

# Eisspeicher – Stand der Technik und Ansatzpunkte zur Optimierung der Beladung sowie deren Modellierung

Ursina Oechsle<sup>1\*</sup>, Klaus Spindler<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universität Stuttgart, Institut für Thermodynamik und Wärmetechnik, Pfaffenwaldring 6, 70569 Stuttgart, Deutschland

[oechsle@itw.uni-stuttgart.de](mailto:oechsle@itw.uni-stuttgart.de)

## Kurzfassung

Eisspeicher sind thermische Speicher, die in Kombination mit einer Wärmepumpe oder einer Kältemaschine eingesetzt werden können. Bei der Beladung eines Eisspeichers bildet sich Eis auf der Wärmeübertrageroberfläche, sobald lokal die Nukleationstemperatur unterschritten wird. Dies führt zu einer Abnahme der Beladungsleistung. Die Nukleationstemperatur entspricht der Temperatur der Wärmeübertrageroberfläche bei Beginn der Eisbildung.

Am Institut für Thermodynamik und Wärmetechnik (ITW) wurden bereits umfangreiche Untersuchungen zum Betrieb eines Eisspeichers in Kombination mit einer Absorptionskältemaschine durchgeführt. Aktuell werden experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Optimierung der Beladung eines Eisspeichers hinsichtlich einer Beeinflussung der Nukleationstemperatur durchgeführt. Die Nukleationstemperatur wird unter anderem bestimmt durch die Beschaffenheit der Wärmeübertrageroberfläche. Durch die Verwendung verschiedener Wärmeübertragermaterialien und z.B. mittels Elektropolieren, Sandstrahlen oder Plasmabeschichten kann die Oberfläche verändert werden. Einige experimentelle Ergebnisse, sowie Ansätze zur Modellierung werden vorgestellt. Dabei wird Bezug genommen zum Stand der Technik und zu den früheren Untersuchungen von Eisspeichern am ITW.

Es zeigt sich, dass Plasmabeschichten und Sandstrahlen im Vergleich zu Elektropolieren der Oberfläche die Nukleationstemperatur erniedrigen und damit die Eisbildung auf dem Wärmeübertrager verzögern kann. Für die Modellierung des Beladungsvorganges kann der frühere Ansatz am ITW von Streit und Koller [1, 2] verwendet werden, wobei die Bedingung für Eiswachstum nicht mehr das Erreichen von 0 °C, sondern das Erreichen der Nukleationstemperatur darstellt. Die Art des Eiswachstums wird über die Temperatur des Wassers im Speicher bestimmt und muss über verschiedene Fälle eingebunden werden.

## Stichwörter:

Eisspeicher, Nukleationstemperatur, Wärmeübertrageroberfläche, Beladung, Modellierung

## 1 Einleitung

Es gibt verschiedene Eisspeichersysteme, wobei in dieser Veröffentlichung beim Begriff Eisspeicher auf folgende Bauweise eingegangen wird: Es werden Wärmeübertrager (z.B. Rohrschlangen, Rohrbündel, Plattenwärmeübertrager) aus verschiedenen Materialien (Kupfer, Edelstahl, Polyethylen oder Polypropylen) in drucklose, wassergefüllte Speicherbehälter integriert. Der Speicherbehälter besteht meist aus Edelstahl, verzinktem Stahl oder Kunststoff.

Der Eisspeicher als thermischer Speicher kann in Kombination mit einer Kältemaschine zum Einsatz kommen, um die Lastspitzen der Kältemaschine zu reduzieren bzw. die Verfügbarkeit und Sicherheit der Kältebereitstellung zu erhöhen. In Kombination mit einer Wärmepumpe stellt der Eisspeicher die Wärmequelle zum Heizen über den Winter dar. Dem Speicher wird Wärme entzogen und er gefriert. Im Sommer wird er durch Wärmezufuhr regeneriert und kann gleichzeitig für die Gebäudekühlung eingesetzt werden.

Durch das Ausnutzen des Phasenwechsels und damit der Schmelzenthalpie von Wasser mit 333 kJ/kg haben Eisspeicher, bezogen auf das Wasservolumen, mit bis zu 84,9 kWh/m<sup>3</sup> eine deutlich höhere Speicherdichte als Kaltwasserspeicher mit 7 kWh/m<sup>3</sup> bei einer Temperaturdifferenz von 6 K. Außerdem haben Eisspeicher geringe thermische Verluste. Während ein Kaltwasserspeicher nur fühlbare Wärme speichert, speichert ein Eisspeicher fühlbare und latente Wärme (Gl. (1)). Der fühlbare Anteil äußert sich in einer Abkühlung von Wasser der Masse  $M$  in kg mit spezifischer Wärmekapazität  $c_w$  in kJ/(kg K) von einer Temperatur  $\vartheta_{Sp}$  in °C auf Schmelztemperatur  $\vartheta_{schm}$  in °C. Der latente Anteil, dessen Betrag von der Schmelzenthalpie  $\Delta h_{schmelz}$  in kJ/kg abhängt, äußert sich im Phasenwechsel. Gegebenenfalls kommt ein weiterer fühlbarer Anteil durch die Unterkühlung des Eises mit spezifischer Wärmekapazität  $c_{p,Eis}$  in kJ/(kg K) auf  $\vartheta_{Eis}$  in °C hinzu:

$$Q = M \cdot \left( c_w \cdot (\vartheta_{Sp} - \vartheta_{schm}) + \Delta h_{schmelz} + c_{p,Eis} \cdot (\vartheta_{schm} - \vartheta_{Eis}) \right) \quad (1)$$

Beim Phasenwechsel von flüssig nach fest ( $Q_{schmelz}$  in J) einer Wassermenge wird ungefähr gleich viel Energie gespeichert, wie bei einer Temperaturänderung derselben Menge an flüssigem Wasser von  $\Delta T = 80 \text{ K}$  ( $Q_{f\ddot{u}hl}$  in J) unter der Annahme, dass die Schmelzenthalpie von Wasser  $\Delta h_{schmelz} = 333 \text{ kJ/kg}$  beträgt und die spezifische Wärmekapazität von Wasser  $c_w = 4,2 \text{ kJ/(kg K)}$ :

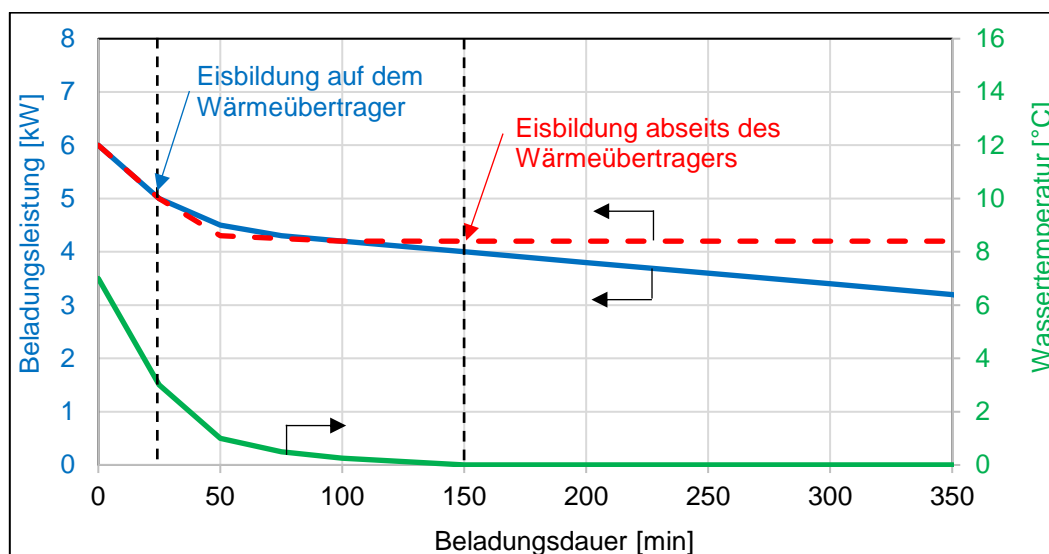
$$Q_{schmelz} = Q_{f\ddot{u}hl} \quad (2)$$

$$M_{Eis} \cdot \Delta h_{schmelz} = M_w \cdot c_w \cdot \Delta T \quad (3)$$

Beim Wärmeentzug, was im Folgenden als Beladung des Eisspeichers bezeichnet wird, bildet sich Eis auf der Oberfläche des Wärmeübertragers, sobald lokal die Nukleationstemperatur erreicht bzw. unterschritten ist. Durch die wachsende Eisschichtdicke steigt deren Wärmeleitwiderstand an und die Beladungsleistung nimmt ab. Es müssen große Wärmeübertrager verbaut werden, um den kompletten Eisspeicher mit einer gewünschten Mindestbeladungsleistung gefrieren zu können. Dadurch nimmt die Speicherkapazität ab. Der Anteil des Wärmeübertragers am Speichervolumen kann bis zu 40 % betragen.

