kühlfinger-Temperatursensor registriert wird.

Für die Versuchsauswertung wird ein Zeitraum definiert, in welchem die Eisbildung stattgefunden haben könnte. Dieser Zeitraum startet eine halbe Minute nach dem Unterschreiten der Fluidtemperatur durch die Kühlfingertemperatur und endet zu einem Zeitpunkt, der deutlich sichtbar nach der Vereisung liegt.

Die Steigungsänderung, welche die Vereisung anzeigt, wurde mit Hilfe einer gefensternten Autokorrelationsfunktion detektiert.

Der Autokorrelationskoeffizient $KOR(X_t; X_{t+k})$ zeigt den über die Standardabweichungen σ_t und σ_{t+k} standardisierten linearen Zusammenhang zwischen einer Datenreihe X_t und derselben um eine Anzahl Messwerte k verschobenen Datenreihe X_{t+k} mit jeweils n einbezogenen Messpunkten [42]. Bei einem perfekten linearen Zusammenhang zwischen den beiden Datenreihen bekommt der Autokorrelationskoeffizient einen Wert von 1. Besteht keinerlei linearer Zusammenhang so wird der Wert des Autokorrelationskoeffizienten 0. Die Berechnung des Autokorrelationskoeffizienten ist in Tabelle 1 dargestellt.

Reddy [43] gibt als Faustformel für die Stärke des linearen Zusammenhangs an:

- $abs(KOR) > 0,9$ → starker linearer Zusammenhang
- $0,7 < abs(KOR) < 0,9$ → moderater linearer Zusammenhang
- $0,7 > abs(KOR)$ → schwacher linearer Zusammenhang.

In den Abb. 26 und Abb. 27 ist die Anwendung der Autokorrelationsfunktion auf die Analyse einer Steigungsänderung, hier eine Rechtskrümmung, dargestellt. Die untere (blaue) Linie zeigt die Messdaten beginnend bei Messpunkt x (strichpunktierte Senkrechte). Die obere (orange) Linie zeigt dieselben Messdaten verschoben um die Anzahl Messpunkte k , hier $k=2$, beginnend bei Messpunkt $x+k$ (gepunktete Senkrechte). Die Verschiebung (lag) k ist einer der beiden Parameter der Autokorrelationsfunktion. Der zweite Parameter ist die Anzahl der in die Berechnung einbezogenen Messpunkte n . Üblicherweise werden bei der Autokorrelation die Messdaten des gesamten Datensatzes, hier also der gesamten Messung mit einbezogen. Diese Vorgehensweise ist für die Detektion einer Steigungsänderung jedoch nicht zielführend, da sie nur einen einzigen Autokorrelationskoeffizienten ergeben würde, der über den Zeitpunkt der Steigungsänderung keine Aussage machen kann. Die Erzeugung eines zeitlichen Verlaufes von Autokorrelationskoeffizienten ist notwendig. Daher wird ein Autokorrelationskoeffizient jeweils über ein Fenster von n (hier $n=9$) Messpunkten

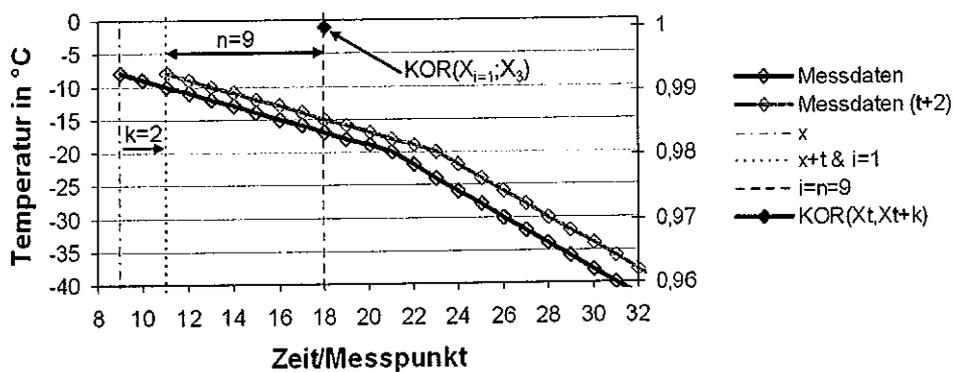


Abb. 26: Parameter der Autokorrelation.

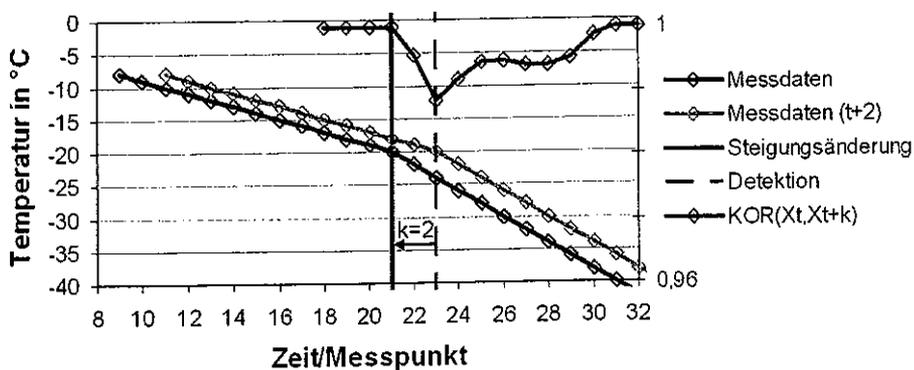


Abb. 27: Anwendung der Autokorrelation auf die Detektion einer Steigungsänderung.

berechnet (gefensterte Autokorrelation). Der Bereich der einbezogenen Messpunkte

ist in Abb. 26 für den ersten Punkt der Autokorrelation ($KOR(X_{i=1}; X_3)$) durch die gepunktete und die gestrichelte Linie markiert und mit „n=9“ gekennzeichnet. In diesem Beispiel wird der Autokorrelationskoeffizient jeweils für die 9 vorausgehenden Messpunkte berechnet. Das Fenster befindet sich also vor dem aktuellen Zeitpunkt. Der Autokorrelationskoeffizient wird für jedes n Messpunkte umfassende Fenster der gesamten Messung berechnet und in Abhängigkeit der Zeit aufgetragen.

Praktisch wird die Autokorrelation mithilfe von Microsoft Excel 2003 als Korrelation von x und y berechnet, indem eine Messreihe in einer weiteren Spalte um einen Faktor k verschoben eingetragen wird und die Daten dieser beiden Spalten miteinander korreliert werden.

In Abb. 27 zeigt die grüne Kurve die aus den Datenreihen „Messdaten“ und „Messdaten (t+2)“ errechneten Werte des Autokorrelationskoeffizienten für jeden einzelnen Messpunkt. Wird der Autokorrelationskoeffizient für einen Bereich gebildet, in dem beide Kurven über alle einbezogenen Messpunkte n parallel verlaufen, so besteht ein perfekter linearer Zusammenhang und der Autokorrelationskoeffizient ergibt sich zu 1. Sobald der Zeitpunkt, an dem die Steigungsänderung der Originalkurve (blau) erfolgt, überschritten wird, sinkt der Wert des Autokorrelationskoeffizienten unter 1. Er sinkt immer weiter bis zu dem Zeitpunkt an dem die Datenreihe „Messdaten (t+2)“ die Steigungsänderung erfährt. Dort hat der Verlauf des Autokorrelationskoeffizienten ein Minimum. Von dort an steigt der Wert wieder an, bis beide Kurven erneut parallel verlaufen und alle einbezogenen Messpunkte n die Steigungsänderung passiert haben. Ab diesem Zeitpunkt beträgt der Autokorrelationskoeffizient wieder 1. Da die Autokorrelationsfunktion in diesem Beispiel die Daten der n-1 vorhergehenden Messpunkte einschließt, ist das Erreichen des perfekten linearen Zusammenhangs gegenüber der Steigungsänderung der Messung „Messdaten (t+2)“ verzögert. Der Zeitpunkt der Steigungsänderung im hier vorgestellten Temperaturverlauf kann somit über den Zeitpunkt des Minimums im Verlauf des Autokorrelationskoeffizienten abzüglich einer Zeitdauer, entsprechend einer Anzahl von k Messpunkten, errechnet werden.

In der Realität verläuft allerdings keine Temperaturkurve so linear wie die in Abb. 27 dargestellte. In Abb. 28 oben ist beispielhaft das Messdiagramm einer Messung dargestellt. Die abfallende (blaue) Linie zeigt die Temperatur, gemessen am Kühlfingersensor T_{KF1} , geglättet mit dem arithmetischen Gleitmittelwert (Moving

Average) über fünf Messpunkte (MA5). Die nahezu waagerechte (grüne) Linie zeigt den geglätteten Fluidtemperaturverlauf. Die schwarzen gestrichelten Linien markieren Start- und Endzeitpunkt des Bereiches in dem es zur Eisbildung kommen kann. Eine Minute umfasst hierbei 50 Messpunkte. In Abb. 28 unten ist grün der Verlauf der Autokorrelation mit der Zeit dargestellt. Da die Messungen einem Rauschen unterliegen, bleibt der Autokorrelationskoeffizient, auch in dem Bereich, in dem die Messungen parallel verlaufen, unterhalb von eins. Dennoch entspricht der Verlauf des Autokorrelationskoeffizienten weiterhin dem vorgestellten, nur weniger eindeutig.

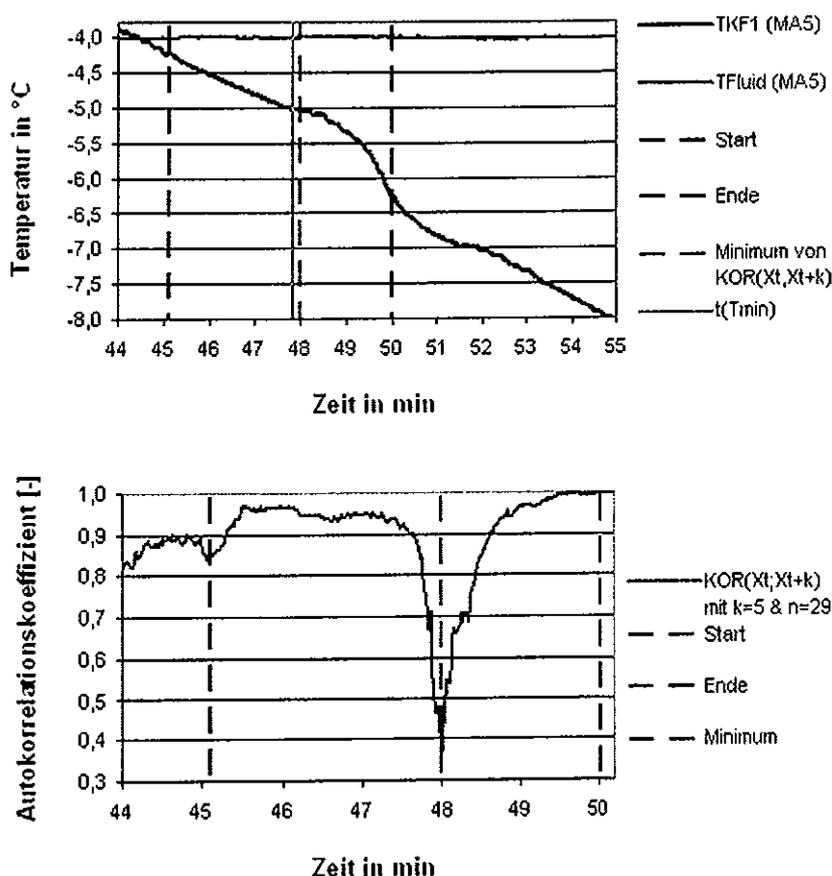


Abb. 28: Beispiel der Detektion der Eisbildung mittels Autokorrelation; oben: Temperaturverlauf, unten: Verlauf der Autokorrelation über die Zeit.

