

**Untersuchung der Nukleation
an Wärmeübertrageroberflächen in einem Eisspeicher**

Von der Fakultät Energie-, Verfahrens- und Biotechnik der Universität
Stuttgart zur Erlangung der Würde einer Doktor-Ingenieurin (Dr.-Ing.)
genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

Ursina Oechsle

aus Aalen

Hauptberichter: apl. Prof. Dr.-Ing. Klaus Spindler

Mitberichter: Prof. Dr.-Ing. Joachim Groß

Tag der mündlichen Prüfung: 12.05.2020

Institut für Gebäudeenergetik, Thermotechnik und Energiespeicherung
der Universität Stuttgart

2020

Meinem Mann Stephan

gewidmet

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Thermodynamik und Wärmetechnik (ITW) sowie am Institut für Gebäudeenergetik, Thermotechnik und Energiespeicherung (IGTE) der Universität Stuttgart. *

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Professor Spindler für die Betreuung der Arbeit und die wertvollen wissenschaftlichen Diskussionen. Weiterer Dank gebührt Herrn Professor Groß vom Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik (ITT) der Universität Stuttgart für die Anfertigung des Mitberichts. Bei beiden Herren möchte ich mich zudem herzlich für die schnelle Durchsicht und Beurteilung meiner Arbeit bedanken.

Danken möchte ich der Wieland Wicoatec GmbH, einem Unternehmen der Wieland Gruppe, in Person von Herrn Dr. Till Merkel und Herrn Gerd Sperle, die mich mit der Plasmabeschichtung von Wärmeübertragerrohren und deren Oberflächencharakterisierung unterstützt haben. Weiterer Dank gebührt Frau Professor Luke vom Institut für Thermische Energietechnik der Universität Kassel für das Sandstrahlen von Wärmeübertragerrohren und deren Oberflächencharakterisierung.

Meinen Kollegen, Wolfgang Heidemann, Fabian Schmid, Bernd Bierling, Alexander Frank, Nico Mirl, Norbert Flosdorff und Johannes Brunder möchte ich herzlich für die gute Zusammenarbeit und die Unterstützung danken. Dieser Dank gilt ebenso meinen Master-, Studien-, und Bachelorarbeitern sowie studentischen Hilfskräften.

Besonders danke ich meinen Eltern, die mich immer gefördert und unterstützt haben, sowie meinen Schwiegereltern. Herzlichen Dank an meine Schwester für das Korrekturlesen meiner Arbeit.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinem Mann Stephan für die Unterstützung, das bedingungslose Verständnis und den Rückhalt während der gesamten Zeit der Promotion – ohne ihn wäre all dies nicht möglich gewesen.

Bartholomä, Juni 2020

Ursina Oechsle (geb. Ebert)

** Seit dem 1. Juli 2018 bilden das Institut für Thermodynamik und Wärmetechnik (ITW), das Institut für Gebäudeenergetik (IGE) und das Institut für Energiespeicherung (IES) das neue Institut für Gebäudeenergetik, Thermotechnik und Energiespeicherung (IGTE).*

Erklärung über die Eigenständigkeit der Dissertation

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

„Untersuchung der Nukleation an Wärmeübertrageroberflächen in einem Eisspeicher“

selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe; aus fremden Quellen entnommene Passagen und Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Bartholomä, Juni 2020



Ursina Oechsle

Kurzfassung

Bei Eisspeichern bildet sich bei der Beladung – Wärmeentzug – eine Eisschicht auf dem Wärmeübertrager, sobald die Nukleationstemperatur erreicht wird. Die Dämmwirkung der wachsenden Eisschicht führt zu einer Abnahme der Beladungsleistung.

Im Rahmen dieser Arbeit wird der Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit und des Materials des Wärmeübertragers sowie der Einfluss der Wasserqualität im Eisspeicher auf die Nukleationstemperatur experimentell und theoretisch untersucht. Durch ein Absenken der Nukleationstemperatur kann die Eisbildung mit Dämmwirkung auf dem Wärmeübertrager verhindert und die Beladung optimiert werden. Unter Anwendung der klassischen Nukleationstheorie wird ein Modell entwickelt, mit dem die Nukleationstemperatur beliebig rauher Oberflächen bestimmt werden kann. Die geringsten Nukleationstemperaturen ergeben sich mit möglichst glatten Oberflächen, die einen möglichst großen Eiskeim-Kontaktwinkel in Wasser auf der Wärmeübertrageroberfläche bilden. Es werden Abkühlversuche mit Wärmeübertragern aus Kupfer, Aluminium, Edelstahl und Polyamid mit verschiedener Oberflächenbeschaffenheit (elektropoliert, sandgestrahlt, plasmabeschichtet) in einem Modell-Eisspeicher durchgeführt. Damit wird die maximal erreichbare Unterkühlung des Wassers vor Einsetzen der Eisbildung bestimmt. Diese hängt direkt von der Nukleationstemperatur ab. Die Abkühlversuche werden mit Reinstwasser, demineralisiertem Wasser und Leitungswasser als Speichermedium durchgeführt, um den Einfluss des Wassers auf die Eisbildung bestimmen zu können. Die Versuche zeigen, dass Leitungswasser weiter unterkühlt werden kann als Reinstwasser. Elektropolierete Edelstahlrohre ermöglichen die größte Unterkühlung. Kunststoffrohre aus Polyamid eignen sich aufgrund einer geringen Unterkühlbarkeit und der schlechten Wärmeleitfähigkeit nicht für einen Einsatz im Eisspeicher. Beim Einfluss der Rauheit ist das Rauheitsprofil die maßgebliche Größe für die erreichbare Unterkühlung. Die Parameter arithmetischer Mittenrauwert R_a und gemittelte Rautiefe R_z sind nicht aussagekräftig. Umso glatter die Oberfläche und umso kleiner der Kontaktwinkel, den ein Wassertropfen auf der Wärmeübertrageroberfläche bilden würde, desto größer ist die Unterkühlung.

Die Ergebnisse dieser Arbeit können zur optimierten Beladung von Eisspeichern genutzt werden, indem ein Zweispeichersystem aufgebaut wird. In einem Behälter wird das Wasser mit hoher Beladungsleistung durch einen eisfreien Wärmeübertrager mit geringer Nukleationstemperatur unterkühlt. Im zweiten Speicher findet Eisbildung statt. Eine Modellierung der Beladungsleistung des Zweispeichersystems zeigt durch die Absenkung der Nukleationstemperatur eine deutliche Verbesserung im Vergleich zum klassischen Eisspeicher.

Abstract

During the loading of ice stores – heat removal – an ice layer forms on the heat exchanger surface once the surface reaches nucleation temperature. The growing ice layer increases the heat conduction resistance; the loading performance decreases.

This work experimentally and theoretically investigates the influence of the surface structure and the material of the heat exchanger as well as the influence of the water quality in the ice store on the nucleation temperature. A reduction of the nucleation temperature avoids an ice growth on the heat exchanger and optimizes the loading performance.

Applying the classical nucleation theory, a model to calculate the nucleation temperature of any rough surface is developed. The smoothest surface, which has the biggest ice nucleus contact angle in water on the heat exchanger surface, reaches the lowest nucleation temperatures.

Cooling experiments are conducted with heat exchangers made of copper, aluminium and stainless steel with different surface structures (electropolished, sandblasted, plasma-coated) in a model ice store; the maximum reachable supercooling of the water, before ice growth starts, is determined. The supercooling depends direct on the nucleation temperature. The cooling experiments are conducted with ultrapure water, demineralized water and tap water to examine the influence of the water on the ice growth. The experiments show that tap water can be supercooled to a higher extend than ultrapure water. Electropolished stainless steel tubes allow the highest supercooling. Plastic tubes made of polyamide are not suitable for ice stores due to the low possible supercooling and the low thermal conductivity. For the roughness influence, the roughness profile is the essential variable. The roughness values R_a and R_z are not of significance. The supercooling grows with a smoother surface and a smaller contact angle which a water drop forms on the heat exchanger surface.

The results of this work can be used for an optimized loading of ice stores by constructing a two-storage system. In one tank, the water supercools with a high loading performance by an ice-free heat exchanger with a low nucleation temperature. In the second tank, ice grows. A modelling of the loading performance shows that the two-storage system significantly improves the loading performance compared to a classical ice store due to the reduction of the nucleation temperature.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	I
Abstract	II
Inhaltsverzeichnis	III
Nomenklatur	VII
1 Einleitung	- 1 -
1.1 Stand der Technik und Zielsetzung der Arbeit	- 1 -
1.2 Aufbau der Arbeit.....	- 2 -
2 Grundlagen	- 5 -
2.1 Eisspeicher vs. Kaltwasserspeicher.....	- 5 -
2.2 Eisbildung und Nukleation	- 6 -
3 Theorie zur Modellierung des Beladungsvorganges	- 9 -
3.1 Bestimmung der Nukleationstemperatur mit klassischer Nukleationstheorie.....	- 10 -
3.1.1 Homogene Nukleation	- 10 -
3.1.2 Heterogene Nukleation	- 16 -
3.1.3 Stoffwerte	- 22 -
3.1.4 Eingabewerte und Aufbau des Modells	- 26 -
3.1.5 Kritische Diskussion der klassischen Nukleationstheorie	- 27 -
3.2 Modellierung der Beladungsleistung.....	- 28 -
3.2.1 Berechnungsgleichungen	- 28 -
3.2.2 Stoffwerte	- 31 -
3.2.3 Vereinfachungen.....	- 36 -
3.2.4 Eingabewerte und Aufbau des Modells	- 38 -
4 Versuchsaufbau	- 43 -
4.1 Messtechnik	- 45 -
4.2 Wasseraufbereitung.....	- 49 -

4.3	Wärmeübertragerrohre	- 49 -
4.3.1	Elektropolierter Wärmeübertrager	- 50 -
4.3.2	Sandgestrahlter Wärmeübertrager	- 50 -
4.3.3	Plasmabeschichteter Wärmeübertrager	- 50 -
4.3.4	Charakteristische Werte der Probekörper	- 51 -
5	Experimentelle Untersuchungen und Ergebnisse zur Nukleationstemperatur	- 53 -
5.1	Versuchsablauf mit typischer Abkühlkurve	- 53 -
5.2	Verifizierung des Modells für die Beladungsleistung mit Versuchen	- 59 -
5.3	Statistische Größen für die Auswertung der Versuche	- 60 -
5.4	Parametervariation für Versuche	- 61 -
5.5	Ergebnisse der Messreihen	- 61 -
5.5.1	Ergebnisse für elektropolierte Wärmeübertrager	- 62 -
5.5.2	Ergebnisse für sandgestrahlte Wärmeübertrager	- 64 -
5.5.3	Ergebnisse für plasmabeschichtete Wärmeübertrager	- 64 -
5.6	Diskussion der Messergebnisse	- 65 -
5.6.1	Einfluss der Rauheit auf die Nukleationstemperatur	- 68 -
5.6.2	Einfluss des Kontaktwinkels auf die Nukleationstemperatur	- 69 -
5.6.3	Einfluss von Rauheit und Kontaktwinkel auf die Nukleationstemperatur..	- 69 -
5.6.4	Einfluss des Wassers auf die Nukleationstemperatur	- 70 -
6	Ergebnisse zur Berechnung der Nukleationstemperatur	- 85 -
6.1	Eingabewerte	- 85 -
6.2	Ergebnisse für die berechnete Nukleationstemperatur	- 86 -
6.3	Vergleich der Ergebnisse mit der Literatur	- 89 -
6.4	Vergleich der Ergebnisse mit den Versuchen	- 91 -
7	Untersuchungen zur technischen Umsetzung der Forschungsergebnisse	- 95 -
7.1	Untersuchung von Wärmeübertragerrohren aus Kunststoff	- 95 -
7.2	Erstes Konzept zur Optimierung der Beladung	- 97 -
7.3	Zweites Konzept zur Optimierung der Beladung	- 100 -
7.4	Vergleich der Konzepte mit dem klassischen Eisspeicher	- 101 -

8 Zusammenfassung und Ausblick	- 107 -
Literaturverzeichnis	- 111 -
Anhang.....	- 117 -
A.1 Nußelt-Korrelationen.....	- 117 -
A.2 Berechnungen zur Wärmeübertragung	- 120 -
A.3 Genauigkeit der Stoffwerte	- 122 -
A.4 Modellierung in EES	- 123 -
A.5 Messtechnik Versuchsstand	- 125 -
A.6 Kameraaufnahmen der Probekörper.....	- 129 -
A.7 Rauheitsmessung.....	- 131 -
A.8 Rauheitskenngrößen	- 131 -
A.9 Rauheitsprofile.....	- 132 -
A.10 Kontaktwinkelmessung	- 138 -
A.11 Untersuchungen zur Wasserqualität.....	- 141 -

Nomenklatur

Griechische Symbole

Symbol	Einheit	Erläuterung
α	$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$	Wärmeübergangskoeffizient
α	$^\circ$	Keimlagewinkel
β	K^{-1}	Isobarer thermischer Ausdehnungskoeffizient
β	$^\circ$	Krümmungswinkel der Wärmeübertrageroberfläche
β_2	K^{-2}	Koeffizient für Nußelt-Korrelation nach Streit
γ	–	Parameter für Nußelt-Korrelation
γ	$^\circ$	Kerbenöffnungswinkel
Δ	–	Differenz
η	Pa s	Dynamische Viskosität
θ	$^\circ$	Benetzungs-/Kontaktwinkel
ϑ	$^\circ\text{C}$	Temperatur
ϑ^*	$^\circ\text{C}$	Temperatur am Dichtemaximum nach Streit
$\bar{\vartheta}$	$^\circ\text{C}$	Mittlere Temperatur
λ	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	Wärmeleitfähigkeit
ν	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	kinematische Viskosität
ξ	–	Parameter für Nußelt-Korrelation
π	–	Kreiszahl ($\pi \approx 3,14159$)
ρ	kg m^{-3}	Dichte
$\bar{\rho}$	kg m^{-3}	Mittlere Dichte
σ	N m^{-1}	Grenz-/Oberflächenspannung
χ	–	Dimensionsloser Temperaturparameter für Stoffwerte
ψ	–	Dimensionsloser Temperaturparameter für Stoffwerte

Lateinische Symbole

Symbol	Einheit	Erläuterung
A	m^2	Fläche
C	K s^{-1}	Kühlrate

Symbol	Einheit	Erläuterung
E	–	Fehler/Messunsicherheit
F^*	m	Formkoeffizient
ΔF	J	Freie Bildungsenthalpie für einem Keim/Gibbs-Energie
ΔF_a	J	Freie Aktivierungsenergie für die Diffusion eines Wassermoleküls durch die Wasser-Eis-Grenzschicht
ΔF_G	J	Freie Bildungsenthalpie für einen kritischen Keim
G	J	Freie Enthalpie/Gibbs-Energie
$\Delta G'$	J m^{-3}	Differenz der freien Enthalpie von Eis und Wasser pro Volumen
IQA	–	Interquartilsabstand
J	$\text{m}^{-3} \text{s}$	Nukleationsrate
L_r	m	Einzelmessstrecke für die Rauheitsmessung
M	kg	Masse
\tilde{M}	kg mol^{-1}	Molare Masse
\dot{M}	kg s^{-1}	Massenstrom
\bar{M}	kg s^{-1}	Mittlerer Massenstrom
N	mol	Stoffmenge
N_A	mol^{-1}	Avogadro-Konstante
N_C	m^{-2}	Anzahl an Wassermolekülen, die mit Eisoberfläche in Kontakt stehen
N_V	m^{-3}	Anzahl an Wassermolekülen pro Volumen
Nu	–	Nußelt-Zahl
Ph	–	Phasenübergangszahl
Pr	–	Prandtl-Zahl
Q	J	Wärme
\dot{Q}	W	Wärmestrom
Q_1	–	1. Quartil
Q_3	–	3. Quartil
R	K W^{-1}	Wärmeleit- bzw. Wärmeübergangswiderstand
R	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	Individuelle Gaskonstante
R_a	m	Arithmetischer Mittenrauwert
R_m	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	Universelle Gaskonstante
R_z	m	Gemittelte Rautiefe
Ra	–	Rayleigh-Zahl
Re	–	Reynolds-Zahl

Symbol	Einheit	Erläuterung
S	J K^{-1}	Entropie
$\Delta S'$	$\text{J m}^{-3} \text{K}^{-1}$	Kristallisationsentropie pro Volumen
T	K	thermodynamische Temperatur
T_a	K	Temperatur für Stoffwertberechnung
T_b	K	Temperatur für Stoffwertberechnung
T_R	K	Temperatur für Stoffwertberechnung
ΔT	K	Unterkühlung (theoretisch: Differenz zwischen Schmelz- und Nukleationstemperatur; gemessen: Differenz zwischen Schmelztemperatur und minimaler Wassertemperatur)
U	V	Spannung
\ddot{U}	–	Überhöhung des Rauheitsprofils
V	m^3	Volumen
V	–	Vertrauensbereich
a	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	Temperaturleitfähigkeit
a	m	Radius der Eislinse
a_i, a_n	–	Koeffizient für Stoffwertberechnung
b	m	Schenkellänge der Kerbe bzw. Spitze
b_i, b_n	–	Koeffizient für Stoffwertberechnung
c	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	Spezifische Wärmekapazität
c_i, c_n	–	Koeffizient für Stoffwertberechnung
d	m	Durchmesser
d_i, d_n	–	Koeffizient für Stoffwertberechnung
e_i	–	Koeffizient für Stoffwertberechnung
f	Hz	Frequenz
f_i	–	Koeffizient für Stoffwertberechnung
$f(\beta, \theta), f(\theta)$	–	Geometriefaktor
g_i	–	Koeffizient für Stoffwertberechnung
h	J kg^{-1}	Spezifische Enthalpie
h	J s	Planck-Konstante
h	m	Höhe der Eislinse
$\Delta h_{\text{schmelz}}$	J kg^{-1}	Spezifische Schmelzenthalpie
$\Delta \bar{h}_{\text{schmelz}}$	J kg^{-1}	Mittlere spezifische Schmelzenthalpie
i	–	Zählvariable für Stoffwertberechnung
k	$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$	Wärmedurchgangskoeffizient

Symbol	Einheit	Erläuterung
k_B	$J K^{-1}$	Boltzmann-Konstante
l	m	Länge
m_i	–	Exponent für Stoffwertberechnung
n	–	Anzahl
n	–	Exponent für Stoffwertberechnung
n_i	–	Exponent für Stoffwertberechnung
p	$N m^{-2}$	Druck
r	m	Radius des Eiskeims bzw. des Wärmeübertragerrohres
s	$J kg^{-1} K^{-1}$	Spezifische Entropie
s	m	Dicke des Eismantels
s	–	Standardabweichung bzw. Streuung
$s_{\bar{g}}$	–	Mittlerer Fehler des Mittelwerts
$\Delta s_{\text{Schmelz}}$	$J kg^{-1} K^{-1}$	Spezifische Schmelzentropie
t	s	Zeit
Δt	s	Zeitschritt
v	$m^3 kg^{-1}$	Spezifisches Volumen
w	$m s^{-1}$	Geschwindigkeit
\vec{w}	$m^{-2} s^{-1}$	Anzahl an Wassermolekülen, die pro Zeit und Fläche auf die Wasser-Eis-Grenzschicht treffen
x	–	Koeffizient für Nußelt-Korrelation nach Streit
y	–	Koeffizient für Nußelt-Korrelation nach Streit
z	–	Koeffizient für Nußelt-Korrelation nach Streit

Indizes (hoch- und tiefgestellt)

Index	Erläuterung
Agi	Agilent Messdatenerfassungsgerät
Al	Aluminium
Chu	nach Churchill/Chu
Cori	Coriolis-Durchflussmessgerät
Cu	Kupfer
DW	Demineralisiertes Wasser
Eis	Eis
EtOH	Ethanol

Index	Erläuterung
G	Grenz- bzw. kritisch
GP	Gefrierpunkterniedrigung
H ₂ O	Wasser
Konv	Konvektion
KTF	Kälteträgerfluid
LW	Leitungswasser
\dot{M}	Massenstrom
N	Nukleation
PA	Polyamid 12 H
PG	Phasengrenze zwischen Wasser und Eis
Rohr	Wärmeübertragerrohr
RW	Reinstwasser
Sp	Speicher
Streit	nach Streit
T	Temperatur
ÜB	Strömung im Übergangsbereich
V2A	Edelstahl der Klasse V2A
W	Wand
WÜ	Wärmeübertrager
a	außen/Außenseite
aq	flüssig
atm	Atmosphäre
aus	Austritt
ein	Eintritt
ep	elektropoliert
fs	feinsandgestrahlt
fühl	fühlbar
het	heterogen
hom	homogen
hyphil	hydrophile Plasmabeschichtung
hyphob	hydrophobe Plasmabeschichtung
i	innen/Innenseite
i	Zählvariable für Stoffwertberechnung/Berechnung der mittleren Temperatur
lam	laminare Strömung im Rohr

Index	Erläuterung
links	auf der linken Seite
ms	mittelsandgestrahlt
n	Anzahl
n	Zählvariable für Stoffwertberechnung
o	Bezugspunkt für Stoffwertberechnung
p	Druck
projiziert	projizierte glatte Oberfläche
rechts	auf der rechten Seite
s	fest
schmelz	Schmelz
strukturiert	strukturierte Oberfläche
turb	turbulente Strömung im Rohr
ρ	Dichte
ϑ	Temperatur
0	Gefrierpunkt/Schmelzpunkt
10^4	$Re = 10^4$
2300	$Re = 2300$
*	gemessener Wert
-	negativ geladen
+	positiv geladen

Chemische Elemente

Stoff	Erläuterung
Al	Aluminium
C	Kohlenstoff
CO_2	Kohlenstoffdioxid
Cr	Chrom
Cu	Kupfer
e^-	Elektron
Fe	Eisen
H^+	Wasserstoff-Ion
H_2	Wasserstoff
H_2O	Wasser

Stoff	Erläuterung
H_3O^+	Hydronium
H_2CO_3	Kohlensäure
HCO_3^-	Hydrogencarbonat
Me	beliebiges Metall
Mg	Magnesium
Mn	Mangan
N	Stickstoff
$NaHCO_3$	Natriumhydrogencarbonat
Na_2CO_3	Soda
Ni	Nickel
O_2	Sauerstoff
OH^-	Hydroxid-Ion
S	Schwefel
Si	Silizium
SiO_2	Silizium-Oxid

Abkürzungen

Abkürzung	Erläuterung
DW	Demineralisiertes Wasser
EES	Engineering Equation Solver
IGTE	Institut für Gebäudeenergetik, Thermotechnik und Energiespeicherung
ITW	Institut für Thermodynamik und Wärmetechnik
IQA	Interquartilsabstand
LabVIEW	Laboratory Virtual Instrumentation Engineering Workbench
LED	Leuchtdiode
LW	Leitungswasser
PA12H	hitzestabilisiertes Polyamid 12
PIR	Polyisocyanurat
RW	Reinstwasser
T	Thermoelement
V2A	Edelstahl der Güte V2A
WÜ	Wärmeübertrager

1 Einleitung

Der Anteil erneuerbarer Energien am Endenergieverbrauch für Wärme und Kälte betrug im Jahr 2017 13,2 % und soll gemäß dem Erneuerbare-Energien-Wärmegesetz bis zum Jahr 2020 auf 14 % steigen [1]. Um das fluktuierende Angebot erneuerbarer Energien ausgleichen zu können, werden Energiespeicher benötigt. Eisspeicher sind thermische Energiespeicher mit hoher Speicherdichte, die in Kombination mit einer Wärmepumpe oder einer Kältemaschine eingesetzt werden können. Der Eisspeicher reduziert die Lastspitzen der Kältemaschine und erhöht die Verfügbarkeit und Versorgungssicherheit der Kältebereitstellung. Alternativ stellt er – dann als saisonaler Speicher – die Wärmequelle für die Wärmepumpe zum Heizen im Winter dar. Dabei wird dem Eisspeicher Wärme entzogen, er gefriert und wird im Sommer durch Wärmezufuhr regeneriert, wobei er gleichzeitig für die Gebäudekühlung eingesetzt werden kann.

1.1 Stand der Technik und Zielsetzung der Arbeit

Am Institut für Thermodynamik und Wärmetechnik (ITW) wurden bereits umfangreiche Untersuchungen zum Betrieb eines Eisspeichers in Kombination mit einer Absorptionskältemaschine durchgeführt [2–4]. Bei diesem Eisspeicher handelt es sich um einen wassergefüllten Behälter mit integriertem Wärmeübertrager. Der Eisspeicher wird indirekt über den Wärmeübertrager be- und entladen. Beim Wärmeentzug, was im Folgenden als Beladung bezeichnet wird, bildet sich eine Eisschicht auf der Wärmeübertrageroberfläche, sobald lokal die Nukleationstemperatur erreicht bzw. unterschritten wird. Diese Eisschicht hat einen hohen Wärmeleitwiderstand und die Beladungsleistung nimmt ab. Um den Eisspeicher vollständig gefrieren zu können, müssen große Wärmeübertrager verbaut werden. Wenn in einem Eisspeicher kein Volumen durch den Wärmeübertrager belegt wäre, würde die maximale Speicherkapazität $\rho_{\text{Eis}} \cdot \Delta h_{\text{schmelz}} = 918 \text{ kg m}^{-3} \cdot 333 \text{ kJ kg}^{-1} = 84,9 \text{ kWh m}^{-3}$ betragen. Da in einem Eisspeicher nach heutigem Stand der Technik ca. 40 % des Volumens durch den Wärmeübertrager belegt ist und ca. 10 % des Wassers aufgrund der schlechten Wärmeübertragung nicht gefroren werden kann, beträgt die Speicherkapazität nur ca. 42 kWh m^{-3} .

Im Rahmen dieser Arbeit soll die Eisbildung auf der Wärmeübertrageroberfläche verhindert werden, indem die Nukleationstemperatur gesenkt wird. Die Nukleationstemperatur kann durch die Verwendung verschiedener Wärmeübertragermaterialien oder durch Verändern der

Wärmeübertrageroberfläche z.B. mittels Elektropolieren, Sandstrahlen oder Plasmabeschichten beeinflusst werden. Durch ein Absenken der Nukleationstemperatur ist eine Unterkühlung des Wassers ohne Eisbildung möglich. Der Eisspeicher kann ohne dämmende Eisschicht mit hoher Beladungsleistung beladen und nahezu das gesamte Wasservolumen im Speicher gefroren werden. Die Eisbildung findet abseits des Wärmeübertragers statt. Der Wärmeübertrager belegt nur ca. 10 % des Volumens. Damit erhöht sich die Speicherkapazität auf ca. 76 kWh m^{-3} .

Unterkühltes Wasser wurde bereits 1724 von Daniel Fahrenheit beschrieben, der flüssiges Wasser auf -9 °C abkühlte. Inzwischen ist bekannt, dass Wasser, durch eine signifikante Reduzierung keimbildender Verunreinigungen, auf -25 °C unterkühlt werden kann [5]. Der Weltrekord liegt bei einem unterkühlten Wassertropfen im Vakuum mit $-42,5 \text{ °C}$ [5, 6]. Weitere ausführliche wissenschaftliche Studien untersuchen die Unterkühlung von Wassertropfen in Luft [7–12]. Durch die Reduzierung des Wasservolumens kann auf tiefere Temperaturen unterkühlt werden. Deshalb sind experimentelle Untersuchungen mit größeren Wasservolumen notwendig, um Aussagen für einen Eisspeicher treffen zu können. Untersuchungen zur Reifbildung [13, 14] sind aufgrund unterschiedlicher Mechanismen und da die Übersättigung anstatt der Unterkühlung den Phasenübergang beeinflusst, nicht direkt auf die Nukleation im Eisspeicher übertragbar. Es liegen bereits Untersuchungen vor, bei denen Wasser zur Unterkühlung einen von außen gekühlten Wärmeübertrager durchströmt [15–17]. Da im Eisspeicher ruhendes Wasser unterkühlt wird, ist kein direkter Vergleich der Ergebnisse möglich. Aus genannten Gründen ist im Rahmen dieser Arbeit die Untersuchung der Unterkühlbarkeit von Wasser für die Bedingungen im Eisspeicher notwendig.

1.2 Aufbau der Arbeit

In *Kapitel 2* werden die Grundlagen von Eisspeichern und die Grundlagen der Eisbildung dargestellt.

In *Kapitel 3* wird die Theorie zur Modellierung des Beladungsvorgangs des Eisspeichers vorgestellt. Zum einen wird die Berechnung der Nukleationstemperatur unter Verwendung der klassischen Nukleationstheorie erläutert. Zum anderen wird ein Modell zur Bestimmung der Beladungsleistung, der gebildeten Eismasse und der eingespeicherten Energie über der Beladungsdauer gezeigt.

In *Kapitel 4* wird der Versuchsaufbau mit der Messtechnik und die Eigenschaften der untersuchten Wärmeübertrager sowie der verwendeten Wasserqualitäten im Eisspeicher erläutert.

In *Kapitel 5* werden die experimentellen Untersuchungen und die Ergebnisse der Bestimmung

der maximal erreichbaren Unterkühlung des Wassers, die von der Nukleationstemperatur abhängt, dargestellt. Der Einfluss des Wassers im Eisspeicher sowie des Kontaktwinkels und der Rauheit des Wärmeübertragers auf die Unterkühlung wird diskutiert.

In *Kapitel 6* werden die Ergebnisse der Berechnung der Nukleationstemperatur erläutert. Es erfolgt ein Vergleich der theoretischen Ergebnisse mit der Literatur und mit den experimentellen Ergebnissen für die Nukleationstemperatur.

In *Kapitel 7* werden Untersuchungen zur technischen Umsetzung der Forschungsergebnisse gezeigt. Es werden Konzepte vorgestellt, mit denen durch die Absenkung der Nukleationstemperatur eine Optimierung des Eisspeichers in Form einer Erhöhung der Beladungsleistung möglich ist. Für alle Konzepte wird die Beladungsleistung mithilfe des Modells aus Kapitel 3 berechnet.

In *Kapitel 8* ist eine Zusammenfassung und ein Ausblick zu finden.

Teile dieser Promotion wurden bereits im Rahmen von Tagungen und in Zeitschriften veröffentlicht [18–20].

2 Grundlagen

2.1 Eisspeicher vs. Kaltwasserspeicher

Eisspeicher sowie Kaltwasserspeicher sind thermische Energiespeicher. Während ein Kaltwasserspeicher nur thermische Energie ohne Phasenübergang speichert, als sogenannte „fühlbare Wärme“ ($Q_{\text{fühl}}$), speichert ein Eisspeicher sowohl fühlbare als auch latente Wärme (Q_{schmelz}), vgl. Gl. (2-1) und Abbildung 2-1 [21, 22]. Der fühlbare Anteil äußert sich in einer Abkühlung von Wasser der Masse M mit spezifischer Wärmekapazität $c_{\text{H}_2\text{O}}$ von einer Temperatur ϑ_{Sp} auf Schmelztemperatur $\vartheta_0 = 0\text{ °C}$. Der latente Anteil, dessen Betrag von der spezifischen Schmelzenthalpie $\Delta h_{\text{schmelz}}$ abhängt, äußert sich im Phasenübergang. Gegebenenfalls kommt ein weiterer fühlbarer Anteil durch die Unterkühlung des Eises mit spezifischer Wärmekapazität c_{Eis} auf die Temperatur ϑ_{Eis} hinzu:

$$Q = M \cdot \left(c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (\vartheta_{\text{Sp}} - \vartheta_0) + \Delta h_{\text{schmelz}} + c_{\text{Eis}} \cdot (\vartheta_0 - \vartheta_{\text{Eis}}) \right) \quad (2-1)$$

Der Phasenübergang von Wasser findet bei konstanter Temperatur ϑ_0 statt. Dabei tritt, verglichen mit der Wärmekapazität im Bereich der fühlbaren Wärme, eine hohe Enthalpieänderung ($\Delta h_{\text{schmelz}}$) auf, siehe Abbildung 2-1.

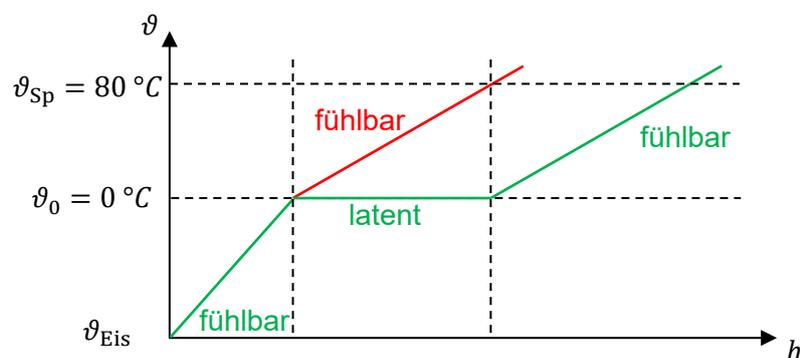


Abbildung 2-1: schematischer Verlauf der Temperatur des Speichermediums ϑ mit (grün) und ohne (rot) Phasenübergang über der spezifischen Enthalpie h

Beim Phasenübergang einer Wassermenge von flüssig nach fest ($\Delta h_{\text{schmelz}}$) wird ungefähr gleich viel Energie gespeichert, wie bei einer Temperaturänderung derselben Menge an flüssigem Wasser von $\Delta\vartheta = 80\text{ K}$ ($Q_{\text{fühl}}$), vgl. Gl. (2-2). Dabei beträgt die spezifische Wärmekapazität von Wasser $c_{\text{H}_2\text{O}} = 4,2\text{ kJ kg}^{-1}\text{ K}^{-1}$. Die spezifische Schmelzenthalpie von Wasser beträgt $\Delta h_{\text{schmelz}} = 333\text{ kJ kg}^{-1}$.

$$Q_{\text{schmelz}} = M_{\text{Eis}} \cdot \Delta h_{\text{schmelz}} \approx M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \Delta\vartheta = Q_{\text{fühl}} \quad (2-2)$$

Durch das Ausnutzen des Phasenübergangs haben Eisspeicher mit bis zu $84,9 \text{ kWh m}^{-3}$ bezogen auf das Wasservolumen eine deutlich größere Speicherkapazität als Kaltwasserspeicher mit 7 kWh m^{-3} bei einer Temperaturdifferenz von 6 K . Bei gleicher Speicherkapazität zeichnen sich Eisspeicher durch geringere thermische Verluste aus als Kaltwasserspeicher. Bei Vergrabung des Eisspeichers im Erdreich kann die Erdwärme zur Regeneration genutzt werden.