Der Verlauf der Beladungsleistung (blaue Kurve) und der Temperatur des Wassers (grüne Kurve) im Speicher über der Zeit für einen Eisspeicher, der am Institut für Thermodynamik und Wärmetechnik (ITW) für eine Ammoniak/Wasser-Kältemaschine für die Anwendung zur solaren Kühlung entwickelt wurde, ist in Abbildung 1 dargestellt [1]. Durch die Verwendung von Ammoniak als Kältemittel sind Kaltwassertemperaturen unterhalb von 0 °C erreichbar und eine Eiszerzeugung ist möglich. Der Eisspeicher entkoppelt die Bereitstellung von Kälte von der solaren Einstrahlung und ermöglicht einen gleichmäßigeren Betrieb der Absorptionskältemaschine. Bis Minute 25 wird nur fühlbare Wärme übertragen, d.h. der gesamte entzogene Wärmestrom führt zu einer Abkühlung des Wassers im Speicher (grüne Kurve). Die Beladungsleistung nimmt ab, da mit zunehmender Abkühlung des Wassers die Temperaturdifferenz zwischen Wasser und Wärmeübertrageroberfläche abnimmt. In diesem Zeitraum wird der Eisspeicher als Kaltwasserspeicher betrieben. Zwischen Minute 25 und 150 wird zum einen über den Anteil der fühlbaren Wärme das Wasser im Speicher weiter abgekühlt und zum anderen nimmt der Latentwärmeanteil bei der Eisbildung zu. Das heißt es findet bereits Eisbildung statt während das Wasser im Speicher auf 0 °C abgekühlt wird, da die Wärmeübertrageroberfläche bereits 0 °C erreicht hat. Die Dämmwirkung der Eisschicht und die abnehmende Temperaturdifferenz zwischen Wasser und Wärmeübertrageroberfläche führen zu einer weiteren Abnahme der Beladungsleistung. Ab Minute 150

wird reine Latentwärme übertragen, das Wasser im Speicher gefriert und die Wassertemperatur im Speicher beträgt konstant 0 °C. Obwohl keine Abnahme der Temperatur des Wassers im Speicher mehr stattfindet, nimmt die Beladungsleistung weiter ab. Grund für diese Abnahme ist die Dämmwirkung der sich auf dem Wärmeübertrager bildenden Eisschicht [3–6].



**Abbildung 1: Beladungskurve eines am ITW untersuchten Eisspeichers mit Verlauf der Temperatur des Wassers im Speicher [1] und gewünschte Beladungskurve**

Das Ziel dieser Arbeit ist die Verbesserung bestehender Eisspeicher indem die Bildung der dämmenden Eisschicht an den Wärmeübertrageroberflächen durch ein Absenken der Nukleationstemperatur verhindert wird. Die Wärmeübertrageroberfläche kann dann Temperaturen unter 0 °C annehmen ohne dass Eisbildung beginnt. Der Speicher kann ohne „störende“ Eisschicht mit einer Kälteflüssigkeitstemperatur knapp oberhalb der Nukleationstemperatur beladen werden. Der gewünschte Verlauf der Beladungsleistung (rote Kurve) ist in Abbildung 1 schematisch in Relation zum bereits erläuterten Verlauf der Beladungsleistung des früher am ITW untersuchten Eisspeichers (blaue Kurve) dargestellt. Die Abkühlung des Speicherwassers ohne Eisbildung in den ersten 25 Minuten ist analog. Während dann beim früher am ITW untersuchten Eisspeicher die Eisbildung einsetzt, wenn die Wärmeübertrageroberfläche 0 °C erreicht, bleibt bei den „neuen“ Eisspeichern die Wärmeübertrageroberfläche eisfrei und das Wasser im Speicher kann ohne dämmende Eisschicht auf 0 °C abgekühlt werden. Der exakte Verlauf der gewünschten Beladungsleistung in diesem Bereich ist abhängig vom Verhältnis von Speichervolumen zu Wärmeübertragerfläche. Sobald die Wassertemperatur 0 °C beträgt soll Eisbildung abseits des Wärmeübertragers an einer vorgegebenen Keimstelle initiiert werden. Der Wärmeübertrager bleibt eisfrei während an der Keimstelle Eis wächst. Die Wassertemperatur bleibt bei 0 °C und die konstante gewünschte Beladungsleistung liegt deutlich über der Beladungsleistung des früher am ITW untersuchten Eisspeichers. Die treibende Temperaturdifferenz für die Beladungsleistung ist die Temperaturdifferenz zwischen der Wärmeübertrageroberfläche und dem Wasser. Wenn bei konstanter Wassertemperatur im Speicher von  $\vartheta_{sp} = 0\text{ °C}$  die Wandaußentemperatur  $\vartheta_{wa}$  kleiner wird ohne dass sich Eis bildet, da die Nukleationstemperatur kleiner ist, kann der Wärmeübertrager kleiner gewählt und damit die Speicherkapazität erhöht werden, um die gleiche Beladungsleistung zu erzielen bzw. bei gleicher Fläche wird die Beladungsleistung größer:

$$\dot{Q} = k \cdot A \cdot (\vartheta_{sp} - \vartheta_{wa}) \quad (4)$$

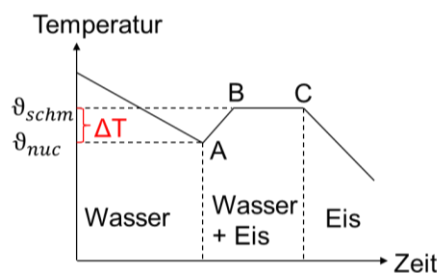
Um die Nukleationstemperatur absenken zu können, müssen zunächst die Grundlagen der Eisbildung verstanden werden. Das Gefrieren von Wasser lässt sich grundsätzlich in drei Phasen unterteilen: Unterkühlung, Nukleation und Kristallwachstum.

Wie in Abbildung 2 zu sehen, kann flüssiges Wasser abgekühlt werden bis die Schmelztemperatur  $\vartheta_{schm}$  bei 0 °C erreicht wird und unter bestimmten Voraussetzungen unterkühlt werden bis die Nukleationstemperatur  $\vartheta_{nuc}$  in Punkt A erreicht und die Nukleation ausgelöst wird. Als Nukleation wird die Bildung eines Kristallisationskeims bezeichnet, worauf später genauer eingegangen wird. Wasser mit einer Temperatur unterhalb der Schmelztemperatur wird als unterkühltes Wasser bezeichnet. Die

Unterkühlung wird mit  $\Delta T = \vartheta_{schm} - \vartheta_{nuc}$  bezeichnet und entspricht der Differenz zwischen Schmelztemperatur und Nukleationstemperatur. Pro Kelvin Unterkühlung des Wassers im Eisspeicher können 0,012 kg Eis pro kg Wasser entstehen:

$$\frac{M_{Eis}}{M_w} = \frac{c_w}{\Delta h_{schmelz}} \cdot \Delta T = \frac{4,2 \frac{kJ}{kg K}}{333 \frac{kJ}{kg}} \cdot \Delta T \quad (5)$$