In realen Messungen kann es, abhängig von der Ausprägung der Eisbildung am Kühlfinger im Verlauf der Temperaturmessung und der Variation der Parameter k und n zur Berechnung des Autokorrelationskoeffizienten, zu Abweichungen zwischen dem Minimum im Verlauf des Autokorrelationskoeffizienten und dem Zeitpunkt der Steigungsänderung (=Vereisung) kommen. Zur eindeutigen Detektion der Steigungsänderung im Temperaturverlauf mit Hilfe der Autokorrelationsfunktion sind

Autokorrelationsverläufe mit eindeutigen Minima erforderlich. Eine Voruntersuchung hat ergeben, dass die Steigungsänderungen der meisten Ausprägungen des Temperaturverlaufes während der Eisbildung am Kühlfinger-Wärmeübertrager in den hier vorgestellten Messungen mit einer Parameterkombination von Verschiebung lag $k=5$ und einbezogener Messpunktzahl von $n=29$ detektiert werden konnten. Daher wurde diese Parameterkombination für alle Messungen angewendet. War bei einer Messung für den Autokorrelationsverlauf bei diesen Einstellungen kein eindeutiges Minimum zu erkennen, wurden diese Parameter variiert und es wurde das Ergebnis einer Parameterkombination, die einen Autokorrelationsverlauf mit eindeutigem Minimum aufwies, herangezogen. Als Eisbildungszeitpunkt wird der Zeitpunkt der minimalen Kühlfingertemperatur vor dem Zeitpunkt des Korrelationsminimums $t(T_{\min})$ definiert. Weist der Temperaturverlauf eine Linkskrümmung auf, wie z.B. in Abb. 27, so wird ein Zeitpunkt kurz vor dem des Korrelationsminimums gefunden. Durchläuft die Kühlfingertemperatur eine Rechtskrümmung (vgl. Abb. 25 links), so entspricht der Zeitpunkt der minimalen Temperatur dem Zeitpunkt des Korrelationsminimums.

In Abb. 28 unten ist rot gestrichelt der Zeitpunkt des Minimums der Autokorrelation in dem Bereich, in dem die Eisbildung möglich ist, eingetragen. Dieser Zeitpunkt ist auch in Abb. 28 oben mit einer senkrechten rot gestrichelten Linie markiert. Die linke (orange) Linie markiert den Zeitpunkt der Minimaltemperatur kurz vor dem Korrelationsminimum und somit den Punkt der Eisbildung.

In wenigen Fällen ist die Autokorrelation zu sensibel und detektiert das Rauschen des Messwertes anstatt einer wahren Linkskrümmung oder in den Verläufen der Autokorrelationsfunktion lassen sich auch mit Variation der Parameter Verschiebung lag k und einbezogene Messpunkte n keine eindeutigen Minima erreichen. In diesen Fällen wird der Eisbildungszeitpunkt mithilfe eines Vergleiches des bei einem weiterhin linearen Temperaturverlauf erwarteten Temperaturwertes mit der tatsächlich gemessenen Temperatur, bestimmt.

Die **Temperatur im Kühlfingerwärmeübertrager** zum Zeitpunkt der Vereisung wird bestimmt als die über fünf Messwerte mit dem arithmetischen Gleitmittelwert (MA5) errechnete Temperatur des Kühlfingertemperaturfühlers, bei welchem die Eisbildung zuerst detektiert wurde.

Die gesuchte **Fluidtemperatur** ist die geglättete (MA5) Temperatur des Fluids zum Zeitpunkt der Vereisung.

Die **Rampensteigung** wird im linear verlaufenden Teil der Temperaturrampe anhand der Originaldaten (ungeglättet)

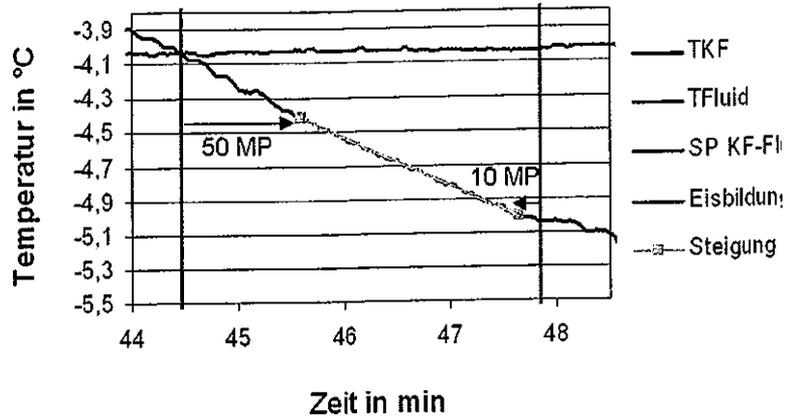


Abb. 29: Zeitraum zum Bestimmung der Rampensteigung: 50 MP nach dem Schnittpunkt von T_{Fluid} und T_{KF} ; 10 MP vor der Detektion.

ermittelt. Dazu wird ein Zeitraum herangezogen, der 50 Messpunkte nach dem Schnittpunkt (SP) der Fluidtemperatur (T_{Fluid}) mit der Kühlfingertemperatur (T_{KF}) startet und 10 Messpunkte (MP) vor der Detektion der Vereisung endet. Ist der dadurch abgebildete Bereich zu kurz (z.B. <20 Messpunkte) können Start- und Endzeitpunkt verschoben werden. Der Startpunkt kann in Richtung Schnittpunkt Fluid-/Kühlfingertemperatur verschoben werden, wenn keine sichtbaren Schwankungen im Verlauf der Kühlfingertemperatur zu erkennen sind. Der Endzeitpunkt für die Berechnung der Rampensteigung kann zu späteren Zeiten hin verschoben werden, wenn die Vereisung eindeutig detektiert wurde und der Verlauf der Kühlfingertemperatur bis hin zum Zeitpunkt der Eisbildungsdetektion linear verläuft. Der Zeitraum ist in Abb. 29 beispielhaft dargestellt.

Der **Schmelzpunkt des Eisbreis** wird rechnerisch aus dem Mischungsverhältnis von Wasser zu Ethanol mit Hilfe von Stoffdaten nach Melinder [26] bestimmt.

4 Ergebnisse

Es soll die richtige Kombination aus Zusatzstoffgehalt, Eisanteil, Strömungsform, Wärmeübertrageroberfläche und Temperaturdifferenz zwischen Wärmeübertrageroberfläche und Eisbrei gefunden werden, mit der es nicht zur Eisbildung bzw. Eisanhaftung an der kalten Wärmeübertrageroberfläche kommt.

Tabelle 2: Messungsübersicht zeigt dazu eine Aufstellung aller Messungen, in welchen die einzelnen genannten Parameter aufgeführt sind. Die folgenden Parameter wurden als Referenz gewählt, wobei die konstant gehaltenen Parameter in ihrem Referenzzustand gewählt wurden und sich nur der aktuell zu untersuchende Parameter nicht im Referenzzustand befand.

- Wärmeübertrager: Kupfer
- Additiv: Ethanol unvergällt
- X_{Add} : 6 %(w/w)
- X_{Eis} : 10 %(w/w)

Die Ergebnisse der einzelnen Messreihen werden im Folgenden vorgestellt.

Tabelle 2: Messungsübersicht.

Wärmeübertrager	Additiv	X_{Add} %(w/w)	X_{Eis} %(w/w)	Rührerdrehzahl min^{-1}	dT/dt K/h
Kupfer	0	0	0	500	10; 20; 30; 40; 50; 60
Kupfer	E_p	3; 6; 9; 12	0	500	10; 20; 30; 40; 50; 60
Kupfer	E_MEK	3; 6; 9; 12	0	500	10; 20; 30; 40; 50; 60
Kupfer	E_MEK-2	3; 6; 9; 12	0	500	10; 20; 30; 40; 50
Kupfer	EG	4; 8; 12; 16	0	500	10; 20; 30; 40; 50
Kupfer	NaCl	2; 4; 6; 9	0	500	10; 20; 30; 40; 50
Kupfer	E_p	6	≈0; 2; 10; 20; 30	var.	10; 20; 30; 40; 50
Aluminium	E_p	6	10	var.	10; 20; 30; 40; 50
Polymerimpregnierung	E_p	6	10	var.	10; 20; 30; 40; 50
Firma gramm	E_p	6	10	var.	10; 20; 30; 40; 50
Kleiderimprägnierung	E_p	6	10	var.	10; 20; 30; 40; 50

4.1 Validierung der Messmethode

In den Versuchen, bei welchen sich zu Beginn der Messungen keine Eispartikel im Fluid befanden, wurden die Versuche zusätzlich zur Beobachtung mittels Temperaturmessung auch mit einer Videokamera aufgezeichnet. Es wurde gezeigt, dass der Zeitpunkt des Beginns des Peaks im Temperaturverlauf (Abb. 30 „Peak bei $x_{\text{Eis}}=0$ “) mit dem Zeitpunkt der Eisbildung im Film übereinstimmt. Messmethode und -aufbau werden daher für die Untersuchung der zulässigen Wandunterkühlung eines Wärmeübertragers in wässrigen Lösungen geeignet angesehen [39]. Ein Vergleich der vorhergehenden Versuche ohne Eispartikel im Fluid und der Versuche mit Eispartikeln im Fluid ($x_{\text{Eis}}>0$) wurde zur Bewertung der Eignung von Messmethode und Versuchsapparatur für die Messungen mit Eispartikeln durchgeführt. In Abb. 30 sind eine Messung bei $x_{\text{Eis}}=0$ (dunkle gestrichelte Linien) und eine Messung mit $x_{\text{Eis}}>0$ (helle Linien) abgebildet. Die blaue Linie zeigt den Verlauf der Wärmeübertragertemperatur (T_{KF}) und die grüne Linie den Verlauf der Fluidtemperatur (T_{Fluid}). Die rote gestrichelte/orange Senkrechte markiert den Zeitpunkt der detektierten Eisbildung. Im Falle der Messungen $x_{\text{Eis}}=0$ befindet sich nach der Eisbildung Eisbrei im Versuchsbehälter und eine Eisschicht um den Wärmeübertrager. Im Falle der Messungen $x_{\text{Eis}}>0$ wird die Bildung einer Eisschicht um den Wärmeübertrager angezeigt, der Wärmeübertrager vereist. Beiden