2.2 Eisbildung und Nukleation

Wasser hat einzigartige physikalische Eigenschaften und ein komplexes Verhalten. Der Abkühlvorgang von Wasser lässt sich in drei Phasen unterteilen: Unterkühlung, Nukleation und Kristallwachstum. Wie in Abbildung 2-2 zu sehen, kann flüssiges Wasser abgekühlt werden bis die Schmelztemperatur $\vartheta_0 = 0 \text{ °C}$ erreicht wird [23]. Unter bestimmten Voraussetzungen kann es unterkühlt werden bis die Nukleationstemperatur ϑ_N in Punkt A erreicht und Nukleation ausgelöst wird [23]. In einem Eisspeicher entspricht die Nukleationstemperatur der Temperatur der Wärmeübertrageroberfläche, bei der Eisbildung einsetzt. Als Nukleation wird die Bildung eines Eiskeims bezeichnet, worauf in Kapitel 3.1 im Rahmen der klassischen Nukleationstheorie eingegangen wird. Wasser mit einer Temperatur unterhalb der Schmelztemperatur wird als unterkühltes Wasser bezeichnet. Die Unterkühlung wird mit $\Delta T = \vartheta_0 - \vartheta_N$ bezeichnet und entspricht der Differenz zwischen Schmelztemperatur und Nukleationstemperatur. Unter der Annahme, dass die Wassertemperatur der Temperatur der Wärmeübertrageroberfläche entspricht, können pro $\Delta T = 1 \text{ K}$ Unterkühlung des Wassers im Eisspeicher $0,012 \text{ kg}_{\text{Eis}}$ pro $\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}}$ entstehen, vgl. Gl. (2-3).

$$\frac{M_{\text{Eis}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{c_{\text{H}_2\text{O}}}{\Delta h_{\text{schmelz}}} \cdot \Delta T = \frac{4,2 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}}{333 \text{ kJ kg}^{-1}} \cdot \Delta T = 0,012 \text{ K}^{-1} \cdot \Delta T \quad (2-3)$$

Von Punkt A zu Punkt C in Abbildung 2-2 tritt Eiswachstum auf [23]. Durch das Freisetzen der Kristallisationswärme $\Delta h_{\text{schmelz}}$ kommt es von Punkt A nach B zu einem sprunghaften Temperaturanstieg auf die Schmelztemperatur von Wasser $\vartheta_0 = 0 \text{ °C}$. Das gesamte Speichervolumen kann bei konstanter Schmelztemperatur gefroren werden. Die Geschwindigkeit der Kristallisation hängt dabei entscheidend davon ab, wie gut die Kristallisationswärme abgeführt werden kann [24]. Je nach Wassertemperatur wird die Schmelzwärme über das flüssige Wasser oder den Eiskeim abgeführt. Wenn das flüssige Wasser beim Phasenübergang stark unterkühlt ist, ist dieses kälter als der Eiskeim, wodurch die Wärme durch das flüssige Wasser

abgeführt wird. Es wachsen Eiskristalle, an denen die kalte Schmelze kristallisiert. Es bilden sich sogenannte Eisdendriten, vgl. Abbildung 2-3. Bei Wärmeabfuhr über den Kristall ist der Temperaturgradient im Kristall größer als im flüssigen Wasser, es wachsen keine Eisdendriten, sondern kompaktes Eis. Wenn das ganze Wasser gefroren ist, beginnt in Punkt C eine Unterkühlung des Eises [23].

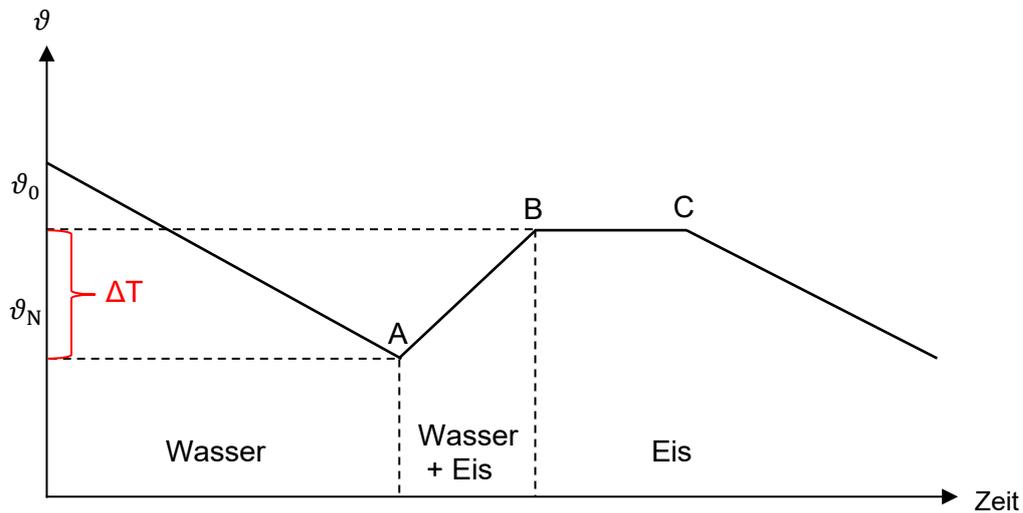


Abbildung 2-2: schematischer Verlauf der Temperatur von Wasser ϑ beim Ab- und Unterkühlen über der Zeit



Abbildung 2-3: Eisdendriten

3 Theorie zur Modellierung des Beladungsvorganges

Mit der Software „Engineering Equation Solver“, kurz EES, soll der Beladungsvorgang eines Eisspeichers modelliert werden. Ein Vorteil von EES besteht in den hinterlegten kanonischen Zustandsgleichungen. Daraus können die thermodynamischen Stoffwerte für Wasser, Eis, Kälteübertragungsfluid und Luft bestimmt werden. Ziel ist es, die Beladungsleistung über der Zeit, die gebildete Eismasse und die eingespeicherte Energie bestimmen zu können.

Frühere Untersuchungen am ITW im Rahmen der Dissertationen von Streit [25] und Koller [4] haben sich bereits mit dem Beladungsvorgang eines Eisspeichers beschäftigt. In Abbildung 3-1 ist der Querschnitt durch ein Wärmeübertragerrohr in einem Eisspeicher vor der Eisbildung (links) und mit Eisbildung (rechts) dargestellt. Im Wärmeübertragerrohr fließt ein Kälteübertragungsfluid, auf der Außenseite befindet sich Wasser. Ohne Eisbildung entspricht der mit dem Kälteübertragungsfluid abgeführte Wärmestrom \dot{Q}_i dem konvektiven Wärmestrom \dot{Q}_{Konv} , der das Wasser im Speicher abkühlt. Sobald die Wandtemperatur des Wärmeübertragerrohres $\vartheta_{Wa} = 0 \text{ °C}$ erreicht, setzt Eisbildung ein. Der über den Wärmeübertrager entzogene Wärmestrom setzt sich zusammen aus dem konvektiven Wärmestrom \dot{Q}_{Konv} , der das Wasser im Speicher abkühlt, und einem Schmelzwärmestrom $\dot{Q}_{Schmelz}$ durch Eisbildung. Der Schmelzwärmestrom wird auch latenter Wärmestrom genannt. Die Wandaußentemperatur ϑ_{Wa} liegt deutlich unter 0 °C , die Temperatur an der Phasengrenze zwischen Wasser und Eis beträgt $\vartheta_{PG} = 0 \text{ °C}$.

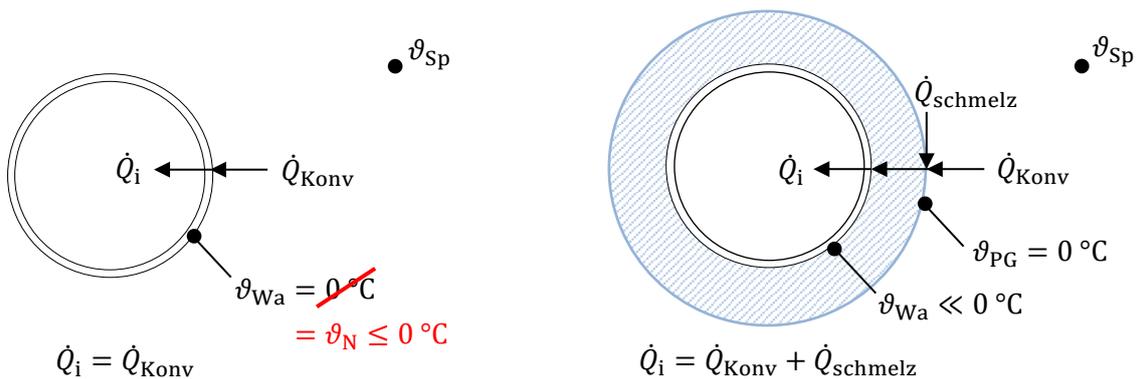


Abbildung 3-1: Wärmeströme und Temperaturen am Querschnitt des Wärmeübertragerrohres bei Beladung des Eisspeichers ohne (links) und mit (rechts) Eisbildung

Neu in den Untersuchungen dieser Dissertation ist, dass die Nukleationstemperatur ϑ_N durch Behandlung der Wärmeübertrageroberflächen abgesenkt werden kann. Eisbildung findet nicht bereits bei Erreichen von $\vartheta_{Wa} = 0 \text{ °C}$ an der Wärmeübertrageroberfläche statt, sondern bei

deutlich geringeren Temperaturen. Das Wasser im Speicher kann ohne dämmende Eisschicht auf dem Wärmeübertrager abgekühlt bzw. unterkühlt werden.

Vor der Betrachtung der Modellierung des Beladungsvorganges wird im Folgenden zunächst die Bestimmung der Nukleationstemperatur für verschiedene Wärmeübertrager thematisiert, wie Gl. (3-15) klären wird.

3.1 Bestimmung der Nukleationstemperatur mit klassischer Nukleationstheorie

Die Nukleationstemperatur ist die Temperatur der Wärmeübertrageroberfläche, bei der bezüglich der Apparatedimension und experimentellen Zeitskalen substantielle Eisbildung einsetzt. Zur Abschätzung der Nukleationstemperatur für die verschiedenen Wärmeübertrager und zur Bestimmung des Einflusses der Oberflächenbeschaffenheit der Wärmeübertrager auf die Nukleationstemperatur wird die klassische Nukleationstheorie herangezogen. Diese geht auf die Arbeiten von Volmer und Weber [26], Volmer [27], Farkas [28] sowie Becker und Döring [29] zurück. Entwickelt wurde die Theorie für die Tropfenkondensation von übersättigtem Dampf, d.h. den Phasenübergang dampfförmig-flüssig. Turnbull und Fischer [30] haben die Theorie auf den Phasenübergang von flüssig nach fest übertragen, d.h. die Eisbildung aus unterkühltem Wasser. Weitere für die folgenden Ausführungen verwendete Standardwerke sind von Hobbs [31], Dufour und Defay [32], Defay und Pirogne [33], Pruppacher und Klett [34], Fletcher [35, 36], Debenedetti [37], Kashchiev [38] sowie Vehkamäki [39].

Bei der Nukleation werden 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. Heterogene Nukleation tritt auf, sofern Fremdkörper im Wasser enthalten sind. 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 beim Eiswachstum auf.

3.1.1 Homogene Nukleation

In unterkühltem Wasser bilden sich spontan Ansammlungen unterschiedlicher Größe von Wassermolekülen. Die Wassermoleküle sind über Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verbunden. Diese Molekülansammlungen werden als Cluster oder Keim bezeichnet.

Wie in Abbildung 3-2 zu sehen wird angenommen, dass es sich bei dem kritischen Eiskeim für die homogene Nukleation um einen kugelförmigen Eiskeim mit dem kritischen Keimradius r_G

handelt.

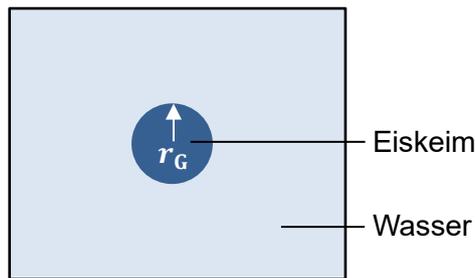


Abbildung 3-2: kritischer Eiskeim in Wasser bei homogener Nukleation

Die Phasengrenzfläche des Eiskeims zwischen Wasser und Eis $A_{\text{H}_2\text{O,Eis}}^{\text{hom}}$ und das Volumen des Eiskeims $V_{\text{Eis}}^{\text{hom}}$ berechnen sich mit dem Keimradius r wie folgt:

$$A_{\text{H}_2\text{O,Eis}}^{\text{hom}} = 4\pi \cdot r^2 \quad (3-1)$$

$$V_{\text{Eis}}^{\text{hom}} = \frac{4}{3}\pi \cdot r^3 \quad (3-2)$$

Die freie Bildungsenthalpie ΔF^{hom} für einen Eiskeim – auch Keimbildungsarbeit genannt – setzt sich nach Gl. (3-3) aus zwei Teilen zusammen, vgl. Abbildung 3-3: Erstens aus der erforderlichen Arbeit zum Bilden der neuen Oberfläche des entstehenden Eiskeims, einer Grenzfläche zwischen kristalliner und flüssiger Phase; Zweitens aus der gewonnenen Volumenarbeit durch Freiwerden der Schmelzenthalpie bei der Nukleation [37].

$$\Delta F^{\text{hom}} = A_{\text{H}_2\text{O,Eis}}^{\text{hom}} \cdot \sigma_{\text{H}_2\text{O,Eis}} + V_{\text{Eis}}^{\text{hom}} \cdot \Delta G' = 4\pi \cdot r^2 \cdot \sigma_{\text{H}_2\text{O,Eis}} + \frac{4}{3}\pi \cdot r^3 \cdot \Delta G' \quad (3-3)$$

Mit: $\sigma_{\text{H}_2\text{O,Eis}}$: Grenzflächenspannung zwischen Eis und flüssigem Wasser in N m^{-1}
bzw. J m^{-2}

$\Delta G'$: Differenz der freien Enthalpie von Eis und flüssigem Wasser pro Volumen in J m^{-3}

Der erste Term verhindert den Phasenübergang, während der zweite Term das System in Richtung des thermodynamisch stabilen Zustandes des Eises und damit zum Phasenübergang drängt. Durch die beiden Einflüsse entsteht ein Keim kritischer Größe für die Eisbildung. Nur wenn der Eiskeim groß genug ist bringt er die erforderliche freie Bildungsenthalpie auf und bleibt stabil. Er leitet den Phasenübergang des Gesamtsystems durch Bildung einer kleinen lokalen Region der neuen thermodynamisch stabilen Phase (Eis) in der metastabilen alten Phase (unterkühltes Wasser) ein. Ansonsten zerfallen die Cluster wieder.

Die Keimbildungsarbeit muss somit durch statistische thermische Fluktuationen aufgebracht

werden. Mit zunehmender Unterkühlung des Wassers übersteigt die Bildung und das Wachstum von Clustern das Aufbrechen von Clustern.

Metastabilität bedeutet, dass das unterkühlte Wasser in Bezug auf unmittelbar benachbarte Zustände stabil ist, d.h. dass es nach einer vorübergehenden erzwungenen Auslenkung wieder in den Ausgangszustand zurückkehrt [40]. In Bezug auf endlich entfernte Zustände ist das System instabil, d.h. das System entfernt sich bei einer Auslenkung immer mehr vom Ausgangszustand [40].

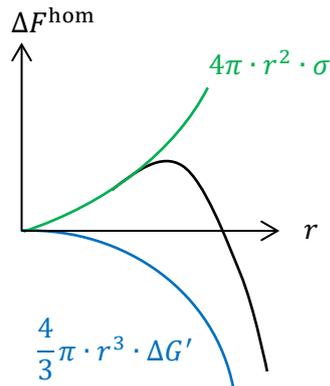


Abbildung 3-3: freie Bildungsenthalpie für einen Eiskeim bei der homogenen Nukleation
 ΔF^{hom} (schwarz) und deren Bestandteile (grün, blau) in Abhängigkeit vom Keimradius r

Die freie Bildungsenthalpie kann auch von außen eingebracht werden. So reicht beispielsweise eine kleine Erschütterung aus, um die Nukleation auszulösen.

Für einen kritischen Eiskeim mit Radius r_G gilt:

$$\frac{d(\Delta F^{hom})}{dr} = 0 \quad (3-4)$$

Daraus folgt für den kritischen Keimradius r_G :

$$r_G = \frac{2 \cdot \sigma_{H_2O,Eis}}{|\Delta G'|} \quad (3-5)$$

Für Reinstoffe ergibt sich aus einem Koeffizientenvergleich zwischen der Gleichung für das totale Differential der freien Enthalpie G – auch Gibbs-Energie genannt – und der Gleichung für die Änderung der freien Enthalpie $dG = dH - d(TS)$ unter Verwendung der Gibbsschen Fundamentalgleichung $dH = V dp + T dS$ der folgende Zusammenhang:

$$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \quad (3-6)$$

Die Integration von Gl. (3-6) über die Temperatur im Bereich von $\vartheta_0 = 0\text{ °C}$ bis zur Nukleationstemperatur ϑ_N ergibt Gl. (3-7).

$$\Delta S' \cdot \Delta T = -\Delta G' \quad (3-7)$$

Mit: $\Delta S'$: Kristallisationsentropie pro Volumen in $\text{J m}^{-3} \text{K}^{-1}$

$\Delta T = T_0 - T_N$: Unterkühlung in K

$T_0 = 273,15\text{ K}$: Schmelztemperatur von Wasser in K

T_N : Nukleationstemperatur in K

Allgemein gilt:

$$\Delta h_{\text{schmelz}} = T_0 \cdot \Delta s_{\text{schmelz}} \quad (3-8)$$

Mit: $\Delta h_{\text{schmelz}}$: spezifische Schmelzenthalpie in J kg^{-1}

$\Delta s_{\text{schmelz}} = -\Delta S' \cdot v_{\text{Eis}}$: spezifische Schmelzentropie in $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$

v_{Eis} : spezifisches Volumen von Eis in $\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$

Um die Berechnung zu ermöglichen wird angenommen, dass zum Zeitpunkt der Bildung eines kritischen Eiskeims die Nukleationstemperatur T_N der Wassertemperatur $T_{\text{H}_2\text{O}}$ direkt am Wärmeübertrager entspricht. Dies ist in der Realität nicht der Fall, wie die Berechnungen in Anhang A.2 zeigen. Zwischen der Temperatur der Wärmeübertrageroberfläche T_{Wa} – die bei Einsetzen der Eisbildung der Nukleationstemperatur T_N entspricht – und der Wassertemperatur $T_{\text{H}_2\text{O}}$ besteht eine Temperaturdifferenz von etwa 0,8 K. Diese ist hauptsächlich begründet im schlechten Wärmeübergang aufgrund freier Konvektion an der Außenseite der Wärmeübertragerrohre. Die Differenz stellt für diese Arbeit kein Problem dar, da sich in Kapitel 5 ergibt, dass bei den experimentellen Untersuchungen ebenfalls nur die Wassertemperatur bestimmt werden kann.

Werden die Gleichungen (3-7) und (3-8) in Gl. (3-5) eingefügt, ergibt sich Gl. (3-9) für die Bestimmung des kritischen Keimradius r_G . Der Term $T_0 - T_{\text{H}_2\text{O}}$ ist proportional zur Unterkühlung, d.h. proportional zur Differenz zwischen Schmelztemperatur T_0 und Nukleationstemperatur T_N .

$$r_G = \frac{2 \cdot \sigma_{\text{H}_2\text{O,Eis}} \cdot v_{\text{Eis}}}{\Delta \bar{h}_{\text{schmelz}} \cdot \frac{T_0 - T_{\text{H}_2\text{O}}}{T_0}} \quad (3-9)$$

Mit: $\Delta \bar{h}_{\text{schmelz}}$: mittlere spezifische Schmelzenthalpie in J kg^{-1}

Die freie Bildungsenthalpie für einen kritischen Eiskeim bei homogener Nukleation ΔF_G^{hom} berechnet sich durch Einsetzen von Gl. (3-5) in Gl. (3-3) wie folgt mit $r = r_G$:

$$\Delta F_G^{\text{hom}} = \frac{1}{3} \cdot \sigma_{\text{H}_2\text{O,Eis}} \cdot A_{\text{H}_2\text{O,Eis}}^{\text{hom}} = \frac{4}{3} \cdot \sigma_{\text{H}_2\text{O,Eis}} \cdot \pi \cdot r_G^2 \quad (3-10)$$

Die Nukleationsrate J gibt die Häufigkeit an, wie oft ein entstandener Keim durch Molekülfluss wächst und den Phasenübergang einleitet. Um die Anzahl der kritischen Keime zu bestimmen, wird für die Verteilung der Cluster im unterkühlten Wasser eine Boltzmann-Verteilung angenommen. Dies ist begründet, da die Energien der Cluster im thermischen Gleichgewicht einer Boltzmannverteilung unterliegen. Die homogene Nukleationsrate J^{hom} in $\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$ für Eiskeime in unterkühltem Wasser berechnet sich wie folgt im Stil einer Arrhenius-Gleichung:

$$J^{\text{hom}} = N_V \cdot \vec{w} \cdot v_{\text{Eis}} \cdot \frac{\tilde{M}_{\text{H}_2\text{O}}}{N_A} \cdot \sqrt{\frac{4 \cdot \sigma_{\text{H}_2\text{O,Eis}}}{k_B \cdot T_{\text{H}_2\text{O}}}} \cdot e^{-\frac{\Delta F_G^{\text{hom}}}{k_B \cdot T_{\text{H}_2\text{O}}}} \quad (3-11)$$

Mit: $N_V = \frac{N_A}{v_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \tilde{M}_{\text{H}_2\text{O}}}$: Anzahl an Wassermolekülen pro Volumen in m^{-3}

$v_{\text{H}_2\text{O}}$: spezifisches Volumen von unterkühltem Wasser in $\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$

$\tilde{M}_{\text{H}_2\text{O}}$: molare Masse von Wasser in kg kmol^{-1}

N_A : Avogadro-Konstante in kmol^{-1}

k_B : Boltzmann-Konstante in J K^{-1}

\vec{w} in $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ gibt die Anzahl an Wassermolekülen an, die pro Zeit und Fläche auf die Grenzfläche zwischen Wasser und Eis treffen [30]. Damit ist die diffusive Flussdichte durch die Eisoberfläche gegeben.

$$\vec{w} = \frac{N_C \cdot k_B \cdot T_{\text{H}_2\text{O}}}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta F_a}{k_B \cdot T_{\text{H}_2\text{O}}}} \quad (3-12)$$

Mit: N_C : Anzahl an Wassermolekülen, die mit der Eisoberfläche in Kontakt stehen in m^{-2}

h : Planck-Konstante in J s

ΔF_a : freie Aktivierungsenergie für die Diffusion eines Wassermoleküls durch die Wasser-Eis-Grenzschicht in J

Der Phasenübergang fest-flüssig unterscheidet sich zu dampfförmig-flüssig in der Diffusion der Wassermoleküle. Beim Phasenübergang dampfförmig-flüssig wird das Keimwachstum nur durch einen Molekülfluss im Dampf bestimmt [34]. Für das Wachstum eines Eiskeims in unterkühltem Wasser finden molekulare Umorientierungen bei konstantem Druck und konstanter Temperatur statt. Es müssen Wasser-Wasser-Bindungen aufgebrochen und Wasser-Eis-Bindungen hergestellt werden. Ein Wassermolekül muss sich aus einer mittleren Gleichgewichtsposition mit mittlerer Potentialenergie im Molekülverband der Flüssigkeit lösen, um in eine neue Gleichgewichtsposition in der Festkörperstruktur des Eises eingebunden werden zu können. Dabei muss das Wassermolekül eine Aktivierungsbarriere, die freie Aktivierungsenergie für die Diffusion von Wassermolekülen über die Wasser-Eis-Grenzschicht überwinden. Die Barriere ist im Vergleich zu typischen thermischen Fluktuationen groß.

Es ergibt sich die homogene Nukleationsrate:

$$j^{\text{hom}} = \underbrace{\frac{N_C \cdot k_B \cdot T_{\text{H}_2\text{O}}}{h} \cdot \frac{v_{\text{Eis}}}{v_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \sqrt{\frac{4 \cdot \sigma_{\text{H}_2\text{O,Eis}}}{k_B \cdot T_{\text{H}_2\text{O}}}}_x \cdot e^{-\frac{\Delta F_G^{\text{hom}}}{k_B \cdot T_{\text{H}_2\text{O}}}} \cdot \underbrace{e^{-\frac{\Delta F_a}{k_B \cdot T_{\text{H}_2\text{O}}}}}_y \quad (3-13)$$

Der Term x bei der Berechnung der homogenen Nukleationsrate gibt eine Frequenz von Stößen pro Volumen an, wobei davon lediglich der anhand dem Aktivierungsterm y gegebene Bruchteil zum Einbau eines Wassermoleküls in den Eiskristallverband führt [41].

Das spezifische Volumen des unterkühlten Wassers $v_{\text{H}_2\text{O}}$, die freie Aktivierungsenergie für die Diffusion eines Wassermoleküls durch die Wasser-Eis-Grenzschicht ΔF_a , die Grenzflächen-spannung zwischen Wasser und Eis $\sigma_{\text{H}_2\text{O,Eis}}$ sowie die spezifische Schmelzenthalpie $\Delta h_{\text{schmelz}}$ berechnen sich aus Literaturwerten und Näherungsgleichungen, siehe Unterkapitel 3.1.3.

Die Nukleationsrate J gibt an, wie viele kritische Keime pro Sekunde und Bezugsvolumen gebildet werden. Im Eisspeicher mit dem Wasservolumen $V_{\text{H}_2\text{O,Sp}}$ entspricht die Anzahl an kritischen Eiskeimen, die sich im Zeitraum dt bildet, dem Term $V_{\text{H}_2\text{O,Sp}} J dt$. Bei einem Abkühlvorgang von Wasser soll t_0 der Zeitpunkt sein, bei dem die Wassertemperatur $\vartheta_{\text{H}_2\text{O}} = \vartheta_0 = 0^\circ\text{C}$ beträgt, und t_N der Zeitpunkt, an dem das Wasser gefriert, d.h. an dem die Nukleations-temperatur ϑ_N erreicht wird. Es wird eine höhenunabhängige homogene Wassertemperatur im Speicher angenommen. Unter der Annahme, dass das Wasser gefriert, sobald sich ein kritischer Eiskeim gebildet hat, kann angenommen werden, dass zum Zeitpunkt des Gefrierens gilt [33]:

$$\int_{t_0}^{t_N} V_{\text{H}_2\text{O,Sp}} \cdot J^{\text{hom}} \cdot dt = 1 \quad (3-14)$$

Der Term $V_{\text{H}_2\text{O,Sp}} \cdot J^{\text{hom}}$ stellt die Entstehungsrate an kritischen Keimen im betrachteten Volumen dar. Es bildet sich ein kritischer Keim in diesem Zeitabschnitt. Unter der Annahme, dass die Kühlrate C konstant ist mit $dT = -C \cdot dt$ gilt:

$$-\frac{V_{\text{H}_2\text{O,Sp}}}{C} \cdot \int_{T_0}^{T_N} J^{\text{hom}} \cdot dT_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \quad (3-15)$$

Mit: $V_{\text{H}_2\text{O,Sp}}$: Wasservolumen im Speicher in m^3

C : Kühlrate in K s^{-1}

T_N : Nukleationstemperatur in K

$T_0 = 273,15 \text{ K}$: Schmelztemperatur in K

Der Term $V_{\text{H}_2\text{O,Sp}}/C$ stellt eine Parametrisierung dar.

3.1.2 Heterogene Nukleation

Im Eisspeicher findet die Nukleation in Form heterogener Nukleation durch Bildung eines Eiskeims an der Wärmeübertrageroberfläche statt, siehe Abbildung 3-4.

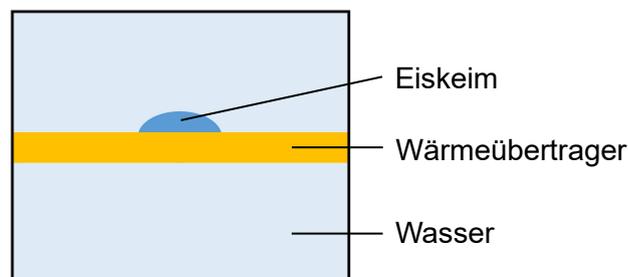


Abbildung 3-4: heterogene Nukleation am Wärmeübertrager im Eisspeicher

Bei der heterogenen Nukleation fördern Partikel oder raue Oberflächen die Keimbildung. Mit dem Vorhandensein von Fremdkörpern werden Kristallgitter leichter geformt und die Bildung von Eiskeimen wird unterstützt. Die keimbildungsfördernde Wirkung des Fremdkörpers beruht in starkem Maße auf dem Benetzungsgrad. Die Fremdphase ersetzt einen Teil der Cluster-masse, die zur homogenen Nukleation notwendig wäre. Es muss sich kein vollständiger kugelförmiger Eiskeim mehr bilden, sondern die Wärmeübertrageroberfläche bildet einen Teil des Eiskeims. Es bildet sich eine Eislinse auf der Wärmeübertrageroberfläche. Dadurch reduziert

sich die aufzubringende freie Bildungsenthalpie. Die heterogene Nukleation beginnt bei höheren Temperaturen bzw. geringerer Unterkühlung als die homogene Nukleation.

Die freie Bildungsenthalpie für einen kritischen kugelförmigen Eiskeim an einer festen Grenzfläche, hier dem Wärmeübertrager, berechnet sich nach Volmer [27] wie folgt:

$$\Delta F_G^{\text{het}} = \frac{1}{3} \cdot (\sigma_{\text{H}_2\text{O,Eis}} \cdot A_{\text{H}_2\text{O,Eis}} + \sigma_{\text{Eis,WÜ}} \cdot A_{\text{Eis,WÜ}} - \sigma_{\text{H}_2\text{O,WÜ}} \cdot A_{\text{H}_2\text{O,WÜ}}) \quad (3-16)$$

Die Fläche $A_{\text{H}_2\text{O,WÜ}}$ an der sich Wasser und Wärmeübertrager berühren entspricht der Fläche $A_{\text{Eis,WÜ}}$ an der sich später Eis und Wärmeübertrager berühren.

$$A_{\text{H}_2\text{O,WÜ}} = A_{\text{Eis,WÜ}} \quad (3-17)$$

Die Young'sche Gleichung beschreibt das Kräftegleichgewicht an einem im thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen Tropfen. Nach der Gleichung von Young besteht folgender Zusammenhang zwischen dem Kontaktwinkel θ (vgl. Abbildung 3-6) und den Grenzflächen-
spannungen für den Eiskeim in Wasser auf dem Wärmeübertrager:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{\text{H}_2\text{O,WÜ}} - \sigma_{\text{Eis,WÜ}}}{\sigma_{\text{H}_2\text{O,Eis}}} \quad (3-18)$$

Damit ergibt sich für die freie Bildungsenthalpie für einen kritischen Keim ΔF_G^{het} :

$$\Delta F_G^{\text{het}} = \frac{1}{3} \cdot \sigma_{\text{H}_2\text{O,Eis}} \cdot (A_{\text{H}_2\text{O,Eis}} - A_{\text{Eis,WÜ}} \cdot \cos \theta) \quad (3-19)$$

Die heterogene Nukleationsrate J^{het} berechnet sich somit unter den gleichen Annahmen wie bei der homogenen Nukleation zu:

$$J^{\text{het}} = \frac{N_C \cdot k_B \cdot T_{\text{H}_2\text{O}}}{h} \cdot \frac{v_{\text{Eis}}}{v_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \sqrt{\frac{4 \cdot \sigma_{\text{H}_2\text{O,Eis}}}{k_B \cdot T_{\text{H}_2\text{O}}}} \cdot e^{-\frac{\Delta F_G^{\text{het}}}{k_B \cdot T_{\text{H}_2\text{O}}}} \cdot e^{-\frac{\Delta F_a}{k_B \cdot T_{\text{H}_2\text{O}}}} \quad (3-20)$$

Unter der Annahme, dass die Kühlrate C konstant ist, gilt mit $dT = -C \cdot dt$:

$$-\frac{V_{\text{H}_2\text{O,Sp}}}{C} \cdot \int_{T_0}^{T_N} J^{\text{het}} \cdot dT_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \quad (3-21)$$

Die Grenzflächen zwischen Wasser und Eis $A_{\text{H}_2\text{O,Eis}}$ sowie Wärmeübertrager und Eis $A_{\text{Eis,WÜ}}$ berechnen sich je nach Verhältnis zwischen Rauheit der Wärmeübertrageroberfläche und Radius des Eiskeims unterschiedlich. Die untersuchten Wärmeübertrageroberflächen weisen größenordnungsmäßig folgende arithmetische Mittenrauwerte R_a auf:

- Elektropoliert: $R_a = 0,3 \mu\text{m} = 3 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 300 \text{ nm}$
- Beschichtet: $R_a = 0,1 \mu\text{m} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 100 \text{ nm}$

- Sandgestraht: $R_a = 1,0 \mu\text{m} = 1 \cdot 10^{-6} \text{m} = 1000 \text{nm}$

Der kritische Keimradius berechnet sich bei einer Unterkühlung $\Delta T = 4 \text{K}$ überschlagsmäßig nach Gl. (3-9) zu $r_G = 10^{-8} \text{m} = 10 \text{nm}$.

Das Größenverhältnis aus kritischem Keimradius r_G und arithmetischem Mittenrauwert R_a zeigt, dass der Eiskeim nur einzelne Rauheitsspitzen der Wärmeübertrageroberfläche bedeckt. Je nach Position auf der Wärmeübertrageroberfläche kann sich der Eiskeim in einer Kerbe (konkave Krümmung) oder auf einer Spitze (konvexe Krümmung) der Wärmeübertrageroberfläche bilden, siehe Abbildung 3-5.

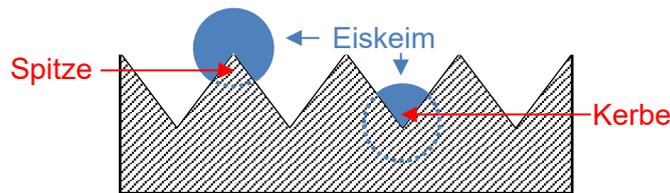


Abbildung 3-5: raue Wärmeübertrageroberfläche mit Eiskeimbildung auf einer Rauheitsspitze und in einer Rauheitskerbe

Der kritische Keimradius r_G ist nur abhängig von der Unterkühlung, er ändert sich nicht aufgrund der Oberflächenstruktur des Wärmeübertragers bei heterogener Keimbildung. Die Wärmeübertrageroberfläche hat einen Einfluss auf die Geometrie des sich bildenden Eiskeims und damit auf die freie Bildungsenthalpie eines kritischen Keims sowie die heterogene Nukleationsrate, was im Folgenden beschrieben wird. Der kritische Keimradius bei der heterogenen Nukleation entspricht dem bei der homogenen Nukleation [39], vgl. Gl. (3-9).