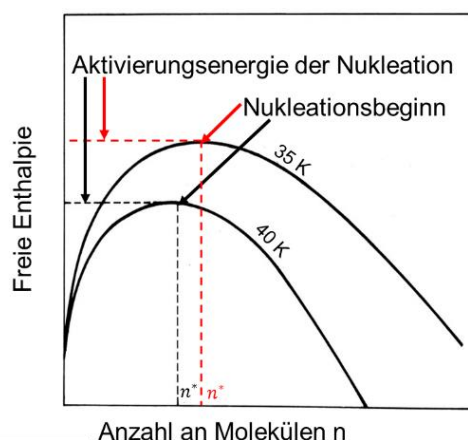
Von Punkt A zu Punkt C tritt Kristallwachstum auf. Vom bestehenden Eiskristallgitter des Kristallisationskeims ausgehend werden Nuklei gebildet. Die Moleküle diffundieren vom Wasser durch die Grenzschicht um den Nukleus und werden in das Kristallgitter eingebunden und Latentwärme wird übertragen. Durch das Freisetzen der Kristallisationswärme kommt es zu einem sprunghaften Temperaturanstieg auf die Schmelztemperatur von 0 °C. Die Geschwindigkeit der Kristallisation hängt dabei entscheidend davon ab, wie gut die Kristallisationswärme abgeführt werden kann. Das gesamte Speichervolumen kann bei konstanter Schmelztemperatur gefroren werden, bis in Punkt C eine Unterkühlung des Eises beginnt. Die Schmelztemperatur von Wasser liegt bei 0 °C [7].



**Abbildung 2: Temperaturverlauf beim Abkühlen und Gefrieren von Wasser [7]**

Bei der Nukleation werden die verschiedenen Nukleationsmechanismen homogene, heterogene und sekundäre Nukleation unterschieden. Homogene Nukleation tritt auf, wenn Eis bei geringer Wassertemperatur in sehr reinem Wasser gebildet wird. Die homogene Nukleationstemperatur kann unter -40 °C liegen. In unterkühltem Wasser bilden sich Kristallisationskeime. Dies sind eine Ansammlung von Wassermolekülen, ein sogenanntes Cluster. Die Wassermoleküle sind über Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verbunden. Für die Bildung von Kristallgittern sind nur die Cluster interessant, welche eine ähnliche Struktur wie Eis aufweisen. Die Cluster bilden sich spontan und werden wieder aufgebrochen. Mit zunehmender Unterkühlung des Wassers übersteigt die Bildung und das Wachstum von Clustern das Aufbrechen von Clustern.

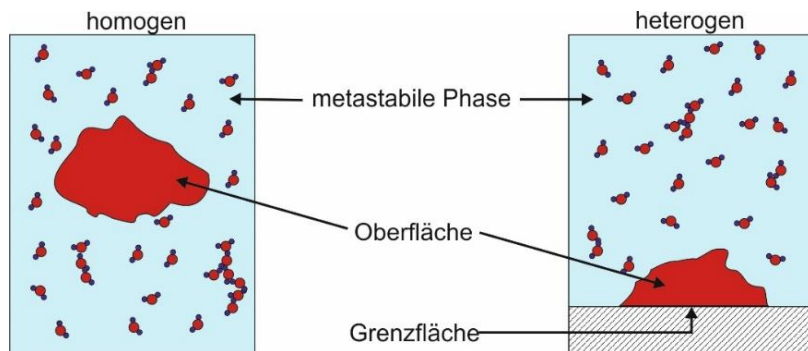
In Abbildung 3 ist die freie Enthalpie über der Molekülanzahl für verschiedene Unterkühlungen aufgetragen. Der Zustand der Unterkühlung ist metastabil. Die Nukleation beginnt, wenn eine kritische Molekülanzahl  $n^*$  überschritten wird. Dann bleibt der Kristallkeim stabil und die Aktivierungsenergie der Nukleation wird aufgebracht.



**Abbildung 3: Aktivierungsenergie der Nukleation über der Anzahl der Moleküle in Abhängigkeit von der Unterkühlung [8]**

Der Keim wächst durch Anlagerung weiterer Moleküle und die freie Enthalpie nimmt ab. Die notwendige Anzahl der Wassermoleküle zur Ausbildung eines Keims und die aufzubringende Aktivierungsenergie der Nukleation sinkt mit größerer Unterkühlung [7–11]. Die Aktivierungsenergie kann auch von außen eingebracht werden, z.B. reicht schon eine kleine Erschütterung aus, um die Nukleation auszulösen.

Der beschriebene Nukleationsprozess ist in Abbildung 4 schematisch dargestellt, wobei zusätzlich zur homogenen Nukleation die heterogene Nukleation aufgeführt ist. Heterogene Nukleation tritt auf sobald Fremdkörper im Wasser enthalten sind. Partikel oder raue Oberflächen wirken sich positiv auf die Keimbildung aus. Mit dem Vorhandensein von Fremdkörpern werden Kristallgitter leichter geformt und die Bildung initialer Nuklei wird unterstützt. Die heterogene Nukleation beginnt bei höheren Temperaturen bzw. geringerer Unterkühlung als die homogene Nukleation. Die Fremdkörper können Schmutz, Staub oder in diesem Fall die Wärmeübertrageroberfläche im Eisspeicher selbst sein. Deshalb tritt in technischen Anwendungen hauptsächlich heterogene Nukleation auf. Sekundäre Nukleation tritt auf, wenn sich bereits Eis im Wasser befindet.



**Abbildung 4: Keimbildung bei homogener bzw. heterogener Nukleation**

In einem Eisspeicher entspricht die Nukleationstemperatur der Temperatur der Wärmeübertrageroberfläche, bei der die Eisbildung beginnt. Kann für den untersuchten Speicher mittels einer geeigneten Oberflächenbearbeitung des Wärmeübertragers die Nukleationstemperatur deutlich unter  $0\text{ °C}$  gesenkt werden, so kann das oben genannte Ziel erreicht werden.

An verschiedenen Institutionen wird bezüglich der Unterkühlbarkeit von Wasser geforscht. Kauffeld (Hochschule Karlsruhe) beschäftigt sich mit Untersuchungen zum Einfluss der Wandrauigkeit auf die Unterkühlung von Wasser, das durch einen Wärmeübertrager strömt [12]. Langeheinecke hat Nukleationsvorgänge während der Keimbildungsphase bei Reifbildungsvorgängen an gekühlten und überströmten Platten untersucht [13]. Außerdem gibt es bereits weitreichende Untersuchungen zum Unterkühlen von Wassertropfen in Luft, z.B. Grimmer [14], Hao [15] oder Guo [16]. Mikro- und nanostrukturierte wasserabweisende Beschichtungen ermöglichen die Erniedrigung der Nukleationstemperatur von Wassertropfen auf Oberflächen in der Luft. Die Mikrostruktur ergibt sich durch Prägen oder Sandstrahlen der Oberfläche, die Nanostruktur durch eine Plasmabeschichtung. Als Einsatzgebiet der Beschichtungen werden derzeit Flugzeugtragflächen, Windräder, Seilbahn- und Hochspannungsleitungen gesehen.

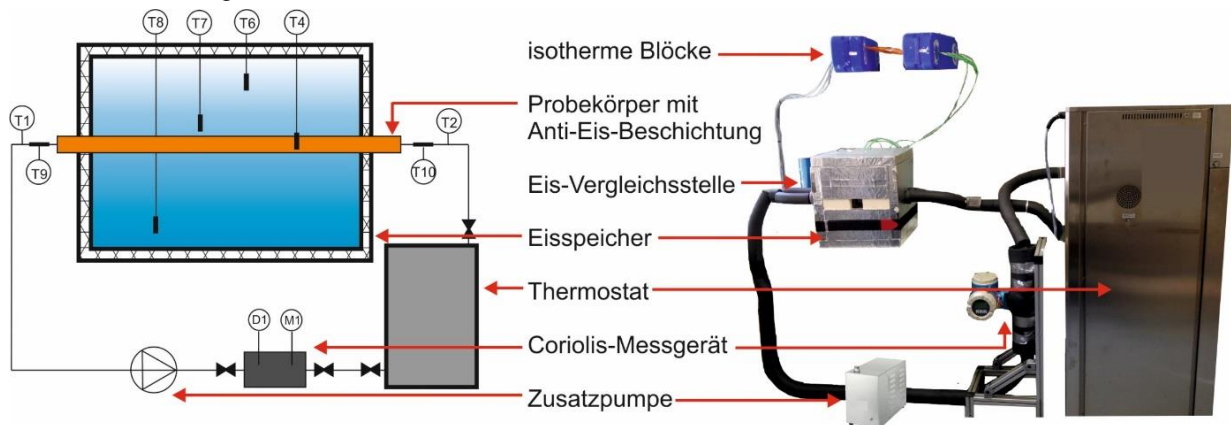
Nun soll untersucht werden, in wie weit sich die Ergebnisse und Eigenschaften der Beschichtungen auf den Einsatz von Wärmeübertragern im Wasser für die Anwendung im Eisspeicher übertragen lassen, um eine Verbesserung des Beladungsvorganges zu erzielen. Der Einfluss verschiedener Oberflächenbeschaffenheiten (beschichtet, poliert, sandgestrahlt) auf den Vereisungsprozess unter Wasser wird anhand von Beladungsversuchen in einem Modelleisspeicher untersucht. Es wird die erreichte Unterkühlung für die einzelnen Oberflächen vermessen, um auf die Nukleationstemperatur schließen zu können.