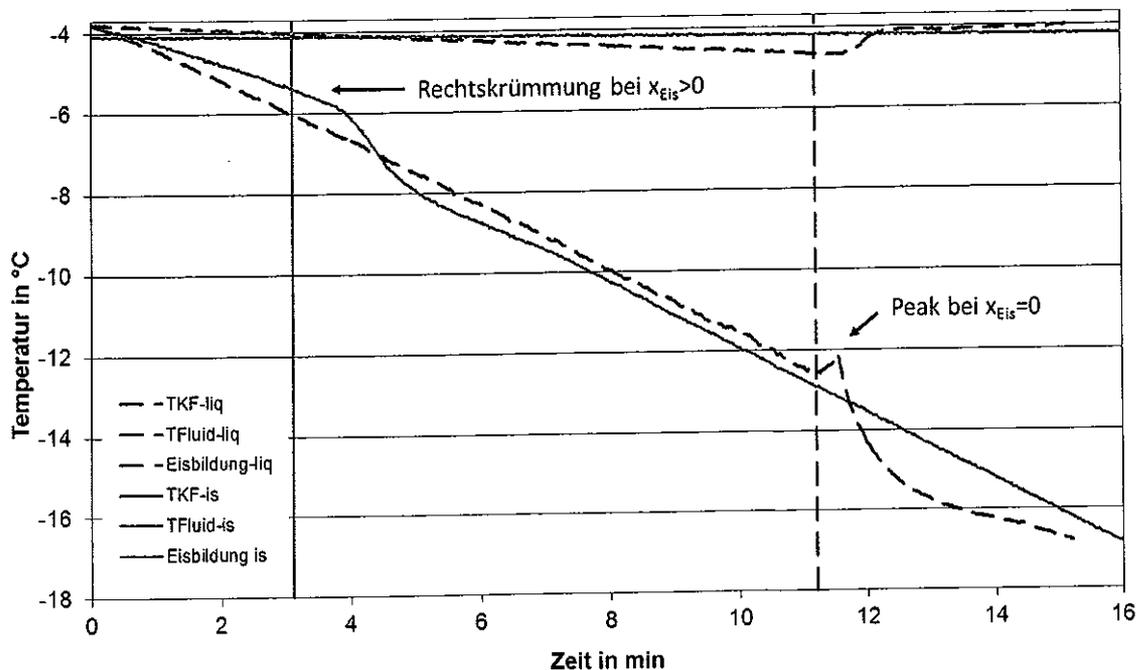


Abb. 30: Vergleich der Temperaturverläufe einer Messung mit $x_{\text{Eis}}=0$ (liq) und einer Messung mit $x_{\text{Eis}}>0$ (is - ice slurry).

Messungen liegt eine wässrige Lösung mit 9 %(w/w) Ethanol zugrunde. Dies entspricht einem Gefrierpunkt der wässrigen Lösung von etwa $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Die Kühlfingertemperatur (T_{KF}) wird sowohl bei den Versuchen mit $x_{\text{Eis}}=0$ als auch bei $x_{\text{Eis}}>0$ bis zur Kristallisationsdetektion mit Hilfe eines entsprechend geregelten Thermostaten linear reduziert. Der Absolutwert der Steigung der Temperaturkurve bei $x_{\text{Eis}}>0$ ist dabei geringer als die Steigung bei $x_{\text{Eis}}=0$. Dies ist vermutlich mit dem deutlich höheren Wärmeübergang und der scheinbar höheren spezifischen Wärmekapazität von Eisbrei gegenüber der von reiner Flüssigkeit zu begründen; der Kühlfingerthermostat kann gar nicht genug Wärme abführen, um die geforderte Rampe zu erreichen, da im Eisbrei stetig Kristallisationsvorgänge stattfinden. Dies führt zur Abgabe der Kristallisationswärme an das Fluid. Diese wirkt der Abkühlung des Fluids entgegen, ein Teil der über den Wärmeübertrager entzogenen Leistung wird durch die Abführung der Kristallisationswärme „verbraucht“. In Eisbrei kann somit bei gleicher Kälteleistung im gleichen Zeitraum die gleiche Masse nur um eine geringere Temperaturdifferenz abgekühlt werden.

Zum Zeitpunkt der ersten Eisbildung weist der Temperaturverlauf bei $x_{\text{Eis}}=0$ (rote gestrichelte Senkrechte in Abb. 30) einen deutlichen Peak auf, gefolgt von einer Rechtskrümmung, einer Erhöhung des Absolutwerts der Steigung. Bei der Vereisung des Kühlfingers bei $x_{\text{Eis}}>0$ (orange Senkrechte in Abb. 30) wird eine Linkskrümmung ausgebildet, der Absolutwert der Steigung reduziert sich kurzfristig, oder es tritt, wie hier dargestellt, direkt eine Rechtskrümmung ein, ohne dass dieser ein ausgeprägter Temperatursprung vorausgeht. Der Eisbildung folgt jeweils ein Abschnitt in dem die Steigung des Temperaturverlaufs einen höheren Absolutwert aufweist als im linearen Rampenbereich, bevor der Regler auf die geänderten Umgebungsbedingungen reagiert und dem Kühlfinger-Wärmeübertrager nach einem Überspringen erneut eine lineare Rampe aufprägt. Nach der Vereisung des Kühlfinger-Wärmeübertragers verläuft die Kühlfingertemperatur bei $x_{\text{Eis}}>0$ parallel zur Kühlfingertemperatur bei $x_{\text{Eis}}=0$, da nun durch die Eisschicht der Wärmedurchgang erschwert ist und der Thermostat den Kühlfinger mit der gewünschten Rampe abkühlen kann.

Die Fluidtemperatur (T_{Fluid}) sinkt bei den Messungen mit $x_{\text{Eis}}=0$ (dunkelgrüne gestrichelte Linie) unter den Gefrierpunkt der wässrigen Lösung. Zum Zeitpunkt der Eisbildung liegt somit eine unterkühlte Lösung vor. Nach der Eisbildung springt die Fluidtemperatur auf ein höheres Niveau, die Gleichgewichtstemperatur des dann vorliegenden Eisbreis (vgl. [17]). Bei den Messungen mit $x_{\text{Eis}}>0$ (hellgrüne Linie)

befindet sich die Fluidtemperatur von vornherein auf Gleichgewichtstemperatur und ändert sich auch bei der Eisbildung am Kühlfinger nicht. Durch das Vorliegen von Eisbrei im Versuchsbehälter kann die Lösung nicht unterkühlt sein. Die Temperatur sinkt im Verlauf des Versuches leicht. Dies spricht für eine Erhöhung des Eisanteils im Eisbrei. Durch eine Erhöhung des Eisanteils wird die Restlösung aufkonzentriert, der Schmelzpunkt der Restlösung sinkt und somit auch die Gleichgewichtstemperatur des Eisbreis.

Zuletzt ist zu erkennen, dass die zulässige Wandunterkühlung, d.h. die Wandunterkühlung bei der gerade noch kein Kristallwachstum an der gekühlten Oberfläche auftritt, bei den Messungen mit Eispartikeln im Fluid ($x_{Eis} > 0$) signifikant geringer ist.

Da der Temperaturverlauf in den Versuchen mit und ohne Eispartikel im Fluid vergleichbar ist, werden Messmethode und -aufbau auch als geeignet angesehen für die Untersuchung der zulässigen Wandunterkühlung eines Wärmeübertragers in wässrigen Lösungen mit $x_{Eis} > 0$. [44]

4.2 Vergleichsmessungen mit $x_{Eis} = 0$

4.2.1 Zulässige Wandunterkühlung in Abhängigkeit des Ethanolgehalts

Tabelle 3: Einstellungen für Messungen $\Delta T_{zul} = f(x_{Eth})$.

Wärmeübertrager	Additiv	x_{Add}	x_{Eis}	Rührerdrehzahl	dT/dt
		%(w/w)	%(w/w)	min ⁻¹	K/h
Kupfer	0	0	0	500	10; 20; 30; 40; 50; 60
Kupfer	E_p	3; 6; 9; 12	0	500	10; 20; 30; 40; 50; 60
Kupfer	E_MEK	3; 6; 9; 12	0	500	10; 20; 30; 40; 50; 60
Kupfer	E_MEK-2	3; 6; 9; 12	0	500	10; 20; 30; 40; 50

Als Referenzoberfläche wurde eine unbehandelte Kupferoberfläche mit $R_a = 0,2566 \mu m \pm 0,0815 \mu m$ gewählt. Als Medium wurden Wasser-Ethanol-Mischungen mit Ethanolgehalten von 0 bis 12 %(w/w) genutzt. Die Experimente wurden mit Abkühlraten von 10 K/h bis 60 K/h durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 31 dargestellt.

Die Abszisse der Diagramme (a) bis (e) zeigt die Abkühlrate, während die Ordinaten die an der Innenseite des Kühlfinger-Wärmeübertragers gemessene maximale Wandunterkühlung $\Delta T_{max} = T_{KF} - T_m$ mit Bezug auf die Schmelztemperatur darstellen. Jeder Punkt entspricht einer Messung. Der bei Abkühlrate 0 K/h markierte Punkt zeigt den Wert für die zulässige Wandunterkühlung ΔT_{zul} bei dem es nicht zur

Eisbildung an der kalten Wärmeübertrageroberfläche kommt und die Wärmeübertrageroberfläche somit dauerhaft eisfrei bleibt. Bei näherer Betrachtung der Messdaten scheint der erwartete Verlauf eines linearen Zusammenhangs zwischen zulässiger Wandunterkühlung ΔT_{zul} und Abkühlrate nur hinreichend genau zu sein. Die Tendenz, dass bei abnehmender Abkühlrate die mögliche Unterkühlung ebenfalls abnimmt kann aber gezeigt werden. Dieses Ergebnis passt zu den Erkenntnissen von Okawa et al. [36].