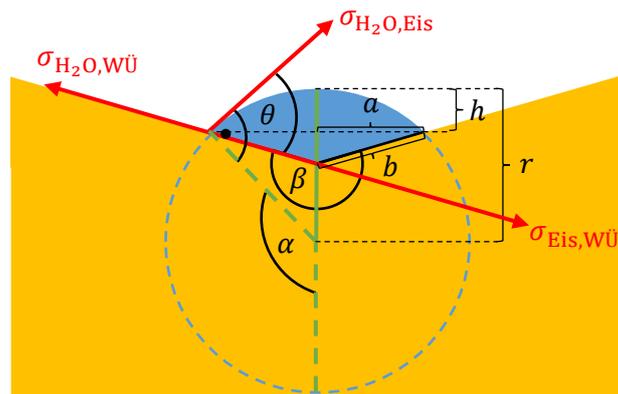


Abbildung 3-6: kritischer Eiskeim in Wasser an rauher Wärmeübertrageroberfläche bei heterogener Nukleation

In Abbildung 3-6 ist die Eiskeimbildung mit zugehörigen Abmessungen und Winkelbeziehungen beispielhaft in einer Kerbe dargestellt. Der Kontaktwinkel θ wird durch das Material bzw. die Oberflächenbeschichtung des Wärmeübertragers vorgegeben. Der Kontaktwinkel θ

wird zur vorliegenden gekrümmten Oberfläche im Rauheitsprofil gemessen. Der Krümmungswinkel der Wärmeübertrageroberfläche β ist durch die Rauheit der Wärmeübertrageroberfläche bestimmt. Der obere Teil des Eiskeims, der einem Kugelsegment entspricht, wird als Eislinse bezeichnet. Die Höhe der Eislinse h , der Radius der Eislinse a , die vom Eiskeim bedeckte Schenkellänge der Kerbe bzw. Spitze b , die Oberfläche der Eislinse $A_{\text{Eis,H}_2\text{O}}$, die der Fläche zwischen Wasser und Eis entspricht, und die Fläche zwischen Eiskeim und Wärmeübertrageroberfläche $A_{\text{Eis,WÜ}}$ berechnen sich wie folgt mit Hilfe des Radius des Eiskeims r , des Kontaktwinkels θ , dem Krümmungswinkel der Wärmeübertrageroberfläche β und dem Keimlagewinkel α :

$$h = r \cdot (1 - \cos \alpha) \quad (3-22)$$

$$a = r \cdot \sin \alpha = b \cdot \sin \frac{\beta}{2} \quad (3-23)$$

$$b = r \cdot \frac{\sin \alpha}{\sin \frac{\beta}{2}} \quad (3-24)$$

$$A_{\text{Eis,H}_2\text{O}}^{\text{het}} = 2\pi \cdot r \cdot h = 2\pi \cdot r^2 \cdot (1 - \cos \alpha) \quad (3-25)$$

$$A_{\text{Eis,WÜ}}^{\text{het}} = \pi \cdot a \cdot b = \pi \cdot r^2 \cdot \frac{\sin^2 \alpha}{\sin \frac{\beta}{2}} \quad (3-26)$$

Es gilt folgender geometrischer Zusammenhang:

$$\alpha - \frac{\beta}{2} = 90^\circ - \theta \quad (3-27)$$

Diese Größen eingesetzt in Gl. (3-19) ergibt folgenden Ausdruck für die freie Bildungsenthalpie mit dem kritischen Keimradius r_G :

$$\Delta F_G^{\text{het}} = \frac{1}{3} \cdot \sigma_{\text{H}_2\text{O,Eis}} \cdot \pi \cdot r_G^2 \cdot \left(2 - 3 \cdot \sin \left(\frac{\beta}{2} - \theta \right) + \sin^3 \left(\frac{\beta}{2} - \theta \right) - \cos^3 \left(\frac{\beta}{2} - \theta \right) \cdot \cot \frac{\beta}{2} \right) \quad (3-28)$$

Die Herleitung von Gl. (3-28) kann mit dem gleichen Ergebnis auch an einer Spitze der rauen Wärmeübertrageroberfläche erfolgen. Aus Gl. (3-28) ist zu erkennen, dass die freie Bildungsenthalpie eines kugelförmigen Eiskeims bei der homogenen Nukleation ΔF_G^{hom} aus Gl. (3-10) multipliziert mit einem Geometriefaktor $f(\beta, \theta)$ die freie Bildungsenthalpie bei der Bildung eines Eiskeims auf dem Wärmeübertrager bei der heterogenen Nukleation ΔF_G^{het} an der rauen Wärmeübertrageroberfläche ergibt [42]:

$$\begin{aligned} \Delta F_G^{\text{het}} &= f(\beta, \theta) \cdot \Delta F_G^{\text{hom}} \\ &= \frac{1}{4} \cdot \left(2 - 3 \cdot \sin\left(\frac{\beta}{2} - \theta\right) + \sin^3\left(\frac{\beta}{2} - \theta\right) - \cos^3\left(\frac{\beta}{2} - \theta\right) \cdot \cot\frac{\beta}{2} \right) \cdot \Delta F_G^{\text{hom}} \end{aligned} \quad (3-29)$$

Die freie Bildungsenthalpie für einen kritischen Keim ist bei der homogenen Nukleation größer als bei der heterogenen Nukleation, was sich durch den Geometriefaktor $0 < f(\beta, \theta) < 1$ erklären lässt. Im heterogenen Fall muss keine vollständige Kugeloberfläche ausgebildet werden, sondern nur eine Eislinse auf dem Wärmeübertrager.

Für die Bildung eines stabilen Eiskeims auf einer Spitze der Wärmeübertrageroberfläche gelten folgende geometrische Zusammenhänge, vgl. Abbildung 3-7:

$$0 < \beta \leq 180^\circ \quad (3-30)$$

$$90^\circ - \frac{\beta}{2} < \theta < 90^\circ + \frac{\beta}{2} \quad (3-31)$$

$$\beta > \alpha > 0^\circ \quad (3-32)$$

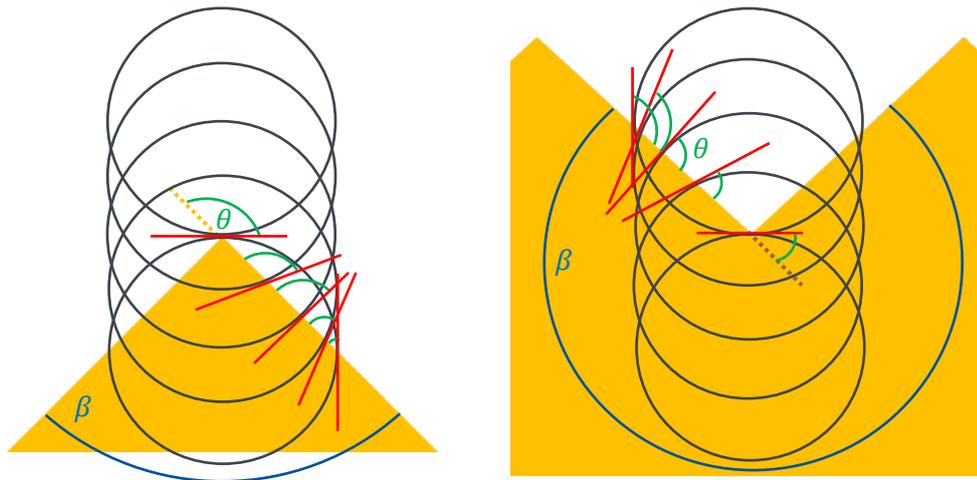


Abbildung 3-7: Grenzbedingungen für die Bildung eines stabilen Eiskeims auf einer Spitze (links) bzw. in einer Kerbe (rechts) der rauhen Wärmeübertrageroberfläche

Für die Bildung eines stabilen Eiskeims in einer Kerbe der Wärmeübertrageroberfläche gelten folgende geometrische Zusammenhänge, vgl. Abbildung 3-7:

$$180^\circ < \beta < 360^\circ \quad (3-33)$$

$$\frac{\beta}{2} - 90^\circ < \theta < 270^\circ - \frac{\beta}{2} \quad (3-34)$$

$$180^\circ > \alpha > \beta - 180^\circ \quad (3-35)$$

Wenn der Krümmungswinkel der Wärmeübertrageroberfläche β gegen 180° geht, entspricht

die Geometrie einem glatten Wärmeübertrager. Der Geometriefaktor $f(\beta, \theta)$ vereinfacht sich zu:

$$f(\beta = 180^\circ, \theta) = \frac{1}{4} \cdot (2 - 3 \cdot \cos \theta + \cos^3 \theta) \quad (3-36)$$

In der Literatur (Volmer [27], Defay [33], Vehkamäki [39] und Mullin [43]) sind weitere Formulierungen für den Geometriefaktor bekannt, vgl. Gl. (3-37), die sich durch mathematische Umformungen aus Gl. (3-36) ergeben.

$$f(\theta) = \frac{(2 + \cos \theta) \cdot (1 - \cos \theta)^2}{4} = \frac{1}{2} \cdot \left(1 - \cos \theta - \frac{1}{2} \cdot \cos \theta \cdot \sin^2 \theta\right) \quad (3-37)$$

Wenn für den Fall einer glatten Wärmeübertrageroberfläche ($\beta = 180^\circ$) der Kontaktwinkel $\theta \rightarrow 0^\circ$ geht (Wärmeübertrager wird vollständig benetzt), geht die freie Bildungsenthalpie ΔF_G^{het} gegen Null. Bei einem Kontaktwinkel $\theta = 180^\circ$ entspricht die heterogene Keimbildungsarbeit ΔF_G^{het} der homogenen Keimbildungsarbeit ΔF_G^{hom} ($f(\beta = 180^\circ, \theta = 180^\circ) = 1$), die Keimbildung ist unabhängig von der Wärmeübertrageroberfläche. Dasselbe ergibt sich, wenn der Krümmungswinkel der Wärmeübertrageroberfläche $\beta \rightarrow 0$ und der Kontaktwinkel $\theta \rightarrow 90^\circ$ geht: $f(\beta = 0^\circ, \theta = 90^\circ) = 1$. Beide Grenzfälle sind in Abbildung 3-8 dargestellt.

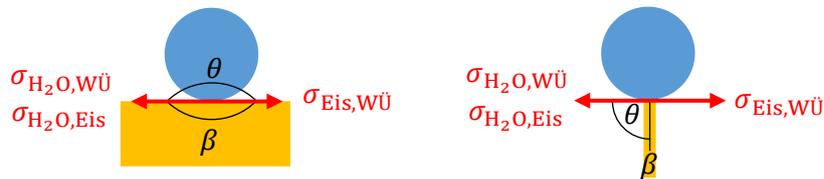


Abbildung 3-8: Grenzfälle bei heterogener Keimbildung an rauher Wärmeübertrageroberfläche

Ein weiterer spezieller Geometriefaktor ergibt sich, wenn bei einer rauhen Wärmeübertrageroberfläche der Mittelpunkt des gedachten kugelrunden Eiskeims in der Spitze der Kerbe liegt, siehe Abbildung 3-9.

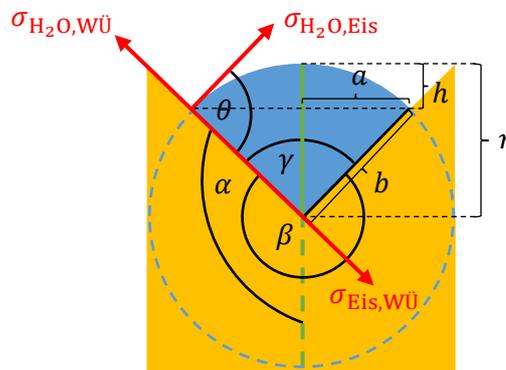


Abbildung 3-9: Spezialfall bei heterogener Keimbildung an rauher Wärmeübertrageroberfläche

Dies ist immer der Fall, wenn der Kontaktwinkel $\theta = 90^\circ$ ist, was mit $b = r$ und $\alpha = \beta/2$ einhergeht. Es wird der Kerbenöffnungswinkel γ eingeführt, für den gilt:

$$180^\circ = \alpha + \frac{\gamma}{2} \quad (3-38)$$

Damit ergibt sich ein Geometriefaktor $f(\gamma)$, vgl. Wakamoto [15]:

$$f(\gamma) = \frac{1}{2} \cdot \left(1 - \cos \frac{\gamma}{2}\right) \quad (3-39)$$

3.1.3 Stoffwerte

Für die Bestimmung der Nukleationstemperatur werden Stoffwerte benötigt. In EES hinterlegt sind die Werte für die Planck-Konstante $h = 6,626 \cdot 10^{-37} \text{ kJ} \cdot \text{s}$, die Boltzmann-Konstante $k_B = 1,381 \cdot 10^{-26} \text{ kJ K}^{-1}$, die Avogadro-Konstante $N_A = 6,022 \cdot 10^{26} \text{ kmol}^{-1}$ und die molare Masse von Wasser $\tilde{M}_{\text{H}_2\text{O}} = 18,02 \text{ kg kmol}^{-1}$. Die Anzahl der mit der Eisoberfläche in Kontakt stehenden Wassermoleküle beträgt nach Dufour und Defay [32] $N_C = 5,3 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-2}$. Dabei wird angenommen, dass die Zentren der Wassermoleküle (d.h. die Sauerstoffatome) im Wasser tetraedrisch angeordnet sind. Über die Bestimmung des Abstands zwischen benachbarten Molekülen wird die Molekülanzahl pro Fläche abgeschätzt.

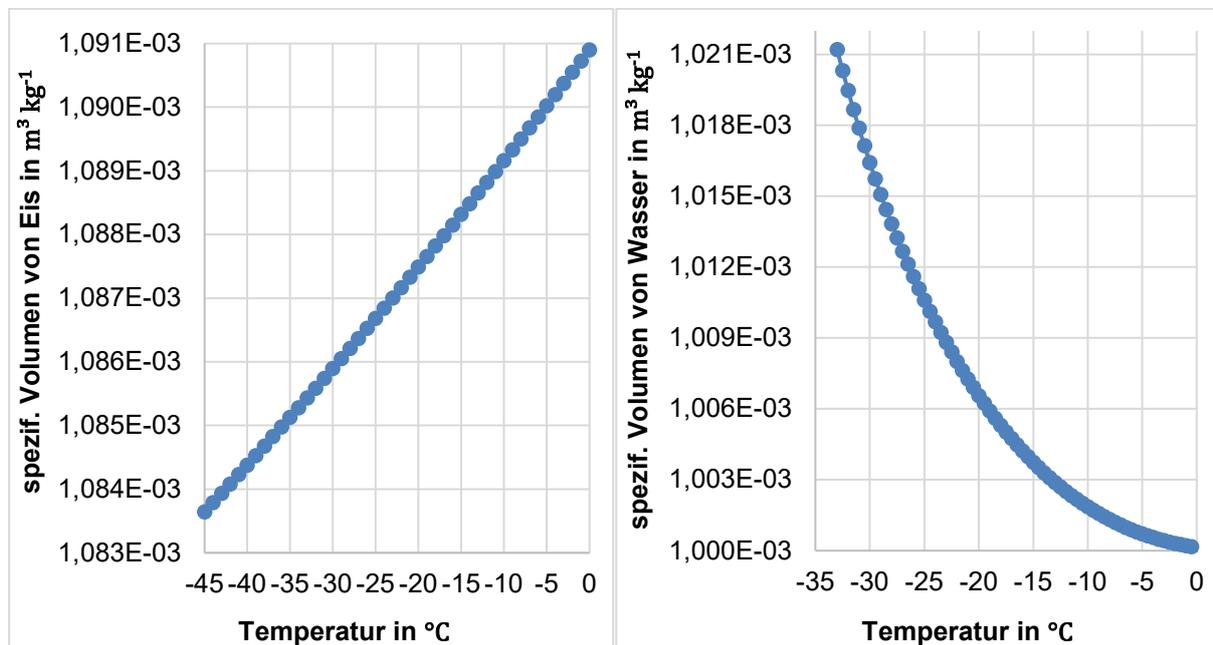


Abbildung 3-10: spezifisches Volumen von Eis v_{Eis} (links) und Wasser $v_{\text{H}_2\text{O}}$ (rechts) in Abhängigkeit von der Temperatur

Das spezifische Volumen von Eis v_{Eis} lässt sich in EES nach Gleichung von Hyland und

Wechsler [44] in Abhängigkeit von der Temperatur bei Atmosphärendruck berechnen. Der Verlauf über der Temperatur ist in Abbildung 3-10 auf der linken Seite dargestellt.

Das spezifische Volumen von Wasser $v_{\text{H}_2\text{O}}$ in Abhängigkeit von der Temperatur berechnet sich laut Pruppacher und Klett [34] nach Hare und Sörensen [45] mit Gl. (3-40). Der Verlauf ist in Abbildung 3-10 rechts dargestellt.

$$v_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}}{\sum_{n=0}^6 a_n \cdot (\vartheta/^\circ\text{C})^n} \quad (3-40)$$

Mit:

$$a_0 = 0,99986$$

$$a_1 = 6,69E - 05$$

$$a_2 = -8,486E - 06$$

$$a_3 = 1,518E - 07$$

$$a_4 = -6,9984E - 09$$

$$a_5 = -3,6449E - 10$$

$$a_6 = -7,497E - 12$$

Das spezifische Volumen ist der Kehrwert der Dichte. Wasser besitzt eine Dichteanomalie, vgl. Abbildung 3-11.

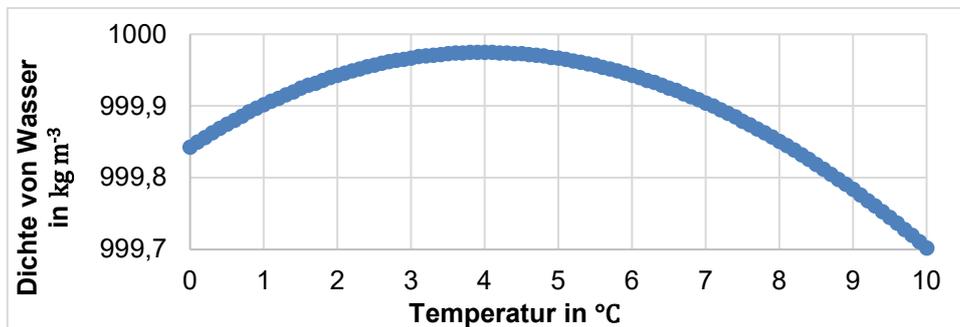


Abbildung 3-11: Dichteanomalie von Wasser über der Temperatur

Gewöhnliches hexagonales Eis besitzt durch die Ausbildung mehrerer Wasserstoffbrücken eine tetraedrische Käfigstruktur mit großen Zwischenräumen. Dabei nehmen die Moleküle ein größeres Volumen ein. In flüssigem Wasser liegen hauptsächlich dichtere ungeordnete Konfigurationen vor. Durch thermische Schwankungen bilden sich aber spontan Bereiche mit tetraedrischer Anordnung der Wassermoleküle. Das Vorhandensein der verschiedenen lokalen Strukturen ist Grund für das Dichtemaximum von Wasser. Wenn Wasser unter $\vartheta_{\text{H}_2\text{O}} = 4^\circ\text{C}$ abgekühlt wird, erhöht sich die Dichte durch eine geringere thermische Molekülbewegung. Dem entgegen wirkt die Bildung tetraedrischer Molekülstrukturen mit geringerer Dichte [5]. Aufgrund der Dichteanomalie von Wasser nimmt unterhalb von $\vartheta_{\text{H}_2\text{O}} = 4^\circ\text{C}$ das spezifische Volumen des Wassers mit abnehmender Temperatur zu, siehe Abbildung 3-10 und

Abbildung 3-11. Im untersuchten Temperaturbereich ist das spezifische Volumen von Eis größer als das spezifische Volumen von Wasser.

Die spezifische Schmelzenthalpie von Wasser $\Delta h_{\text{schmelz}}$ berechnet sich nach Pruppacher und Klett [34] mit Gl. (3-41). Der Verlauf ist in Abbildung 3-12 links zu sehen.

$$\Delta h_{\text{schmelz}} = 4184 \cdot \sum_{n=0}^4 b_n \cdot (\vartheta/^\circ\text{C})^n \text{ J kg}^{-1} \quad (3-41)$$

Mit:

$$b_0 = 79,7$$

$$b_1 = -0,12$$

$$b_2 = -8,0481E - 02$$

$$b_3 = -3,2376E - 03$$

$$b_4 = -4,2553E - 05$$

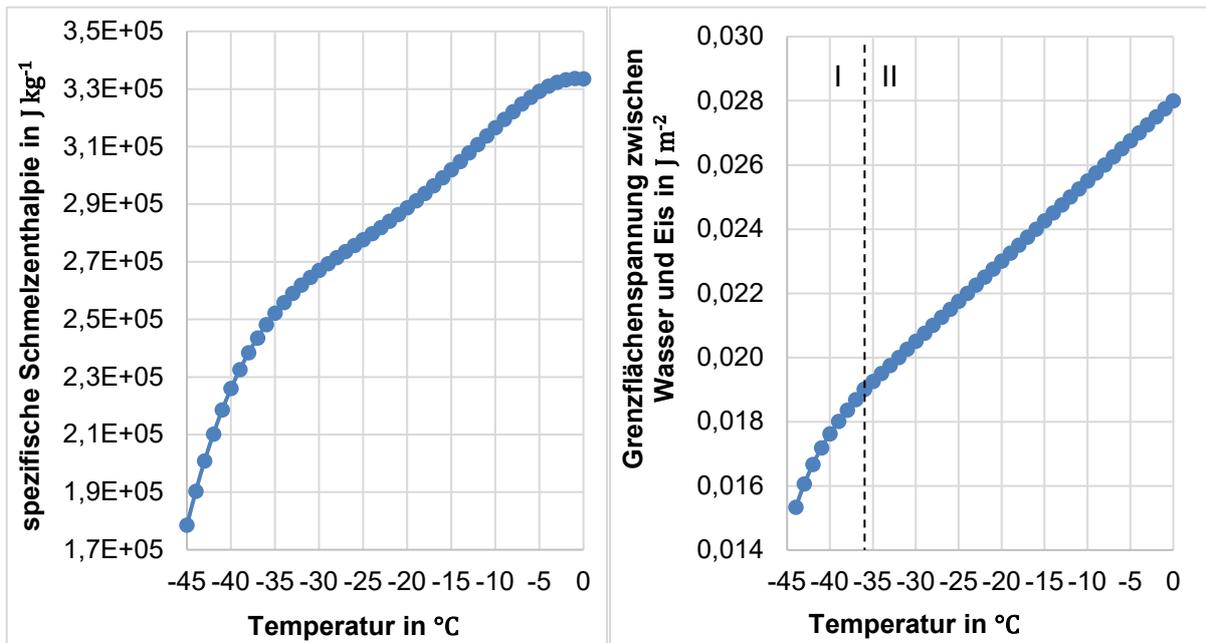


Abbildung 3-12: spezifische Schmelzenthalpie von Wasser $\Delta h_{\text{schmelz}}$ (links) und Grenzflächenspannung zwischen Wasser und Eis $\sigma_{\text{H}_2\text{O}, \text{Eis}}$ (rechts) in Abhängigkeit von der Temperatur

Für die Berechnung der Grenzflächenspannung zwischen Wasser und Eis $\sigma_{\text{H}_2\text{O}, \text{Eis}}$ werden nach Pruppacher und Klett [34] zwei Temperaturbereiche für die Berechnung unterschieden. Die Grenzflächenspannung zwischen Wasser und Eis $\sigma_{\text{H}_2\text{O}, \text{Eis}}$ nimmt mit abnehmender Temperatur ab, siehe Abbildung 3-12 rechts. Mit zunehmender Unterkühlung wird die Wasserstruktur der Eisstruktur immer ähnlicher.

Für: $-44\text{ °C} \leq \vartheta \leq -36\text{ °C}$ (I)

$$\sigma_{\text{H}_2\text{O,Eis}} = 10^{-3} \cdot (c_1 + c_2 \cdot (\vartheta/\text{°C}) + c_3 \cdot (\vartheta/\text{°C})^2 + c_4 \cdot (\vartheta/\text{°C})^3) \text{ J m}^{-2} \quad (3-42)$$

Mit:

$$c_1 = 189,081$$

$$c_2 = 13,1625$$

$$c_3 = 0,3469$$

$$c_4 = 3,125E - 03$$

Für: $-36\text{ °C} \leq \vartheta \leq 0\text{ °C}$ (II)

$$\sigma_{\text{H}_2\text{O,Eis}} = 10^{-3} \cdot (28,0 + 0,25 \cdot (\vartheta/\text{°C})) \text{ J m}^{-2} \quad (3-43)$$

Nach Pruppacher und Klett [34] werden für die Berechnung der freien Aktivierungsenergie für die Diffusion eines Wassermoleküls durch die Wasser-Eis-Grenzschicht ΔF_a drei Temperaturbereiche unterschieden. Der Verlauf der freien Aktivierungsenergie ist für alle drei Temperaturbereiche in Abbildung 3-13 dargestellt.

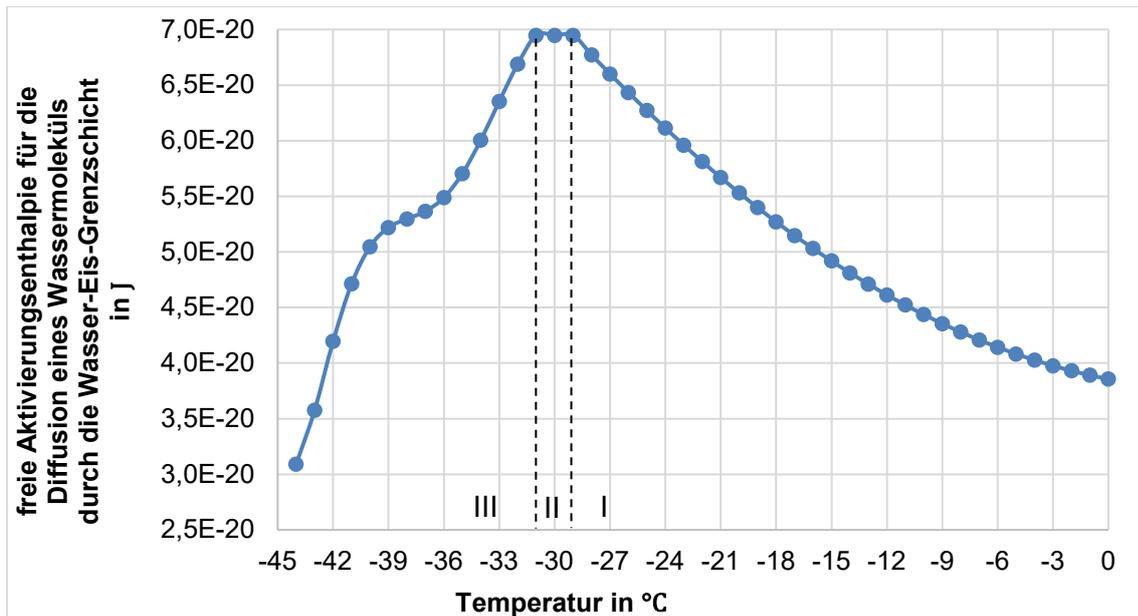


Abbildung 3-13: Freie Aktivierungsenergie für die Diffusion eines Wassermoleküls durch die Wasser-Eis-Grenzschicht ΔF_a in Abhängigkeit von der Temperatur

Für den Temperaturbereich I $-29\text{ °C} < \vartheta \leq 0\text{ °C}$ entspricht ΔF_a der freien Aktivierungsenergie für die Viskosität. Der Transfer von Wassermolekülen über die Eis-Wasser-Grenzschicht wird bestimmt durch die Selbstdiffusion der Wassermoleküle im Wasser, da die Trennung der Moleküle im Wasser der im Eis entspricht. Die freie Aktivierungsenergie steigt mit abnehmender Wassertemperatur an aufgrund der besseren Bindung der Wassermoleküle. Es

gilt folgende Korrelation:

$$\frac{\Delta F_a}{N_A} = 4,184 \cdot 10^6 \cdot \frac{d_0}{N_A} \cdot \exp(d_1 \cdot (\vartheta/^\circ\text{C}) + d_2 \cdot (\vartheta/^\circ\text{C})^2 + d_3 \cdot (\vartheta/^\circ\text{C})^3) \text{ J Molekül} \quad (3-44)$$

Mit:

$$d_0 = 5,55$$

$$d_1 = -8,423E - 03$$

$$d_2 = 6,384E - 04$$

$$d_3 = 7,891E - 06$$

Für den Temperaturbereich II $-31^\circ\text{C} \leq \vartheta \leq -29^\circ\text{C}$ ist der Wachstumsmechanismus von Eiskeimen nicht klar definiert. Im Temperaturbereich III $-45^\circ\text{C} \leq \vartheta < -31^\circ\text{C}$ stellt der Transfer größerer Cluster über die Eis-Wasser-Grenzschicht den Kontrollmechanismus der Diffusion dar. Mit abnehmender Wassertemperatur ist der Gefrierprozess ein zunehmend kooperativer Prozess. Zunehmend größere Ansammlungen an Wassermolekülen treten über die Eis-Wasser-Grenzschicht. Es müssen nur Wasserstoffbrückenbindungen in der Cluster-Peripherie und nicht im Inneren der Cluster aufgebrochen werden.

3.1.4 Eingabewerte und Aufbau des Modells

Zur Berechnung der Nukleationstemperatur in EES werden über ein Grafikfenster, siehe Abbildung A-2 in Anhang A.4, Angaben zur Geometrie und zum Aufbau des Eisspeichers, zur Umgebung, zur Kühlrate und zu den geometrischen Abmessungen des Wärmeübertragers eingegeben.

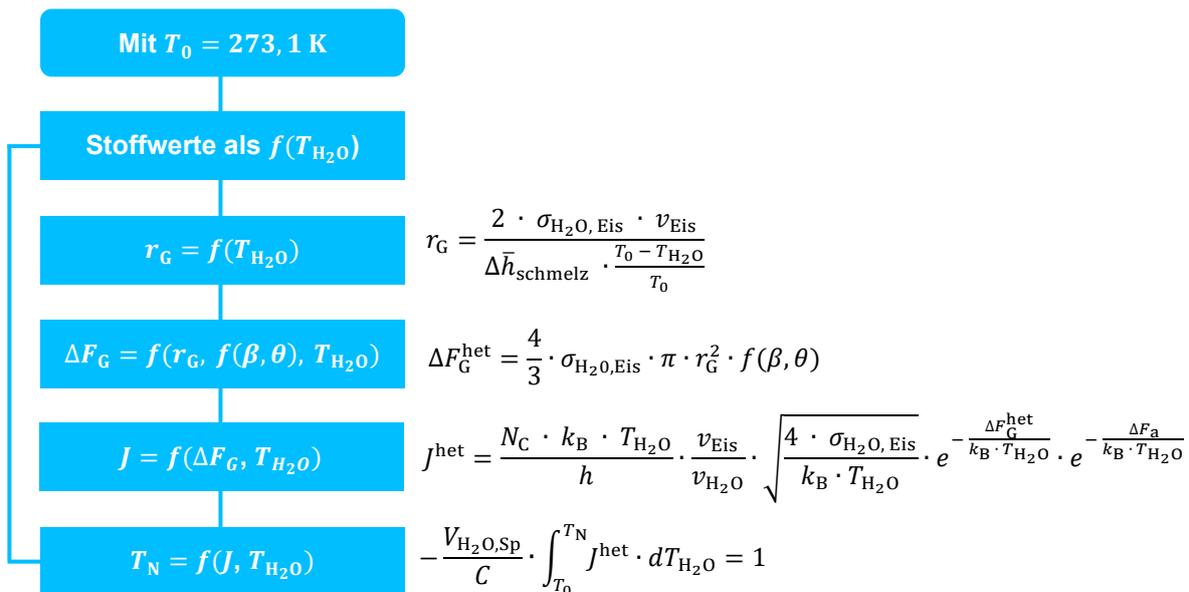


Abbildung 3-14: Berechnungsschema für die Nukleationstemperatur

In Abbildung 3-14 ist das Berechnungsschema mit allen Gleichungen zur iterativen Berechnung der Nukleationstemperatur zusammengefasst. Die Wassertemperatur $T_{\text{H}_2\text{O}}$ wird ausgehend von $0\text{ }^\circ\text{C}$ ($T_0 = 273,1\text{ K}$) schrittweise heruntersetzt bis die Lösung für die Nukleationstemperatur erreicht ist. Dies ist der Fall, sobald die letzte im Berechnungsschema dargestellte Gleichung eins ergibt, d.h. wenn sich ein Keim kritischer Größe gebildet hat, der die Eisbildung auslöst. In EES wird diese Bedingung über eine Minimierungsfunktion gelöst:

$$\min \left| -\frac{V_{\text{H}_2\text{O,Sp}}}{C} \cdot \int_{T_0}^{T_N} J^{\text{het}} \cdot dT_{\text{H}_2\text{O}} - 1 \right| \quad (3-45)$$

3.1.5 Kritische Diskussion der klassischen Nukleationstheorie

Folgende Grundannahmen werden in der klassischen Nukleationstheorie getroffen:

- 1) sphärische glatte Keime
- 2) Dichte und Oberflächenspannung können als makroskopische Größen beschrieben werden
- 3) Keime sind nach dem Boltzmann-Gesetz verteilt
- 4) Phasenübergang 1. Ordnung: Verlauf der Gibbs-Energie G ist stetig, Ableitung der Gibbs-Energie nach der Temperatur ist unstetig (Sprung in Entropie), Ableitung der Gibbs-Energie nach dem Druck ist unstetig (Sprung in Volumen)
- 5) freie Aktivierungsenergie \triangleq freie Aktivierungsenergie für die Selbstdiffusion in Wasser

In der Realität ist der Keim nicht sphärisch und glatt, sondern besitzt eher eine elliptische und strukturierte Form. Eine Boltzmann-Verteilung ist gerechtfertigt, da sich wenige Keime im Wasser befinden. Punkt 5) führt dazu, dass die theoretisch berechnete Nukleationsrate kleiner ist als die experimentelle Nukleationsrate [41]. Das bedeutet, dass die freie Aktivierungsenergie kleiner sein muss, als die Aktivierungsschwelle für die Diffusion einzelner Moleküle. Grund dafür ist die hoch geordnete Flüssigkeitsstruktur des Wassers. In der klassischen Nukleationstheorie wird angenommen, dass Clusterwachstum durch die Anlagerung einzelner Moleküle erfolgt. Bei großer Unterkühlung ist es in der Realität so, dass ganze Cluster von Wassermolekülen verschiedener Größe über die Grenzfläche zwischen Wasser und Eis treten [41]. Damit wird die Zahl der pro Molekül zu brechenden Wasserstoffbrückenbindungen kleiner.

Für eine exakte Bestimmung der Nukleationstemperatur sind Computersimulationen notwendig. Dabei reichen keine einfachen Computersimulationen, wie Molekulardynamik oder Monte Carlo Simulationen aus, da der Nukleationsprozess durch seltene Phasengrenzübergänge charakterisiert ist. Beim Einsetzen des Phasenübergangs laufen diese aber extrem rasch ab. Somit befinden sich immer mehrere Eiskeime im System. Das kann gelöst werden,

indem immer der größte Eiskeim als kritischer Keim erfasst wird.

Die klassische Nukleationstheorie mit ihren vereinfachenden Annahmen wird in dieser Arbeit genutzt, um Aussagen über den Nukleationsprozess treffen zu können. Die Einflüsse des Wärmeübertragers auf die Nukleationstemperatur können qualitativ abgeschätzt werden. Die klassische Nukleationstheorie wird nicht genutzt, um quantitative Aussagen über die Nukleationstemperatur zu treffen. Somit ist die Verwendung der klassischen Nukleationstheorie in dieser Arbeit möglich.

Die Ergebnisse für die Berechnung der Nukleationstemperatur sind in Kapitel 6 aufgeführt, da als Eingangsgrößen die Bedingungen der in den folgenden Kapiteln vorgestellten experimentellen Untersuchungen verwendet werden, um einen Vergleich zwischen Modell und Versuchen zu ermöglichen.

3.2 Modellierung der Beladungsleistung

Im Folgenden wird das Modell zur Bestimmung der Beladungsleistung, der eingespeicherten Energie und der gebildeten Eismasse vorgestellt.

3.2.1 Berechnungsgleichungen

In Abbildung 3-15 ist ein Querschnitt und ein Längsschnitt durch ein Wärmeübertragerrohr mit Eisbildung auf der Wärmeübertrageroberfläche dargestellt. Es werden die in den Berechnungsgleichungen verwendeten Bezeichnungen eingeführt.

Eine Energiebilanz an der Phasengrenze zwischen Wasser und Eis ergibt:

$$\dot{Q}_i = \dot{Q}_{\text{schmelz}} + \dot{Q}_{\text{Konv}} \quad (3-46)$$

Das durch den Wärmeübertrager fließende Kälteträgerfluid entzieht dem Wasser im Speicher den durch das Rohr und gegebenenfalls die Eisschicht geleiteten Wärmestrom \dot{Q}_i , welcher der Beladungsleistung entspricht. Dieser Wärmestrom setzt sich zusammen aus dem fühlbaren Wärmestrom \dot{Q}_{Konv} , der zu einer Abkühlung des Wassers im Speicher führt und gegebenenfalls dem durch das Gelfrieren des Wassers freiwerdenden latenten Wärmestrom \dot{Q}_{schmelz} .