## 2 Experimentelle Untersuchung

### 2.1 Versuchsaufbau

Der in Abbildung 5 dargestellte Prüfstand besteht aus einem Modelleisspeicher, einem Thermostat, einer Zusatzpumpe, einem Coriolis-Messgerät und Temperaturmesstechnik. Die Bauteile sind durch

gedämmte Schläuche miteinander verbunden. Der Modelleispeicher ist ein mit 22 Liter demineralisiertem Wasser gefüllter Behälter aus Makrolon, durch den mittig horizontal Wärmeübertragerrohre aus Kupfer verlaufen. Die Rohre, auch Probekörper genannt, können ausgetauscht werden. Der Thermostat Unistat 905w von der Firma Huber temperiert und fördert das Kälteflüssigkeit Ethanol, das durch die Wärmeübertragerrohre fließt. Die Zusatzpumpe erhöht den Massenstrom auf 1300 kg/h. Das Coriolis Durchflussmessgerät misst Massenstrom und Dichte des Ethanols. Zur Messung der Temperatur kommen Thermoelemente vom Typ K mit isothermen Blöcken und einer Eisvergleichsstelle zum Einsatz. Es wird die Temperatur des Ethanols und die Rohroberflächentemperatur am Eintritt in und Austritt aus dem Speicher gemessen. Die Eintrittstemperatur des Kälteflüssigkeit bestimmt die Rohroberflächentemperatur, die bei Beginn der Eisbildung der Nukleationstemperatur entspricht. Außerdem wird die Wassertemperatur auf verschiedenen Höhen im Speicher erfasst. Der maximale Fehler der Temperaturmessung liegt bei 0,06 K bei -10 °C und 0,02 K bei 30 °C. Die Messtechnik wird ergänzt durch ein Messdatenerfassungsgerät Agilent 3470A und LabView zur Messdatenverarbeitung und -aufzeichnung.



**Abbildung 5: Prinzipskizze und Aufbau des Versuchssandes**

## 2.2 Probekörper

Für die Messungen kommen verschiedene Probekörper zum Einsatz. Es werden elektropolierte, sandgestrahlte und plasmabeschichtete Kupferrohre verwendet.

Die in Abbildung 6 dargestellten elektropolierten Kupferrohre haben eine Rauigkeit  $R_a$  zwischen 0,3  $\mu\text{m}$  und 0,5  $\mu\text{m}$ . Im rechten Bild ist oben das elektropolierte Kupferrohr glänzend im Ausgangszustand zu sehen und unten wie es sich über die Anzahl der Versuche im Wasser verändert hat.



**Abbildung 6: elektropolierte Kupferrohre**

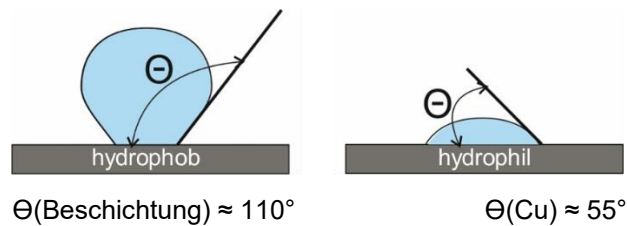
Die plasmabeschichteten Kupferrohre in Abbildung 7 haben eine Rauigkeit  $R_a$  von 0,083  $\mu\text{m}$ . Die Plasmabeschichtung erfolgt am Fraunhofer Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik mittels plasmaunterstützter chemischer Gasphasenabscheidung.



**Abbildung 7: plasmabeschichtete Kupferrohre**

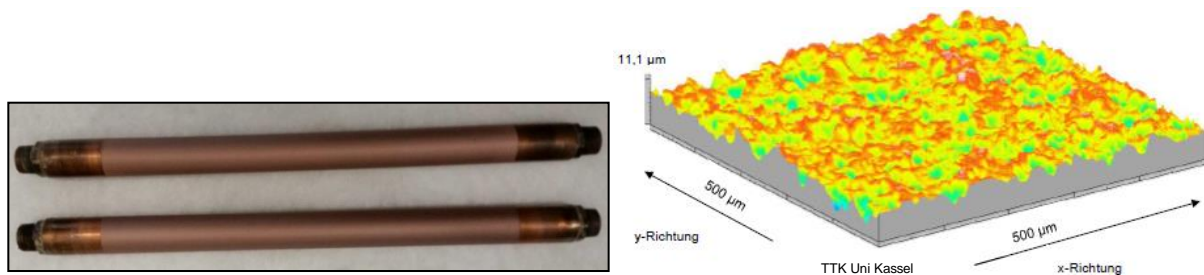


Die Stoffumwandlungsprozesse finden zum einen innerhalb des Plasmas und zum anderen an der Objekt Oberfläche statt. Durch die innerhalb des Plasmas vorhandenen Ionen und Radikale lassen sich die Plasmapolymere an eine Oberfläche anbinden. Die Schichteigenschaften können über die Prozessparameter und die Zusammensetzung der Reaktionsgase beeinflusst werden [17–19]. Durch die Plasmabeschichtung wird eine hydrophobe Oberfläche mit einem Kontaktwinkel  $\theta$  größer als  $100^\circ$  erzeugt. Für Wassertropfen in Luftatmosphäre gilt, je hydrophober eine Oberfläche ist, desto länger lässt sich die Eisbildung verzögern [14]. Möglicherweise lässt sich dies auf die Eisbildung unter Wasser übertragen. Von hydrophoben Oberflächen spricht man ab einem Kontaktwinkel größer als  $90^\circ$ . In Abbildung 8 ist der Kontaktwinkel einer hydrophoben Beschichtung im Vergleich zu einer hydrophilen Kuperoberfläche dargestellt.



**Abbildung 8: Benetzungswinkel hydrophober und hydrophiler Oberflächen**

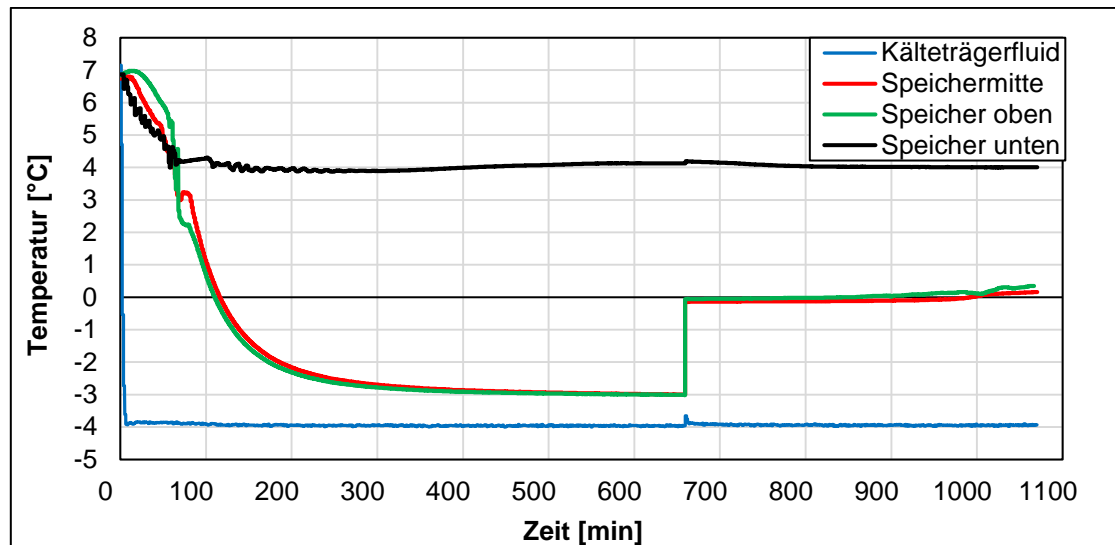
In Abbildung 9 sind sandgestrahlte Kupferrohre mit einer Rauigkeit  $R_a$  von ca.  $1 \mu\text{m}$  und deren Profilschnitt dargestellt. Das Sandstrahlen erfolgt an der Uni Kassel im Fachgebiet Technische Thermodynamik (Frau Prof. Dr.-Ing. Andrea Luke).