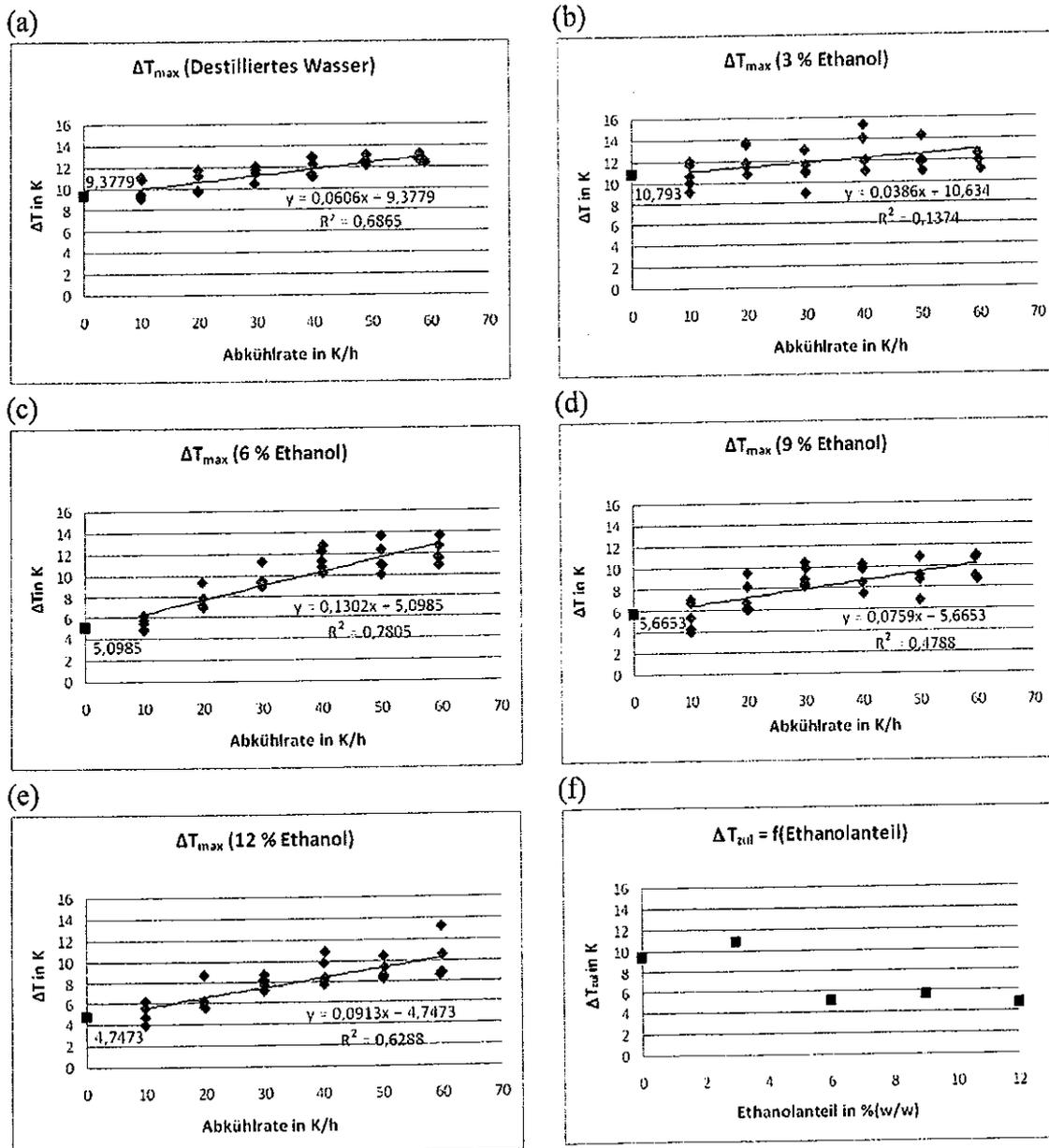


Abb. 31: Maximale Wandunterkühlung ΔT_{max} , gemessen im Kühlfinger, bezogen auf die Schmelztemperatur T_m von (a) destilliertem Wasser, Wasser-Ethanol-Mischungen mit (b) 3 % (w/w), (c) 6 % (w/w), (d) 9 % (w/w) und (e) 12 % (w/w) Ethanol (blaue Punkte) und durch Extrapolation ermittelte zulässige Wandunterkühlung ΔT_{zul} bei Abkühlrate = 0 K/h (rote Punkte). (f) Zulässige Wandunterkühlung ΔT_{zul} , in Abhängigkeit der Ethanol-Konzentration.

Diese konnten bei Untersuchungen zu Einflussgrößen auf die mögliche Unterkühlung von Wasser in ruhender Flüssigphase zeigen, dass die mögliche Unterkühlung von Wasser auf einer Kupferplatte mit abnehmender Abkühlrate ansteigt.

Das Diagramm (f) zeigt die Abhängigkeit der zulässigen Wandunterkühlung ΔT_{zul} vom Ethanolgehalt. Auf der Abszisse ist die zulässige Wandunterkühlung, auf Basis der im Kühlfinger gemessenen Temperatur, dargestellt, während die Ordinate den Ethanolgehalt in Massenprozent darstellt. Ein grober Zusammenhang ist erkennbar. Je höher der Ethanolgehalt ist, desto geringer ist die zulässige Wandunterkühlung.

4.2.2 Vergleich der zulässige Wandunterkühlung für verschiedene Zusatzstoffe

Die Untersuchung der zulässigen Wandunterkühlung wurde mit verschiedenen Additiven durchgeführt. Ein Vergleich wird im Folgenden vorgenommen. In Tabelle 4: Einstellungen für Messungen $\Delta T_{zul}=f(x_{NaCl})$ und $\Delta T_{zul}=f(x_{EG})$ sind die Randbedingungen für die Messungen aufgelistet. Abb. 32 und Abb. 33 zeigen die zulässige Wandunterkühlung in Abhängigkeit des Zusatzstoffgehalts für Natriumchlorid und Ethylenglykol.

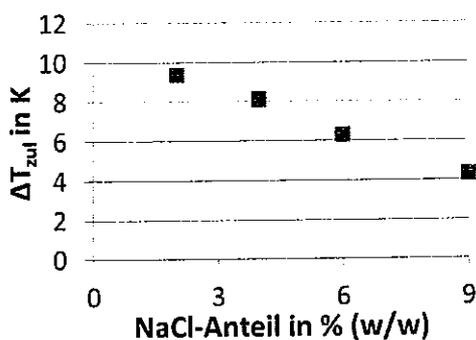


Abb. 32: Zulässige Wandunterkühlung in Abhängigkeit vom NaCl-Gehalt bei $x_{Eis}=0$.

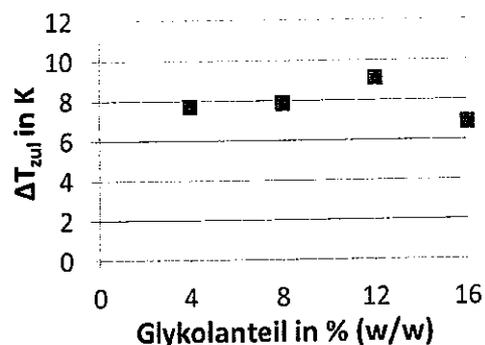


Abb. 33: Zulässige Wandunterkühlung in Abhängigkeit vom Ethylenglykol-Gehalt bei $x_{Eis}=0$.

In Abb. 34 sind die Ergebnisse mit reiner Flüssigphase als Ausgangspunkt ($x_{Eis}=0$) für vergällten und unvergällten Ethanol sowie für NaCl und Ethylenglykol zum Vergleich innerhalb eines Diagrammes dargestellt. Um diese vergleichen zu können, wurde als Abszisse die Schmelztemperatur des Gemisches beim jeweiligen Zusatzstoffgehalt gewählt. Das Diagramm veranschaulicht, dass bei geringeren Schmelzpunkten mit unvergälltem Ethanol die höchste zulässige Wandunterkühlung erreicht wird. Bei Schmelzpunkten unterhalb von -2 °C wird die höchste zulässige

Tabelle 4: Einstellungen für Messungen $\Delta T_{zul}=f(x_{NaCl})$ und $\Delta T_{zul}=f(x_{EG})$.

Wärmeübertrager	Additiv	x_{Add}	x_{Eis}	Rührerdrehzahl	dT/dt
		%(w/w)	%(w/w)	min ⁻¹	K/h
Kupfer	NaCl	2; 4; 6; 9	0	500	10; 20; 30; 40; 50
Kupfer	EG	4; 8; 12; 16	0	500	10; 20; 30; 40; 50

Wandunterkühlung mit Ethylenglykol erreicht. Dies ist mit dessen geringen Einfluss auf die zulässige Wandunterkühlung zu erklären.

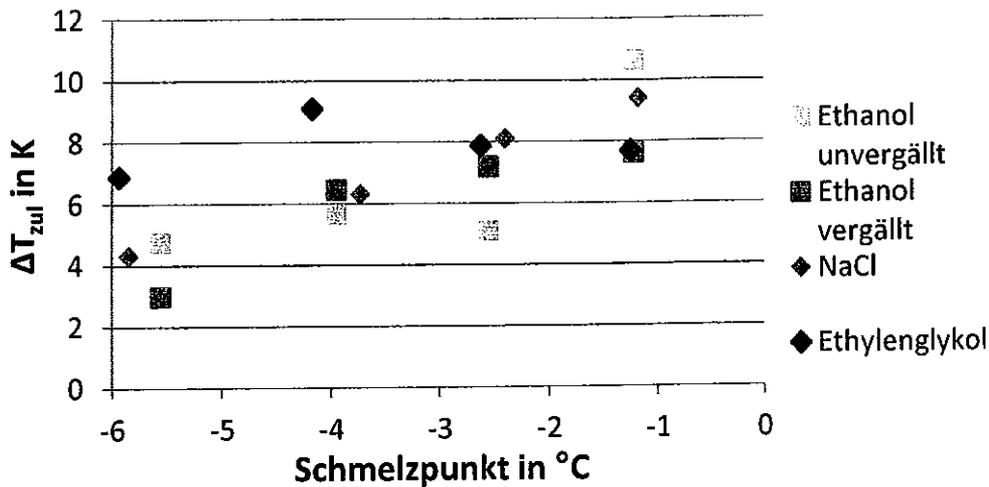


Abb. 34: Zulässige Wandunterkühlung in Abhängigkeit der Schmelztemperatur bei $x_{Eis}=0$.

4.2.3 Zulässige Wandunterkühlung für verschiedene Wärmeübertrageroberflächen

Es werden verschiedene Wärmeübertrager bzgl. ihres Einflusses auf die zulässige Wandunterkühlung getestet. Beispielhaft sind in Abb. 35 die Ergebnisse des Wärmeübertragers mit der, von den untersuchten Wärmeübertragern, höchsten zulässigen Wandunterkühlung, im Vergleich zum Referenzwärmeübertrager dargestellt. Beide Male wurden wässrigen Lösungen mit 6 %(w/w) unvergälltem Ethanol verwendet. Der Wärmeübertrager mit den bisher besten Ergebnissen ist ein Aluminium-Wärmeübertrager mit einer Polymer-Impregnierung der Firma Impreglon. Diese Oberfläche wurde nach einem Gespräch mit der Firma Impreglon gewählt, da diese von der eisabweisenden Wirkung der Beschichtung überzeugt waren. Die genaue Charakterisierung der Oberfläche wurde uns bisher nicht mitgeteilt.

Die scheinbar hohen Werte für die zulässige Wandunterkühlung liegen zum Teil in der schlechteren Wärmeleitfähigkeit von Aluminium, im Vergleich zu der von Kupfer, begründet. Aufgrund der schlechteren Wärmeleitfähigkeit ist beim Aluminium-

Wärmeübertrager eine höhere Kälteleistung nötig, um bei gleicher Fluidtemperatur die gleiche Temperatur am Kühlfinger-Temperaturfühler zu erreichen. Dieser ist 1,5 mm von der realen Wärmeübertragerwand entfernt, in Richtung Kühlfingermitte (vgl. Abb. 17), positioniert. Durch die höhere Kälteleistung wird die Temperaturdifferenz zwischen Fluid und Wärmeübertrager, bei konstanter Wärmeübertrageroberfläche und konstantem Wärmeübergangskoeffizienten, größer. Wird bei gleicher Fluidtemperatur an T_{KF} für den Aluminium-Wärmeübertrager die gleiche Temperatur gemessen wie für den Kupfer-Wärmeübertrager, so ist dennoch die reale Wandtemperatur höher als die am Kupfer-Wärmeübertrager. Im Umkehrschluss ist eine höhere zulässige Wandunterkühlung nicht um so viel höher, wie es scheint. Berechnungen des Wärmetransports zeigen aber, dass die zulässige Wandunterkühlung des Aluminium-Wärmeübertrages mit Polymer-Impregnierung trotzdem noch höher zu liegen scheint als die des Kupfer-Wärmeübertragers.