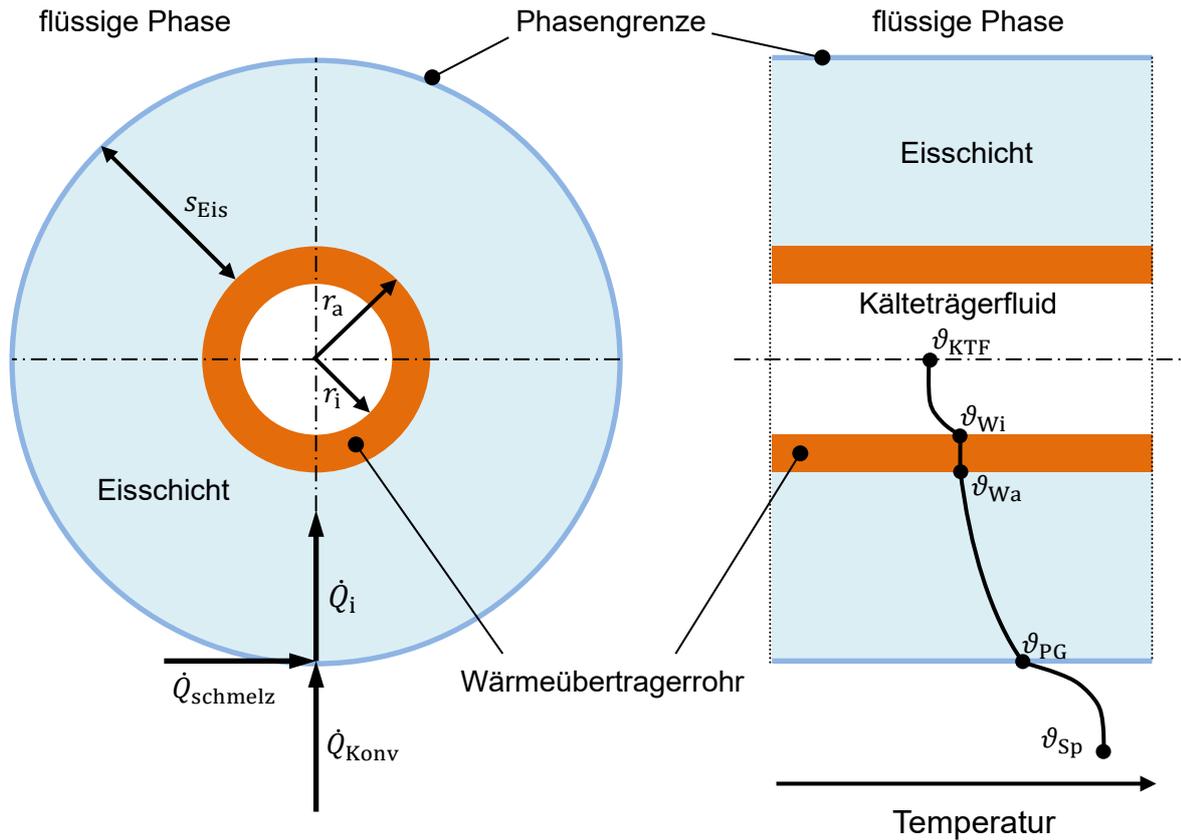


Abbildung 3-15: Querschnitt und Längsschnitt durch ein Wärmeübertragerrohr mit Eisschicht

Der über alle Wärmeübertragerrohre der Anzahl $n_{WÜ}$ entzogene Wärmestrom \dot{Q}_i entspricht der Beladungsleistung. Er berechnet sich unter der Annahme stationärer Verhältnisse wie folgt:

$$\dot{Q}_i = \frac{n_{WÜ}}{R_i} \cdot (\vartheta_{Wi} - \vartheta_{KTF}) = \alpha_i \cdot A_i \cdot n_{WÜ} \cdot (\vartheta_{Wi} - \vartheta_{KTF}) \quad (3-47)$$

$$\dot{Q}_i = \frac{n_{WÜ}}{R_{Rohr}} \cdot (\vartheta_{Wa} - \vartheta_{Wi}) = \lambda_{Rohr} \cdot F_{Rohr}^* \cdot n_{WÜ} \cdot (\vartheta_{Wa} - \vartheta_{Wi}) \quad (3-48)$$

$$\dot{Q}_i = \frac{n_{WÜ}}{(R_i + R_{Rohr} + R_{Eis})} \cdot (\vartheta_{PG} - \vartheta_{KTF}) \quad (3-49)$$

Der fühlbare, konvektiv übertragene Wärmestrom \dot{Q}_{Konv} , der zur Abkühlung des Wassers im Speicher führt, berechnet sich nach:

$$\dot{Q}_{Konv} = \frac{n_{WÜ}}{R_a} \cdot (\vartheta_{Sp} - \vartheta_{PG}) = \alpha_a \cdot A_a \cdot n_{WÜ} \cdot (\vartheta_{Sp} - \vartheta_{PG}) \quad (3-50)$$

Der latente Wärmestrom $\dot{Q}_{schmelz}$, der durch das Gefrieren von Wasser frei wird, lässt sich

berechnen mit:

$$\dot{Q}_{\text{schmelz}} = \Delta h_{\text{schmelz}} \cdot \frac{dM_{\text{Eis}}}{dt} \quad (3-51)$$

Je nach Nukleationstemperatur kann die Eisbildung in unterkühltem Wasser bei $\vartheta_{\text{Sp}} < 0 \text{ °C}$, bei $\vartheta_{\text{Sp}} = 0 \text{ °C}$ oder bei $\vartheta_{\text{Sp}} > 0 \text{ °C}$ stattfinden. In unterkühltem Wasser findet Eisdendritenwachstum statt. Wenn $\vartheta_{\text{Sp}} \geq 0 \text{ °C}$ gilt, wächst ein kompakter Eispanzer. Wenn die Wassertemperatur noch über $\vartheta_{\text{Sp}} > 0 \text{ °C}$ liegt und Eisbildung einsetzt, dann findet gleichzeitig Eisbildung und eine Abkühlung des Wassers im Eisspeicher auf 0 °C statt.

Solange sich noch kein Eis auf den Wärmeübertragerrohren bildet, d.h. wenn $s_{\text{Eis}} = 0$ ist, gilt $\vartheta_{\text{PG}} = \vartheta_{\text{Wa}}$. Außerdem ist ohne Eisbildung um die Rohre $\dot{Q}_{\text{schmelz}} = 0$ und damit $\dot{Q}_i = \dot{Q}_{\text{Konv}}$ und $R_{\text{Eis}} = 0$.

Zur Berechnung der Wärmeströme werden der innere und äußere Wärmeübergangswiderstand R_i und R_a sowie die Wärmeleitwiderstände des Wärmeübertragerrohres R_{Rohr} und der Eisschicht R_{Eis} benötigt:

$$R_i = \frac{1}{\alpha_i \cdot A_i} = \frac{1}{\alpha_i \cdot 2\pi \cdot r_i \cdot l_{\text{Rohr}}} \quad (3-52)$$

$$R_{\text{Rohr}} = \frac{1}{\lambda_{\text{Rohr}} \cdot F_{\text{Rohr}}^*} = \frac{\ln\left(\frac{r_a}{r_i}\right)}{\lambda_{\text{Rohr}} \cdot 2\pi \cdot l_{\text{Rohr}}} \quad (3-53)$$

$$R_{\text{Eis}} = \frac{1}{\lambda_{\text{Eis}} \cdot F_{\text{Eis}}^*} = \frac{\ln\left(\frac{r_a + s_{\text{Eis}}}{r_a}\right)}{\lambda_{\text{Eis}} \cdot 2\pi \cdot l_{\text{Rohr}}} \quad (3-54)$$

$$R_a = \frac{1}{\alpha_a \cdot A_a} = \frac{1}{\alpha_a \cdot 2\pi \cdot (r_a + s_{\text{Eis}}) \cdot l_{\text{Rohr}}} \quad (3-55)$$

Zur Berechnung des inneren Wärmeübergangskoeffizienten α_i werden Nußelt-Korrelationen nach Gnielinski und Martin [46, 47] für erzwungene Konvektion für den jeweiligen Strömungsbereich verwendet. Zur Berechnung des äußeren Wärmeübergangskoeffizienten α_a werden Nußelt-Korrelationen nach Churchill/Chu [46, 47] bzw. nach Streit [25] für freie Konvektion verwendet. Alle Nußelt-Korrelationen sind in Anhang A.1 aufgeführt.

Die gebildete Eismasse M_{Eis} berechnet sich mithilfe der Schichtdicke an Eis s_{Eis} zu:

$$M_{\text{Eis}} = \rho_{\text{Eis}} \cdot V_{\text{Eis}} = \rho_{\text{Eis}} \cdot n_{\text{WÜ}} \cdot l_{\text{Rohr}} \cdot \pi \cdot ((s_{\text{Eis}} + r_a)^2 - (r_a)^2) \quad (3-56)$$

Die eingespeicherte Energie Q berechnet sich aus der Integration der Beladungsleistung \dot{Q}_i über der Zeit. Zur Berechnung wird die Beladungsleistung in einem Zeitschritt mit der Dauer des Zeitschritts multipliziert.

$$Q = \int \dot{Q}_i dt \approx \sum \dot{Q}_i \cdot \Delta t \quad (3-57)$$

3.2.2 Stoffwerte

Für die Berechnung werden Stoffwerte von unterkühltem Wasser benötigt. Da hierfür in EES keine Daten hinterlegt sind, werden Korrelationsgleichungen verwendet. Diese lassen sich am genauesten aus einem Ausdruck für die Gibbs-Energie berechnen, bei dem unterkühltes Wasser als eine Mischung aus Anordnungen höherer und niedrigerer Dichte angenommen wird [48]. Diese Berechnung ist sehr umfangreich und daher für die Verwendung im Modell nicht zielführend.

Die Dichte von Wasser ist als Kehrwert des spezifischen Volumens für die Berechnung der Nukleationstemperatur in Kapitel 3.1.3 mit einer Näherungsgleichung nach Pruppacher und Klett [34] bereits aufgeführt. Diese Näherungsgleichungen gelten für Temperaturen unter 0°C . Über 0°C werden die in EES hinterlegten Stoffwerte verwendet. Beim Übergang bei 0°C kommt es zu Problemen, da die Funktionen nicht differenzierbar und nicht stetig sind. Aus diesem Grund werden für die Modellierung der Beladungsleistung Korrelationsgleichungen nach Pátek [49] verwendet. Die Werte für unterkühltes Wasser stimmen mit den in Kapitel 3.1.3 aufgeführten Werten überein. Die Gleichungen von Pátek [49] ermöglichen eine Berechnung der Stoffwerte bei einem Bezugsdruck $p_o = 100000 \text{ Pa}$, die sich auf den bei dieser Arbeit vorliegenden Atmosphärendruck p_{atm} umrechnen lassen. Die Gleichungen für Atmosphärendruck sind im Folgenden aufgeführt. Aufgrund der Genauigkeit und der einfachen Umsetzungsmöglichkeiten wurden die Gleichungen im Jahr 2011 von der „International Association for the Properties of Water and Steam“ (IAPWS) in ihre Veröffentlichung [48] aufgenommen. Die Dichte von Wasser $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ lässt sich aus dem spezifischen Volumen von Wasser $v_{\text{H}_2\text{O}}$ nach Gl. (3-58) berechnen. In Abbildung 3-16 links ist der Verlauf der Dichte von Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{v_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{1}{v_o + v_{p_o} \cdot (p_{\text{atm}} - p_o)} \quad (3-58)$$

Mit: $p_{\text{atm}} = 101325 \text{ Pa}$ $p_o = 100000 \text{ Pa}$

$$v_o(T_{H_2O}) \equiv v(p_o, T_{H_2O}) = \frac{R \cdot T_R}{p_o} \cdot \left(a_5 + \sum_{i=6}^{10} a_i \cdot \chi^{n_i} + \sum_{i=5}^{10} b_i \cdot \psi^{m_i} \right)$$

$$v_{p_o}(T_{H_2O}) \equiv v_p(p_o, T_{H_2O}) = \frac{R \cdot T_R}{p_o^2} \cdot \left(\sum_{i=11}^{15} a_i \cdot \chi^{n_i} + \sum_{i=11}^{17} b_i \cdot \psi^{m_i} \right)$$

$$\chi = \frac{T_R}{T_a - T_{H_2O}} \quad \psi = \frac{T_R}{T_{H_2O} - T_b}$$

$$T_R = 10 \text{ K} \quad T_a = 593 \text{ K} \quad T_b = 232 \text{ K} \quad R = 461,51805 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Die aufgeführten dimensionslosen und konstanten Größen gelten auch für die nachfolgenden Gleichungen. Die dimensionslosen Koeffizienten a_i , b_i und c_i sowie die Exponenten n_i und m_i für die folgenden Gleichungen sind in Tabelle 3-1 angegeben.

i	n_i	m_i	a_i	b_i	c_i	d_i	e_i
1	4	2	-1,661470539	-8,237426256		280,68	-1,9
2	5	3	$2,708781640 \cdot 10^6$	1,908956353		511,45	-7,7
3	7	4	-1,557191544	-2,017597384	-8,983025854	61,131	-19,6
4		5		$8,546361348 \cdot 10^{-1}$		0,45903	-40,0
5		1	$1,93763157 \cdot 10^{-2}$	$5,78545292 \cdot 10^{-3}$			
6	4	2	$6,74458446 \cdot 10^3$	$-1,53195665 \cdot 10^{-2}$			
7	5	3	$-2,22521604 \cdot 10^5$	$3,11337859 \cdot 10^{-2}$			
8	7	4	$1,00231247 \cdot 10^8$	$-4,23546241 \cdot 10^{-2}$			
9	8	5	$1,63552118 \cdot 10^9$	$3,38713507 \cdot 10^{-2}$			
10	9	6	$8,32299658 \cdot 10^9$	$-1,19946761 \cdot 10^{-2}$			
11	1	1	$-7,5245878 \cdot 10^{-6}$	$-3,1091470 \cdot 10^{-6}$			
12	3	3	$-1,3767418 \cdot 10^{-2}$	$2,8964919 \cdot 10^{-5}$			
13	5	4	$1,0627293 \cdot 10$	$-1,3112763 \cdot 10^{-4}$			
14	6	5	$-2,0457795 \cdot 10^2$	$3,0410453 \cdot 10^{-4}$			
15	7	6	$1,2037414 \cdot 10^3$	$-3,9034594 \cdot 10^{-4}$			
16		7		$2,3403117 \cdot 10^{-4}$			
17		9		$-4,8510101 \cdot 10^{-5}$			

Tabelle 3-1: Parameter zur Berechnung der Dichte ρ_{H_2O} , des isobaren thermischen Ausdehnungskoeffizienten β_{H_2O} , der spezifischen Wärmekapazität c_{H_2O} und der dynamischen Viskosität η_{H_2O} von Wasser [49]

Der isobare thermische Ausdehnungskoeffizient von Wasser $\beta_{\text{H}_2\text{O}}$ kann wie folgt nach Gl. (3-59) berechnet werden. Der Verlauf des isobaren thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur ist in Abbildung 3-16 rechts dargestellt.

$$\beta_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{v_{T_0} + v_{pT_0} \cdot (p_{\text{atm}} - p_0)}{v_{\text{atm}}} \quad (3-59)$$

Mit:

$$v_{T_0} = \frac{dv_0}{dT_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{R}{p_0} \cdot \left(\sum_{i=6}^{10} n_i \cdot a_i \cdot \chi^{n_i+1} - \sum_{i=5}^{10} m_i \cdot b_i \cdot \psi^{m_i+1} \right)$$

$$v_{pT_0} = \frac{dv_{p_0}}{dT_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{R}{p_0^2} \cdot \left(\sum_{i=11}^{15} n_i \cdot a_i \cdot \chi^{n_i+1} - \sum_{i=11}^{17} m_i \cdot b_i \cdot \psi^{m_i+1} \right)$$

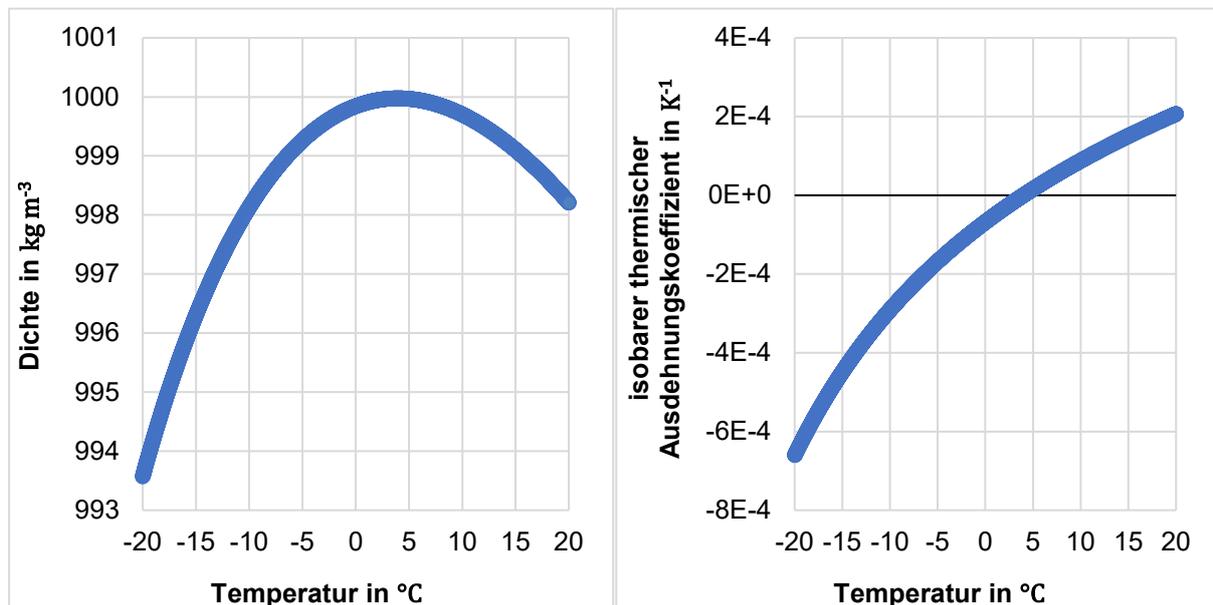


Abbildung 3-16: Dichte $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ (links) und isobarer thermischer Ausdehnungskoeffizient $\beta_{\text{H}_2\text{O}}$ (rechts) von Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur

Für die spezifische isobare Wärmekapazität von Wasser $c_{\text{H}_2\text{O}}$ bei Atmosphärendruck lässt sich der Wert c_{p_0} für den Bezugsdruck $p_0 = 100000$ Pa ohne Genauigkeitsverlust für den Atmosphärendruck $p_{\text{atm}} = 101325$ Pa verwenden: [49]

$$c_{p_0} = -R \cdot \left(c_3 + \frac{T_{\text{H}_2\text{O}}}{T_R} \cdot \sum_{i=1}^3 n_i \cdot (n_i + 1) \cdot a_i \cdot \chi^{n_i+2} + \frac{T_{\text{H}_2\text{O}}}{T_R} \cdot \sum_{i=1}^4 m_i \cdot (m_i + 1) \cdot b_i \cdot \psi^{m_i+2} \right) \quad (3-60)$$

Die dynamische Viskosität von Wasser η_{H_2O} berechnet sich mit Gl. (3-61). Sie gilt für den Bezugsdruck $p_o = 100000$ Pa, kann aber ebenso für den Atmosphärendruck $p_{atm} = 101325$ Pa verwendet werden.

$$\eta_{H_2O} = \sum_{i=1}^4 d_i \cdot \left(\frac{T_{H_2O}}{300 \text{ K}} \right)^{e_i} \cdot 10^{-6} \text{ Pa s} \quad (3-61)$$

In Abbildung 3-17 ist links der Verlauf der spezifischen Wärmekapazität c_{H_2O} und rechts der Verlauf der dynamischen Viskosität von Wasser η_{H_2O} über der Temperatur dargestellt.

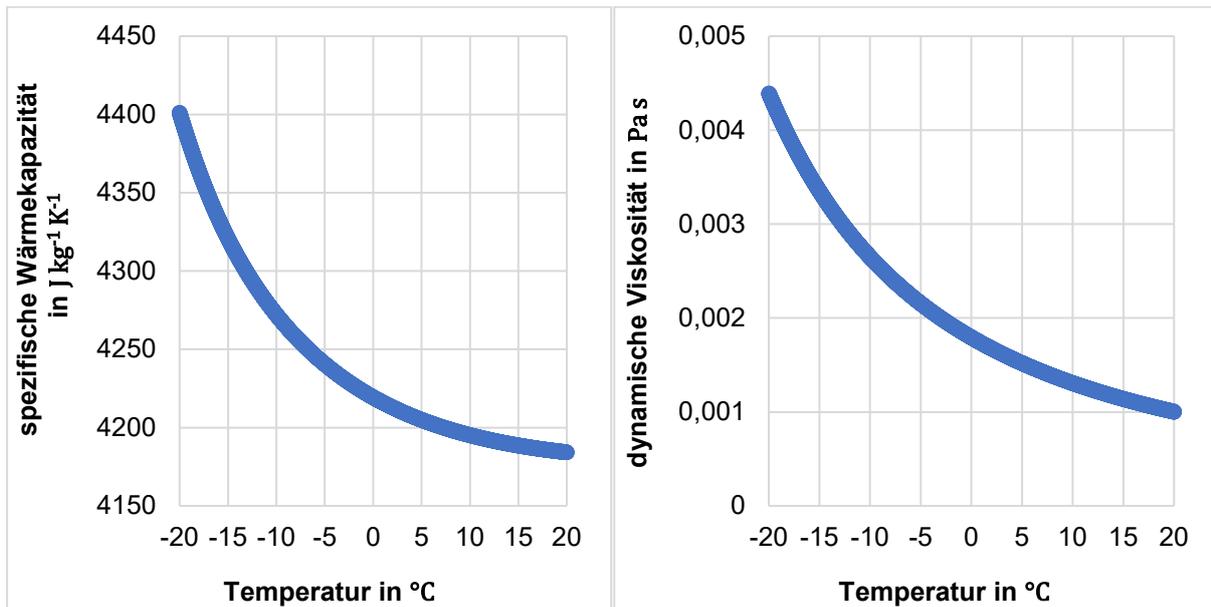


Abbildung 3-17: spezifische Wärmekapazität c_{H_2O} (links) und dynamische Viskosität η_{H_2O} (rechts) von Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur

Aus der dynamischen Viskosität η_{H_2O} lässt sich mit Gl. (3-62) die kinematische Viskosität ν_{H_2O} von Wasser berechnen. Die kinematische Viskosität ist in Abbildung 3-18 links dargestellt.

$$\nu_{H_2O} = \frac{\eta_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} \quad (3-62)$$

Für die Wärmeleitfähigkeit von Wasser λ_{H_2O} wird Gl. (3-63) von Huber [50] verwendet. Der Verlauf ist in Abbildung 3-18 rechts zu sehen.

$$\lambda_{H_2O} = \sum_{i=1}^4 f_i \cdot \left(\frac{T_{H_2O}}{300 \text{ K}} \right)^{g_i} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (3-63)$$

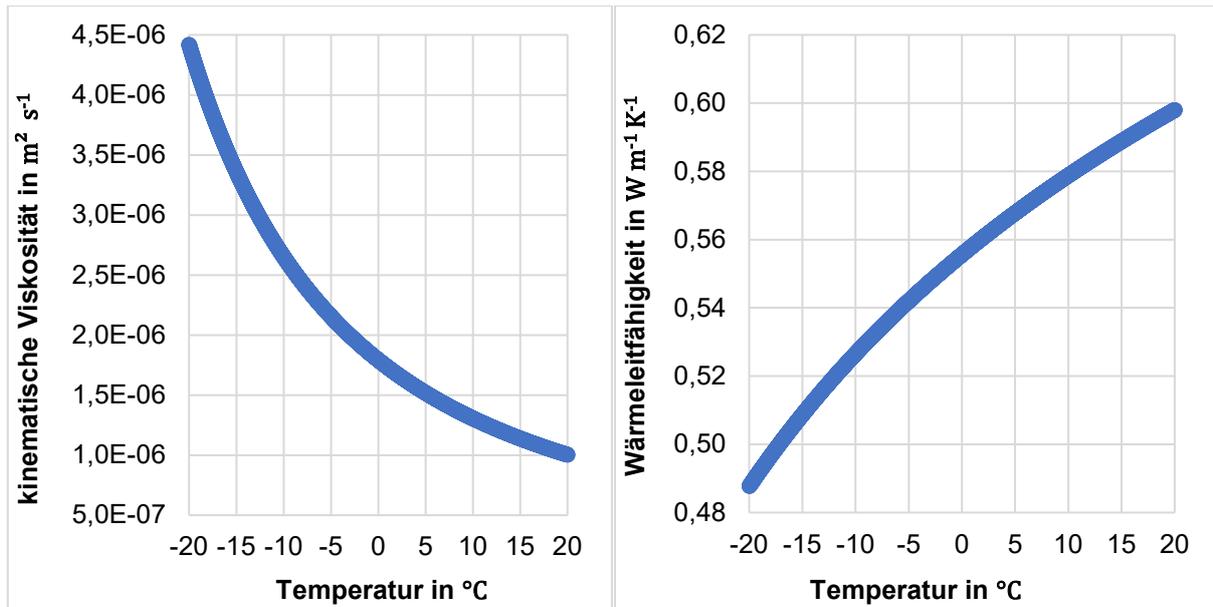


Abbildung 3-18: kinematische Viskosität ν_{H_2O} (links) und Wärmeleitfähigkeit λ_{H_2O} (rechts) von Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur

Die Parameter f_i und g_i sind in Tabelle 3-2 gelistet.

i	f_i	g_i
1	1,6630	1,15
2	-1,778	-3,4
3	1,1567	-6,0
4	-0,432115	-7,6

Tabelle 3-2: Parameter zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit λ_{H_2O} von Wasser [50]

Aus der Wärmeleitfähigkeit λ_{H_2O} lässt sich die Temperaturleitfähigkeit von Wasser a_{H_2O} berechnen, vgl. Gl. (3-64). Die Temperaturleitfähigkeit a_{H_2O} von Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur zeigt Abbildung 3-19.

$$a_{H_2O} = \frac{\lambda_{H_2O}}{\rho_{H_2O} \cdot c_{H_2O}} \quad (3-64)$$

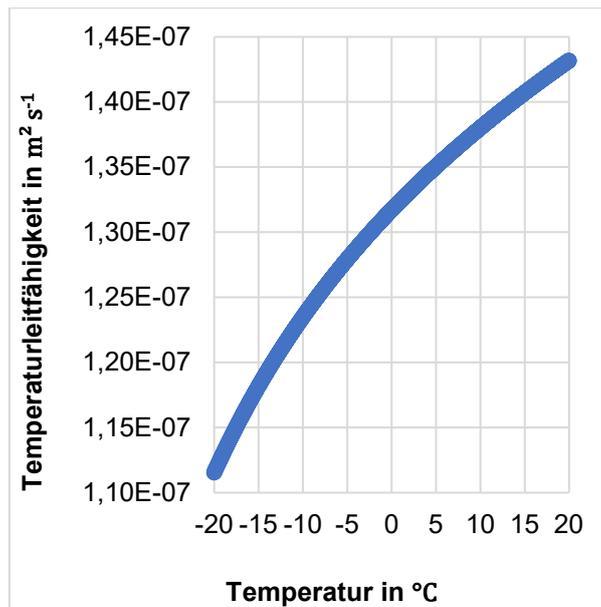


Abbildung 3-19: Temperaturleitfähigkeit α_{H_2O} von Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur

Die folgenden Stoffwerte von Eis und Kupfer sowie des Kälteflüßmediums Ethanol sind in EES hinterlegt. Für das Modell wird vereinfacht mit der von Hyland und Wechsler [44] hinterlegten konstanten mittleren spezifischen Schmelzenthalpie $\Delta\bar{h}_{\text{schmelz}} = 333606 \text{ J kg}^{-1}$ gerechnet. Das spezifische Volumen von Eis v_{Eis} lässt sich wie in Kapitel 3.1.3 bereits erwähnt ebenfalls nach der Gleichung von Hyland und Wechsler [44] berechnen. Die Gleichung für die spezifische Wärmekapazität von Eis c_{Eis} stammt auch von Hyland und Wechsler [44]. Die Wärmeleitfähigkeit von Eis λ_{Eis} lässt sich nach einer Gleichung von Coles [51] bestimmen. Für Ethanol stammen die Gleichungen für die Dichte ρ_{EtOH} und die spezifische Wärmekapazität c_{EtOH} von Drillon und Penoncello [52] und die Gleichungen für die dynamische Viskosität η_{EtOH} und die Wärmeleitfähigkeit λ_{EtOH} von Yaws [53]. Die Gleichung für die Wärmeleitfähigkeit von Kupfer λ_{Cu} ist vom National Institute of Standards and Technology [54].

In Anhang A.3 finden sich Angaben zur Genauigkeit der Stoffwerte.

3.2.3 Vereinfachungen

Um die Beladung des Eisspeichers und die Eisbildung in EES abzubilden, müssen grundlegende Vereinfachungen getroffen werden.

Die Berechnung von Gefriervorgängen ist ein Problem der instationären Wärmeleitung, da die freiwerdende Kristallisationswärme an der Phasengrenze durch den festen Körper geleitet werden muss. Bei der Modellierung des Eisspeichers bildet sich Eis um die horizontalen Wärmeübertragerrohre. Für diese zylinderförmige Geometrie gibt es keine exakte analytische

Lösung, sodass die Modellierung mit einer quasistationären Näherung erfolgt. Bei der quasistationären Näherung wird der Temperaturverlauf in der Eisschicht wie bei der stationären Wärmeleitung angenommen und es wird die Speicherfähigkeit des Eises vernachlässigt. Diese Annahme quasistationärer Bedingungen ist gerechtfertigt, wenn die Phasenübergangszahl $Ph > 7$ ist [55]. Für eine Kälteträgerfluidtemperatur $\vartheta_{\text{KTF}} = -20 \text{ °C}$ liegt die minimal erreichbare Temperatur an der Rohraußenseite der Wärmeübertragerrohre ebenfalls bei $\vartheta_{\text{Wa}} = -20 \text{ °C}$ und es ergibt sich für die Phasenübergangszahl Ph :

$$Ph = \frac{\Delta \bar{h}_{\text{schmelz}}}{c_{\text{Eis}} \cdot (\vartheta_0 - \vartheta_{\text{Wa}})} = \frac{333606 \text{ J kg}^{-1}}{2056 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot (20 \text{ K})} \approx 8,1 > 7 \quad (3-65)$$

Damit ist die quasistationäre Näherung und damit das Modell gültig, wenn die Temperatur des Kälteträgerfluids im Bereich $-20 \text{ °C} \leq \vartheta_{\text{KTF}} < 0 \text{ °C}$ liegt.

Das Wasser im Eisspeicher wird als ideal durchmischt angenommen, d.h. es liegt eine homogene Wassertemperatur im gesamten Speicher vor. Die folgenden experimentellen Untersuchungen rechtfertigen diese Annahme. Abgesehen vom Anfang des Versuchs beträgt die maximale Temperaturdifferenz im Wasser des Eisspeichers 0,8 K.

Es wird davon ausgegangen, dass sich bei der Eisbildung immer ein zylinderförmiger Eismantel um die Rohre bildet, der nicht von der Wand des Eisspeichers oder einer anderen Eisschicht um ein weiteres Rohr beeinflusst wird. In unterkühltem Wasser bilden sich in der Realität Eisdendriten. Erst durch Abschmelzen und Neubildung von Eis entsteht danach ein annähernd zylinderförmiger Eismantel um die Rohre. Bei der Modellierung wird unabhängig von der Wassertemperatur von einem zylinderförmigen Eismantel ausgegangen.

Es wird angenommen, dass sich eine freie Konvektionsströmung im Speicher ausbildet. Für die Berechnung der freien Konvektion an der Rohraußenseite wird die Boussinesq-Näherung verwendet [46]. Der Wärmeübergangskoeffizient wird an jeder Stelle über der Oberfläche des Wärmeübertragerrohres als gleich groß betrachtet.

Weiterhin entsteht durch die Art der Berechnung ein Fehler, vor allem bei großen Berechnungszeitschritten. Es wird nur für den Anfangszustand ein lineares Gleichungssystem gelöst. Für alle weiteren Zeitschritte wird auf berechnete Werte aus dem vorherigen Zeitschritt zurückgegriffen. Dies ermöglicht eine schnellere Berechnung und stellt sicher, dass die Berechnung des Gleichungssystems in jedem Zeitschritt zu einer Lösung konvergiert.

Um das System einfach zu halten und mögliche Störgrößen zu verringern, werden ergänzende Vereinfachungen getroffen. Wärmeeinträge über die Wände des Eisspeichers werden vernachlässigt. Dies ist gerechtfertigt, da der Eisspeicher sehr gut wärmedämmend ist. Der Einfluss der Luft im Speicher wird im Modell nicht berücksichtigt. Diese muss in den Versuchen

ebenso gekühlt werden. Es wird angenommen, dass der Speicher luftdicht verschlossen ist. In Realität findet ein Wärmeeintrag durch einen minimalen Luftaustausch statt. Die Erwärmung des Kälteträgerfluids über der Rohrlänge wird vernachlässigt, da sie rechnerisch nur ca. 0,13 K beträgt, vgl. Anhang A.2. Eine gleichmäßige Aufteilung des Massenstroms des Kälteträgerfluids auf alle Wärmeübertragerrohre wird angenommen. Da die Rohre ausreichend weit über den Eisspeicher hinaus verlaufen, liegt der thermische und hydrodynamische Anlauf der Strömung nicht im Bereich des Eisspeichers. Es wird angenommen, dass das Eiswachstum schnell stattfindet. Dies ist gerechtfertigt, da die Kristallisationsgeschwindigkeit von Eis in unterkühltem Wasser mit $0,2 \text{ cm s}^{-1}$ bei einer Unterkühlung $\Delta T = 2 \text{ K}$ und mit $0,8 \text{ cm s}^{-1}$ bei $\Delta T = 4 \text{ K}$ sehr groß ist [34].

3.2.4 Eingabewerte und Aufbau des Modells

In Abbildung 3-20 ist der Aufbau des Modells in EES schematisch dargestellt. Das Programm gliedert sich in acht Abschnitte.

Im ersten Abschnitt werden die Eingangsgrößen über das in Abbildung A-3 in Anhang A.4 dargestellte Grafikfenster festgelegt. Es werden der Aufbau des Eisspeichers, der Kälteträgerfluidmassenstrom, die Dauer der Modellierung und die Zeitschritte festgelegt. Die Wasser- und Kälteträgerfluidtemperaturen werden eingegeben. Zusätzlich wird ausgewählt, welche Nußelt-Korrelation für die freie Konvektion an der Außenseite der Wärmeübertragerrohre verwendet wird. Es kann zwischen der Korrelation nach Churchill/Chu und nach Streit gewählt werden.

Im zweiten Abschnitt werden die Startbedingungen der Beladung aus den Eingabewerten ermittelt. Die Strömungsform im Wärmeübertragerrohr wird ermittelt, die passende Nußelt-Korrelation ausgewählt und die innere Nußelt-Zahl berechnet. Dabei wird der Einfluss der sich verändernden inneren Rohrwandtemperatur vernachlässigt. Es erfolgen alle zeitunabhängigen Berechnungen und die Bestimmung der Anfangstemperaturen auf der Rohrrinnen- und Rohraußenseite vor dem ersten Zeitschritt. Dazu wird das Gleichungssystem für die Wärmeströme (Gl. (3-47) bis Gl. (3-51)) und die Stoffwerte (Gl. (3-53) bis Gl. (3-64)) gelöst.

In Abschnitt drei wird ausgehend von der Lösung des Gleichungssystems für den Anfangszustand der Wärmeübergangskoeffizient auf der Innenseite des Wärmeübertragerrohres aus der inneren Nußelt-Zahl berechnet. Der dritte Abschnitt stellt den Hauptteil des Berechnungsprogramms dar und beinhaltet die Abschnitte vier bis acht. Über eine Repeat-Schleife wird die Berechnung für die Anzahl an ausgewählten Zeitschritten wiederholt. Dabei werden als Eingangsgrößen die berechneten Werte des vorherigen Zeitschritts verwendet. Nach jeder Wiederholung wird zur Kontrolle der Gültigkeit des Modells die Phasenübergangszahl bestimmt.