**Abbildung 9: sandgestrahlte Kupferrohre mit Profilschnitt**

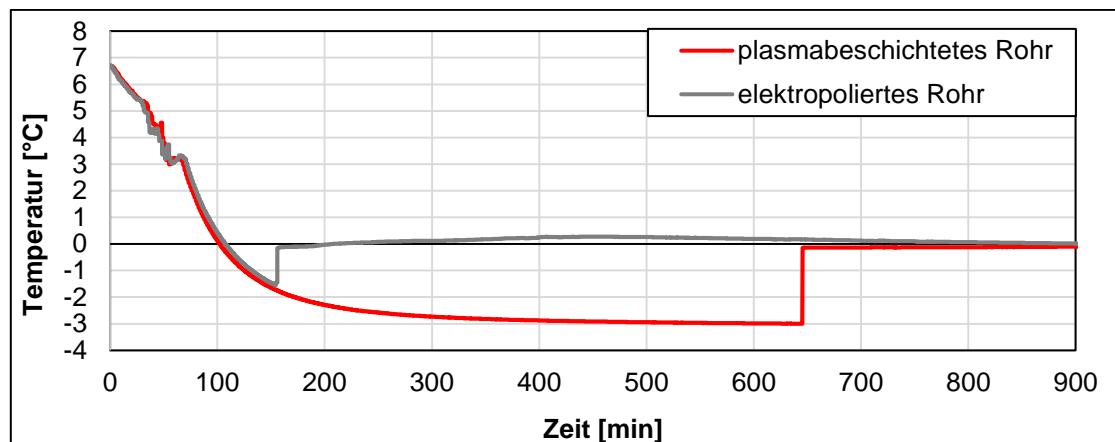
### 2.3 Experimentelle Ergebnisse

In Abbildung 10 ist eine typische Abkühlkurve des Wassers im Eisspeicher dargestellt, wie sie sich bei den Experimenten ergibt. In diesem Fall wurde ein plasmabeschichtetes Kupferrohr verwendet. Vor Beginn des Versuches liegen alle Temperaturen bei  $7^\circ\text{C} \pm 0,2 \text{ K}$ , der Startbedingung. Die Temperatur des Kälteträgerfluids (blaue Kurve) wird zu Versuchsbeginn auf  $-4^\circ\text{C}$  eingestellt. Außerdem sind die Temperaturen des Wassers im Speicher auf drei verschiedenen Höhen dargestellt. Die Wassertemperatur fällt durch die Wärmeübertragung vom Wasser an das Kälteträgerfluid über das Kupferrohr ab. Es gibt eine Temperaturschichtung im Speicher, wobei zunächst das kälteste Wasser mit der höchsten Dichte unten im Speicher ist. Beim Erreichen von  $4^\circ\text{C}$  und der höchsten Dichte von Wasser sieht man starke Temperaturschwankungen durch Konvektionsströmungen und die Temperaturschichtung im Speicher kehrt sich um. Im unteren Bereich des Speichers bleibt Wasser konstant bei  $4^\circ\text{C}$  mit der höchsten Dichte. Im mittleren und oberen Bereich des Speichers kühlt sich das Wasser weiter ab und wird leichter. Ab Minute 115 ist das Wasser unterkühlt und bei Minute 660 bei einer Unterkühlung von  $3 \text{ K}$  ist anhand dem sprunghaften Temperaturanstieg auf Schmelztemperatur von  $0^\circ\text{C}$  durch Freisetzen der Kristallisationswärme der Beginn der Eisbildung. Durch den Temperaturanstieg des Wassers, die Eisschicht und Wärmeleitung im Kupferrohr sieht man bei Minute 660 auch einen kleinen Temperaturanstieg bei der Temperatur des Kälteträgerfluids.



**Abbildung 10: Abkühlkurve des Wassers im Eisspeicher auf verschiedenen Höhen**

In Abbildung 11 ist die Wassertemperatur in der Mitte des Speichers für den Abkühlvorgang mit einem elektropolierten Kupferrohr (graue Kurve) im Vergleich zu einem Abkühlvorgang mit einem plasmabeschichteten Kupferrohr (rote Kurve) dargestellt. Die Kurven verlaufen nahezu deckungsgleich bis sich beim elektropolierten Kupferrohr bei Minute 150 bei einer Unterkühlung von 1,5 K Eis bildet und die Wassertemperatur sprunghaft auf 0 °C ansteigt. Unter Verwendung eines plasmabeschichteten Kupferrohres wird das Wasser weiter unterkühlt bis auf -3 °C bevor sich Eis bildet. In diesem Fall wird damit durch die Plasmabeschichtung die Unterkühlung um 1,5 K erhöht. Das bedeutet gleichzeitig, dass durch die Plasmabeschichtung die Nukleationstemperatur erniedrigt wird. Eine größere Unterkühlung wird erreicht, wenn die Rohraußentemperatur niedriger wird ohne dass sich Eis auf der Oberfläche bildet.



**Abbildung 11: Abkühlkurve des Wassers in der Speichermitte für unterschiedliche Wärmeübertrageroberflächen**

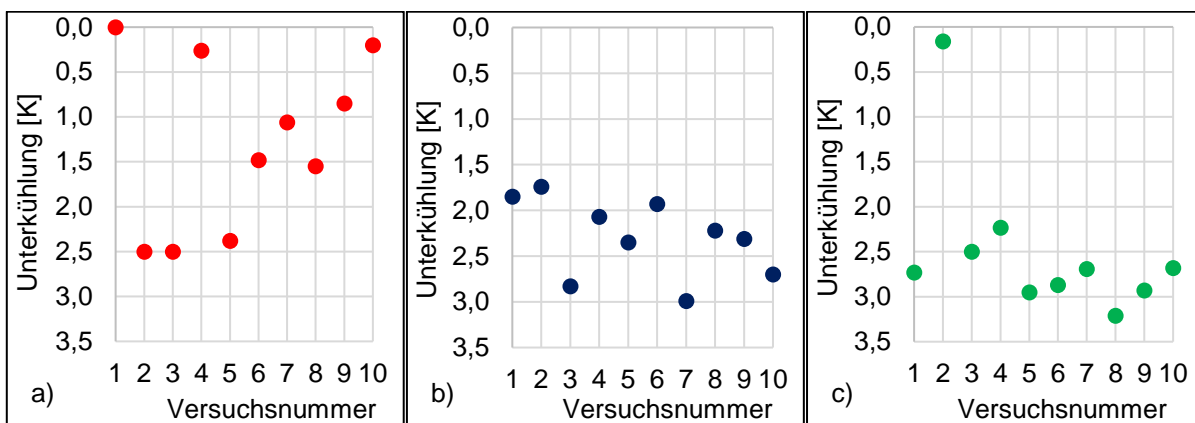
Unterkühltes Wasser bildet ein metastabiles System das durch viele Faktoren leicht beeinflusst werden kann. Um Aussagekraft bezüglich der Auswirkungen der Oberflächenbehandlungen auf die Unterkühlung und damit auf die Nukleationstemperatur zu haben, werden pro Probekörper 10 Versuche durchgeführt. In Abbildung 12 ist die erreichte Unterkühlung für jeweils 10 Versuche mit einem plasmabeschichteten, einem elektropolierten und einem sandgestrahlten Kupferrohr dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Unterkühlung für elektropolierte Rohre zwischen 0 K und 2,5 K schwankt. Wenn keine Unterkühlung erreicht wird hat Eisbildung am Rohr eingesetzt bevor das Wasser unterkühlt war. Das arithmetische Mittel der Unterkühlung mit Standardabweichung liegt bei  $\Delta T_{\text{mittel}} = 1,28 \text{ K} \pm 0,92 \text{ K}$ . Die hohe Standardabweichung zeigt, dass keine gute Reproduzierbarkeit der Versuche gegeben ist.