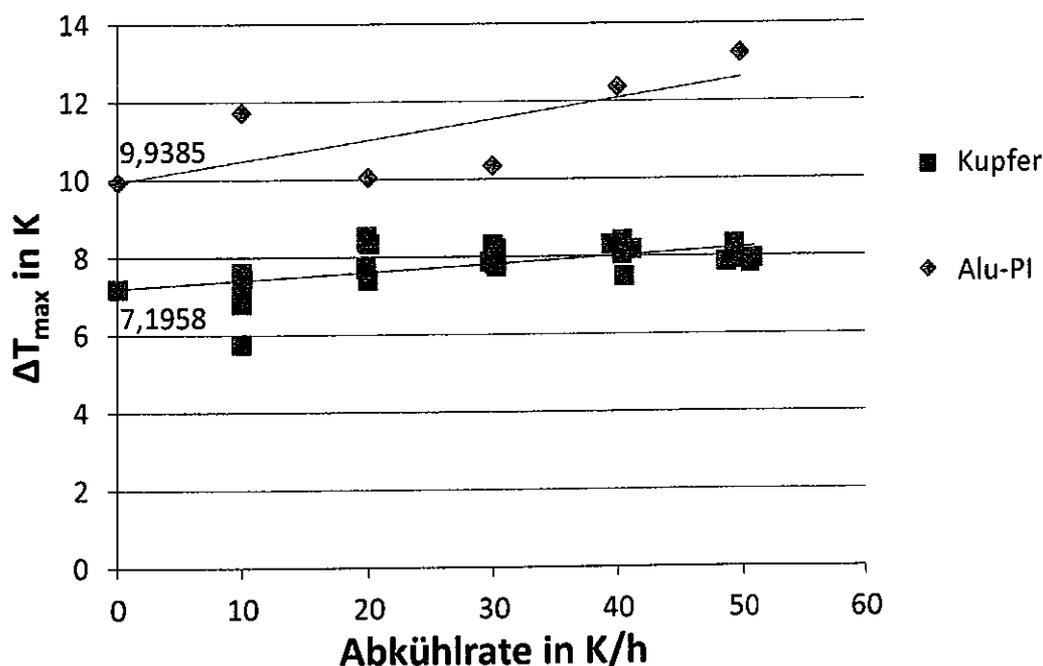


Abb. 35: Vergleich zweier Wärmeübertrager; rote Quadrate: Kupfer-Referenz-Wärmeübertrager; grüne Rauten: Aluminium-Wärmeübertrager mit Polymerimpregnierung.

4.2.4 Abhängigkeit der Eisstruktur und der Kristallisationsbedingungen vom Ethanolgehalt

Abb. 36 zeigt den Kühlfinger von der Unterseite, kurz nach dem Einsetzen der Kristallisation, bei verschiedenen Ethanolgehalten. Bei destilliertem Wasser (linkes Bild) kann beobachtet werden, dass sich dendritisch geformte Eiskristalle um die gekühlte Oberfläche bilden, während die Eiskristalle bei zunehmendem

Ethanolgehalt runder aussehen und sich weniger dicht um die Wärmeübertrageroberfläche anlagern. Dies zeigt sich auch in den Messdiagrammen, die oberhalb der Fotos dargestellt sind. Diese zeigen die Temperatur über der Zeit während des Kristallisationsprozesses. Die Höhe des Temperatursprungs, der der Kristallisation folgt, hängt vom Ethanolgehalt ab. Je höher der Ethanolgehalt ist, desto weniger ausgeprägt ist der durch den Temperatursensor aufgenommene Temperatursprung. Dies lässt sich mit der gebildeten Eisstruktur erklären. Je weicher die Eispartikel sind und je weniger sie an der Wärmeübertrageroberfläche anhaften, desto indirekter wird die Kristallisationswärme an den Wärmeübertrager abgegeben und desto langsamer nimmt der Temperatursensor im Wärmeübertrager die Temperaturänderung wahr. Diese Ergebnisse stimmen mit denen von Matsumoto et al. [22] überein.

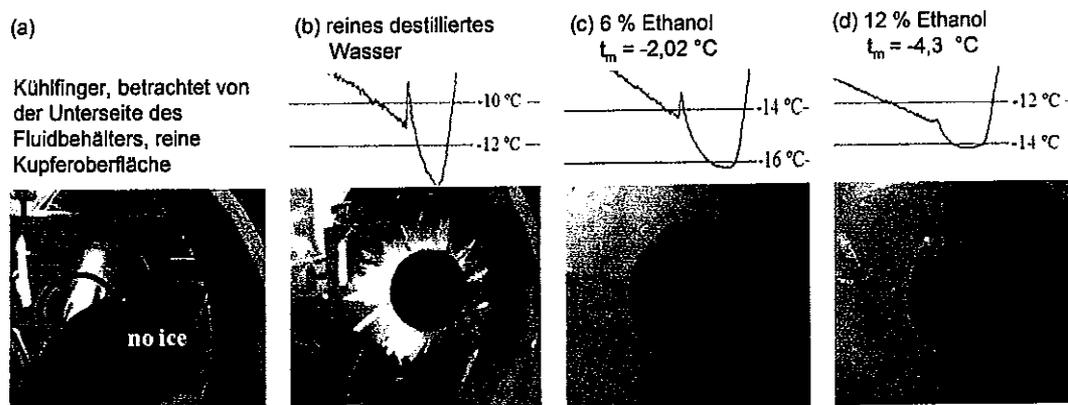


Abb. 36 Abhängigkeit der Temperatursprunghöhe und der Eisstruktur vom Ethanolgehalt %(w/w)

4.2.5 Einfluss der Messabfolge auf die maximale Wandunterkühlung

Nývlt [45] zeigte, dass die thermische Historie von wässrigen Lösungen das Ergebnis von Untersuchungen zur metastabilen Zonenweite beeinflussen kann. Es muss sichergestellt sein, dass die Reihenfolge der Messungen die maximale Wandunterkühlung nicht beeinflusst, weil das Wasser sich an die Eisstruktur erinnert und sich die Moleküle dadurch schneller wieder ordnen können, um eine Eisstruktur zu formen. In Abb. 37 ist die Kühlfingertemperatur für eine wässrige Lösung aus 3 %(w/w) Ethanol und destilliertem Wasser exemplarisch für drei verschiedene Rampensteigungen (10, 20 und 40 K/h) mit jeweils fünf Messungen aufgetragen. Die Nummern an den einzelnen Peaks stehen für die laufende Nummer des jeweiligen Messzyklus. Es konnte gezeigt werden, dass die Reihenfolge der Messungen bei

den gewählten Bedingungen keinen Einfluss auf das Ergebnis der maximalen Wandunterkühlung hat. [46]

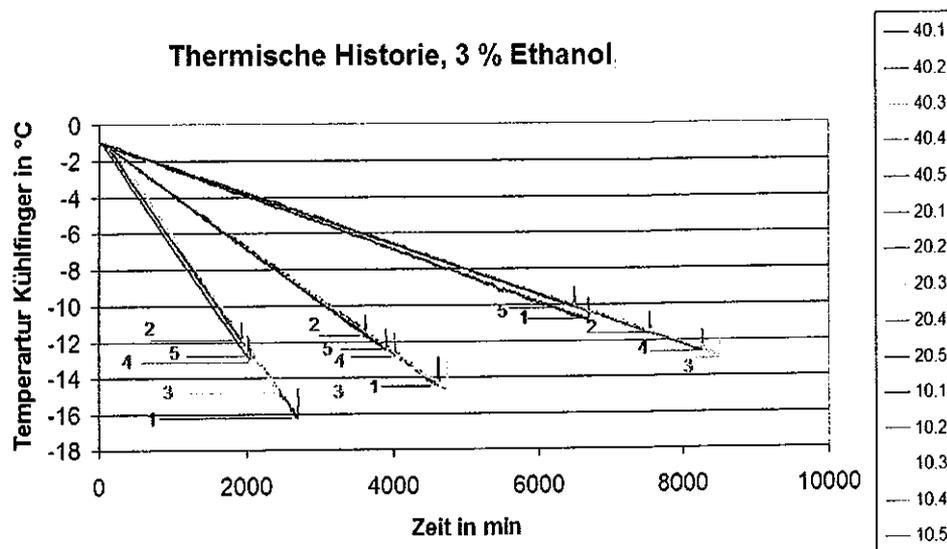


Abb. 37: Untersuchung der Experimente hinsichtlich des Gedächtnisses von Wasser (thermal history).

4.3 Messungen mit $x_{\text{Eis}} > 0$

4.3.1 Zulässige Wandunterkühlung in Abhängigkeit des Ethanolgehalts

Es wurden Eisbrei-Mischungen mit Ethanolgehalten von 6, 9 und 12 % (w/w) untersucht. Die Experimente wurden mit Abkühlraten zwischen 8 K/h und 39 K/h durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 38 in Anlehnung an Nývlt [10] dargestellt. Die Abszisse der Diagramme (a) bis (c) zeigt die Abkühlrate, während die Ordinaten die an der Innenseite des Kühlfinger-Wärmeübertragers gemessene maximale Wandunterkühlung $\Delta T_{\text{max}} = T_{\text{KF}} - T_{\text{F}}$ mit Bezug auf die gemessene Fluidtemperatur darstellen. Jedes blaue Quadrat entspricht einer Messung. Der jeweils bei Abkühlrate 0 K/h durch ein rotes großes Quadrat markierte Punkt zeigt den Wert für die zulässige Wandunterkühlung ΔT_{zul} unter welcher es nicht zur Eisanhaftung bzw. Eisbildung an der kalten Wärmeübertrageroberfläche kommen sollte und die Wärmeübertrageroberfläche somit dauerhaft eisfrei bleiben sollte. Die maximale Wandunterkühlung steigt mit zunehmender Rampensteigung. Dieselbe Beobachtung machten auch Okawa et al. [36]. Auffällig ist beim Vergleich der Graphen a) bis c), dass die Abhängigkeit der maximalen Unterkühlung von der Rampensteigung für einen Eisbrei mit 6 % (w/w) Ethanolgehalt deutlich geringer ist als bei 9 % (w/w) und 12 % (w/w). Die Tendenz im Bereich der hohen Rampensteigungen erscheint plausibel, während für die Messungen mit 6 % (w/w) Ethanolgehalt die

Unterkühlungswerte hin zu geringen Rampensteigungen unerwartet hoch erscheinen. Eine Erklärung dafür wird im Bereich der zufälligen Fehler vermutet.

Das Diagramm (d) zeigt die Abhängigkeit der zulässigen Wandunterkühlung ΔT_{zul} vom Ethanolgehalt. Auf der Ordinate ist die zulässige Wandunterkühlung, auf Basis der im Kühlfinger gemessenen Temperatur, dargestellt, während die Abszisse die Ethanolgehalte in Massenprozent zeigt. Die ermittelten zulässigen Wandunterkühlungen sind mit Werten von 0,77 K für 6 % (w/w) Ethanol, 0,48 K für 9 % (w/w) Ethanol und 0,89 K für 12 % (w/w) Ethanol sehr gering. Diese Werte können gemäß der quadratischen Fehlerfortpflanzung nach Gauß unter der Einbeziehung der Messgenauigkeiten der kalibrierten Thermoelemente mit einer Genauigkeit von 0,21 K angegeben werden. Eine ausführliche Fehlerbetrachtung des Gesamtsystems, inkl. Auswertemethoden, scheint aufgrund der geringen zulässigen Wandunterkühlungen sehr wichtig zu sein. Diese ist in Arbeit. Eine eindeutige Abhängigkeit der zulässigen Wandunterkühlung vom Ethanolgehalt konnte bisher nicht gezeigt werden.