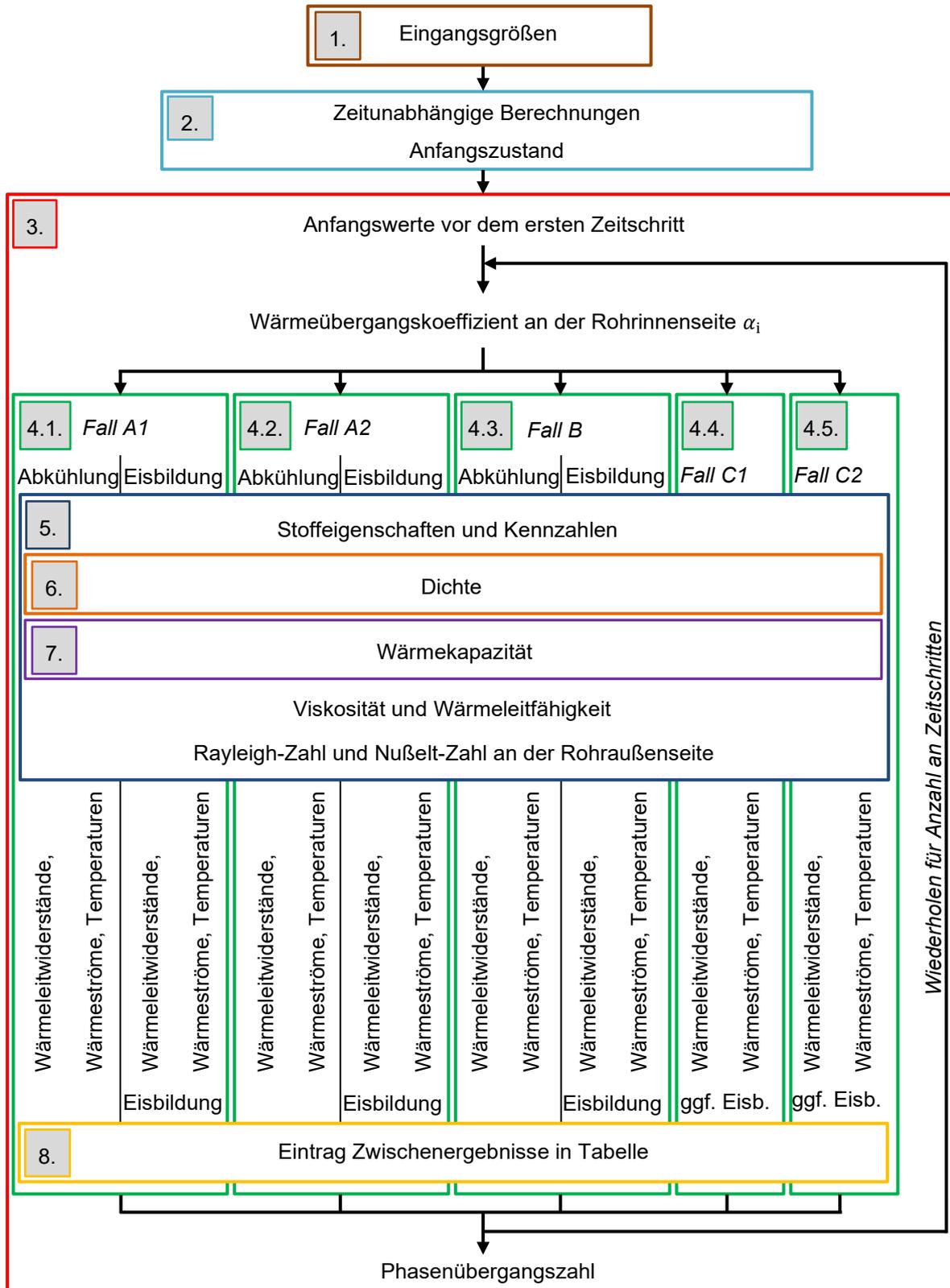


Abbildung 3-20: Aufbau des EES-Programms zur Modellierung des Beladungsvorganges

Der vierte Abschnitt stellt eine Fallunterscheidung dar. Die Fälle unterscheiden sich anhand des Ortes der Eisbildung.

Im *Fall A* wächst ein zylinderförmiger Eismantel (vgl. Abbildung 3-21) um die Wärmeübertragerrohre; im *Fall A1* sobald die Rohraußentemperatur $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ erreicht und im *Fall A2* erst wenn die Nukleationstemperatur, die unter $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ liegt, erreicht wird. Im *Fall B* findet die Eisbildung abseits der Wärmeübertragerrohre an einer Keimstelle im Eisspeicher statt. Im *Fall C* wird das Wasser über die Wärmeübertragerrohre ohne Eisbildung unterkühlt. Das unterkühlte Wasser wird in ein zweites Gefäß geleitet, sobald eine vorgegebene Unterkühlung erreicht ist. Im *Fall C1* wird der Umwälzmassenstrom durch eine Konstanthaltung der Unterkühlung festgelegt und im *Fall C2* wird direkt der Umwälzmassenstrom vorgegeben. In dem zweiten Gefäß findet die Eisbildung aus dem unterkühlten Wasser statt.

Die Berechnung für die verschiedenen Fälle unterscheidet sich danach, ob eine reine Abkühlung des Wassers stattfindet oder ob bereits Eisbildung eingesetzt hat. Weiterhin ist die Berechnung unterschiedlich, je nachdem ob Eisbildung im unterkühlten Wasser stattfindet oder im Wasser über $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Es wird der Wärmeübergangskoeffizient an der Rohraußenseite bzw. an der Eisschicht bestimmt. Daraus werden die Wärmleitwiderstände des Rohres und gegebenenfalls der Eisschicht bestimmt. Daraus werden die Wärmeströme, die Rohroberflächentemperatur und die Wassertemperatur im Eisspeicher bestimmt. Weiterhin wird berechnet, ob und gegebenenfalls wieviel Eis sich pro Zeitschritt bildet.



Abbildung 3-21: zylinderförmiger Eismantel um Wärmeübertragerrohre

Die für diese Berechnungen benötigten Stoffwerte Viskosität und Wärmeleitfähigkeit und die Kennzahlen Rayleigh-Zahl und Nußelt-Zahl auf der Außenseite des Wärmeübertragerrohres werden im Abschnitt fünf bestimmt. In Abschnitt sechs wird dazu die Dichte des Wassers und in Abschnitt sieben die Wärmekapazität des Wassers berechnet.

In Abschnitt acht werden die wichtigsten berechneten Werte pro Zeitschritt in eine Tabelle eingetragen. Diese bildet zusammen mit dem Lösungsfenster von EES das Ergebnis der Berechnung.

Auf die Ergebnisse, die sich mit dem vorgestellten Modell unter Verwendung von *Fall A1*,

Fall B sowie *Fall C1* ergeben, wird in Kapitel 7 im Rahmen der technischen Umsetzung der Forschungsergebnisse näher eingegangen. Hierbei werden verschiedene Orte für die Eisbildung im Eisspeicher und deren Einfluss auf die erzielbare Beladungsleistung untersucht.

4 Versuchsaufbau

In diesem Kapitel wird der Aufbau des Eisspeicherversuchsstandes beschrieben, der in der Prinzipskizze in Abbildung 4-1 dargestellt ist. Es wird der Modell-Eisspeicher mit Kälte-trägerfluidkreislauf, die Messtechnik mit Messdatenerfassung und -aufzeichnung sowie die untersuchten Probekörper vorgestellt. Außerdem wird auf die Wasserqualität im Eisspeicher eingegangen.

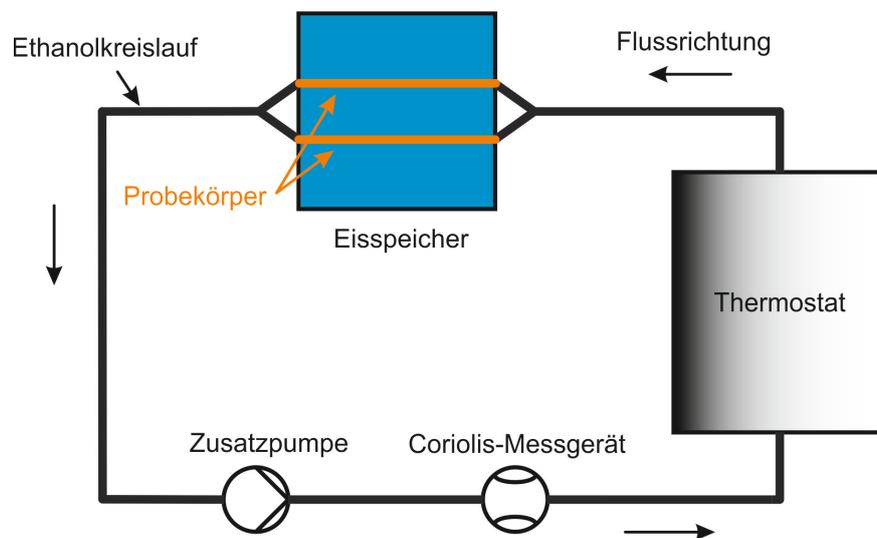


Abbildung 4-1: Prinzipskizze des Versuchsaufbaus

Der in Abbildung 4-1 als Prinzipskizze und Abbildung 4-2 als Bild dargestellte Versuchsaufbau besteht aus einem Modell-Eisspeicher, einem Thermostat, einer Zusatzpumpe, einem Coriolis-Durchflussmessgerät und Temperaturmesstechnik. Die Bauteile sind durch wärmeisolierte Schläuche miteinander verbunden. Der Modell-Eisspeicher, vgl. Abbildung 4-3, ist ein mit $V_{Sp} = 21$ l Wasser gefüllter Behälter aus Makrolon® (Polycarbonat), durch den horizontal zwei Wärmeübertragerrohre parallel zueinander verlaufen. Der Speicher ist rundum mit Dämmplatten Thermo TF70 von Kingspan aus Polyisocyanurat-Hartschaum (PIR) mit einer Stärke von 40 mm wärmeisoliert. Die Dämmplatten sind beidseitig mit einer Alu-Mehrschichten Deckschicht versehen. Die Wärmeübertragerrohre, auch Probekörper genannt, können ausgetauscht werden. Der Thermostat Unistat 905w von der Firma Huber temperiert und fördert das Kälte-trägerfluid Ethanol, das durch die Wärmeübertragerrohre fließt. Die Zusatzpumpe erhöht den Massenstrom auf durchschnittlich $\bar{M}_{EtOH} = 1275 \text{ kg h}^{-1}$. 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. Das im Speicher eingesetzte Wasser kann mit einer Wasseraufbereitungsanlage bestehend aus Ionentauscher und Reinstwasseranlage aufbereitet werden. Mit einer Kamera wird über ein Sichtfenster in der Wärmedämmung die Eisbildung im Eisspeicher optisch dokumentiert. Dafür ist der Modell-Eisspeicher über ein an der Deckelinnenseite angebrachtes LED-Band beleuchtet. Zwischen dem Modell-Eisspeicher und dem Tisch sowie zwischen dem Tisch und dem Boden ist eine Schwingungskompensation angebracht. So wird vermieden, dass von außen eingebrachte Erschütterungen Nukleation im Eisspeicher auslösen.



Abbildung 4-2: Aufbau des Versuchsstandes

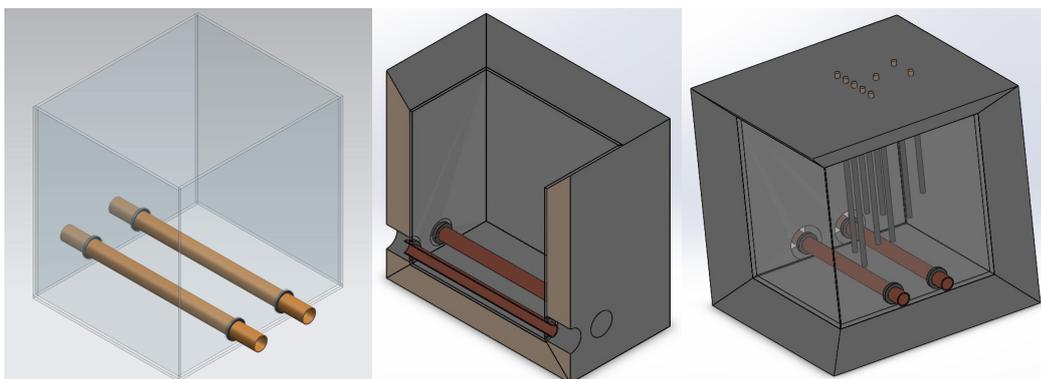


Abbildung 4-3: Modell-Eisspeicher mit Wärmedämmung und Thermoelementen [56, 57]

Zur Vortemperierung des Speicherwassers für homogene Bedingungen bei Versuchsbeginn kommt der Eintauchkühler TC50E der Firma Huber zum Einsatz.

4.1 Messtechnik

Für den Versuchsstand wird das Messdatenerfassungsgerät Agilent 34970A und die Software LabVIEW zur Messdatenverarbeitung und -aufzeichnung verwendet. Von LabVIEW werden die Messwerte der Thermoelemente und des Coriolis-Durchflussmessgeräts vom Agilent ausgelesen, umgerechnet und in einem vorgegebenen Zeitabstand in eine Excel-Tabelle geschrieben. Die Prinzipskizze ist in Abbildung 4-4 dargestellt.

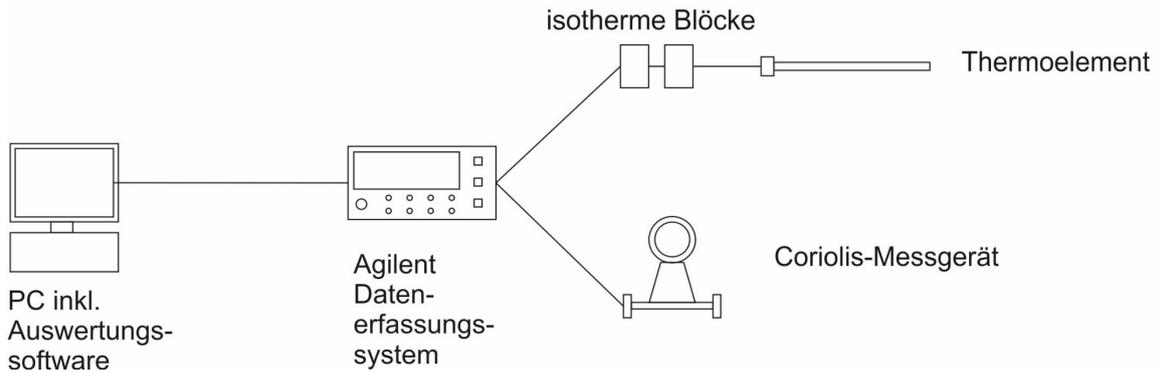


Abbildung 4-4: Prinzipskizze der Messtechnik mit Messdatenerfassung und -verarbeitung

Zur Temperaturmessung werden Mantelthermoelemente des Typ K der Firma Rössel Messtechnik verwendet.

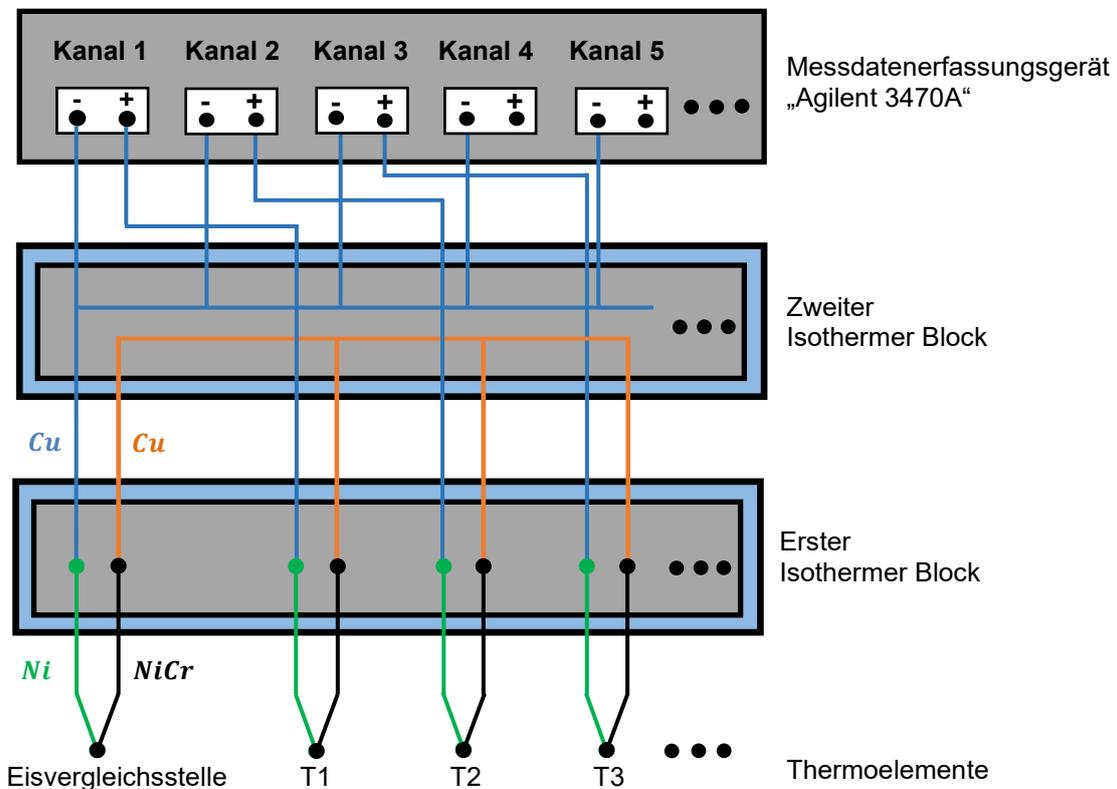


Abbildung 4-5: Verschaltung der Thermoelemente von der Messstelle zum Messdatenerfassungsgerät

Die *NiCr-Ni*-Drähte der Thermoelemente werden in einem ersten isothermen Block auf *Cu*-Drähte übergeben. In einem zweiten isothermen Block erfolgt die Verschaltung mit der Eisvergleichsstelle, um absolute Temperaturen an einer Messstelle erfassen zu können. Die Verschaltung der Thermoelemente in den isothermen Blöcken ist in Abbildung 4-5 dargestellt. In der Eisvergleichsstelle befindet sich ein Eis-Wasser-Gemisch mit gerade schmelzendem Eis, das exakt eine Temperatur von 0 °C besitzt. Bei den isothermen Blöcken handelt es sich um nahezu ideal wärmegeämmte Aluminiumblöcke. In deren Innerem herrscht eine homogene Temperaturverteilung, um an allen Messstellen dieselbe Thermospannung am Übergang auf ein anderes Metall zu erzeugen.

Mit den Thermoelementen wird die Temperatur des Ethanol und die Wassertemperatur im Modell-Eisspeicher an verschiedenen Positionen gemessen. So kann die Temperaturschichtung im Eisspeicher erfasst werden. Die exakte Position der Thermoelemente kann qualitativ Abbildung 4-6 und Abbildung 4-7 und quantitativ Tabelle 4-1 entnommen werden. Die Thermoelemente T6, T7, T8, T11 und das Stufenthermoelement T15-T19 befinden sich mittig zwischen den beiden Wärmeübertragerrohren. T6 misst die Wassertemperatur auf 2/3 des Füllstands und T7 auf 1/3 des Füllstands. T8 misst die Wassertemperatur unter den Rohren. Die Wassertemperatur auf Rohrhöhe wird von T11 erfasst. Mit dem Stufenthermoelement werden die Wassertemperaturen im oberen Bereich des Speichers, zwischen der Wasseroberfläche und 9 cm darunter, erfasst. Die Thermoelemente T4 und T12 sollen die Randeinflüsse erfassen und befinden sich auf 1/3 und 2/3 des Füllstands, analog zu den Thermoelementen T6 und T7. Das Thermoelement T5 befindet sich direkt über dem hinteren Wärmeübertragerrohr. Die Thermoelemente T1, T2 und T3 sind über Durchgangsverschraubungen direkt in den Ethanolkreislauf eingebracht und messen die Temperatur des Ethanol am Eintritt in und am Austritt aus dem Speicher. Die Eintrittstemperatur des Ethanol bestimmt die Oberflächentemperatur des Wärmeübertragerrohres, die bei Beginn der Eisbildung der Nukleationstemperatur entspricht.

Die Thermoelemente mit gesamter Messapparatur (Thermoelemente, isotherme Blöcke, Agilent, PC-Schnittstelle) wurden für den zu messenden Temperaturbereich von –10 °C bis 30 °C kalibriert. Dazu wurden die Thermoelemente vollständig in ein Thermoölbad getaucht. Aus den gemessenen Spannungswerten wurde als Kalibrierkurve ein Polynom 5. Grades für die Berechnung der Temperatur bestimmt. Die Kalibrierkurven sind in Tabelle A-1 in Anhang A.5 aufgeführt und in LabVIEW hinterlegt. Für den Kalibriervorgang wurde eine Fehlerbetrachtung durchgeführt. Der Fehler setzt sich aus dem Fehler des Kalibrierbades und dem Polynomfehler zusammen. Die Genauigkeit der Thermoelemente liegt bei $\pm 0,063$ K bei –10 °C und bei $\pm 0,021$ K bei 30 °C.

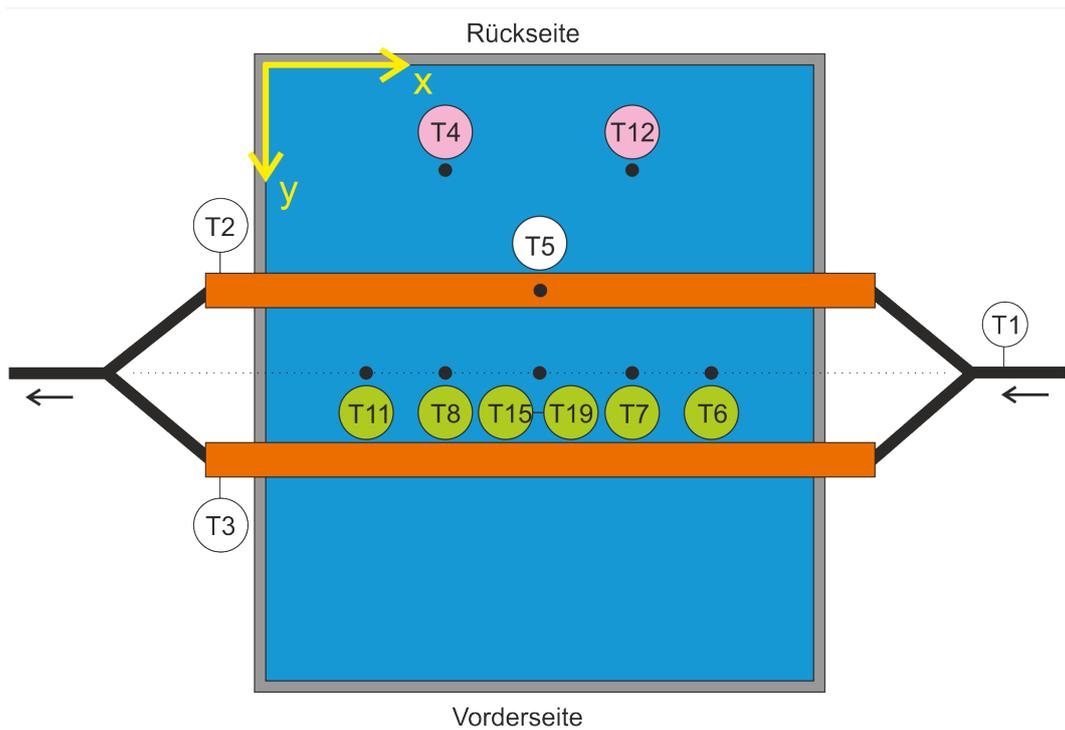


Abbildung 4-6: Draufsicht auf den Modell-Eisspeicher mit Thermoelementen T

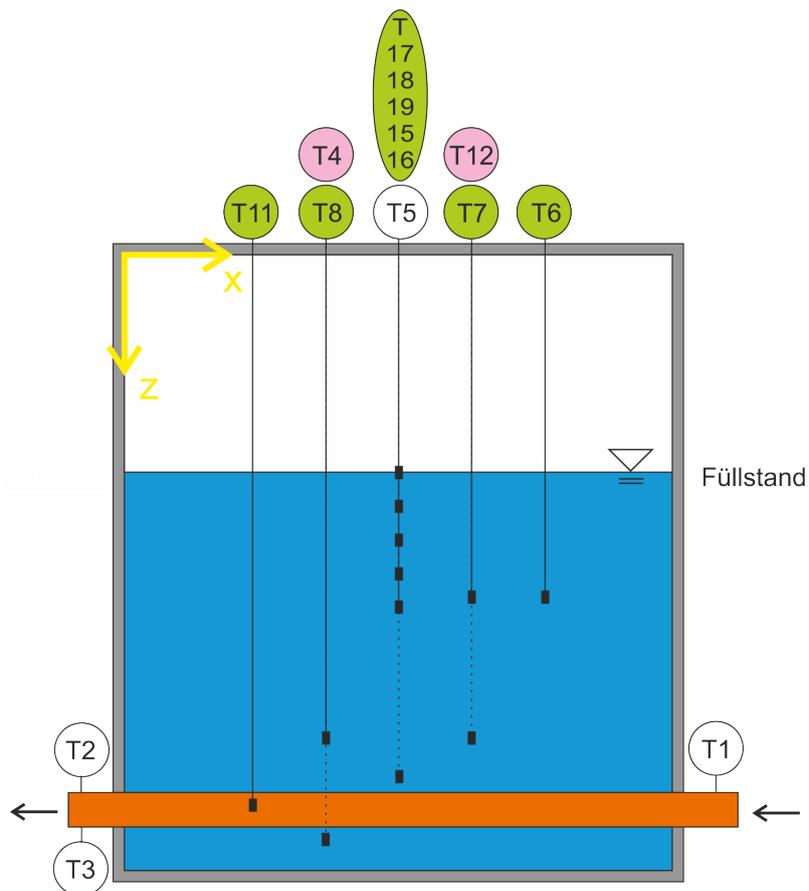


Abbildung 4-7: Seitenansicht des Modell-Eisspeichers mit Thermoelementen T

	x in cm	y in cm	z in cm	Messposition
T1				Ethanol Eintritt Rohr 1+2
T2				Ethanol Austritt Rohr 1 (hinten)
T3				Ethanol Austritt Rohr 2 (vorne)
T4	12	6	26,6	Speicher hinten auf 1/3 Füllstand
T5	15	12	28,7	Speicher über Rohr 1 (hinten)
T6	21	17	19,2	Speichermitte auf 2/3 Füllstand
T7	18	17	26,6	Speichermitte auf 1/3 Füllstand
T8	12	17	33,5	Speichermitte unter Rohren
T11	9	17	31,2	Speichermitte auf Höhe Rohrmitte
T12	18	6	19,2	Speicher hinten auf 2/3 Füllstand
T15	15	17	18,5	Speichermitte Füllstand -6,5 cm
T16	15	17	21	Speichermitte Füllstand -9 cm
T17	15	17	12	Speichermitte Füllstand
T18	15	17	14,5	Speichermitte Füllstand -2,5 cm
T19	15	17	16,5	Speichermitte Füllstand -4,5 cm
Speicher	30	34	34	
Mitte Rohr 1	-	12	31,2	
Mitte Rohr 2	-	22	31,2	
Füllstand	-	-	12	

Tabelle 4-1: geometrische Abmessungen des Speichers mit Position der Thermoelemente T

Zur Messung von Massenstrom und Dichte kommt das Coriolis-Durchflussmessgerät Promass 83M von Endress und Hauser zum Einsatz. Die beiden Größen werden überwacht, um gleiche Versuchsbedingungen sicherzustellen. Details zur Messtechnik und eine Fehlerrechnung finden sich in Anhang A.5.

Zur Bestimmung der Wasserqualität im Eisspeicher wird die Leitfähigkeit und der pH-Wert gemessen. Für die sehr geringen Leitfähigkeiten von Reinstwasser wird das Messgerät HI98309 von Hanna Instruments verwendet. Für die größeren Leitfähigkeiten von demineralisiertem Wasser und Leitungswasser und zur Messung des pH-Wertes wird das Gerät PCE-PDH 1 von PCE Instruments verwendet. Hier kann eine Leitfähigkeitssonde (Einstabmesskette) und eine pH-Sonde angeschlossen werden. Die Leitfähigkeits- und pH-Messung erfolgt temperaturkompensiert. Die Messbereiche mit Auflösung und Genauigkeit beider Geräte sind in Anhang

A.5 Tabelle A-2 und Tabelle A-3 zu entnehmen.

Zur optischen Kontrolle der Eisbildung über ein Sichtfenster auf Höhe der Wärmeübertragerrohre wird die Kamera Olympus OM-D E-M5 Mark II mit dem Makroobjektiv Olympus PEN M. Zuiko Digital ED 60mm f2.8 verwendet. Über eine USB-Verbindung ist die Kamera mit dem Messrechner verbunden. Mithilfe der Software „Olympus Capture“ wird die Kamera über den Messrechner gesteuert. Bilder werden nach einem definierten Intervall auf dem Messrechner abgespeichert.

4.2 Wasseraufbereitung

Im Eisspeicher werden die verschiedenen Wasserqualitäten „Reinstwasser“, „demineralisiertes Wasser“ und „Leitungswasser“ verwendet. Zur Herstellung wird *Leitungswasser* – auch Speisewasser genannt - aus der Trinkwasserleitung des Institutes in der Vollentsalzungspatrone „arium 615DI“ von der Firma Sartorius demineralisiert. Die Patrone enthält Ionen-Austauscherharze zur Entfernung der im Wasser enthaltenen Kationen und Anionen. Das *demineralisierte Wasser* aus der Vollentsalzungspatrone wird zur Herstellung von *Reinstwasser* der Reinstwasseranlage „AriumPro“ mit dem Kartuschenset „arium elemental kit“ der Firma Sartorius zugeführt. In der Vorbehandlungskartusche findet eine Deionisierung mit ultra-reinem Mischbett-Ionenaustauscherharz in Halbleiterqualität statt und in der Aufbereitungskartusche eine Adsorption mittels sphärischer, katalytisch wirksamer Aktivkohle. Die Anlage ist als Kreislauf aufgebaut; das Reinstwasser zirkuliert bei Stillstand durch die Kartuschen, um jederzeit eine konstante Qualität des Reinstwassers zu gewährleisten. Im Gegensatz zur Enthärtung wird bei der Vollentsalzung ein Mischbettharz verwendet. Das saure Harz tauscht positive Ionen (Metalle) gegen H^+ -Ionen und das basische Harz OH^- -Ionen gegen negative Ionen (z.B. Chlorid, Sulfat). Insgesamt werden Ionen und Wasser getauscht und die Leitfähigkeit auf unter $1 \mu S \text{ cm}^{-1}$ abgesenkt.

4.3 Wärmeübertragerrohre

Für die Messungen kommen verschiedene Probekörper als Wärmeübertragerrohre zum Einsatz. Es werden elektropolierte, sandgestrahlte und plasmabeschichtete Rohre aus Kupfer ($28 \times 1 \text{ mm}$) mit der Werkstoffnummer CW024A, Aluminium ($28 \times 1,5 \text{ mm}$) mit der Zusammensetzung $Al \text{ Mg Si}0.5$ und V2A-Edelstahl 1.4301 ($28 \times 1,5 \text{ mm}$) verwendet. Um den Einfluss der Oberflächeneigenschaften, wie Rauheit und Kontaktwinkel, auf die Nukleationstemperatur bestimmen zu können, werden die Oberflächen des Wärmeübertragers unterschiedlich bearbeitet. Um einen definierten Ausgangszustand zu haben, werden alle Wärmeübertragerrohre zuerst elektropoliert. Anschließend wird eine Plasmabeschichtung aufgetragen oder die

Wärmeübertragerrohre werden sandgestrahlt.

Im Folgenden wird zunächst auf die Arten der Oberflächenbehandlung eingegangen, anschließend werden die charakteristischen Werte der Probekörper zusammengefasst. In Anhang A.6 sind Kameraaufnahmen aller Probekörper zu finden.

4.3.1 Elektropolierter Wärmeübertrager

Kupfer-, Aluminium- und Edelstahlrohre werden zum Elektropolieren zur Firma Poligrat GmbH gesendet. Dort werden sie entfettet und nach dem Poligratverfahren elektropoliert und gespült. Dabei wird das Metallrohr in ein Elektrolytbad eingebracht, wodurch es zu einer anodischen Abtragung an der Rohroberfläche kommt. Rauheitsspitzen werden stärker abgetragen als Rauheitstäler.

4.3.2 Sandgestrahlter Wärmeübertrager

Kupferrohre werden zum Sandstrahlen und Vermessen ans Institut für Thermische Energietechnik der Universität Kassel geschickt. Sandstrahlen mit Strahlmitteln definierter Körnigkeit bietet sich an, um eine definierte und gleichmäßige Rauheit auf der Wärmeübertrageroberfläche zu erhalten. Rauheitsspitzen werden abgetragen und die Rohroberfläche wird eingebnet. Es werden zwei verschiedene Rauheiten erzeugt. Mittelsandgestrahlt wird mit dem Strahlmittel EKF 120 mit einer Körnung von $90 - 125 \mu\text{m}$ bei $p = 2,25 \text{ bar}$. Feinsandgestrahlt wird mit EKF 320 mit einer Körnung von $16 - 49 \mu\text{m}$ bei $p = 3,20 \text{ bar}$.

4.3.3 Plasmabeschichteter Wärmeübertrager

Elektropolierte Kupferrohre mit eingelöteten Fittings für den Schlauchanschluss werden zur Wieland Wicoatec GmbH gesendet und mit der hauseigenen WICOAT-Beschichtung versehen. Mittels CVD-Beschichtung („Chemical Vapour Deposition“) werden bei Atmosphärendruck und Temperaturen unter $500 \text{ }^\circ\text{C}$ Feststoffe aus der Gasphase abgeschieden. Chemische Ausgangsstoffe werden verdampft und gelangen gasförmig zu den Kupferrohren in der Beschichtungskammer. Es entsteht ein fester Materialverbund zwischen der Rohroberfläche und der Wicoat-Schicht durch chemische Bindung. Es handelt sich um eine dünnschichtige keramische Siliziumoxid-Beschichtung (SiO_2). Die Beschichtungschemikalien werden an die Anforderungen der Anwendung angepasst. Die Beschichtungen beeinflussen die Rauheit im Nanometerbereich und den Kontaktwinkel θ . Es wird eine hydrophile und eine annähernd hydrophobe Beschichtung aufgebracht. Von hydrophoben Oberflächen spricht man bei Kontaktwinkeln $\theta > 90^\circ$ und von hydrophilen Oberflächen bei $\theta < 90^\circ$, siehe Abbildung 4-8. Die hydrophobe Beschichtung mit wasserabweisendem Charakter ergibt sich durch die

Konditionierung mit Fluoranteilen [58].



Abbildung 4-8: Wasser-Kontaktwinkel θ einer hydrophoben (links) und hydrophilen (rechts) Oberfläche

4.3.4 Charakteristische Werte der Probekörper

Zur Charakterisierung der Probekörper werden die Rauheitskenngrößen arithmetischer Mittenrauwert R_a und gemittelte Rautiefe R_z verwendet, siehe Tabelle 4-2. Die Definition der Rauheitskenngrößen ist in Anhang A.8 zu finden. Die Werte der elektropolierten und sandgestrahlten Rohre stammen aus Messungen an den Rohren durch die in den vorangegangenen Unterkapiteln genannten Oberflächenhersteller. Die Werte für die Beschichtungen wurden auf Platten des gleichen Materials, die ebenfalls elektropoliert und beschichtet wurden, gemessen, da der Hersteller keine Rauheitsmessungen auf gekrümmten Oberflächen vornehmen kann. Angaben zur Rauheitsmessung finden sich in Anhang A.7. Für alle Probekörper wurden mehrfach Rauheitsmessungen durchgeführt, die genannten Werte bilden den Mittelwert ab. Die gemessenen Rauheitsprofile sind in Anhang A.9 aufgeführt.