Für das plasmabeschichtete Kupferrohr schwankt die Unterkühlung zwischen 1,74 K und 3 K, wobei mit der Anzahl der Versuche die Schwankung geringer und die Unterkühlung im Mittel kleiner wird. Über



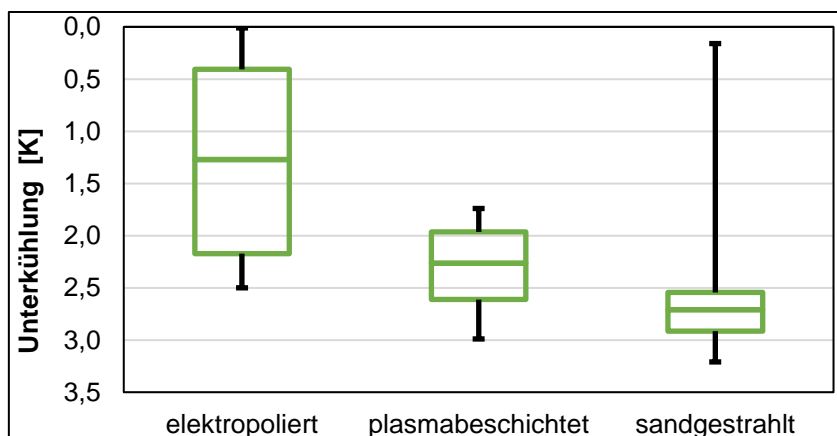
alle 10 Versuche beträgt das arithmetische Mittel der Unterkühlung mit Standardabweichung  $\Delta T_{\text{mittel}} = 2,30 \text{ K} \pm 0,40 \text{ K}$ . Die Reproduzierbarkeit ist aufgrund der geringen Standardabweichung deutlich besser als mit elektropolierten Kupferrohren. Im Mittel ist die Unterkühlung mit plasmabeschichteten Kupferrohren 0,56 K größer als mit elektropolierten Kupferrohren.

Mit sandgestrahlten Kupferrohren schwankt die Unterkühlung zwischen 0,16 K und 3,21 K. Das arithmetische Mittel der Unterkühlung mit Standardabweichung liegt bei  $\Delta T_{\text{mittel}} = 2,49 \text{ K} \pm 0,82 \text{ K}$ . Die Unterkühlung liegt unterhalb der Ergebnisse mit dem plasmabeschichteten Kupferrohr und damit ebenfalls deutlich unterhalb den Messwerten mit elektropolierten Kupferrohren. Die Standardabweichung ist kleiner als bei den elektropolierten aber größer als bei den plasmabeschichteten Rohren. Auffällig ist, dass es einen Ausreißer gibt, der das arithmetische Mittel stark beeinflusst. Gegebenenfalls kann dies ein Messfehler sein der durch äußere Einflüsse wie Partikel im Wasser oder Erschütterungen beeinflusst war. Aus diesem Grund wird im Folgenden anstatt dem arithmetischen Mittel mit Standardabweichung eine ausreißerresistente Auswertung anhand des Median herangezogen.



**Abbildung 12: Unterkühlung für a) elektropolierte, b) plasmabeschichtete und c) sandgestrahlte Rohre**

In Abbildung 13 sind in einem Boxplot für alle drei Probekörper die Ergebnisse für die Unterkühlung aus den 10 Messungen der vorherigen Abbildungen dargestellt. Innerhalb der Box liegen die mittleren 50 % der Messwerte und die Box wird begrenzt durch das obere und untere Quartil. Der Median teilt das Diagramm in zwei Hälften in denen jeweils 50 % der Daten liegen. Die Antennen geben den minimalen und maximalen Messwert an. Es ist zu erkennen, dass der Median und damit die mittlere Unterkühlung für die sandgestrahlten Rohre am größten ist, gefolgt von den plasmabeschichteten und den elektropolierten Rohren.



**Abbildung 13: Unterkühlung für elektropolierte, plasmabeschichtete und sandgestrahlte Rohre dargestellt als Boxplot**

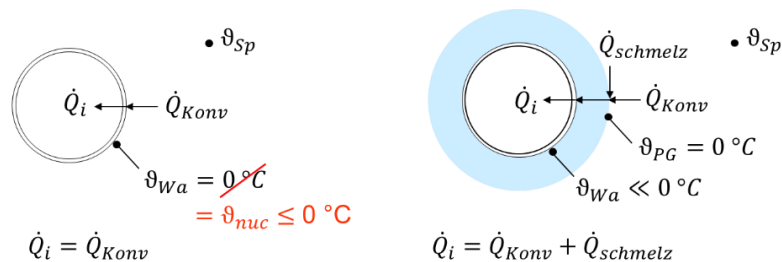
Bei den plasmabeschichteten Rohren liegen die Messwerte am engsten beieinander, während man bei den sandgestrahlten Rohren den einen Ausreißer an der langen Antenne nach oben erkennen kann. Abbildung 13 bestätigt, dass gegenüber einem elektropolierten Kupferrohr als Referenz durch eine

Plasmabeschichtung der Wärmeübertragerrohre die Nukleationstemperatur gesenkt werden kann. Ein Sandstrahlen erniedrigt gegenüber der Referenz die Nukleationstemperatur noch weiter. Es stellt sich die Frage, ob eine Kombination aus Plasmabeschichten und Sandstrahlen die Nukleationstemperatur noch weiter senken kann.