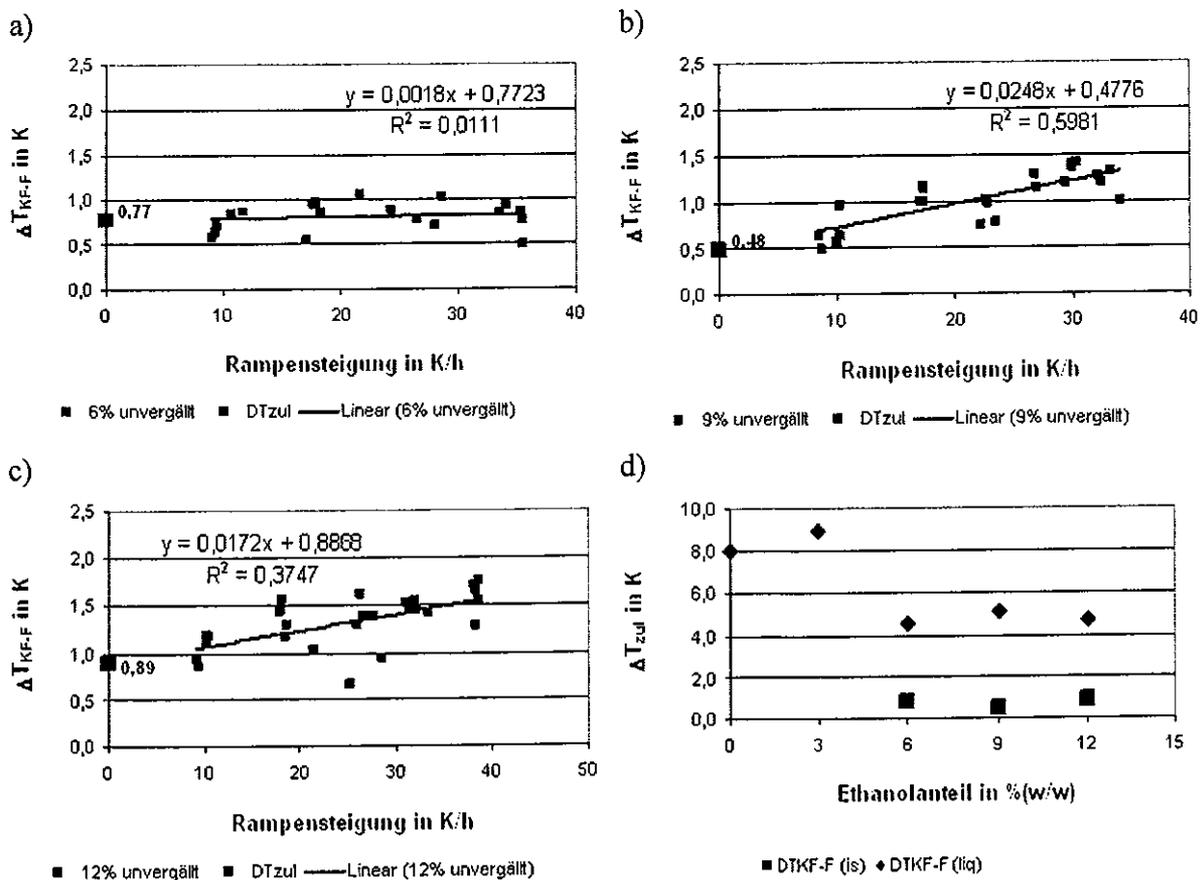


Abb. 38: a) bis c) Maximale Wandunterkühlung ΔT_{max} , gemessen im Kühlfinger, bezogen auf die Fluidtemperatur von ethanolhaltigem Eisbrei mit einem Ethanolgehalt von a) 6 % (w/w) b) 9 % (w/w) und c) 12 % (w/w) (blaue Quadrate) und die durch Extrapolation ermittelte zulässige Wandunterkühlung ΔT_{zul} bei der Abkühlrate 0 K/h (rote Quadrate). d) Zulässige Wandunterkühlung in Abhängigkeit des Ethanolgehalts für Messungen mit Eisbreivorlage (rote Quadrate) und zum Vergleich für Messungen mit Startbedingung Flüssigphase (grüne Rauten).

Die theoretischen Betrachtungen zum Einfluss des Ethanolgehalts auf die zulässige Wandunterkühlung in Kapitel 2.3.1 haben aufgezeigt, dass sich der Einfluss des Ethanolgehalts auf die zulässige Wandunterkühlung aus verschiedenen gerichteten Effekten überlagert. Dies könnte die Erklärung für die bisher nicht erkennbare Abhängigkeit sein.

In früheren Messungen ohne Eispartikel im Fluid ($x_{\text{Eis}}=0$) konnte gezeigt werden, dass die zulässige Wandunterkühlung bei diesen Messungen bei Ethanolgehalten von drei bis sechs Prozent etwa bei 5 K liegt. Die Werte bei den Messungen mit Eisbrei ($x_{\text{Eis}}>0$) liegen somit etwa 4 K niedriger. Unter diesem Gesichtspunkt wäre die Wahl eines Eisbreierzeugungsverfahrens ohne Eispartikel im Fluid am Eintritt des Eisbreierzeuger, der sogenannten Unterkühlungsmethode, naheliegend. Jedoch zeigen die Erfahrungen mit Eisbreierzeugern der Unterkühlungsmethode die Problematik im Umgang mit unterkühlter Flüssigkeit zur Eisbreierzeugung. Diese Problematik bei dem neu zu entwickelnden Eisbreierzeugungsverfahren zu umgehen, war erklärtes Ziel dieses Forschungsprojektes. Die Unsicherheit im Betrieb durch den metastabilen (unterkühlten) Bereich soll durch die ständige Anwesenheit von Eispartikeln im System und somit am Eintritt in den Eisbreierzeuger, umgangen werden. Daher kommt eine Änderung der Startbedingungen für die Eisbreierzeugung in diesem Fall nicht in Frage. Die Messungen ohne Eispartikel dienen lediglich als Vergleich für die Messungen mit Eispartikeln. Höhere zulässige Wandunterkühlungen gilt es nun mit Hilfe weiterer Parameter, wie anderer Eisgehalte, anderer Zusatzstoffe, modifizierter Wärmeübertrageroberflächen und Strömungsformen zu erzielen.

4.3.2 Zulässige Wandunterkühlung in Abhängigkeit des Eisanteils

Es wurde die zulässige Wandunterkühlung in Abhängigkeit des Eisanteils untersucht. Dabei wurden wässrige Lösungen aus destilliertem Wasser mit 6 %(w/w) reinem Ethanol als Grundlage verwendet. Die Eisanteile wurden zwischen 0 und 30 %(w/w) variiert.

Die Abhängigkeit der zulässigen Wandunterkühlung vom Eisanteil ist in Abb. 39. Es ist zu erkennen, dass die zulässige Wandunterkühlung bis zu einem Eisanteil von 20 %(w/w) steigt, während sie bei 30 %(w/w) wieder deutlich niedriger ist.

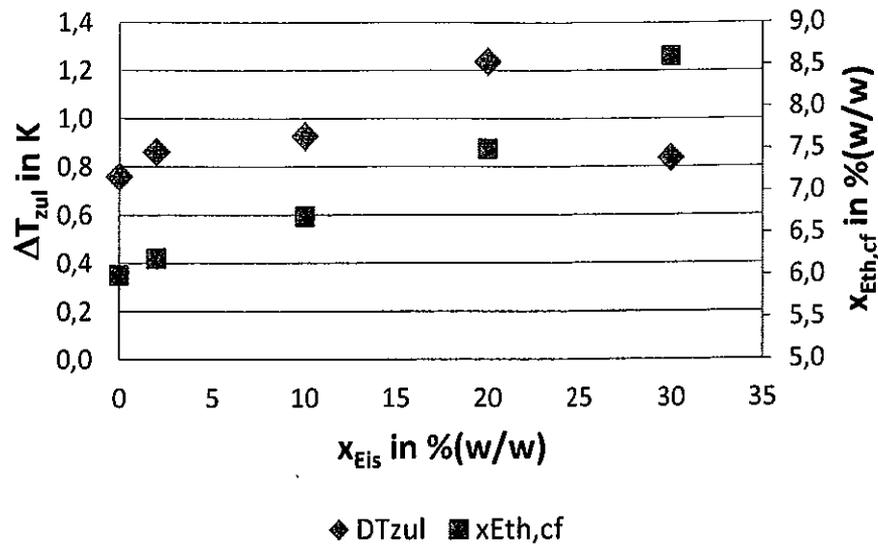


Abb. 39: Zulässige Wandunterkühlung in Abhängigkeit des Eisanteils, mit Darstellung des Ethanolgehalts in der Restlösung $x_{\text{Eth,cf}}$ bei gegebenem Eisanteil, ermittelt nach [26].

Mit zunehmendem Eisanteil wird die Restlösung immer weiter aufkonzentriert, d.h. der Ethanolgehalt in der Restlösung steigt und damit fällt die Gleichgewichtstemperatur des Eisbreis. Das in der Restlösung befindliche Wasser wird immer weiter unterkühlt. Es gilt dieselbe Argumentation wie bei der Abhängigkeit der zulässigen Wandunterkühlung vom Ethanolgehalt (bei gleich bleibendem Eisanteil). Allerdings wird die Argumentenliste um ein Argument erweitert. Bei steigendem Eisanteil wird die Viskosität des Fluids höher und daher könnte die durch das Fluid aufgebrachte Scherkraft auf an der Wärmeübertrageroberfläche anhaftenden Eispartikeln größer sein und diese dabei „häufiger“ abtragen. Außerdem wurde bei zunehmendem Eisanteil die Rührerdrehzahl erhöht um weiterhin eine homogene Vermischung des Eisbreis zu gewährleisten. Welcher Effekt das Ergebnis in welchem Umfang beeinflusst ist bisher noch nicht bekannt. Eine genauere Analyse hierzu steht noch aus.