	Kupfer		Aluminium		Edelstahl	
	R_a in μm	R_z in μm	R_a in μm	R_z in μm	R_a in μm	R_z in μm
Elektropoliert	0,280	1,786	0,238	1,615	1,070	6,560
feinsandgestrahlt	0,300	0,705	–	–	–	–
mittelsandgestrahlt	0,985	1,945	–	–	–	–
hydrophob plasmabeschichtet	0,102	0,636	–	–	–	–
hydrophil plasmabeschichtet	0,108	0,627	–	–	–	–

Tabelle 4-2: Rauheitswerte der verschiedenen Probekörper

In Tabelle 4-3 sind die Mittelwerte der von der Wieland Wicoatec GmbH gemessenen Kontaktwinkel aufgeführt. Es wird der Kontaktwinkel gemessen, den ein Tropfen von vollentsalztem Wasser in Luftatmosphäre auf der Wärmeübertrageroberfläche bildet. Es werden die Ergebnisse einer elektropolierten Kupferplatte ohne Beschichtung und mit hydrophober bzw. hydrophiler Beschichtung, einer elektropolierten Aluminiumplatte sowie einer elektropolierten Edelstahlplatte dargestellt. Die Kontaktwinkel werden zur horizontalen Oberfläche gemessen. Da

der Krümmungswinkel aller vermessenen Oberflächen annähernd bei $\beta = 180^\circ$ liegt, kann der angegebene Wert für den in Abbildung 3-6 definierten Kontaktwinkel θ zur vorliegenden gekrümmten Oberfläche im Rauheitsprofil verwendet werden. Da der Kontaktwinkel θ zur gekrümmten Oberfläche gemessen wird, ist er unabhängig von der Rauheit der Oberfläche. Je nach Rauheit passt sich die Position des Eiskeims entsprechend an. Der Kontaktwinkel ändert sich damit bei gleichem Material nicht für verschiedene Rauheiten, er ändert sich nur durch die Anwendung einer Oberflächenbeschichtung. Für diese Arbeit reicht deshalb die Bestimmung des Kontaktwinkels für die verwendeten Wärmeübertragermaterialien und die verwendeten Oberflächenbeschichtungen. Leider konnte durch das Beschichtungsverfahren nur eine annähernd hydrophobe Beschichtung hergestellt werden, deren Kontaktwinkel noch unter $\theta = 90^\circ$ und unterhalb der Ergebnisse für die elektropolierte Kupferplatte liegt. Die einzelnen Messergebnisse für den Kontaktwinkel finden sich in Anhang A.10.

Wassertropfen auf	Kupfer	Aluminium	Edelstahl	Hydrophobe Beschichtung	Hydrophile Beschichtung
Kontaktwinkel θ	88,7°	17,3°	64,7°	86,3°	33,5°

Tabelle 4-3: Kontaktwinkel zwischen Wärmeübertrageroberflächen und Wassertropfen

Wenn die Strukturen auf der Oberfläche kleiner als der kritische Eiskeim sind, d.h. wenn sich der Eiskeim über mehrere Rauheitsspitzen und -kerben erstreckt, wird zur Bestimmung des Kontaktwinkels die Wenzel-Gleichung verwendet [59]. Dabei wird der Kontaktwinkel zur horizontalen Ebene ($\beta = 180^\circ$) bestimmt und über einen Rauheitsfaktor der Kontaktwinkel der strukturierten Oberfläche berechnet, siehe Gl. (4-1). Der Rauheitsfaktor entspricht dem Verhältnis der tatsächlichen strukturierten Oberfläche zur projizierten glatten Oberfläche, vgl. Abbildung 4-9.

$$\cos \theta_{\text{strukturiert}} = \frac{A_{\text{strukturiert}}}{A_{\text{projiziert}}} \cdot \cos \theta_{\text{projiziert}} \quad (4-1)$$

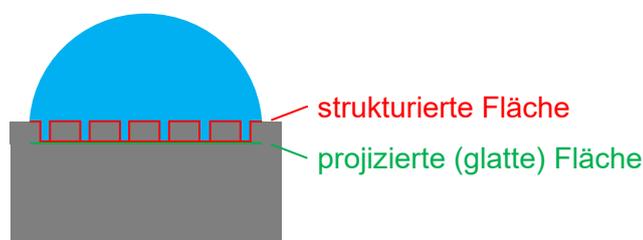


Abbildung 4-9: Prinzipskizze zur Bestimmung des Kontaktwinkels einer rauen Oberfläche nach Wenzel

In dieser Arbeit berührt der Eiskeim nur einzelne Rauheitsspitzen bzw. -kerben, vgl. Abbildung 3-5 und vorhergehende Berechnung.

5 Experimentelle Untersuchungen und Ergebnisse zur Nukleationstemperatur

In diesem Kapitel werden die Versuche und Ergebnisse der Vermessung der Unterkühlung für verschiedene Wärmeübertrager und verschiedene Wasserqualitäten im Eisspeicher vorgestellt und die Messergebnisse diskutiert. Um den Einfluss des Wassers auf die Nukleationstemperatur definieren zu können, werden Untersuchungen zur Charakterisierung der verwendeten Wasser erläutert.

Experimentell kann die Nukleationstemperatur nicht bestimmt werden. Stattdessen wird die erreichte Unterkühlung des Wassers in Form der minimalen Wassertemperatur vor Einsetzen der Eisbildung gemessen. Zur Messung der Rohroberflächentemperatur müssten Thermoelemente in die Rohre eingebracht werden, die Einfluss auf die Nukleation nehmen würden. Über eine Berechnung des Wärmeübergangskoeffizienten an der Außenseite der Wärmeübertragerrohre wird festgestellt, dass die Differenz zwischen Rohroberflächentemperatur und Wassertemperatur ca. 0,8 K beträgt, siehe Anhang A.2. Die Nukleationstemperatur ist somit um 0,8 K geringer als die gemessene minimale Wassertemperatur. Grund dafür ist der hohe Wärmeübergangswiderstand auf der Rohraußenseite aufgrund freier Konvektion.

5.1 Versuchsablauf mit typischer Abkühlkurve

Zur experimentellen Bestimmung der erzielbaren Unterkühlung wird ein Abkühlvorgang des Wassers im Eisspeicher mit den verschiedenen Wärmeübertragern durchgeführt. Vor Versuchsbeginn wird eine homogene Wassertemperatur von 7 °C im Speicher erzeugt. Die Ethanoltemperatur im Thermostat wird ebenfalls auf 7 °C eingestellt und die Leitfähigkeit des Wassers im Eisspeicher gemessen. Zu Versuchsbeginn wird ein Temperierprogramm am Thermostat sowie die Messdatenaufzeichnung über LabView gestartet. Ausgehend vom Startwert 7 °C wird die Ethanoltemperatur für zehn Stunden auf –2 °C eingestellt. Anschließend wird alle 30 Minuten die Vorlauftemperatur um 0,1 K abgesenkt. Das Temperierprogramm ist in Abbildung 6-1 grafisch dargestellt. Der Versuch wird abgebrochen, sobald die maximale Unterkühlung erreicht wird, d.h. sobald Eisbildung auftritt. Das Temperierprogramm wurde nach vielen Vorversuchen so festgelegt, um die Unterschiede der Probekörper gut abbilden zu können. Dabei ist vor allem die maximal erreichbare Unterkühlung der Probekörper von Interesse. Daher wird die Ethanoltemperatur kleinschrittig abgesenkt, sobald sich die Wassertemperatur an die Ethanoltemperatur angenähert hat. Der Ethanolmassenstrom schwankt

während den Versuchen in Abhängigkeit von der Ethanoltemperatur zwischen 1137 kg h^{-1} und 1343 kg h^{-1} , wobei sich ein mittlerer Ethanolmassenstrom von $\bar{M}_{\text{EtOH}} = 1275 \text{ kg h}^{-1}$ ergibt. Die Dichte des Ethanols schwankt ebenfalls in Abhängigkeit von der Ethanoltemperatur zwischen 805 kg m^{-3} und 830 kg m^{-3} . Die mittlere Dichte beträgt $\bar{\rho}_{\text{EtOH}} = 823 \text{ kg m}^{-3}$ über alle Versuche hinweg. Die Lufttemperatur der Umgebung ist auf $17 \text{ }^\circ\text{C}$ eingestellt. Dadurch stellt sich ein Mittelwert von $17,46 \text{ }^\circ\text{C}$, ein Minimalwert von $16,74 \text{ }^\circ\text{C}$ und ein Maximalwert von $18,76 \text{ }^\circ\text{C}$ ein. Die Schwankungen haben keinen Einfluss auf die Versuchsergebnisse.

Während des Abkühlvorgangs wird die Wassertemperatur im Speicher und die Ethanoltemperatur an den in Kapitel 4.1 beschriebenen Positionen gemessen, vgl. Abbildung 4-6, Abbildung 4-7 und Tabelle 4-1. In Abbildung 5-1 ist eine typische Abkühlkurve mit Wasser- und Ethanoltemperaturen dargestellt. Zu Versuchsbeginn ist die homogene Wassertemperatur von $7 \text{ }^\circ\text{C}$ im Speicher zu erkennen. Analog zu Warmwasserspeichern stellt sich im Eisspeicher eine Temperaturschichtung aufgrund der temperaturabhängigen Dichteunterschiede des Wassers ein. Bei der zunächst konstanten Ethanoleintrittstemperatur von $-2 \text{ }^\circ\text{C}$ zeigt sich eine Abnahme der Wassertemperatur, lediglich die Wassertemperatur im oberen Bereich des Speichers steigt aufgrund freier Konvektion zwischen Wasseroberfläche und Luft zunächst kurz an. Bei einer Wassertemperatur über $4 \text{ }^\circ\text{C}$ gibt es eine abwärts gerichtete Strömung des am Wärmeübertrager abgekühlten Mediums aufgrund der Dichtezunahme. Das verhältnismäßig wärmere Speicherwasser strömt nach oben. Durch die konvektive Strömung findet ein sehr guter Wärmetransport im Speicher statt. Beim Erreichen einer Wassertemperatur von $3,98 \text{ }^\circ\text{C}$ und – aufgrund der Dichteanomalie, vgl. Abbildung 3-11 – der größten Dichte kommt die Konvektion zum Erliegen. Der Wärmeübergangskoeffizient auf der Außenseite des Wärmeübertragerrohres erreicht ein Minimum mit $\alpha_a \approx 7 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ und ist nur noch abhängig von der Wärmeleitfähigkeit des Wassers bei der Bezugstemperatur. Die genauen Berechnungen finden sich in Anhang A.2. Bei weiterer Abkühlung kommt es zu einer Richtungs- umkehr der Konvektionsströmung und die Temperaturschichtung im Speicher kehrt sich um. Wenn die Wassertemperatur $3,98 \text{ }^\circ\text{C}$ unterschreitet, gibt es eine aufwärtsgerichtete Strömung des am Wärmeübertrager abgekühlten Wassers. Das noch wärmere Wasser im Speicher (aber kälter als $4 \text{ }^\circ\text{C}$) strömt nach unten. Unterhalb des Wärmeübertragers sammelt sich Wasser mit einer konstanten Temperatur von $3,98 \text{ }^\circ\text{C}$ mit der größten Dichte. Dieser Bereich wird nur durch Wärmeleitung weiter abgekühlt. Oberhalb des Wärmeübertragers stellt sich eine nahezu vollständig durchmischte Beladung ein. Nach ca. 6 bis 7 Stunden ist das gesamte Wasser im Speicher unterkühlt. Nach 10 Stunden wird die Vorlauftemperatur alle 30 Minuten um $0,1 \text{ K}$ abgesenkt, um die maximal mögliche Unterkühlung vor Eisbildung der verschiedenen Probekörper zu bestimmen. Mit abnehmender Ethanoleintrittstemperatur sinkt die Wasser-

temperatur. In diesem Fall werden minimal $\vartheta_{\text{H}_2\text{O}} = -4,994 \text{ }^\circ\text{C}$ erreicht. Der Beginn der Eisbildung nach 28 Stunden und 53 Minuten ist durch den sprunghaften Anstieg der Wassertemperatur auf $0 \text{ }^\circ\text{C}$ durch Freisetzen der Kristallisationswärme gekennzeichnet. In Mittels Wärmeleitung im Rohr und durch einen größeren übertragenen Wärmestrom aufgrund der größeren Temperaturdifferenz ergibt sich ein kurzer Anstieg in der Ethanoltemperatur. Bei der Messung der Ethanoltemperatur am Austritt aus dem vorderen Rohr liegt ein Messfehler vor. Die Ethanoltemperatur am Austritt kann beim Abkühlvorgang des Wassers nicht geringer sein als am Eintritt. Der Messfehler konnte auch durch genaue Positionierung der Thermoelemente im Ethanol und in der Eisvergleichsstelle sowie eine Wärmedämmung der Thermoelemente in der Umgebungsluft nicht behoben werden. Der Fehler ist konstant, es wird dauerhaft eine um $0,4 \text{ K}$ zu geringe Temperatur gemessen. Der Fehler spielt keine Rolle, da nur die Änderung der Kälteträgerfluidtemperatur für die Auswertung genutzt wird. Die Differenz der Kälteträgerfluidtemperatur wird für die Auswertung nicht benötigt.

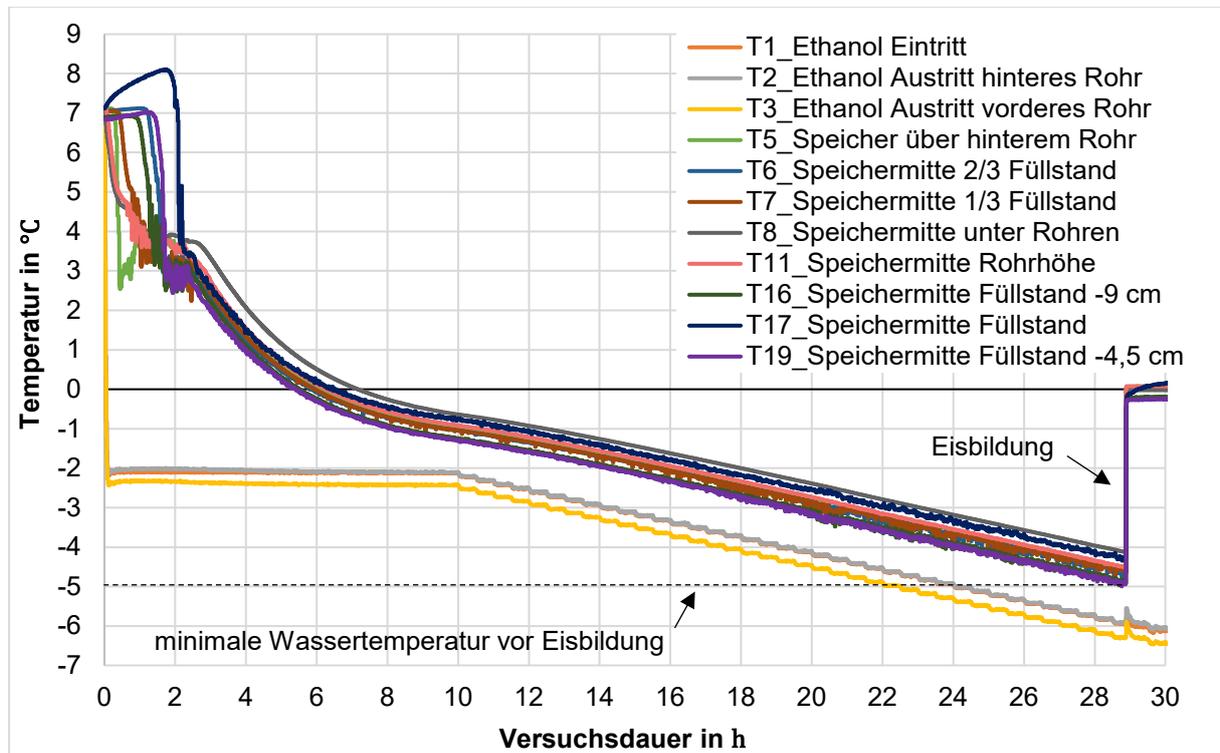


Abbildung 5-1: Abkühlkurve des Modell-Eisspeichers mit Unterkühlung

Abbildung 5-2 zeigt einen Ausschnitt aus Abbildung 5-1, um die Temperaturschichtung im Speicher bei Einsetzen der Eisbildung detaillierter darzustellen. Der sprunghafte Verlauf ergibt sich, da vom Agilent alle 60 s die Kanäle ausgelesen werden und die Werte alle 10 s in die Excel-Tabelle übertragen werden. Die Messgenauigkeit des Agilent ist größer, wenn die Kanäle 60 s lang ausgewertet werden, da die beim Sprung auf den Kanal entstehenden Spannungsspitzen auf diese Weise nicht mitgemessen werden. Mit den Versuchen soll die minimale

Wassertemperatur vor Einsetzen der Eisbildung bestimmt werden. Die minimale Wassertemperatur stellt sich meist an T19 oder T16 ein. Die Messstelle T19 liegt genau in der Mitte des Speichers 4,5 cm unterhalb des Füllstands, T16 liegt 9 cm unterhalb des Füllstands. Zwischen T19 und T16 sammelt sich das kälteste Wasser mit geringster Dichte an, da sich diese Messstellen im oberen Bereich des Speichers befinden. Dennoch liegt kein Einfluss des Luftvolumens im Speicher vor, wie es an den Messstellen T17 und T18 der Fall ist. Die restlichen Messstellen liegen räumlich darunter. Für den Vergleich der Versuche wird immer die minimale Wassertemperatur vor Einsetzen der Eisbildung an einem Rohr verwendet, vgl. Markierung in Abbildung 5-2.

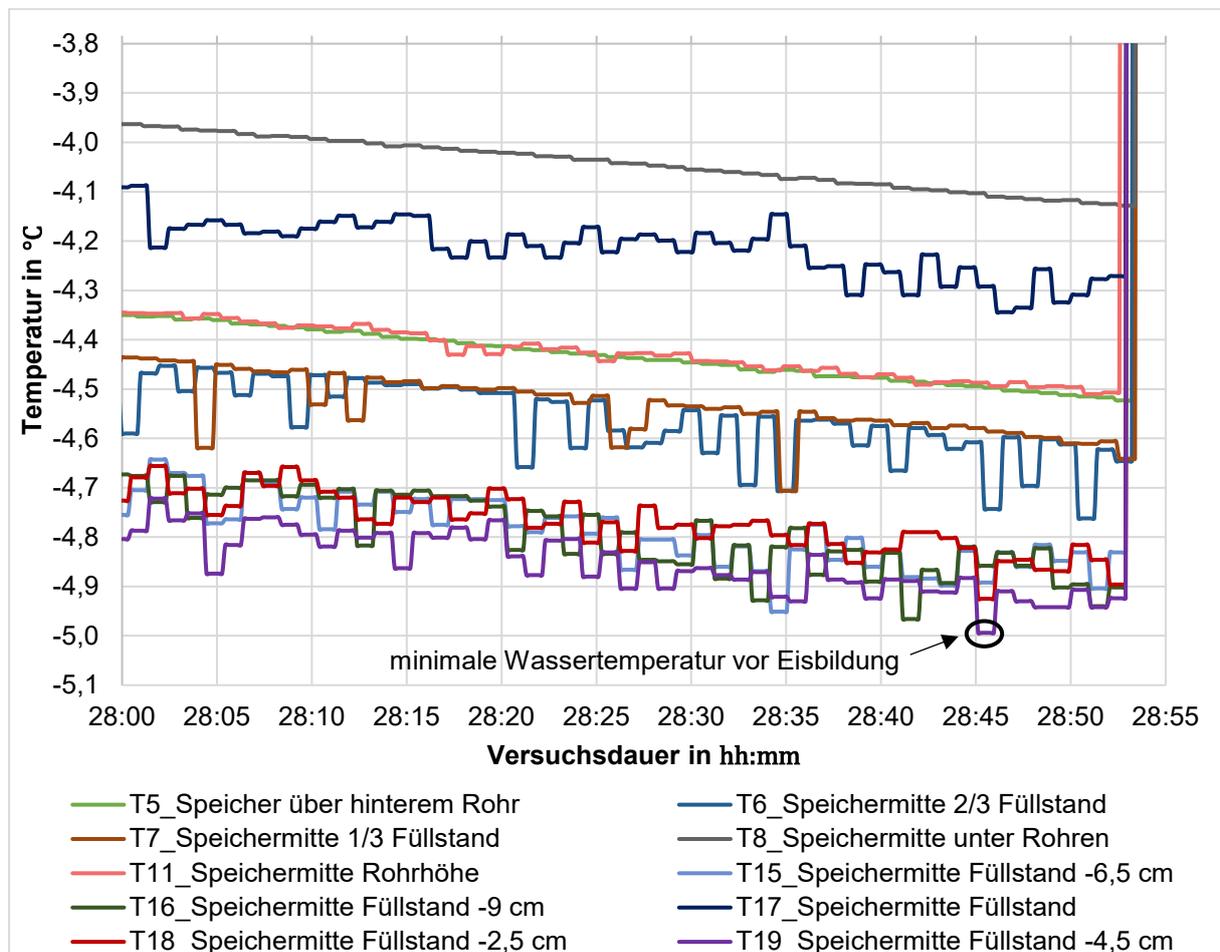


Abbildung 5-2: Temperaturschichtung im Modell-Eisspeicher vor Eisbildung

In Abbildung 5-3 ist eine Abkühlkurve dargestellt, bei der die Eisbildung zeitlich versetzt an den Rohren ausgelöst wird. Die Eisbildung ist nicht mehr an einem sprunghaften Temperaturanstieg auf Schmelztemperatur zu erkennen, sondern an zwei Knicks im Temperaturverlauf des Wassers mit einem Abflachen der Abkühlkurve bzw. mit einem langsamen Anstieg der Wassertemperatur. Außerdem sind zwei zeitlich versetzte Spitzen in der Austrittstemperatur des Ethanol aus den beiden Rohren zu sehen. Nach 4 Stunden und 40 Minuten wird am hinteren

Rohr bei einer Wassertemperatur von $0,118\text{ }^{\circ}\text{C}$ Eisbildung ausgelöst. Die weitere Abkühlung ist dann verlangsamt bis nach 7 Stunden und 44 Minuten bei einer Wassertemperatur von $-0,231\text{ }^{\circ}\text{C}$ auch am vorderen Rohr Eisbildung ausgelöst wird. Für die Auswertung der Versuche wird immer die minimale Wassertemperatur, die vorliegt, bevor am ersten Rohr Eisbildung ausgelöst wird, herangezogen. Das Thermoelement T5 befindet sich direkt über dem hinteren Rohr und wächst in die Eisschicht ein. Das heißt, T5 misst kurz nach Einsetzen der Eisbildung nicht mehr die Wassertemperatur, sondern die Temperatur des Eises. Gegen Ende des Versuches wächst auch das Thermoelement T8, das sich zwischen den Rohren befindet, in Eis ein.

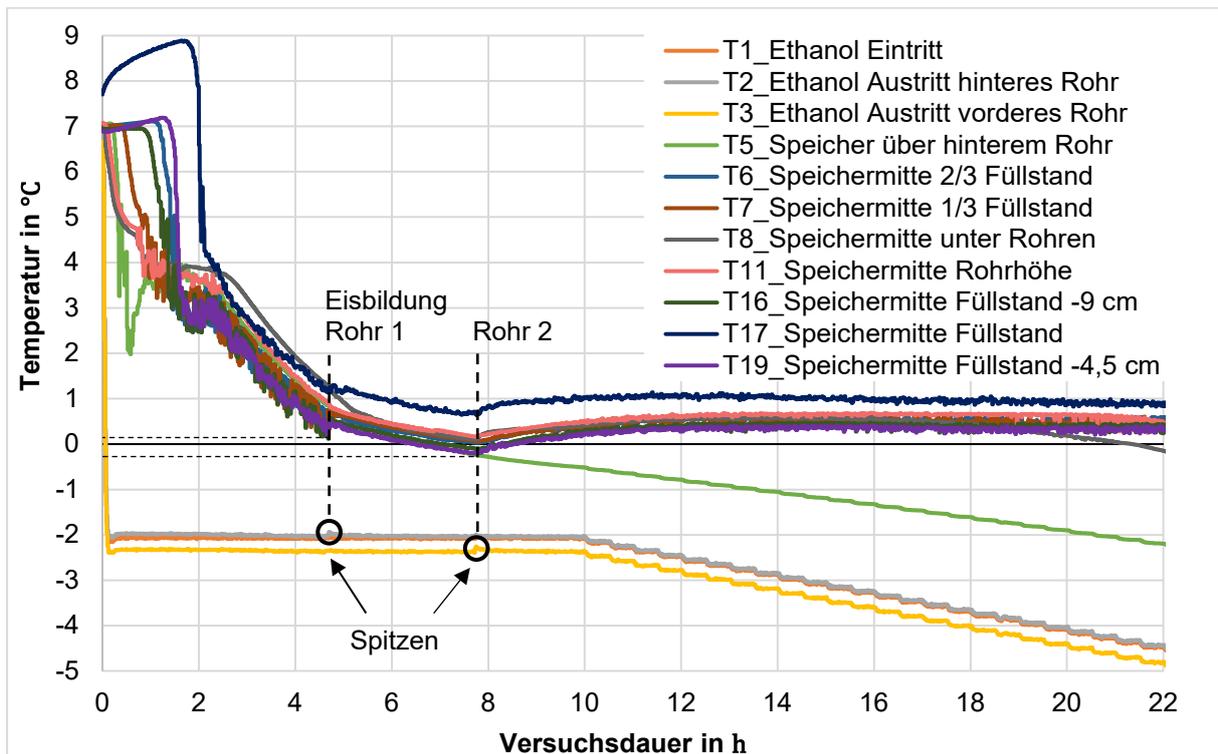


Abbildung 5-3: Abkühlkurve des Modell-Eisspeichers ohne Unterkühlung mit zeitlich versetzt einsetzender Eisbildung an den Wärmeübertragerrohren

In Abbildung 5-4 ist der Einfluss der Wärmegewinne des Modell-Eisspeichers auf den Abkühlvorgang dargestellt. Auf 1/3 und 2/3 des Füllstands werden die Wassertemperaturen in der Mitte des Speichers zwischen den Wärmeübertragerrohren und im hinteren Bereich des Speichers gemessen. Die Abkühlung auf 1/3 des Füllstands erfolgt früher als auf 2/3 des Füllstands. Nach Umkehr der Temperaturschichtung verlaufen die Temperaturen an den einzelnen Messstellen fast deckungsgleich. Lediglich die Wassertemperatur auf 2/3 des Füllstands im hinteren Bereich des Speichers ist etwas wärmer als im restlichen Bereich des Speichers. Es ist kaum eine Differenz zwischen den Temperaturmessstellen im mittleren und hinteren Bereich des Speichers jeweils auf gleicher Höhe zu erkennen. Die verwendete Wärmedämmung

des Speicherbehälters ist somit ausreichend. Es kann nach der Umkehr der Temperaturschichtung von einer homogenen Temperatur im Speicher ausgegangen werden.

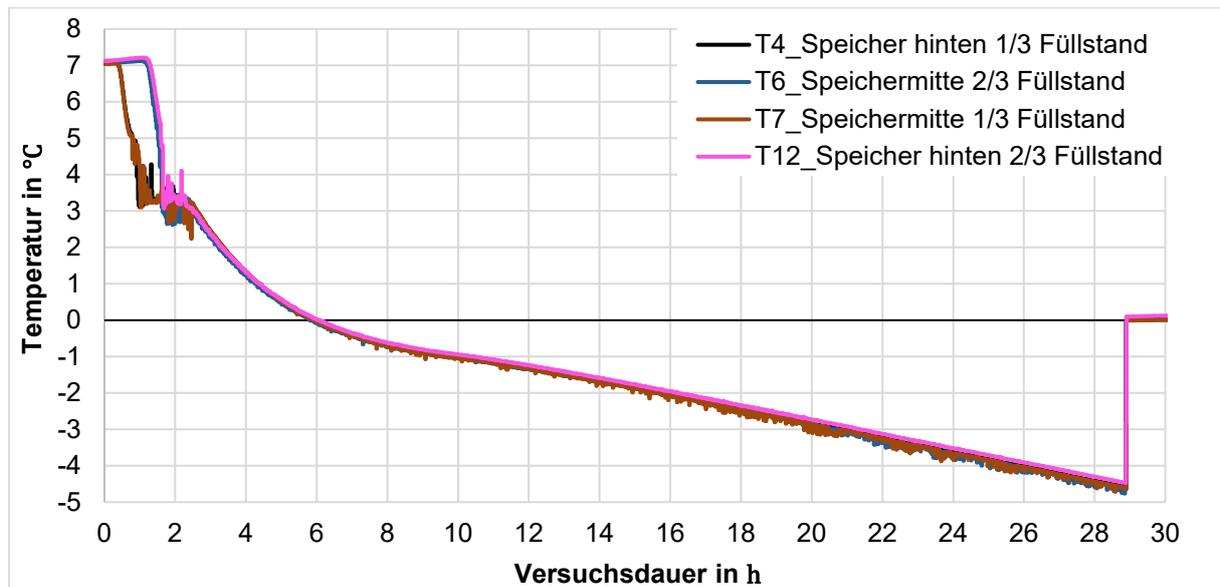


Abbildung 5-4: Einfluss der Wärmegewinne auf die Abkühlkurve des Modell-Eisspeichers

Zum Nachweis der Reproduzierbarkeit aufgrund der Metastabilität des unterkühlten Wassers wird jeder Probekörper zehnfach unter den gleichen Bedingungen vermessen. Zu Beginn der Messreihe wird frisches Wasser in den Modell-Eisspeicher gefüllt. Dieses wird für fünf direkt aufeinanderfolgende Abkühlvorgänge im Speicher belassen. Vor den nächsten fünf Abkühlversuchen wird das Wasser erneuert. Im Laufe der Versuche wird zusätzlich zu den Probekörpern die Wasserqualität variiert.

Um die experimentellen Werte für die verschiedenen Probekörper vergleichen zu können, muss sichergestellt sein, dass die Eisbildung im Eisspeicher immer an den Wärmeübertragerrohren, und nicht an anderen Oberflächen ausgelöst wird. Die Speicherwände aus Polycarbonat (Makrolon®) weisen eine deutlich geringere Rauheit auf als alle anderen Probekörper, vgl. Tabelle 4-2: $R_a = 0,07 \mu\text{m}$, $R_z = 0,32 \mu\text{m}$. Das Rauheitsprofil von Makrolon findet sich in Anhang A.9. Der Wasser-Kontaktwinkel liegt im Mittel bei $\theta = 73,4^\circ$, vgl. Anhang A.10. Von den Thermoelementen sind leider von Seite des Herstellers keine Rauheits- oder Kontaktwinkeldaten vorhanden. Da die Speicherwände und die Thermoelemente nicht aktiv gekühlt werden und Wärmegewinne von außen auftreten, kann ausgeschlossen werden, dass Eisbildung an den Speicherwänden oder Thermoelementen ausgelöst wird. Dies bestätigen auch die Kameraaufnahmen während den Abkühlversuchen, vgl. Abbildung 5-5. Es wird stets Eisbildung an den Probekörpern dokumentiert. Außerdem kann eine Eisbildung an den Thermoelementen ausgeschlossen werden, da die nächsten Kapitel zeigen, dass unter Verwendung verschiedener Probekörper unterschiedliche Unterkühlungen des Wassers erreicht werden.

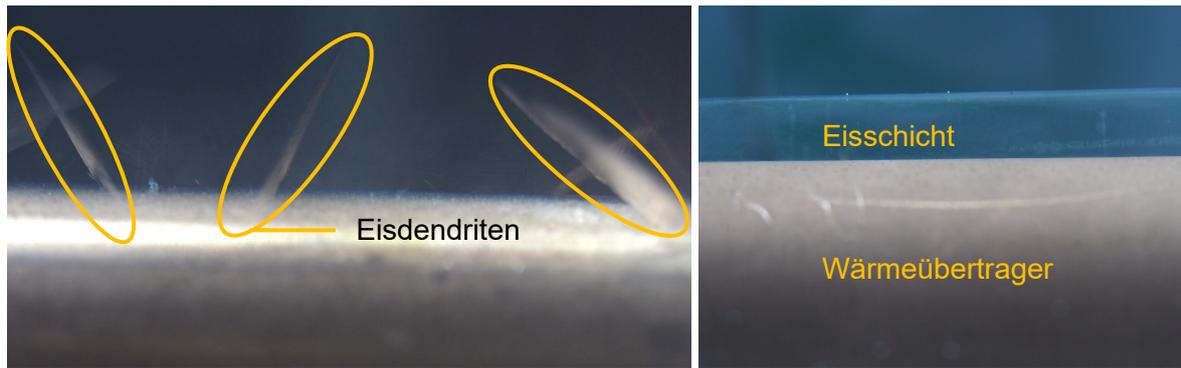


Abbildung 5-5: Beginn der Nukleation und Eiswachstum am Wärmeübertragerrohr

5.2 Verifizierung des Modells für die Beladungsleistung mit Versuchen

Um das in Kapitel 3.2 vorgestellte Modell zur Bestimmung der Beladungsleistung verifizieren zu können, wird der Temperaturverlauf eines Beladungsvorganges unter Verwendung der Versuchsbedingungen im Modell nachgebildet. Es folgt ein Vergleich mit experimentellen Temperaturwerten. In Abbildung 5-6 ist in Grün der experimentelle Temperaturverlauf des Wassers auf Höhe der Wärmeübertragerrohre und in Braun der Verlauf der Ethanoltemperatur dargestellt. Bei der Modellierung wird die Ethanoltemperatur konstant auf -2 °C eingestellt.

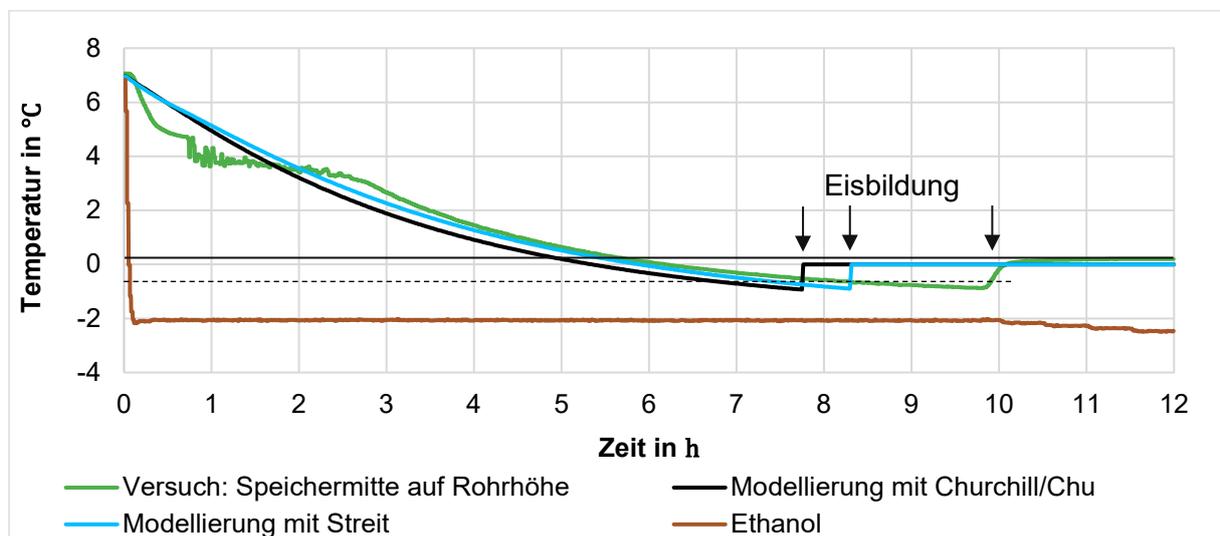


Abbildung 5-6: Vergleich der Abkühlkurven zwischen Modell und Versuch

In Schwarz ist der bei der Modellierung des äußeren Wärmeübergangskoeffizienten mit der Nußelt-Korrelation nach Churchill/Chu [46, 47] und in Blau der mit der Nußelt-Korrelation nach Streit [25] ermittelte Temperaturverlauf der Wassertemperatur dargestellt. Da bei der Modellierung eine homogene Wassertemperatur im Speicher angenommen wird, wird die

Schichtungsumkehr zu Beginn des Beladungsvorganges nicht gut abgebildet. Der für die Beladungsleistung wichtige Bereich der Unterkühlung und das Einsetzen der Eisbildung wird im Modell sehr gut abgebildet. Es wird mit beiden Modellierungsansätzen die gleiche Unterkühlung erzielt wie im Versuch. Der Zeitpunkt der Eisbildung ist etwas unterschiedlich, was für diese Arbeit nicht ausschlaggebend ist.