### 3 Ansatzpunkte zur Modellierung der Beladungsleistung

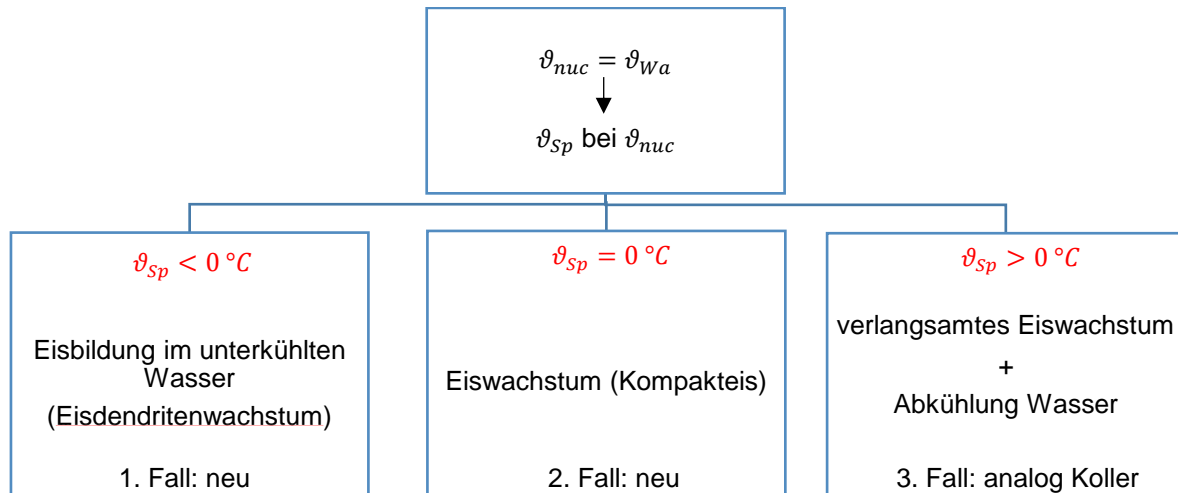
Für die Auslegung eines Eisspeichers ist die Modellierung des Beladungsvorgangs in Abhängigkeit von der Nukleationstemperatur wichtig. Dabei müssen die verschiedenen Eisbildungsarten unterschieden werden. Im Rahmen von früheren experimentellen Untersuchungen an einem Eisspeicher im technischen Maßstab am ITW wurde der Beladungsvorgang eines Eisspeichers bereits modelliert [1, 2]. Die Bilanzierung der Wärmeströme und die sich neue ergebenden Ansatzpunkte sind in Abbildung 14 dargestellt. Zur Berechnung wurden alle Wärmeströme an der Rohroberfläche bilanziert. Ohne Eisschicht entspricht der dem Wasser im Speicher entzogene konvektive Wärmestrom  $\dot{Q}_{Konv}$ , der zu einer Abkühlung des Wassers führt und den fühlbaren Anteil darstellt, dem über das Kupferrohr entzogenen und mit dem Kälteträgerfluid abgeführten Wärmestrom  $\dot{Q}_i$ . Bedingung für das Einsetzen von Eiswachstum ist, dass die Temperatur der Wärmeübertrageroberfläche  $\vartheta_{wa}=0\text{ }^\circ\text{C}$  erreicht. Sobald Eis entsteht kommt der durch das Erstarren frei werdende Wärmestrom  $\dot{Q}_{schmelz}$  hinzu, der den latenten Anteil darstellt. Er stellt die Differenz zwischen den vom Kälteträgerfluid über die Eisschicht abgeführten Wärmestrom und dem konvektiven Wärmestrom dar. Die Rohroberflächentemperatur liegt dann deutlich unter  $0\text{ }^\circ\text{C}$ . Auf der Außenseite der Eisschicht wurde für die Modellierung eine Phasengrenztemperatur  $\vartheta_{pG}$  von  $0\text{ }^\circ\text{C}$  angenommen, was Eis am Schmelzpunkt darstellt, wie es im Speicher vorliegt.

Durch eine geeignete Oberflächenbearbeitung, wie es Ziel dieser Arbeit ist, ändert sich die Nukleationstemperatur und damit die Bedingung für den Beginn der Eisbildung. Eiswachstum wird nicht mehr beim Erreichen von  $\vartheta_{wa} = 0\text{ }^\circ\text{C}$  ausgelöst, sondern beim Erreichen der Nukleationstemperatur  $\vartheta_{nuc}$ , die unter  $0\text{ }^\circ\text{C}$  liegt. Die Bilanzierung der Wärmeströme bleibt gleich.



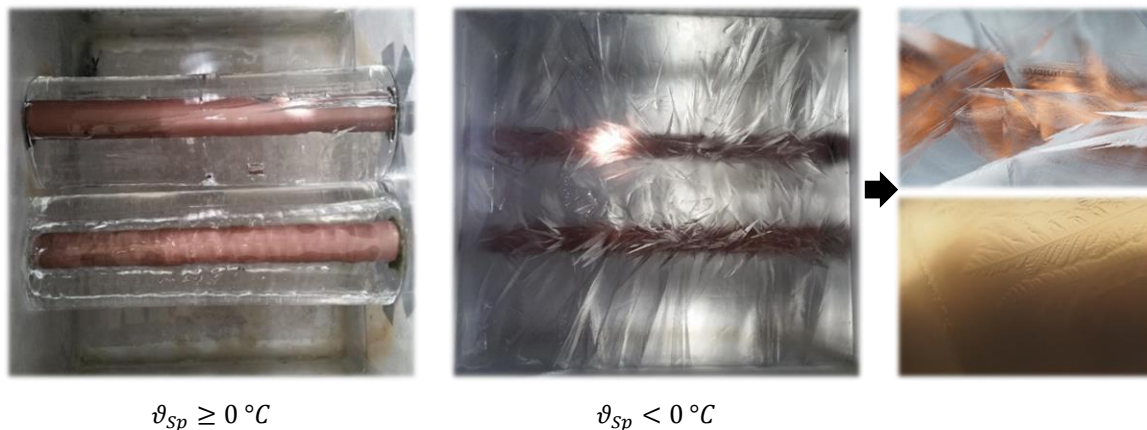
**Abbildung 14: Ansatz zur Modellierung des Beladungsvorgangs in Abhängigkeit von der Nukleationstemperatur**

Die Art des Eiswachstums unterscheidet sich nun in Abhängigkeit von der Wassertemperatur bei Einsetzen der Eisbildung und es müssen im Vergleich zu Koller weitere Fälle für die Eisbildung herangezogen werden, wie es in Abbildung 15 schematisch dargestellt ist. Für die Modellierung muss zunächst die Nukleationstemperatur bekannt sein. Es soll zunächst ein in den Experimenten ermittelter Wert verwendet werden. Anschließend soll versucht werden über Nukleationstheorien die Nukleationstemperatur in Abhängigkeit von den Oberflächeneigenschaften, wie dem Kontaktwinkel, der Oberflächenenergie, der Rauigkeit und den Eigenschaften der Wärmeübertragung, wie der Wassertemperatur im Speicher, der Temperatur des Kälteträgerfluids oder der Strömungsgeschwindigkeit zu bestimmen. Aus der Nukleationstemperatur muss dann die Temperatur des Wassers im Speicher berechnet werden. Wenn die Wassertemperatur unter  $0\text{ }^\circ\text{C}$  wachsen plattenartig Eisdendriten im unterkühlten Wasser. Die Wassertemperatur springt beim Einsetzen der Eisbildung durch Freisetzen der Kristallisationswärme auf  $0\text{ }^\circ\text{C}$ . Mit der Zeit schmelzen die Eisdendriten im Wasser bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  und bilden einen Eispanzer. Bei einer Wassertemperatur von  $0\text{ }^\circ\text{C}$  ist wächst von Beginn an ein kompakter Eispanzer um den Wärmeübertrager. Wenn die Speichertemperatur noch über  $0\text{ }^\circ\text{C}$  liegt, wie es bei Koller der Fall war, findet ein verlangsamtes Eiswachstum statt, da zusätzlich das Wasser abgekühlt werden muss.



**Abbildung 15: Fälle für die Modellierung des Beladungsvorganges**

Die Eisbildungsarten sind in Abbildung 16 dargestellt. Fall 1 der Modellierung und Eisdendritenwachstum ist im mittleren Bild dargestellt. Zusätzlich sind rechts Eisdendriten im Detail mit ihrer baumartigen Struktur dargestellt. Da linke Bild repräsentiert das Wachstum eines kompakten Eispanzers für die Fälle 2 und 3. Beim optimalen gewünschten Betrieb des Eisspeichers soll die Kälteträgerfluidtemperatur so gewählt werden, dass die Nukleationstemperatur am Rohr gerade nicht erreicht wird, so dass kein Eisdendritenwachstum am Wärmeübertrager stattfindet. Es soll ein kompakter Eispanzer abseits der Wärmeübertrageroberfläche wachsen.



**Abbildung 16: Eisbildungsarten in Abhängigkeit von der Wassertemperatur im Eisspeicher**

#### 4 Zusammenfassung und Ausblick

Es zeigt sich, dass Plasmabeschichten und Sandstrahlen die Nukleationstemperatur im Vergleich zu Elektropolieren der Oberfläche erniedrigt. Somit kann die Wandaußentemperatur des Wärmeübertragers deutlich geringer werden ohne dass Eisbildung auftritt. Damit führt eine große treibende Temperaturdifferenz zwischen Wärmeübertrager und Wasser zu einer konstant hohen Beladungsleistung mit eisfreiem Wärmeübertrager. Ein deutlich kleinerer Eisspeicher kann verbaut werden, um die gleiche Beladungsleistung zu erzielen. Es bietet sich an im Weiteren eine Kombination aus sandgestrahlten und plasmabeschichteten Kupferrohren im Eisspeicher experimentell zu untersuchen. Außerdem sollen die Auswirkung der einzelnen Einflussfaktoren wie Rauigkeit, Kontaktwinkel und Oberflächenenergie auf die Eisbildung detailliert untersucht und weitere Wärmeübertragermaterialien getestet werden. Am Versuchsstand sollen weitere Optimierungen zur Verbesserung der Reproduzierbarkeit der Messergebnisse vorgenommen werden, wie beispielsweise eine Schwingungsentkopplung des Versuchsstandes.