4.3.3 Ortsauflösung Vereisung

Es wurde untersucht, an welcher Stelle des Kühlfinger-Wärmeübertragers die Eisanhaftung zuerst auftritt (vgl. Abb. 40: Ort Beginn Vereisung). Als Basis dafür dienten die Daten der Messungen für die Abhängigkeit der zulässigen Wandunterkühlung vom Eisanteil mit 10 % (w/w) und 20 % (w/w) Eis. Es konnte festgestellt werden, dass bei 27 von 50 Rampen die Vereisung an der Position KF1 des Kühlfinger-Wärmeübertrager detektiert wurde und bei 18 Rampen in Position KF2. Der Temperaturfühler an Position KF3 war nicht korrekt positioniert und wurde daher aus der Auswertung ausgeschlossen. An den Positionen KF4, KF5 und KF6 wurde die Vereisung nur bei drei bzw. einer Rampe zuerst detektiert. Bei den Positionen KF1 und KF2 handelt es sich um die Stelle, an der die Strömung direkt, vom Propellerrührer angetrieben, als erstes auf den Kühlfinger-Wärmeübertrager auftrifft (vgl. Abb. 41). Weiterhin konnte festgestellt werden, dass bei den meisten Messungen kein signifikanter zeitlicher Versatz zwischen der Detektion der Eisbildung an den einzelnen Kühlfinger-Temperatursensoren besteht. Zumeist erfolgt die Eisbildung an allen Temperatursensoren innerhalb einer Sekunde. Dies ist

Eisbreivorlage, 6 % Ethanol (pur), DW,
10 % & 20 % Eisanteil

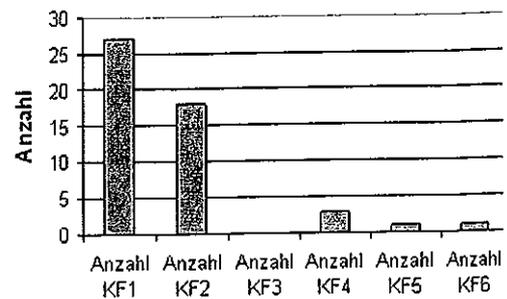


Abb. 40: Ort Beginn Vereisung.

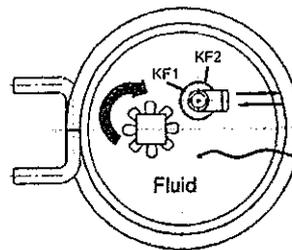


Abb. 41: Strömung im Versuchsbehälter.

Eisbreivorlage, 6 % Ethanol (pur), DW,
10 % & 20 % Eisanteil

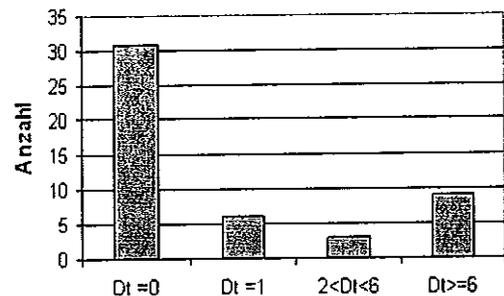


Abb. 42: Zeitdauer zwischen Vereisungsdetektion.

Eisbreivorlage, 6 % Ethanol (pur), DW,
10 % & 20 % Eisanteil

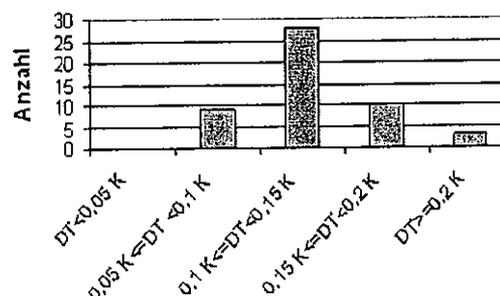


Abb. 43: Temperaturdifferenz zwischen Vereisungsdetektion.

in Abb. 42 zu sehen. Die Differenz der zum Zeitpunkt der jeweiligen Eisbildungsdetektion gemessenen Temperaturwerte schwankt in den meisten Fällen zwischen 0,05 und 0,15 K (vgl. Abb. 43). Dies ist im Verhältnis zur Größe des Messeffektes beträchtlich.

5 Zusammenfassung

Es soll ein Eisbreierzeugungsverfahren ohne Kratzverdampfer entwickelt werden. Die Basis für diesen neuartigen Eisbreierzeuger ist die passende Kombination aus den Parametern Zusatzstoffgehalt, Eisanteil, Strömungsform, Wärmeübertrageroberfläche und Temperaturdifferenz zwischen Wärmeübertrageroberfläche und Eisbrei (Fluid), mit der es nicht zur Eisbildung bzw. Eisanhaftung an der kalten Wärmeübertrageroberfläche kommt. Diese soll somit dauerhaft frei von Eis bleiben.

Die Temperaturdifferenz zwischen Wärmeübertrageroberfläche und Fluid wurde als Zielgröße gewählt, während die anderen Parameter einzeln variiert werden. Die Temperaturdifferenz zwischen Wärmeübertrageroberfläche und Fluid, bei der die Wärmeübertrageroberfläche gerade eisfrei bleiben sollte, wird als zulässige Wandunterkühlung bezeichnet.

Zur Bearbeitung dieser Aufgabe wurden insgesamt drei Prüfstände aufgebaut. Zwei davon sind baugleich. Damit wird für jeden Parameter ermittelt, unter welcher Bedingung dieser Parameter die höchste zulässige Wandunterkühlung erreicht. Der dritte Prüfstand ist ein Prototyp, in dem die Kombination der als optimal ermittelten Parameterbedingungen, auf den Dauerbetrieb getestet werden kann.

Die Untersuchungen der einzelnen Parameter werden mittels der aus der chemischen Industrie bekannten polythermen Messmethode durchgeführt. Zur Validierung der Messmethode und als Vergleichsmessungen wurden zusätzlich zu den Messungen mit Eisbrei bei einem Eisanteil $x_{\text{Eis}} > 0$, Messungen ohne Eispartikel ($x_{\text{Eis}} = 0$) durchgeführt.

Für $x_{\text{Eis}} = 0$ konnte gezeigt werden, dass die zulässige Wandunterkühlung mit zunehmendem Ethanolgehalt sinkt. Die gleiche Abhängigkeit ergab sich für den Einfluss des Gehalts von Natriumchlorid. Für Ethylenglykol ist keine eindeutige Abhängigkeit sichtbar. Für eine Wärmeübertrageroberfläche konnte gezeigt werden, dass die zulässige Wandunterkühlung höher ist als für den als Referenz gewählten Wärmeübertrager aus Kupfer. Die Untersuchung weiterer Wärmeübertrager ist in

Bearbeitung. Es wurde gezeigt, dass die Struktur des Eises, das sich um den Wärmeübertrager herum anlagert, vom Ethanolgehalt abhängig ist. Mit zunehmendem Ethanolgehalt wird die Eisstruktur weicher und offener. Es konnte gezeigt werden, dass bei den gegebenen Versuchsbedingungen die Reihenfolge der Messungen keinen Einfluss auf deren Ergebnis hat.

Für $x_{\text{Eis}} > 0$ konnte bisher keine eindeutige Abhängigkeit der zulässigen Wandunterkühlung vom Ethanolgehalt festgestellt werden. Untersuchungen von Natriumchlorid-Lösungen sind derzeit in Bearbeitung und Untersuchungen mit Ethylenglykol stehen noch aus. Es konnte gezeigt werden, dass die zulässige Wandunterkühlung bis zu einem Eisanteil von 20 % (w/w) mit zunehmendem Eisanteil steigt und danach wieder abfällt. Untersuchungen der zulässigen Wandunterkühlung bei verschiedenen Wärmeübertrageroberflächen sind in Bearbeitung. Für die Untersuchungen mit $x_{\text{Eis}} > 0$ sind die ermittelten zulässigen Wandunterkühlungen mit etwa 1 K sehr gering. Weitere Untersuchungen erfolgen, um die Parameter zu finden, mit denen höhere zulässige Wandunterkühlungen erreicht werden können.

Messdaten weiterer Untersuchungen sind vorhanden und werden derzeit noch ausgewertet. Weitere Messungen und Analysen werden im Rahmen der Doktorarbeit durchgeführt, die auf Grundlage dieses Forschungsprojektes angefertigt werden wird.

K. C. Held

Karlsruhe, 21. 02. 2013

6 Formel- und Abkürzungsverzeichnis

Variable	Bedeutung	Einheit	Bemerkung
abs	Absolutwert		
EG	Ethylenglykol		
Eisbildung	Zeitpunkt der Eisbildung in Abb. 30		
E_p	Unvergällter Ethanol		P = pur
E_MEK	Mit 2,5 % MEK vergällter Ethanol		
E_MEK_2	Mit 1 % MEK und 1,5 % MIBK vergällter Ethanol		
is	Eisbrei $\triangleq x_{Eis} > 0$		ice slurry
F _{ad}	Adhäsionskraft	N	
Fluor	Mit Fluor behandelte Oberfläche		
F _s	Schabekraft	N	
HTF	Kälte Träger		HTF = heat transfer fluid
k	Verschiebung der Temperaturkurve bei der Autokorrelation	MP	MP = Messpunkte
KOR($X_i; X_{t+k}$)	Autokorrelationsfunktion	-	
liq	liquid $\triangleq x_{Eis} = 0$		
MA5	Arithmetischer Gleitmittelwert (Moving Average) über fünf Messwerte		
MEK	Methylethylketon		
MIBK	Isobutylmethylketon		
MP	Messpunkt		
n	Anzahl einbezogener Messpunkte bei der Autokorrelation	-	
NaCl	Natriumchlorid		
No	Anzahl der Schabevorgänge		No = number
PC	Polycarbonat		
Plasma	Oberflächenbehandlung mit Plasma-Strahlung		
PMMA	Polymethylmethacrylat		
\dot{Q}	Wärmestrom	W	
Ra	Mittenrauhwert	μm	
SMD	surface mounted design		
SP	Schnittpunkt		
t	Zeitdauer	min	
t _a	Temperatur an der Messstelle a in der Messstrecke des Prototypen	°C	
t _b	Temperatur an der Messstelle b in der Messstrecke des Prototypen	°C	

Variable	Bedeutung	Einheit	Bemerkung
T_C	Kühltemperatur	°C	
T_{Fluid}	Fluidtemperatur	°C	
T_G	Glastemperatur	°C	
t_{HTF}	Temperatur des Fluids in der Messstrecke des Prototypen	°C	
t_{if}	Eisbildungszeit (Dauer)	min	If = ice formation
T_{KFi}	Kühlfingertemperatur, gemessen auf der Innenseite des Kühlfinger-Wärmeübertragers an der Position i	°C	vgl. Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.
T_{min}	Minimale Kühlfingertemperatur während der Eisbildung	°C	
T_m	Schmelztemperatur	°C	
T_s	Oberflächentemperatur	°C	s = surface
$T_{\text{Th_Beh}}$	Temperatur im Thermostatbad zur Temperierung des Versuchsbehälters	°C	
$T_{\text{Th_KF}}$	Temperatur im Umlaufthermostaten zur Temperierung des Kühlfingers	°C	
$t(T_{\text{min}})$	Zeitpunkt der im Verlauf der Kühlfingertemperatur niedrigsten vorliegenden Temperatur	min	
T_w	Temperatur der Außenwand der Kühlfinger-Wärmeübertragers	°C	
UV	Oberflächenbehandlung mit UV-Strahlung		
V	Variante		
var.	variiert		
vgl.	vergleiche		
X_{Add}	Additivgehalt	versch.	
X_{EG}	Ethylenglykolgehalt in Massenprozent	%(w/w)	
X_{Eis}	Eisanteil	%(w/w)	$X_{\text{Eis}} = 0$: Messungen ohne Eispartikel im Fluid zum Startzeitpunkt. $X_{\text{Eis}} > 0$: Messungen mit Eispartikeln zum Startzeitpunkt.
X_{Eth}	Ethanolgehalt in Massenprozent	%(w/w)	
$X_{\text{Eth},0}$	Initialer Ethanolgehalt in Massenprozent	%(w/w)	Wässrige Lösung ohne Eispartikel
$X_{\text{Eth},cf}$	Ethanolgehalt der Restlösung in Massenprozent	%(w/w)	cf = carrier fluid
X_{NaCl}	NaCl-Gehalt in Massenprozent	%(w/w)	
$X_t; X_{t+k}$	Messwert zum Zeitpunkt t bzw. t+k	versch.	
X_p	Polarität	-	