5.3 Statistische Größen für die Auswertung der Versuche

Pro Messreihe, d.h. pro Paarung aus Wärmeübertrager und Wasserqualität, werden zehn Versuche durchgeführt. Damit liegt eine Stichprobe mit endlicher Anzahl an Messungen vor.

Mit den folgenden Größen kann nach [60] die Messreihe bewertet werden. Um eine Aussage über die erzielte minimale Wassertemperatur jeder Messreihe treffen zu können, wird der Mittelwert der Stichprobenmesswerte $\bar{\vartheta}$ für die Anzahl n an Messwerten ϑ_i bestimmt. Dieser ist eine Näherung für den wahren Wert, d.h. für die minimal erreichte Wassertemperatur für die gewählte Parametervariation.

$$\bar{\vartheta} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n \vartheta_i \quad (5-1)$$

Die Streuung der Messreihe s entspricht der empirischen Standardabweichung. Sie ist die mittlere quadratische Abweichung aller Messwerte ϑ_i von ihrem Mittelwert $\bar{\vartheta}$.

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \cdot \sum_{i=1}^n (\vartheta_i - \bar{\vartheta})^2} \quad (5-2)$$

Die Streuung $s_{\bar{\vartheta}}$ des Mittelwerts $\bar{\vartheta}$ der Messreihe um den wahren Wert ist der mittlere Fehler des Mittelwerts:

$$s_{\bar{\vartheta}} = \frac{s}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{1}{n \cdot (n-1)} \cdot \sum_{i=1}^n (\vartheta_i - \bar{\vartheta})^2} \quad (5-3)$$

Die Häufigkeitsverteilung der Messreihe folgt nicht der Normalverteilung, sondern fällt breiter aus. Der Vertrauensbereich V , in dem der wahre Mittelwert der Messreihe liegt und damit die Vertrauensgrenzen ergeben sich für zehn Messungen mit einer statistischen Sicherheit von 95 % zu:

$$V = \pm 2,26 \cdot s_{\bar{\vartheta}} \quad (5-4)$$

5.4 Parametervariation für Versuche

In Tabelle 5-1 sind die durchgeführten Messreihen mit Bezeichnung nach dem Schema Materialindex.Wasserindex für die Bestimmung der erreichbaren Unterkühlung aufgeführt. Sie ergeben sich aus der Parametervariation von Material und Oberfläche des Wärmeübertragers und Wasserqualität im Eisspeicher.

Um den Rauheitseinfluss durch Sandstrahlen und den Einfluss von Beschichtungen auf die Nukleation zu untersuchen reicht es aus, diese auf dem Kupferrohr zu untersuchen. Der Einfluss des Materials ergibt sich mit den elektropolierten Rohren. Für den Einfluss des Wassers reicht eine Untersuchung der elektropolierten Rohre und der Beschichtungen aus. Eine Rauheitsunterscheidung ist nicht nötig. Der Grund für die unvollständige Untersuchung von demineralisiertem Wasser ergibt sich aus den folgenden Ergebnissen.

Wärmeübertrager/Probekörper		Wasserqualität (Wasserindex)		
Material	Oberfläche (Materialindex)	Reinstwasser (1)	Demineralisiertes Wasser (2)	Leitungswasser (3)
Kupfer	Elektropoliert (1)	1.1	1.2	1.3
	Plasmabeschichtung hydrophob (2)	2.1	2.2	2.3
	Plasmabeschichtung hydrophil (3)	3.1		3.3
	Mittelsandgestrahlt (4)	4.1		
	Feinsandgestrahlt (5)	5.1		
Edelstahl	Elektropoliert (6)	6.1		6.3
Aluminium	Elektropoliert (7)	7.1		7.3

Tabelle 5-1: Messreihen aus Parametervariation für die Bestimmung der Unterkühlung

5.5 Ergebnisse der Messreihen

In den folgenden Kapiteln werden für alle Messreihen die minimal erreichten Wassertemperaturen bei Eisbildung der einzelnen Versuche mit schwarzen Punkten aufgezeigt. Die Werte sind auf der linken Achse ablesbar. Darüber hinaus ist mit einer roten durchgezogenen Linie der arithmetische Mittelwert $\bar{\vartheta}$ der minimalen Wassertemperaturen der Einzelmessungen dargestellt. Zwischen den schwarz gestrichelten Linien liegt der Vertrauensbereich V der Messreihe. Zusätzlich ist mit grünen Kreuzen auf der Sekundärachse die Leitfähigkeit des Wassers aufgetragen, die unmittelbar vor Versuchsbeginn bei 7 °C gemessen wird. Die

Messungen sind nach dem Schema Materialindex.Wasserindex.Messungsnummer nummeriert, vgl. Tabelle 5-1. Im Text wird der erreichte arithmetische Mittelwert der minimalen Wassertemperaturen vor Einsetzen der Eisbildung mit Vertrauensbereich für jede Messreihe angegeben: $\bar{\vartheta} \pm V$.

5.5.1 Ergebnisse für elektropolierte Wärmeübertrager

Im Folgenden sind die Ergebnisse für elektropolierte Wärmeübertrager aus Kupfer, Edelstahl und Aluminium für verschiedene Wasserqualitäten aufgeführt.

In Abbildung 5-7 sind die Ergebnisse für elektropolierte Kupferrohre unter Verwendung von Reinstwasser (links), demineralisiertem Wasser (mittig) und Leitungswasser (rechts) im Eispeicher dargestellt.

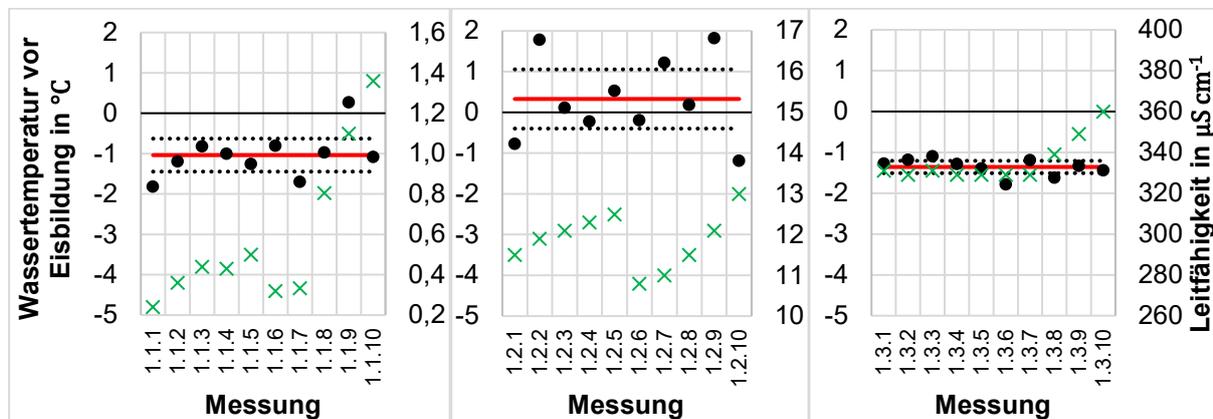


Abbildung 5-7: erzielte minimale Wassertemperaturen vor Eisbildung für elektropolierte Kupferrohre mit Reinstwasser (links), demineralisiertem Wasser (mittig) und Leitungswasser (rechts)

Es ist zu sehen, dass die Messergebnisse unter Verwendung von Leitungswasser mit $\bar{\vartheta}_{\text{Cu,ep,LW}} = (-1,358 \pm 0,151) \text{ °C}$ am wenigsten schwanken und dass hiermit im Mittel die größte Unterkühlung mit der größten Sicherheit erzielt werden kann. Unter Verwendung von Reinstwasser schwanken die Ergebnisse mit $\bar{\vartheta}_{\text{Cu,ep,RW}} = (-1,038 \pm 0,409) \text{ °C}$ etwas mehr, der Vertrauensbereich wird größer und die mittlere erzielbare Unterkühlung ist geringer. Die geringsten Unterkühlungen bzw. teilweise keine Unterkühlungen mit den größten Schwankungen ergeben sich mit $\bar{\vartheta}_{\text{Cu,ep,DW}} = (0,329 \pm 0,727) \text{ °C}$ bei Verwendung von demineralisiertem Wasser. Es ist möglich, dass keine Unterkühlung erreicht wird, da die Rohroberflächentemperatur des Wärmeübertragers $\vartheta_{\text{Wa}} < 0 \text{ °C}$ ist, deutlich bevor die Wassertemperatur 0 °C erreicht. Aufgrund der geringen erreichbaren Unterkühlung und der stark schwankenden Ergebnisse wurde demineralisiertes Wasser außer bei der zeitlich nachfolgenden Vermessung

der hydrophob plasmabeschichteten Rohre, vgl. Abbildung 5-11, nicht mehr untersucht. Zusätzlich ist der Leitfähigkeitsbereich von demineralisiertem Wasser je nach Regenerationszustand der Ionentauscherpatrone sehr weit. In allen gezeigten und auch in den folgenden Abbildungen ist keine Korrelation zwischen der schwankenden Leitfähigkeit während der Versuchsreihe und der minimal erreichten Wassertemperatur bei Eisbildung zu erkennen. In Kapitel 5.6.4 wird ausführlich auf den Einfluss des Wassers auf die erzielbare Unterkühlung eingegangen.

In Abbildung 5-8 ist die erzielte minimale Wassertemperatur für elektropolierte Edelstahlrohre unter Verwendung von Reinstwasser und Leitungswasser dargestellt. Es ergibt sich für Reinstwasser mit $\bar{\vartheta}_{V2A,ep,RW} = (-3,953 \pm 0,182) \text{ } ^\circ\text{C}$ eine geringere Unterkühlung als für Leitungswasser mit $\bar{\vartheta}_{V2A,ep,LW} = (-4,503 \pm 0,209) \text{ } ^\circ\text{C}$. Der Vertrauensbereich ist bei beiden Wässern gering und in derselben Größenordnung.

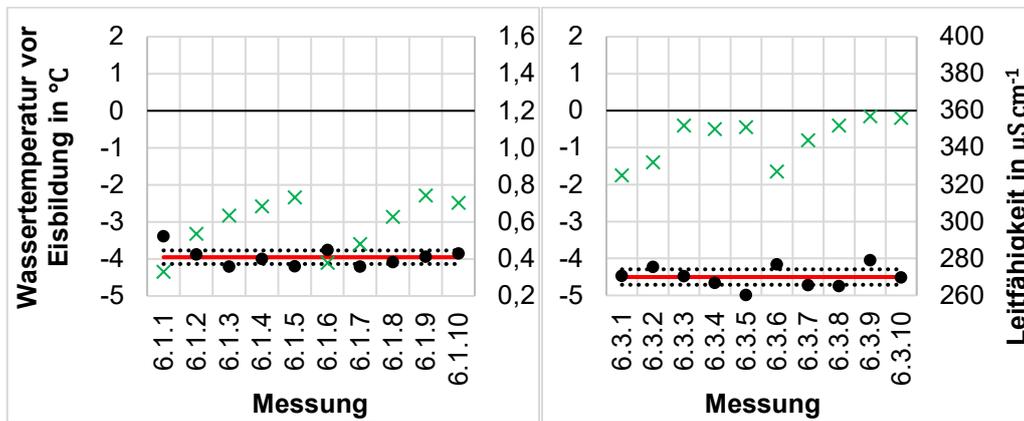


Abbildung 5-8: erzielte minimale Wassertemperaturen vor Eisbildung für elektropolierte Edelstahlrohre mit Reinstwasser (links) und Leitungswasser (rechts)

In Abbildung 5-9 ist die erzielte minimale Wassertemperatur für elektropolierte Aluminiumrohre unter Verwendung von Reinstwasser und Leitungswasser dargestellt.

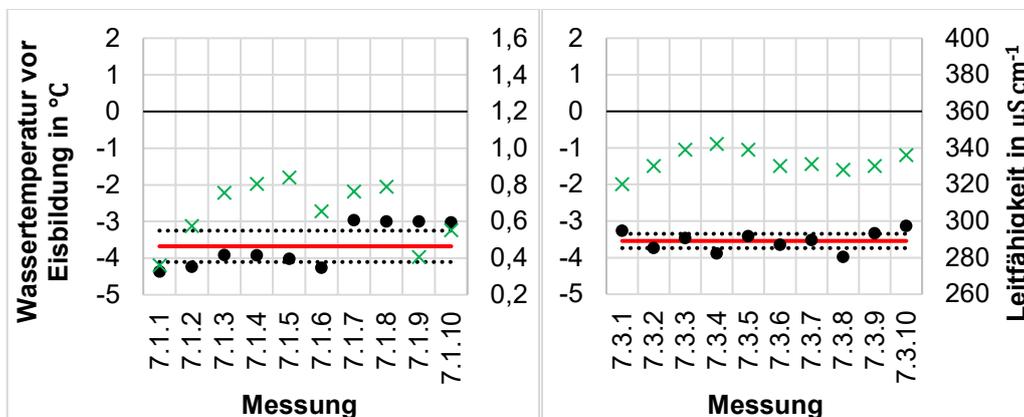


Abbildung 5-9: erzielte minimale Wassertemperaturen vor Eisbildung für elektropolierte Aluminiumrohre mit Reinstwasser (links) und Leitungswasser (rechts)

Es ergibt sich für Reinstwasser mit $\bar{\vartheta}_{Al,ep,RW} = (-3,677 \pm 0,427) \text{ } ^\circ\text{C}$ und für Leitungswasser mit $\bar{\vartheta}_{Al,ep,LW} = (-3,543 \pm 0,195) \text{ } ^\circ\text{C}$ eine ähnliche Unterkühlung. Der Vertrauensbereich ist für Reinstwasser etwas größer als für Leitungswasser.

5.5.2 Ergebnisse für sandgestrahlte Wärmeübertrager

In Abbildung 5-10 ist die erzielte minimale Wassertemperatur für fein- und mittelsandgestrahlte Kupferrohre unter Verwendung von Reinstwasser dargestellt. Sandstrahlrauheiten werden nur auf Kupfer und nur mit Reinstwasser untersucht, da nur der Einfluss der Rauheit von Interesse ist. Der Einfluss der Wasserqualität auf die Unterkühlbarkeit für das Material Kupfer wird mit den elektropolierten Kupferrohren bestimmt. Mit $\bar{\vartheta}_{Cu,fs,RW} = (-1,421 \pm 0,211) \text{ } ^\circ\text{C}$ für die feinsandgestrahlten Kupferrohre ergibt sich eine etwas geringere Unterkühlung mit kleinerem Vertrauensbereich als mit $\bar{\vartheta}_{Cu,ms,RW} = (-1,849 \pm 0,383) \text{ } ^\circ\text{C}$ für die mittelsandgestrahlten Kupferrohre. In Kapitel 5.6.1 wird ausführlich auf den Einfluss der Rauheit auf die erzielbare Unterkühlung eingegangen.

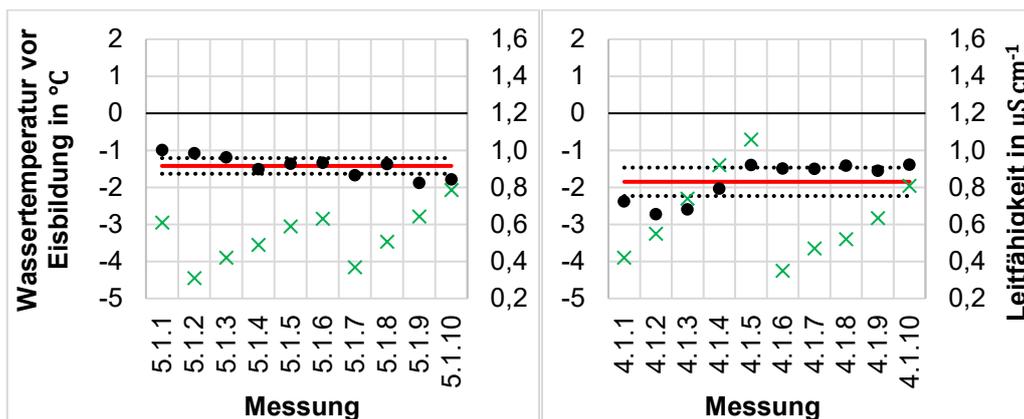


Abbildung 5-10: erzielte minimale Wassertemperaturen vor Eisbildung für feinsandgestrahlte (links) und mittelsandgestrahlte (rechts) Kupferrohre mit Reinstwasser

5.5.3 Ergebnisse für plasmabeschichtete Wärmeübertrager

In Abbildung 5-11 ist die erzielte minimale Wassertemperatur für Kupferrohre mit hydrophober Plasmabeschichtung unter Verwendung von Reinstwasser, demineralisiertem Wasser und Leitungswasser dargestellt. Es werden nur Kupferrohre untersucht, da es im Hinblick auf Rauheit und Kontaktwinkel keinen Unterschied macht auf welchem Grundmaterial die Beschichtung aufgebracht wird. Mit $\bar{\vartheta}_{Cu,hyp,hob,DW} = (-0,391 \pm 0,835) \text{ } ^\circ\text{C}$ ermöglicht das demineralisierte Wasser die geringste Unterkühlung mit der größten Schwankungsbreite, gefolgt von $\bar{\vartheta}_{Cu,hyp,hob,RW} = (-1,336 \pm 0,294) \text{ } ^\circ\text{C}$ und $\bar{\vartheta}_{Cu,hyp,hob,LW} = (-2,247 \pm 0,232) \text{ } ^\circ\text{C}$ für Reinstwasser und Leitungswasser.

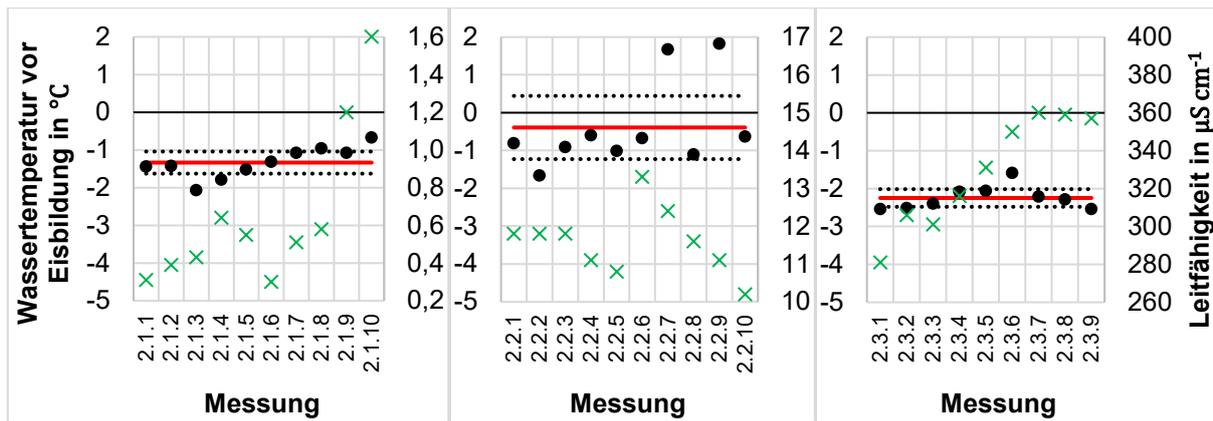


Abbildung 5-11: erzielte minimale Wassertemperaturen vor Eisbildung für Kupferrohre mit hydrophober Plasmabeschichtung mit Reinstwasser (links), demineralisiertem Wasser (mittig) und Leitungswasser (rechts)

In Abbildung 5-12 ist die erzielte minimale Wassertemperatur für Kupferrohre mit hydrophiler Plasmabeschichtung unter Verwendung von Reinstwasser und Leitungswasser dargestellt. Reinstwasser ermöglicht mit $\bar{\vartheta}_{\text{Cu,hyphil,RW}} = (-1,864 \pm 0,364) \text{ } ^\circ\text{C}$ eine geringere Unterkühlung als Leitungswasser mit $\bar{\vartheta}_{\text{Cu,hyphil,LW}} = (-3,552 \pm 0,254) \text{ } ^\circ\text{C}$. Der Vertrauensbereich der Ergebnisse ist ähnlich.

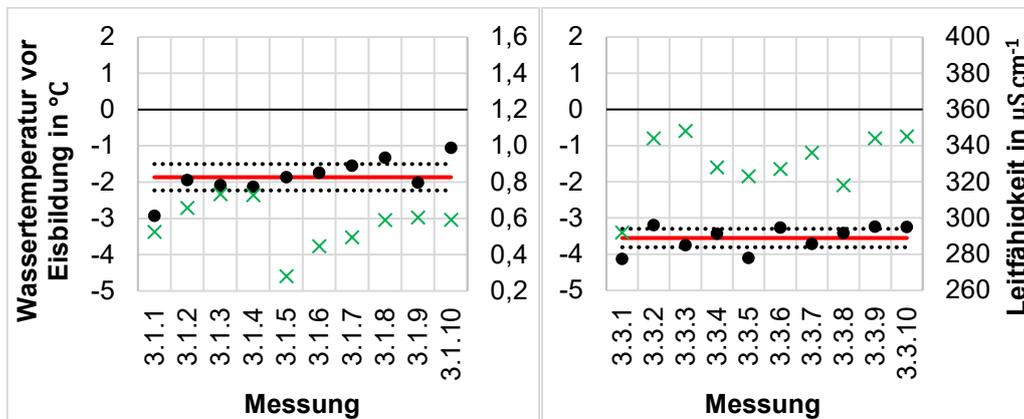


Abbildung 5-12: erzielte minimale Wassertemperaturen vor Eisbildung für Kupferrohre mit hydrophiler Plasmabeschichtung mit Reinstwasser (links) und Leitungswasser (rechts)

5.6 Diskussion der Messergebnisse

Zum Vergleich aller Messreihen ist in Tabelle 5-2 der arithmetische Mittelwert der minimal erzielten Wassertemperaturen vor Eisbildung aus den Einzelmessungen mit dem Vertrauensbereich jeder Messreihe aufgeführt. Somit sind die Ergebnisse für jede Parametervariation aus Wärmeübertrager und Wasser aufgetragen.

Wärmeübertrager		Wasser		
Material	Oberflächenbearbeitung	RW	DW	LW
Kupfer	elektropoliert	$-1,038 \pm 0,409$	$+0,329 \pm 0,727$	$-1,358 \pm 0,151$
	plasmabeschichtet hydrophob	$-1,336 \pm 0,294$	$-0,391 \pm 0,835$	$-2,247 \pm 0,232$
	plasmabeschichtet hydrophil	$-1,864 \pm 0,364$	*	$-3,552 \pm 0,254$
	mittelsandgestrahlt	$-1,849 \pm 0,383$	*	**
	feinsandgestrahlt	$-1,421 \pm 0,211$	*	**
Edelstahl	elektropoliert	$-3,953 \pm 0,182$	*	$-4,503 \pm 0,209$
Aluminium	elektropoliert	$-3,677 \pm 0,427$	*	$-3,543 \pm 0,195$
<p>* Da demineralisiertes Wasser bei der Untersuchung von elektropolierten und hydrophob beschichteten Kupferrohren eine geringe Unterkühlung und große Unsicherheit durch große Vertrauensbereiche zeigt, wird es nicht weiter untersucht. Dazu kommt, dass es aus einer Ionentauscherpatrone stammt. Je nach deren Regenerationszustand ergeben sich schwankende Leitfähigkeiten.</p> <p>** Die sandgestrahlten Rohre werden nur mit Reinstwasser untersucht, da nur der Einfluss der Rauheit von Interesse ist. Der Einfluss des Wassers auf die Unterkühlbarkeit mit Kupfer wird mit den elektropolierten Kupferrohren bestimmt.</p>				

Tabelle 5-2: mittlere minimal erreichte Wassertemperatur vor Eisbildung in °C mit Vertrauensbereich für die untersuchten Probekörper mit Reinstwasser (RW), demineralisiertem Wasser (DW) und Leitungswasser (LW) im Eisspeicher

Um die Werte aller Messreihen anschaulicher vergleichen zu können, werden Boxplots verwendet. In einem Boxplot wird der Median, das erste Quartil Q_1 , das dritte Quartil Q_3 , die Antenne und mögliche Ausreißer dargestellt [61]. Der Median entspricht aufgrund einer geraden Anzahl an Messwerten dem Mittelwert der mittleren beiden Zahlenwerte der nach Größe geordneten Messwerte einer Messreihe. Das erste Quartil gibt den Wert an, dem 25 % der Messwerte kleiner oder gleich sind. 75 % der Messwerte sind kleiner oder gleich dem dritten Quartil. Die Größe der Box, d.h. die Differenz zwischen erstem und drittem Quartil wird Interquartilsabstand (IQA) genannt. Die Antenne gibt den Wertebereich aller Versuche ohne Ausreißer an. Messwerte werden als Ausreißer definiert, wenn sie oberhalb der oberen Ausreißergrenze ($Q_3 + 1,5 \cdot IQA$) oder unterhalb der unteren Ausreißergrenze ($Q_1 - 1,5 \cdot IQA$) liegen.

In Abbildung 5-13 sind die Boxplots für alle Messreihen dargestellt.

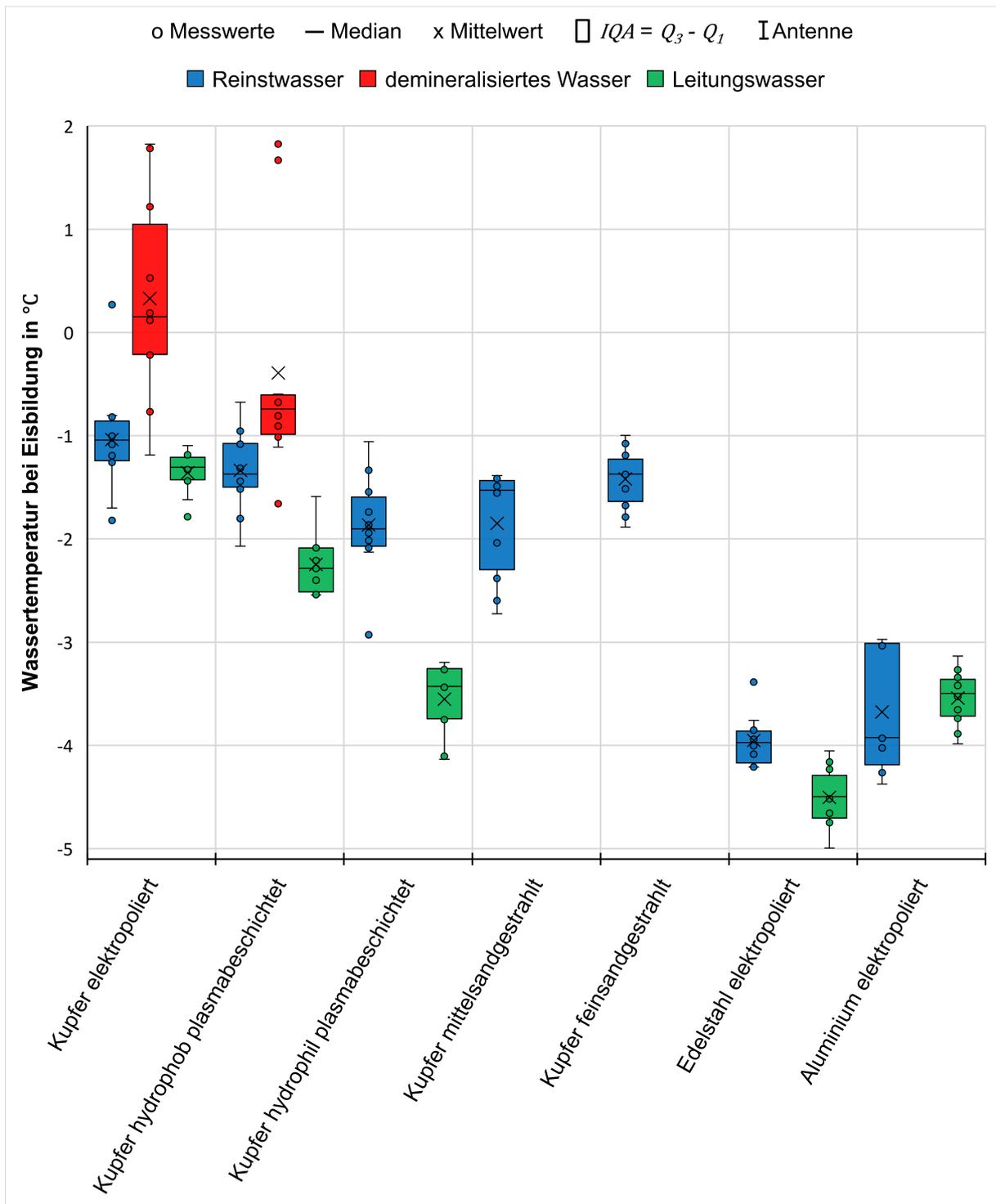


Abbildung 5-13: Boxplots für alle Messreihen

In rot ist zu sehen, dass die Verwendung von demineralisiertem Wasser im Speicher für alle Wärmeübertragerrohre zur größten Differenz zwischen den Antennen bzw. den Ausreißern führt. Das bedeutet, dass mit demineralisiertem Wasser keine reproduzierbaren Unterkühlungen erzielt werden können. Zudem wird mit demineralisiertem Wasser im Median im Vergleich zu Leitungswasser (grün) oder Reinstwasser (blau) die geringste Unterkühlung erreicht. Die Verwendung von Leitungswasser führt mit Ausnahme der Edelstahlrohre zu den

geringsten Differenzen zwischen den Antennen bzw. den Ausreißern. Mit Ausnahme der Aluminiumrohre wird mit Leitungswasser im Median eine größere Unterkühlung erzielt als mit Reinstwasser. In der technischen Anwendung ist es daher sinnvoll, Leitungswasser im Eispeicher einzusetzen. Dies ist gleichzeitig wirtschaftlicher. Der Einfluss des Wassers auf die Unterkühlbarkeit wird in Kapitel 5.6.4 diskutiert und dafür notwendige Messungen vorgestellt.

Unter Verwendung von Leitungswasser erzielt im Median elektropolierter Edelstahl die größte Unterkühlung, gefolgt von elektropoliertem Aluminium, hydrophil beschichtetem Kupfer, hydrophob beschichtetem Kupfer und elektropoliertem Kupfer. Die gleiche Reihenfolge gilt für Reinstwasser. Durch die zusätzliche Vermessung von sandgestrahlten Kupferrohren mit Reinstwasser liefert das feinsandgestrahlte Kupferrohr nahezu die gleiche Unterkühlung, wie die hydrophobe Beschichtung. Das mittelsandgestrahlte Kupferrohr ermöglicht mit großer Schwankung der Messergebnisse eine etwas größere Unterkühlung als die beiden vorher genannten, aber eine geringere Unterkühlung als die hydrophile Beschichtung.

Die insgesamt größte Unterkühlung kann somit mit Edelstahl und Leitungswasser erzielt werden. Hierfür ist die Reproduzierbarkeit auch sehr hoch.

Im Folgenden wird zunächst der Einfluss der Rauheit und des Kontaktwinkels der Wärmeübertrageroberflächen auf die Nukleationstemperatur näher diskutiert. Das heißt, es werden die Ergebnisse für die verschiedenen Wärmeübertrager miteinander verglichen.

5.6.1 Einfluss der Rauheit auf die Nukleationstemperatur

Die Rohre unterscheiden sich in ihrer Rauheit zum einen aufgrund unterschiedlicher Materialien (Kupfer, Edelstahl, Aluminium) und zum anderen aufgrund der unterschiedlichen Oberflächenbearbeitung (elektropoliert, sandgestrahlt, plasmabeschichtet). Bei verschiedenen Materialien unterscheidet sich Rauheit und Kontaktwinkel. Um nur den Einfluss der Rauheit zu untersuchen, werden die Rauheitsparameter R_a und R_z und die erreichte Unterkühlung der elektropolierten und sandgestrahlten Kupferrohre unter Verwendung von Reinstwasser miteinander verglichen. Alle elektropolierten und sandgestrahlten Kupferrohre haben den gleichen Kontaktwinkel, vgl. Tabelle 4-3 mit Erläuterung, aber unterschiedliche Rauheiten, vgl. Tabelle 4-2. Elektropolierte Kupferrohre ermöglichen die geringste Unterkühlung, gefolgt von den feinsandgestrahlten Kupferrohren. Mit den mittelsandgestrahlten Kupferrohren kann mit Abstand am weitesten unterkühlt werden. In der gleichen Reihenfolge nehmen die Werte für die Rauheitskenngröße R_a zu. Unter Betrachtung der Rauheitskenngröße R_z weist das mittelsandgestrahlte Kupferrohr den größten Wert auf. Das elektropolierte Kupferrohr hat einen etwas geringeren Wert für R_z und das feinsandgestrahlte Kupferrohr einen deutlich geringeren Wert. Das bedeutet laut R_a - und R_z -Werten können sandgestrahlte Rohre weiter unterkühlt

werden, umso rauer sie sind. Das eine raue Oberfläche die Unterkühlung verbessert erscheint widersprüchlich, eine Erklärung erfolgt in Kapitel 6.4 beim Vergleich der Ergebnisse zwischen Modell und Versuchen.

5.6.2 Einfluss des Kontaktwinkels auf die Nukleationstemperatur

Die Rohre unterscheiden sich im Kontaktwinkel aufgrund unterschiedlichen Materials und unterschiedlicher Oberflächenbeschichtung. Durch eine hydrophile bzw. hydrophobe Plasmaschichtung auf elektropolierten Kupferrohren sind die Werte für R_a und R_z für beide Rohre nahezu identisch, vgl. Tabelle 4-2. Der Kontaktwinkel θ ist laut Tabelle 4-3 für die hydrophobe Beschichtung größer als für die hydrophile. Mit der hydrophilen Beschichtung mit kleinerem Kontaktwinkel kann weiter unterkühlt werden als mit der hydrophoben Beschichtung. Die elektropolierten Kupferrohre und Aluminiumrohre haben ebenfalls ähnliche Werte für R_a und R_z und unterscheiden sich im Kontaktwinkel θ . Das Aluminiumrohr mit kleinerem Kontaktwinkel kann weiter unterkühlt werden als das Kupferrohr mit größerem Kontaktwinkel.

Dass bei beiden Vergleichen ein kleinerer Kontaktwinkel und damit eine hydrophilere Oberfläche eine größere Unterkühlung ermöglicht, erscheint ebenfalls widersprüchlich. Eine Klärung folgt in Kapitel 6.4 beim Vergleich der Ergebnisse zwischen Modell und Versuchen.