Für die Modellierung des Beladungsvorganges kann der frühere Ansatz am ITW von Streit und Koller [1, 2] verwendet werden, wobei die Bedingung für Eiswachstum nicht mehr das Erreichen von 0 °C, sondern das Erreichen der Nukleationstemperatur darstellt. Die Art des Eiswachstums wird über die Temperatur des Wassers im Speicher bestimmt und muss über verschiedene Eisbildungsfälle in die Modellierung eingebunden werden. Die Modellierung soll durchgeführt, mit experimentellen Ergebnissen verifiziert und mit den früheren Ergebnissen von Koller [1] verglichen werden.

In Zukunft sollen geeignete Keimstellen zur Initiierung der Eisbildung abseits der Wärmeübertrageroberfläche gefunden werden. Es sollen weitere Einflussfaktoren auf die Eisbildung, wie der Einfluss von Strömungen und die Zusammensetzung des Wassers im Speicher untersucht werden. Die Langzeitbeständigkeit der Beschichtungen soll getestet werden.

## 5 Formelverzeichnis

	Bedeutung	Einheit
$c_{p,Eis}$	Spezifische Wärmekapazität von Eis	kJ/(kg K)
$c_W$	Spezifische Wärmekapazität von Wasser	kJ/(kg K)
$\Delta h_{schmelz}$	Schmelzenthalpie von Wasser	kJ/kg
$M$	Masse	kg
$M_{Eis}$	Eismasse	kg
$M_W$	Wassermasse	kg
$n$	Anzahl an Molekülen	-
$n^*$	Kritische Anzahl an Molekülen	-
$Q$	Gespeicherte Wärme	J
$Q_{f\ddot{u}hl}$	Fühlbarer Anteil der gespeicherten Wärme, führt zur Abkühlung des flüssigen Wasseranteils im Speicher	J
$Q_{schmelz}$	Durch Phasenwechsel gespeicherte Wärme	J
$\dot{Q}_i$	Über Rohr übertragener Wärmestrom	W
$\dot{Q}_{konv}$	Durch Konvektion übertragener Wärmestrom/ fühlbarer Anteil des Wärmestroms, der bei Abkühlung des flüssigen Wasseranteils im Speicher entsteht	W
$\dot{Q}_{schmelz}$	Durch Erstarrung frei werdender latenter Wärmestrom	W
$R_a$	Rauigkeit	$\mu\text{m}$
$\Delta T$	Unterkühlung	K
$V_{Eis}$	Eisvolumen	$\text{m}^3$
$V_{W}$	Wasservolumen	$\text{m}^3$
$w$	Strömungsgeschwindigkeit	m/s
$\rho_{Eis}$	Dichte von Eis	$\text{m}^3/\text{kg}$
$\rho_W$	Dichte von Wasser	$\text{m}^3/\text{kg}$
$\vartheta_{Eis}$	Temperatur des (ggf. unterkühlten) Eises	°C
$\vartheta_{KT}$	Kälteträgerfluidtemperatur	°C
$\vartheta_{nuc}$	Nukleationstemperatur	°C
$\vartheta_{PG}$	Phasengrenztemperatur	°C
$\vartheta_{schm}$	Schmelztemperatur	°C
$\vartheta_{Sp}$	Temperatur des Wassers im Eisspeicher	°C
$\vartheta_{Wa}$	Wandaußentemperatur des Kupferrohres	°C
$\theta$	Kontaktwinkel	°

## 6 Literaturverzeichnis

- [1] Koller, T., Experimentelle Untersuchung und Modellierung eines kleinen Eisspeichers für die solare Kühlung von Gebäuden, *Dissertation*, Institut für Thermodynamik und Wärmetechnik, Universität Stuttgart, 2012.
- [2] Streit, D., Freie Konvektion am horizontalen Rohr in einer Kies/Wasser-Schüttung mit Bildung und Schmelzen von Eis, *Dissertation*, Institut für Thermodynamik und Wärmetechnik, Universität Stuttgart, 1996.
- [3] Koller, T., Spindler, K., Müller-Steinhagen, H., Experimental and theoretical investigations of solidification and melting of ice for the design and operation of an ice store, *International Journal of Refrigeration*, vol. 35, no. 5 (2012), 1253–1265
- [4] Zetzsche, M., Koller, T., Brendel, T., Spindler, K., Entwicklung einer Ammoniak/Wasser Kälteanlage zur solaren Kühlung - abschließende Bewertung, *Jahrestagung des Deutschen Kälte- und Klimatechnischen Vereins*, Magdeburg, 2010, AA.II.1.17
- [5] Koller, T., Zetzsche, M.; Müller-Steinhagen, H.: Konstruktion und Betrieb eines kleinen Eisspeichers, *Jahrestagung des Deutschen Kälte- und Klimatechnischen Vereins*, Hannover, 2007, AA.II.1.2
- [6] Koller, T., Zetzsche, M., Müller-Steinhagen, H., Gebäudekühlsystem mit NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O-Absorptionskältemaschine und Eisspeicher: Erkenntnisse aus Entwicklung und Betrieb, *Kälte Klima Aktuell*, vol. 29, no. 2 (2010), 68–71
- [7] Knight, C.A., *The Freezing of Supercooled Liquids: Commission on College Physics*, Van Nost. Reinhold, U.S, 1967.
- [8] Hobbs, P.V., *Ice Physics*, Clarendon Press, Oxford, 1974.
- [9] Meewisse, J., Fluidized Bed Ice Slurry Generator for Enhanced Secondary Cooling Systems, *Dissertation*, Faculty of Design, Engineering and Production, TU Delft, 2004.
- [10] Fletcher, N.H., *The chemical physics of ice*, University Press, Cambridge, 1970.
- [11] Manka, A.A., Phase Transition of Water: From Vapor to Supercooled Droplets to Ice, *Dissertation*, Universität Köln, 2011.
- [12] Ernst, G., Friess, Y., Berton, K., Kauffeld, M., Experimentelle Untersuchung des Einflusses der Oberflächenrauheit der wärmeübertragenden Wand auf das Unterkühlen von Wasser im durchströmten Wärmeübertrager, *Jahrestagung des Deutschen Kälte- und Klimatechnischen Vereins*, Dresden, 2015, A.II.1.17
- [13] Langeheinecke, K.-J., Auswirkungen der Keimbildungsphase auf Reifbildungsvorgänge an gekühlten und überströmten ebenen Platten, *Dissertation*, TU Darmstadt, 2005.
- [14] Grimmer, P., Ganesan, S., Haupt, M., Barz, J., Oehr, C., Hirth, T., Energy Efficient De-Icing by Superhydrophobic and Icephobic Polyurethane Films Created by Microstructuring and Plasma-Coating, *SAE International*; Technical Paper, 2015.
- [15] Hao, P., Lv, C., Zhang, X., Freezing of sessile water droplets on surfaces with various roughness and wettability, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 161609 (2014) 1–5
- [16] Guo, P., Zheng, Y., Wen, M., Song, C., Lin, Y., Jiang, L., Icephobic/anti-icing properties of micro/nanostructured surfaces, *Advanced Materials*, vol. 24, no. 19 (2012) 2642–2648
- [17] Haupt, M., Barz, J., Vohrer, U., Hilgers, H., Oehr, C., Fluor-Kohlenstoff-Nanoschichten zur gezielten Oberflächenfunktionalisierung, *Vakuum in Forschung und Praxis*, vol. 17, no. 6 (2005) 329–335
- [18] Haupt, M., Barz, J., Anti-Eis-Oberflächenbeschichtungen: Plasmaverfahren für große Flächen, *Vakuum in Forschung und Praxis*, vol. 27, no. 1 (2015) 28–32
- [19] Suchentrunk, R. (Ed.), *Jahrbuch der Oberflächentechnik*, Bad Saulgau, Leuze Verlag, 2011.