Variable	Bedeutung	Einheit	Bemerkung
ΔT	Unterkühlung	K	
ΔT_{KF-F}	Unterkühlung als Differenz zwischen Kühlfinger- und Fluidtemperatur	K	
T_m	Schmelzpunkt des Fluids, gemäß Gefrierpunktskurve	°C	
ΔT_{max}	Maximale Wandunterkühlung einer Messung, gemessen an der Innenwand des Wärmeübertragers	K	
ΔT_{zul}	Zulässige Wandunterkühlung für eine Messreihe.	K	durch Extrapolation bestimmt auf Basis von $\Delta T_{max} = T_{KF} - T_F$
θ	Kontaktwinkel mit Wasser	°	
γ	Oberflächenenergie	J	
γ^d	Dispersiver Anteil der Oberflächenenergie	J	
γ^p	Polarer Anteil der Oberflächenenergie	J	
σ_t, σ_{t+k}	Standardabweichung der bewerteten Messreihe t bzw. t+k	°C	
t_s	Schubspannung	$\frac{N}{m^2}$	
$\frac{\partial T}{\partial t}$	Abkühlrate	K/min	

7 Literatur

- [1] Kauffeld, M.; Frank, S.; Vries, H. de: Erzeugung von transportfähigem Eis. In: KI Luft- und Kältetechnik (2010) 1-2, S. 18–22.
- [2] Kauffeld, M.; Frank, S.; Vries, H. de: Erzeugung von transportfähigem Eis: DKV Jahrestagung 2009.
- [3] Kauffeld, M.; Wang, M. J.; Goldstein, V.; Kasza, K. E.: Ice slurry applications. Phase Change Materials and Slurries for Refrigeration and Air Conditioning. In: International Journal of Refrigeration 33 (2010) 8, S. 1491–505.
- [4] Kauffeld, M. (Hrsg.): Handbook on ice slurries. Fundamentals and engineering. Paris 2005.
- [5] Barth, M.; Leprieur, M.: Hydro-Scraped Ice Slurry Generator: 7th Conference on Phase-Change Materials and Slurries. Dinan, France, September 13 - 15, 2006. Paris 2006.
- [6] Pronk, P.: Fluidized Bed Heat Exchangers to Prevent Fouling in Ice Slurry Systems and Industrial Crystallizers, Manuscript of Ph.D. thesis. Delft 2006.
- [7] Rivet, P.: IIR review article: Ice slurries - state of the art. In: Ecolibrium (2008) July, S. 28–32.
- [8] Rivet, P.: Why Applications of Ice Slurry is so low?: 7th Conference on Phase-Change Materials and Slurries. Dinan, France, September 13 - 15, 2006 Paris 2006.
- [9] Rivet, P.: Ice Slurries – Overview in Europe. In: Prof. Dr. Michael Kauffeld (Hrsg.): 8th IIR Conference on Phase Change Materials and Slurries for Refrigeration and Air Conditioning. Karlsruhe, GERMANY, June 3-5, 2009.
- [10] Nývlt, J.: The Kinetics of industrial crystallization / Jaroslav Nývlt ... [et al.]. Amsterdam 1985.
- [11] Mersmann, A.; Kind, M.; Stichlmair, J.: Thermal Separation Technology: Principles, Methods, Process Design.
- [12] Chen, S.-L.; Lee, T.-S.: A study of supercooling phenomenon and freezing probability of water inside horizontal cylinders. In: International Journal of Heat and Mass Transfer 41 (1998) 4–5, S. 769–83.
- [13] Kind, M.; Mersmann, A.: On Supersaturation during Mass Crystallization from Solution. In: Chemical Engineering & Technology 13 (1990), S. 50–62.
- [14] Nývlt, J.; Rychlý, R.; Gottfried, J.; Wurzelová, J.: Metastable zone-width of some aqueous solutions. In: Journal of Crystal Growth 6 (1970) 2, S. 151–62.
- [15] Barrett, P.; Glennon, B.: Characterizing the metastable zone width and solubility curve using Lasentec FBRM and PVM. In: Trans IChemE 80 Part A (2002), S. 799–805.
- [16] Vaessen, R. J. C.; Himawan, C.; Witkamp, G. J.: Scale formation of ice from electrolyte solutions on a scraped surface heat exchanger plate. In: Journal of Crystal Growth 237–239 (2002) 3, S. 2172–77.
- [17] Kousksou, T.; Jamil, A.; Arid, A.; Jegadheeswaran, S.; Zeraouli, Y.: Crystallisation kinetics with nucleation phenomenon: Ice slurry system. In: International Journal of Refrigeration 35 (2012) 7, S. 1921–30.
- [18] Stephan, P.; Schaber, K.; Stephan, K.; Mayinger, F.: Thermodynamik. Grundlagen und technische Anwendungen – Band 2: Mehrstoffsysteme und chemische Reaktionen 2010.
- [19] Vali, G.: Principles of Ice Nucleation. In: Lee, R. E.; Warren, G. J.; Gusta, L. V. (Hrsg.): Biological ice nucleation and its applications. St. Paul, Minn 1995.
- [20] Fukusako, S.; Yamada, M.: Freezing characteristics of ethylene glycol solution. Wärme - und Stoffübertragung 24 (1989) 5, S. 303-309.

- [21] Hirata, T.; Matsuzaki, Y.; Ishikawa, M.: Ice formation of aqueous solution and its removal phenomena on vertical cooled plate. In: *Heat and Mass Transfer* 40 (2004) 11, S. 829–34.
- [22] Matsumoto, K.; Akimoto, T.; Teraoka, Y.: Study of scraping force of ice growing on cooling solid surface. In: *International Journal of Refrigeration* 33 (2010) 2, S. 419–27.
- [23] Zwiag, T.: *Biomimetical Ice Nucleating Coatings*, Dissertation. Dresden 2006.
- [24] Mersmann, A.; Kind, M.; Stichlmair, J.: *Thermische Verfahrenstechnik. Grundlagen und Methoden, 2., wesentlich erw. und aktualisierte Aufl.* Berlin 2005.
- [25] Chégnimonhan, V.; Josset, C.; Peerhossaini, H.: Ice slurry crystallization based on kinetic phase-change modeling. *Phase Change Materials and Slurries for Refrigeration and Air Conditioning*. In: *International Journal of Refrigeration* 33 (2010) 8, S. 1559–68.
- [26] Melinder, Å.: *Properties of secondary work fluids for indirect systems secondary refrigerants or coolants, heat transfer fluids*. Paris 2010.
- [27] Klaren, D.; van der Meer, J.: *A fluidized bed chiller: A new approach in making slush ice*: Industrial Energy Technology Conference Houston Proceedings 1991.
- [28] Mito, D.; Mikami, Y.; Tanino, M.; Kozawa, Y.: A new ice-slurry generator by using actively thermo-hydraulic controlling both supercooling and releasing of water.
- [29] Kinloch, A.: *Adhesion and Additives* 1987.
- [30] Bascom, W. D.; Cottington, R. L.; Singleterry, C. R.: Ice Adhesion to Hydrophilic and Hydrophobic Surfaces. In: *The Journal of Adhesion* 1 (1969) 4, S. 246–63.
- [31] Matsumoto, K.; Kobayashi, T.: Fundamental study on adhesion of ice to cooling solid surface. In: *International Journal of Refrigeration* 30 (2007) 5, S. 851–60.
- [32] Matsumoto, K.; Morohoshi, M.; Teraoka, Y.: Fundamental study of adhesion of ice to cooling solid surface (Discussion on influence of copper oxide layer on ice adhesion force). In: *International Journal of Refrigeration* 32 (2009) 6, S. 1336–42.
- [33] Dotan, A.; Dodiuk, H.; Laforte, C.; Kenig, S.: The Relationship between Water Wetting and Ice Adhesion. In: *Journal of Adhesion Science and Technology* 23 (2009) 15, S. 1907–15.
- [34] Faucheux, M.; Havet, M.; LeBail, A.: Impact of the Roughness of a Nickel Metallic Surface in the Supercooling Degree of a Water-Ethanol Aqueous Solution: 7th Conference on Phase-Change Materials and Slurries. Dinan, France, September 13 - 15, 2006 Paris 2006.
- [35] Faucheux, M.; Muller, G.; Havet, M.; LeBail, A.: Influence of surface roughness on the supercooling degree: Case of selected water/ethanol solutions frozen on aluminium surfaces. In: *International Journal of Refrigeration* 29 (2006) 7, S. 1218–24.
- [36] Okawa, S.; Saito, A.; Suto, H.: The experimental study on freezing of supercooled water using metallic surface. In: *International Journal of Refrigeration* 25 (2002) 5, S. 514–20.
- [37] Andersson, L.-O.; Golander, C.-G.; Persson, S.: Ice adhesion to rubber materials. In: *Journal of Adhesion Science and Technology* 8 (1994) 2, S. 117–32.

- [38] Wu, S.: Polar and nonpolar interactions in adhesion. In: *The Journal of Adhesion* 5 (1973), S. 39–55.
- [39] Frank, S.; Kind, M.; Kauffeld, M.: Zulässige Wandunterkühlung bei der Eisbreierzeugung ohne Kratzkühler: Deutscher Kälte und Klimatechnischer Verein. Annual Meeting. 2011. Deutsche Kälte-Klima-Tagung 2011 Aachen 2011.
- [40] Frank, S.; Kind, M.; Kauffeld, M.: Optimization of ice slurry production with the right heat transfer surface: ICAME 2010 2010.
- [41] Akyurt, M.; Zaki, G.; Habeebullah, B.: Freezing phenomena in ice–water systems. In: *Energy Conversion and Management* 43 (2002) 14, S. 1773–89.
- [42] Romeike, F.; Hager, P.: Erfolgsfaktor Risiko-Management 2.0: Methoden, Beispiele, Checklisten. Praxishandbuch für Industrie und Handel 2009.
- [43] Reddy, T. A.: *Applied data analysis and modeling for energy engineers and scientists*. New York 2011.
- [44] Frank, S.; Kind, M.; Nordtvedt, T. S.; Kauffeld, M.: Eisbreierzeugung ohne Kratzkühler. Einflüsse des Zusatzstoffgehalts auf die zulässige Wandunterkühlung. In: Deutscher Kälte- und Klimatechnischer Verein (Hrsg.): *DKV-Tagungsbericht 2012*. Deutsche Kälte-Klima-Tagung 2012 Würzburg 2012.
- [45] Nývlt, J.: Effect of Thermal History of Aqueous Solutions of KCl on the Metastable Zone Width. In: *Collection Czechoslovak Chem. Commun.* 49 (1984), S. 559–69.
- [46] Frank, S.; Álvarez Pardiñas, Á.; Kind, M.; Kauffeld, M.: Ice Adhesion on the Ice Slurry Production Process: 23rd IIR International Congress of Refrigeration. Proceedings. Paris 2011.