5.6.3 Einfluss von Rauheit und Kontaktwinkel auf die Nukleationstemperatur

Im Folgenden werden die vorhergehenden Erkenntnisse zum Einfluss von Rauheit und Kontaktwinkel auf die erreichbare Unterkühlung genutzt, um die Wärmeübertragerrohre miteinander zu vergleichen, bei denen sich sowohl die Rauheit in Form der Rauheitskenngrößen R_a und R_z als auch der Kontaktwinkel θ ändert.

Beim Vergleich der elektropolierten Rohre aus Aluminium, Kupfer und Edelstahl unterscheiden sich Rauheit und Kontaktwinkel. Bezüglich der Rauheitskenngrößen R_a und R_z sind Aluminium und Kupfer sehr ähnlich, Edelstahl ist deutlich rauer. Der Kontaktwinkel von Aluminium ist deutlich kleiner als der von Edelstahl und der wiederum etwas kleiner als der von Kupfer. Das elektropolierte Kupferrohr liefert die geringste Unterkühlung. Gründe dafür sind laut den vorangegangenen Untersuchungen der große Kontaktwinkel und die kleinen R_a - und R_z -Werte. Mit dem Edelstahlrohr kann am weitesten unterkühlt werden, obwohl der Kontaktwinkel relativ groß ist, da es laut den R_a - und R_z -Werten sehr rau ist. Das Aluminiumrohr liegt dazwischen mit einer mittleren Unterkühlung aufgrund eines kleinen Kontaktwinkels und einer laut den R_a - und R_z -Werten glatten Oberfläche.

Beim Vergleich der elektropolierten Kupferrohre mit den plasmabeschichteten Kupferrohren

zeigt sich, dass das elektropolierte Rohr hinsichtlich der R_a - und R_z -Werte etwas rauer ist als die plasmabeschichteten Rohre. Da der Kontaktwinkel der hydrophoben Beschichtung nur etwas geringer ist als beim elektropolierten Rohr, ergibt sich bei beiden eine ähnliche Unterkühlung. Der Kontaktwinkel der hydrophilen Beschichtung ist deutlich geringer, wodurch eine tiefere Unterkühlung möglich ist.

5.6.4 Einfluss des Wassers auf die Nukleationstemperatur

Die Messreihen haben gezeigt, dass unter Verwendung von Leitungswasser eine größere Unterkühlung möglich ist als mit Reinstwasser. Im Folgenden sollen die Gründe dafür gefunden werden. Ein Grund können korrosive Effekte sein, die durch eine Veränderung der Oberflächenstruktur des Wärmeübertragers Einfluss auf die Nukleationstemperatur nehmen. Andererseits kann durch die gelösten Salze die Gefrierpunkttemperatur von Leitungswasser geringer sein als die von Reinstwasser. Deshalb wird die Wasserzusammensetzung sowie die Entwicklung des pH-Wertes und der Leitfähigkeit des Wassers über der Standzeit des Wassers im Eisspeicher untersucht.

5.6.4.1 Wasserzusammensetzung

Proben von Reinstwasser und Leitungswasser werden, zur Bestimmung der chemischen und physikalischen Faktoren, an die von der AQA GmbH autorisierte und qualifizierte WSB Labor GmbH gesendet. Durch eine Überfüllung der Probebehälter wurde ein Luftkontakt der Wässer ausgeschlossen. Die Ergebnisse der Untersuchung sind in Tabelle 5-3 aufgeführt und alle Werte, in denen sich die Wässer unterscheiden sind fett markiert. Bis auf den Eisenwert liegen alle Werte des Reinstwassers unterhalb der Bestimmungsgrenzen, die im Labor möglich sind. Der Eisenwert liegt als einzige Größe für Leitungswasser oberhalb der zulässigen Größe der Trinkwasserverordnung mit $0,2 \text{ mg l}^{-1}$. Die Konzentration an Nitrat, Chlorid, Fluorid, Hydrogencarbonat, Sulfat, Calcium, Eisen, Kalium, Magnesium, Natrium und Zink ist im Leitungswasser im Vergleich zum Reinstwasser deutlich erhöht. Aufgrund der größeren Konzentrationen an Kationen der Erdalkalimetalle, insbesondere an Calcium- und Magnesium-Ionen, ergibt sich eine größere Gesamthärte des Leitungswassers. Der hohe Anteil an gelösten Salzen (\triangleq Ionen bzw. geladene Teilchen) im Leitungswasser geht mit einer größeren Leitfähigkeit als Reinstwasser einher. Die elektrische Leitfähigkeit zeigt die Gesamtmineralisation des Wassers.

	Reinstwasser	Leitungswasser
Geruch	geruchlos	geruchlos
Färbung	farblos	farblos
Trübung	klar	klar
pH-Wert	7,9	8,1
Elektr. Leitfähigkeit in $\mu\text{S cm}^{-1}$ (20 °C Temperaturkompensation)	< 10	302
Gesamthärte in °dH	< 0,2	8,4
Nitrat in mg l^{-1}	< 1	3,8
Chlorid in mg l^{-1}	< 1	7,7
Fluorid in mg l^{-1}	< 0,05	0,093
Hydrogencarbonat (berechnet) in mg l^{-1}	< 10	150
Ortho-Phosphat in mg l^{-1}	< 0,5	< 0,5
Sulfat in mg l^{-1}	< 1	32
Aluminium in mg l^{-1}	< 0,02	< 0,02
Blei in mg l^{-1}	< 0,005	< 0,005
Cadmium in mg l^{-1}	< 0,0015	< 0,0015
Calcium in mg l^{-1}	< 0,5	47
Chrom gesamt in mg l^{-1}	< 0,003	< 0,003
Eisen in mg l^{-1}	0,014	0,26
Kalium in mg l^{-1}	< 0,1	1,5
Kupfer in mg l^{-1}	< 0,007	< 0,007
Lithium in mg l^{-1}	< 0,01	< 0,01
Magnesium in mg l^{-1}	< 0,5	7,8
Mangan in mg l^{-1}	< 0,006	< 0,006
Molybdän in mg l^{-1}	< 0,004	< 0,004
Natrium in mg l^{-1}	< 1	6,2
Nickel in mg l^{-1}	< 0,004	< 0,004
Zink in mg l^{-1}	< 0,005	0,50

Tabelle 5-3: chemische und physikalische Werte von Reinst- und Leitungswasser [62]

5.6.4.2 Gefrierpunkttemperatur

Reinstwasser hat einen Gefrierpunkt von $\vartheta_0 = 0\text{ °C}$. Der Salzhaushalt des Leitungswassers und weitere darin gelöste Stoffe beeinflussen die Gefrierpunkttemperatur. Für eine Absenkung der Gefrierpunkttemperatur ΔT_{GP} gilt in guter Näherung [63]:

$$\Delta T_{\text{GP}} = \left(\frac{R_m \cdot T_0^2}{\Delta h_{\text{schmelz}}} \right) \cdot \frac{N_{\text{gelöste Stoffe}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = 1,86 \frac{\text{kg K}}{\text{mol}} \cdot \frac{N_{\text{gelöste Stoffe}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (5-5)$$

Hierbei ist $R_m = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ die universelle Gaskonstante, $\Delta h_{\text{schmelz}} = 333 \text{ kJ kg}^{-1}$ die spezifische Schmelzenthalpie des reinen Wassers bei $0 \text{ }^\circ\text{C}$ und T_0 die Gefrierpunktttemperatur von reinem Wasser. Damit ergibt sich der erste Term – die kryoskopische Konstante – zu $1,86 \text{ kg K mol}^{-1}$. Der zweite Term gibt die Konzentration aller im Wasser gelösten Ionen an. Unter Verwendung der Stoffkonzentrationen aus Tabelle 5-3 berechnet sich die Gefrierpunktabsenkung von Leitungswasser zu $\Delta T_{\text{GP}} = 0,009 \text{ K}$. Die Absenkung ist sehr gering und kann im Rahmen der Messgenauigkeit der Thermoelemente nicht erfasst werden. Auch in den experimentellen Untersuchungen ist kein Unterschied bei der Gefrierpunktttemperatur unter Verwendung von Leitungswasser oder Reinstwasser zu erkennen. Die Absenkung der Gefrierpunktttemperatur ist folglich vernachlässigbar.

5.6.4.3 pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit des Wassers

Zur Untersuchung ob korrosive Effekte der Grund für die unterschiedlichen Ergebnisse mit Leitungswasser und Reinstwasser sind, werden Messreihen zur Bestimmung der zeitlichen Entwicklung des pH-Wertes und der elektrischen Leitfähigkeit der verschiedenen Wässer durchgeführt. Die Messreihen werden mit und ohne Kontakt der Wässer mit den Metallen Kupfer, Aluminium und Edelstahl durchgeführt. Diese entsprechen den Metallen, die als Wärmeübertrager verwendet werden. Für die Messungen werden Eimer aus Polypropylen verwendet. Polypropylen ist aufgrund seines nichtpolaren Charakters chemisch sehr beständig. Gegen wässrige Lösungen von Salzen, starken Säuren und Alkalien ist es beständig bis $120 \text{ }^\circ\text{C}$ [64]. Nach einer Reinigung mit Reinstwasser wird in die Eimer zwei Liter Reinstwasser, demineralisiertes Wasser oder Leitungswasser gefüllt. Die Wässer entsprechen denen in Kapitel 5.5 für die Unterkühlungsversuche. Aus denselben Kupfer-, Aluminium- und Edelstahlrohren, aus denen die Wärmeübertrager hergestellt sind, werden Rohrstücke geschnitten und dazugegeben. Die Länge der Rohre wird so bemessen, dass das gleiche Verhältnis zwischen Wasservolumen zu Wärmeübertrageroberfläche vorliegt wie im Modell-Eisspeicher. Als Referenz werden alle drei Wasserqualitäten ohne Metallzugabe vermessen.

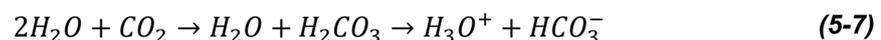
Das für die Versuche eingesetzte Wasser wird für fünf Versuche im Eisspeicher belassen. Daher finden die Messungen von pH-Wert und elektrischer Leitfähigkeit über eine vergleichbare Standzeit von 96 Stunden statt. Die ersten drei Stunden wird im halbstündigen Abstand gemessen, da davon ausgegangen wird, dass beim ersten Wasserkontakt die stärkste Reaktion des Metalls mit dem Wasser stattfindet. Bis sechs Stunden wird stündlich, dann nur

noch alle 24 Stunden gemessen. Das Metall wird direkt nach der ersten Messung zum Zeitpunkt $t = 0$ h zugegeben. In Tabelle A-4 in Anhang A.11 sind die exakten Messwerte aufgeführt. In Abbildung 5-14, Abbildung 5-15 und Abbildung 5-16 sind die Ergebnisse für die Leitfähigkeit von Reinstwasser, demineralisiertem Wasser und Leitungswasser ohne Metallkontakt und mit Kupfer-, Aluminium- und Edelstahlkontakt dargestellt. In einer Versuchsreihe wird die Leitfähigkeit allein gemessen, in weiteren Versuchsreihen die Leitfähigkeit und der pH-Wert gleichzeitig. Die Größenordnung der Leitfähigkeit der folgenden Untersuchungen stimmt mit der im Eisspeicher während den Unterkühlungsversuchen gemessenen überein, vgl. Kapitel 5.5.

In Abbildung 5-14 ist zu sehen, dass die Leitfähigkeit von Reinstwasser mit $< 5 \mu\text{S cm}^{-1}$ sehr gering ist. Durch den Einsatz der Reinstwasseranlage enthält Reinstwasser nur geringe Verunreinigung durch Fremdstoffe, wie bakterielle Endotoxine, organische Kohlenstoffe oder Ionen. Dennoch ist aufgrund von Dissoziation der Wassermoleküle H_2O eine geringe Konzentration von positiv geladenen Wasserstoff-Ionen (Protonen, H^+) und negativ geladenen Hydroxid-Ionen (OH^-) und damit eine geringe Restleitfähigkeit vorhanden.



Es ist nicht möglich Wasser so weit zu ionisieren, dass es keine Leitfähigkeit mehr besitzt. Die Leitfähigkeit des Reinstwassers nimmt für alle Messungen mit der Standzeit zu. Aufgrund seiner Reinheit nimmt Reinstwasser schnell Verunreinigungen auf, wodurch die Leitfähigkeit ansteigt. Der Leitfähigkeitsanstieg für die Referenzstelle ohne Metall rührt aus dem Kontakt mit Umgebungsluft. Bei Kontakt des Wassers mit Luft löst sich ein Teil des Kohlenstoffdioxids (CO_2) der Luft im Wasser, vgl. Reaktionsgleichung (5-7), bis sich in Abhängigkeit von der CO_2 -Konzentration der Umgebungsluft ein dynamisches Gleichgewicht einstellt. Es bildet sich Kohlensäure H_2CO_3 durch die Reaktion des CO_2 mit Wasser und anschließend Hydrogencarbonat HCO_3^- . Durch die Bildung von Hydronium-Ionen (H_3O^+) und Hydrogencarbonat-Ionen (HCO_3^-) erhöht sich die Leitfähigkeit.



Der Kunststoffbehälter ist luftdicht verschlossen, muss aber für jede Messung geöffnet werden. Außerdem findet die Messung unter leicht rührender Bewegung des Messgerätes statt. Bei den Abkühlversuchen im Modell-Eisspeicher liegt ein geringerer Luftkontakt vor.

In Abbildung 5-14 fällt weiter auf, dass der Anstieg der Leitfähigkeit bei reiner Leitfähigkeitsmessung ohne pH-Messung deutlich geringer ist, als bei gleichzeitiger pH-Messung. Für die pH-Messung wird eine Einstabmesskette verwendet. Die empfindliche Glasmembran an deren

unterem Ende darf nicht trocken, sondern muss in einer wässrigen Aufbewahrungslösung aus Kaliumchlorid gelagert werden. Die Kaliumchlorid-Lösung ist mit 3 mol l^{-1} annähernd gesättigt. Vor der Messung des pH-Wertes wird die Sonde mit dem zu messenden Wasser gespült, um einen Elektrolyteintrag in die Kunststoffbehälter und somit einen Einfluss auf die Leitfähigkeitsmessung zu vermeiden. Nach dem Spülen wird zuerst die Referenzstelle, dann der Behälter mit Kupfer, dann der mit Aluminium um zum Schluss der mit Edelstahl vermessen. Dennoch zeigt sich bei den Messungen ein Anstieg in der Leitfähigkeit durch Elektrolyteintrag über die pH-Sonde, vor allem bei der zuerst vermessenen Referenzstelle. Daher sind Vergleichsmessungen aufgeführt, bei denen nur die Leitfähigkeit vermessen wird, d.h. keine pH-Sonde in das zu vermessende Wasser eingetaucht wird. Hier kommt es ungefähr zu einer Verdopplung der Leitfähigkeit über der Standzeit von 96 Stunden. Der Leitfähigkeitsanstieg dieser Vergleichsmessungen mit Metallkontakt rührt zum einen ebenso aus dem Luftkontakt und zum anderen aus dem Metallkontakt, da der Leitfähigkeitsanstieg mit Metall größer ist als ohne Metall. Zu Messbeginn, d.h. beim ersten Metallkontakt, steigt die Leitfähigkeit bei allen Metallen an. Für Kupfer steigt die Leitfähigkeit weiter, was korrosive Effekte vermuten lässt.

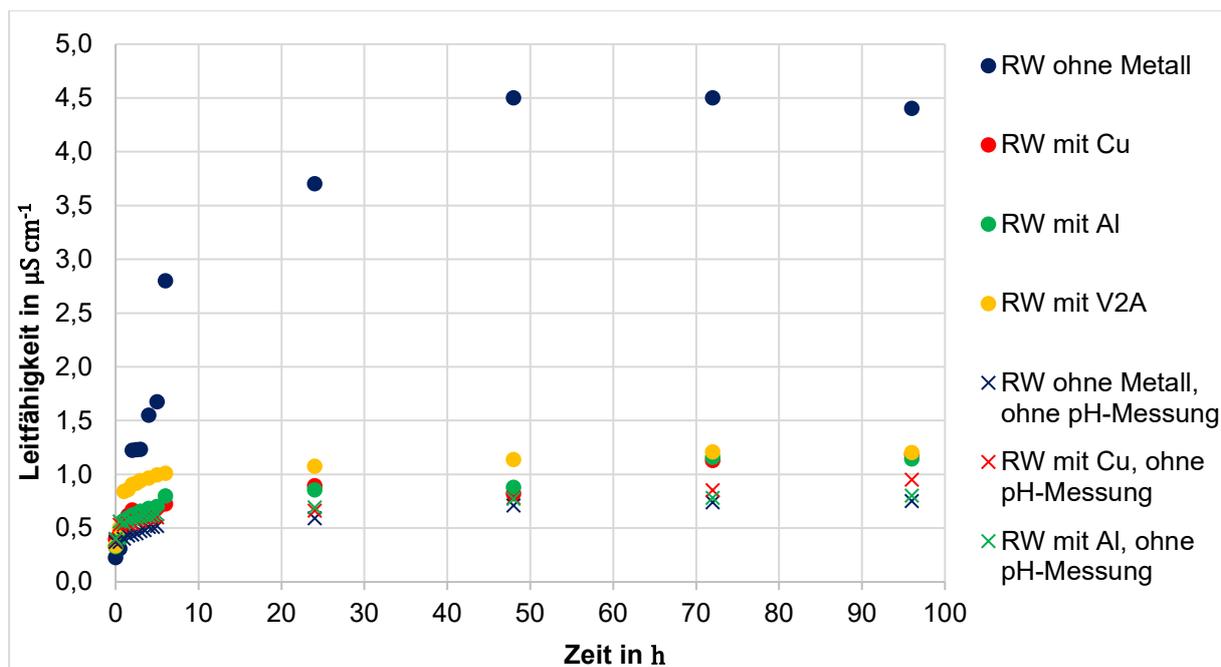


Abbildung 5-14: Leitfähigkeit von Reinstwasser (RW) mit und ohne Kontakt mit Kupfer (Cu), Aluminium (Al) und Edelstahl (V2A) über der Standzeit mit und ohne Einfluss der pH-Messung

Neben der geringen Leitfähigkeit ist ein großer Vorteil des Reinstwassers, dass in der Reinstwasseranlage eine sehr konstante Wasserqualität erzeugt wird. Damit können konstante Versuchsbedingungen für die verschiedenen Probekörper geschaffen werden. Bei beiden Versuchsreihen in Abbildung 5-14 ist der Startwert der Leitfähigkeit sehr ähnlich.

In Abbildung 5-15 ist für demineralisiertes Wasser unter Einfluss der pH-Sonde ein Anstieg der Leitfähigkeit zu erkennen. Ohne pH-Messung nimmt die Leitfähigkeit des Wassers mit zunehmender Standzeit um ungefähr die Hälfte ab. Ein Einfluss der Metalle auf die Leitfähigkeit ist nicht zu sehen. Das demineralisierte Wasser stammt aus einer Ionentauscherpatrone. Je nach Regenerationszustand der Patrone ergeben sich unterschiedliche Leitfähigkeiten, was an den unterschiedlichen Startwerten der Versuchsreihen ($3,5 \mu\text{S cm}^{-1}$ vs. $10 \mu\text{S cm}^{-1}$) zu sehen ist.

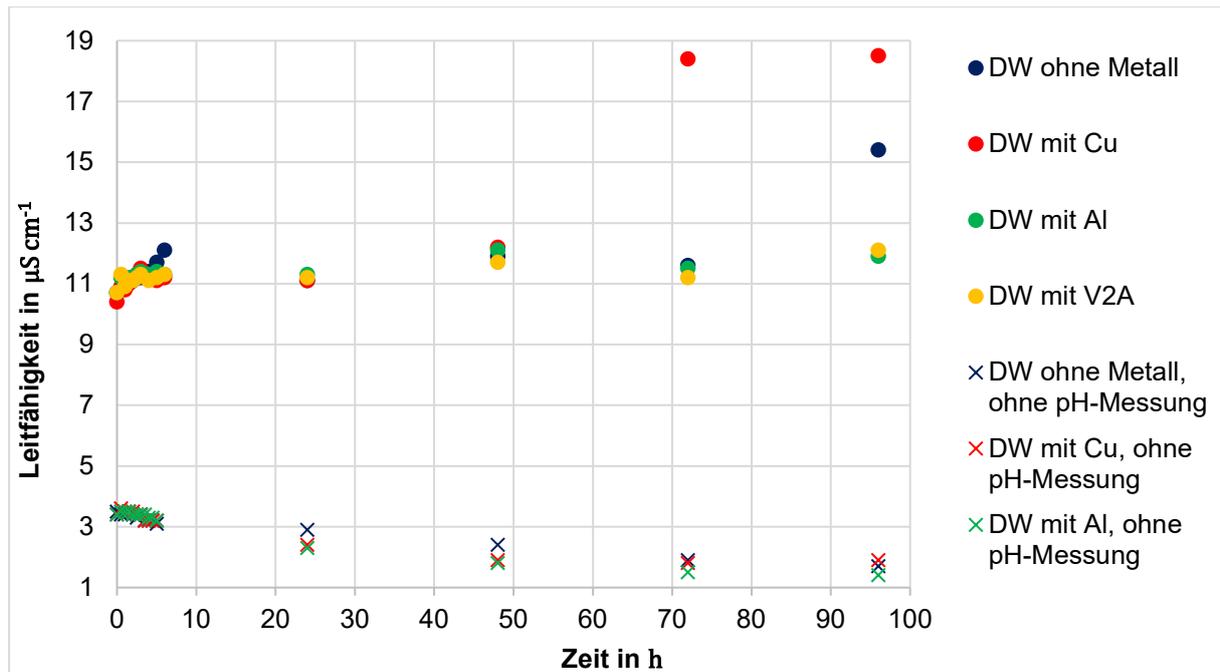


Abbildung 5-15: Leitfähigkeit von demineralisiertem Wasser (DW) mit und ohne Kontakt mit Kupfer (Cu), Aluminium (Al) und Edelstahl (V2A) über der Standzeit mit und ohne Einfluss der pH-Messung

In Abbildung 5-16 wird sichtbar, dass die pH-Sonde keinen Einfluss auf die Leitfähigkeit von Leitungswasser hat, da die Leitfähigkeit schon vor Beginn der Messung sehr groß ist. Die Leitfähigkeitswerte schwanken mit $\pm 5 \mu\text{S cm}^{-1}$ um den Startwert. Zu Beginn steigt die Leitfähigkeit mit Metallkontakt an, im weiteren Verlauf ist kein Einfluss der Standzeit oder der Metalle auf die Leitfähigkeit zu sehen. In Leitungswasser löst sich aufgrund des höheren Salzgehaltes weniger CO_2 aus der Luft als in Reinstwasser. Die Startwerte der beiden Messreihen mit Leitungswasser unterscheiden sich ein wenig, was an der direkten Nutzung des Leitungswassers aus dem Wasserhahn und leicht schwankenden Qualitäten liegt.

In Abbildung 5-17 ist der über die Standzeit gemessene pH-Wert für Reinstwasser, demineralisiertes Wasser und Leitungswasser ohne Metallkontakt und mit Kupfer-, Aluminium- oder Edelstahlkontakt aufgetragen.

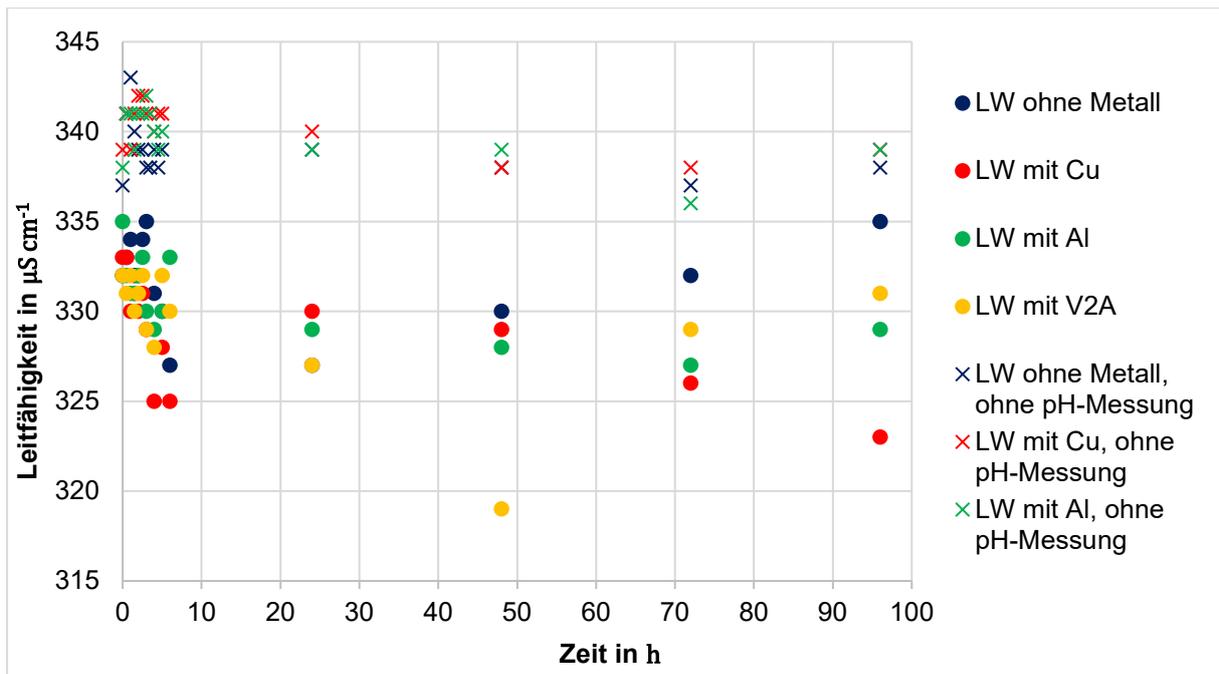


Abbildung 5-16: Leitfähigkeit von Leitungswasser (LW) mit und ohne Kontakt mit Kupfer (Cu), Aluminium (Al) und Edelstahl (V2A) über der Standzeit mit und ohne Einfluss der pH-Messung

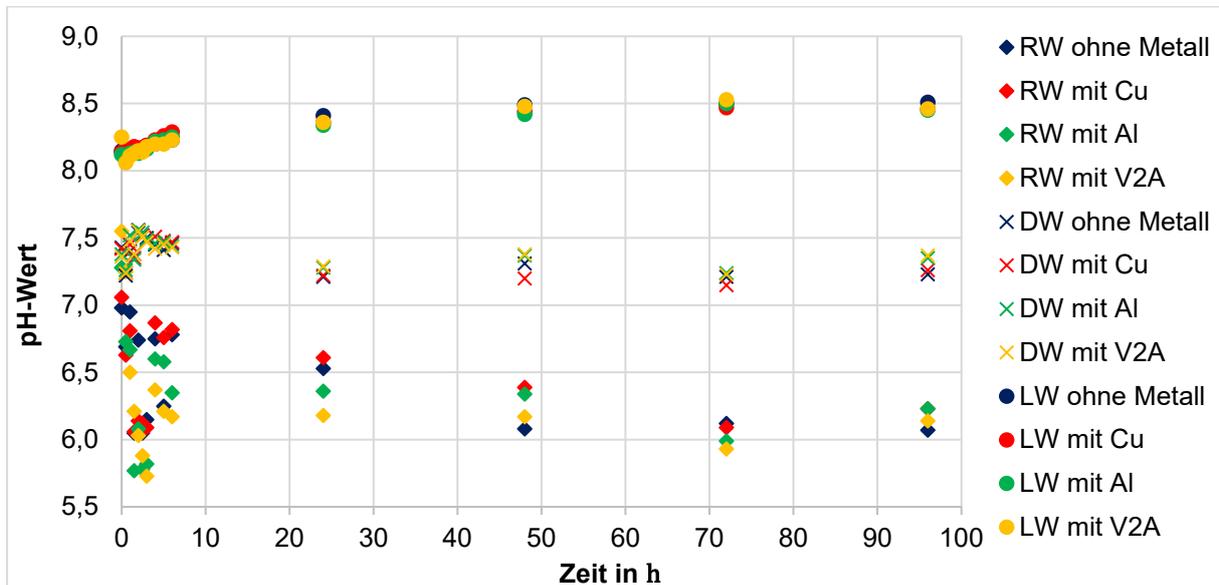


Abbildung 5-17: pH-Wert von Reinstwasser (RW), demineralisiertem Wasser (DW) und Leitungswasser (LW) mit und ohne Kontakt mit Kupfer (Cu), Aluminium (Al) und Edelstahl (V2A) über der Standzeit

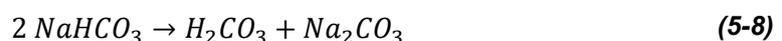
Die Entwicklung des pH-Wertes hängt direkt mit einer Änderung der elektrischen Leitfähigkeit zusammen. Gemäß Reaktionsgleichung (5-6) dissoziieren Wassermoleküle in Wasserstoff-Ionen H^+ und Hydroxid-Ionen OH^- . H^+ fungiert als starke Säure und OH^- als starke Base. Die Summe der H^+ - und OH^- -Konzentrationen ist bei $pH = 7$ am kleinsten. Bei ansteigendem oder

abnehmendem pH-Wert liegen entsprechend mehr ungebundene H^+ - und OH^- -Ionen vor. Da diese eine sehr hohe Leitfähigkeit besitzen, steigt die elektrische Leitfähigkeit des Wassers mit zunehmender Abweichung des pH-Wertes vom Neutralpunkt an. So geht eine hohe elektrische Leitfähigkeit mit extremen pH-Werten (sauer oder alkalisch) einher. Im neutralen Bereich ($pH = 6 - 8$) zeigt der pH-Wert kaum Einfluss auf die Leitfähigkeit aufgrund der geringen H^+ - und OH^- -Ionen-Konzentration.

Reinstwasser ist leicht sauer und wird durch die Reaktion mit CO_2 aus der Umgebungsluft zunehmend saurer. Wie in Reaktionsgleichung (5-7) zu sehen und bei der Untersuchung der Leitfähigkeit beschrieben, löst sich CO_2 im Wasser. Es bildet sich Hydrogencarbonat HCO_3^- . Die Hydrogencarbonat-Ionen bzw. die Hydronium-Ionen sind hauptsächlich für den pH-Wert von Wasser verantwortlich.

Demineralisiertes Wasser ist neutral und weist keine großen Veränderungen im pH-Wert auf.

Leitungswasser ist leicht alkalisch und wird zunehmend alkalischer. Es zeigt sich eine Entwicklung des pH-Wertes, die der Reaktion mit CO_2 widerspricht. Durch den Salz- und Ionenhaushalt von Leitungswasser ist davon auszugehen, dass diverse weitere Reaktionen innerhalb des Leitungswassers, die eine Zunahme des pH-Wertes mit sich bringen, parallel stattfinden. Es findet eine Selbstalkalisierung durch Bildung von Soda aus Natriumhydrogencarbonat statt:



Durch vollständige Entsalzung mit Entfernung der Carbonathärte – wie beim Reinstwasser – wird die Selbstalkalisierung unterbunden.

Die gemessenen pH-Werte von allen drei Wässern liegen bei allen Tendenzen nahe am neutralen Bereich. Es zeigt sich kein Einfluss des pH-Wertes auf die Leitfähigkeit.

Die zu Versuchsbeginn gemessenen Werte lassen sich vergleichen mit den in Tabelle 5-3 vom Labor gemessenen Werten. Für Reinstwasser liegt die selbst gemessene elektrische Leitfähigkeit bei $0,3 \mu S cm^{-1}$ und der pH-Wert bei 7,2. Das Labor hat Werte von $< 10 \mu S cm^{-1}$ für die Leitfähigkeit und einen pH-Wert von 7,9 bestimmt. Für Leitungswasser beträgt die selbst gemessene elektrische Leitfähigkeit $333 \mu S cm^{-1}$ und der pH-Wert 8,2. Die vom Labor gemessenen Werte liegen bei einer Leitfähigkeit von $302 \mu S cm^{-1}$ und einem pH-Wert von 8,1. Die Leitfähigkeitswerte liegen in einem ähnlichen Bereich, der pH-Wert für Leitungswasser ebenfalls. Beim pH-Wert für Reinstwasser gibt es Unterschiede. Aufgrund der niedrigen elektrischen Leitfähigkeit des Reinstwassers und der schnellen Aufnahme von Verunreinigungen aufgrund der Reinheit des Reinstwassers ist die exakte Bestimmung des pH-Wertes schwierig.

5.6.4.4 Korrosion

Die Wärmeübertrager aus Metall sind im Wasser elektrochemisch bedingter Korrosion ausgesetzt. Redoxreaktionen analog zu einem galvanischen Element bilden die Grundlage der elektrochemischen Reaktion zwischen dem Metall des Wärmeübertragers (Anode) und dem elektrolytischen Wasser im Speicher (Kathode) [65]. Es findet gleichzeitig eine Reduktion (Elektronenaufnahme) an der Kathode und eine Oxidation (Elektronenabgabe) an der Anode statt. Dabei besteht eine positive Potentialdifferenz zwischen der Anode und der Kathode, die über das Metall elektrisch und über das Wasser elektrolytisch leitend verbunden sind. Das unedlere Metall wird durch Stromfluss nach und nach abgetragen. Die Wasserzusammensetzung – vor allem Art, Konzentration und Verhältnis der Anionen – beeinflusst die Korrosionswahrscheinlichkeit [66, 67]. Korrosion wird beschleunigt, wenn die Leitfähigkeit des Wassers erhöht ist. Daher ist die Korrosion im Reinstwasser aufgrund der geringen Leitfähigkeit gehemmt. Hydrogencarbonat-Ionen und Chlorid-Ionen vermindern die Korrosionswahrscheinlichkeit. Sulfat-Ionen und Nitrat-Ionen erhöhen die Korrosionswahrscheinlichkeit. Im Leitungswasser sind mehr Sulfat- und Nitrat-Ionen, die die Korrosion leicht verstärken. Durch die etwas erhöhte Anwesenheit von Chlorid und deutlich erhöhte Werte an Hydrogencarbonaten ist die Korrosion im Leitungswasser wiederum erniedrigt. Je nach Sauerstoffkonzentration im Wasser und je nach pH-Wert findet an der Kathode Sauerstoff- oder Wasserstoffkorrosion statt [65]. Die Wasserstoffkorrosion wird auch Säurekorrosion genannt. Das Wasser leistet einen thermodynamisch aktiven Beitrag durch den gelösten Sauerstoff und einen thermodynamisch passiven Beitrag durch gelöste Salze. Die während der Korrosion entstehenden Ionen erhöhen die Leitfähigkeit des Wassers und führen zur Veränderung des pH-Wertes.[67, 65]

- Anodenreaktion/Oxidation: $Me \rightarrow Me^{z+} + z e^{-}$ Elektronenabgabe
- Kathodenreaktion/Reduktion: Elektronenaufnahme
 - o Sauerstoffkorrosion: saure Lösung: $O_2 + 4 H^{+} + 4 e^{-} \rightarrow 2 H_2O$
neutrale/alkalische Lösung: $O_2 + 2 H_2O + 4 e^{-} \rightarrow 4 OH^{-}$
 - o Wasserstoffkorrosion: saure Lösung: $2 H^{+} + 2 e^{-} \rightarrow H_2$

Im Eisspeicher findet Sauerstoffkorrosion statt. Nur wenn der Sauerstoff im Wasser verbraucht ist, kommt es zu Wasserstoffkorrosion. Der Eisspeicher besitzt einen Deckel, ist aber nicht luftdicht verschlossen. Beim Einfüllen des Wassers löst sich Sauerstoff im Wasser.

Der Stromkreislauf der Sauerstoffkorrosion besteht aus zwei Teilreaktionen – der Metallauflösung und dem Abtransport der negativen Ladung durch den Sauerstoff im Wasser. Ohne Sauerstoff findet kein Stromfluss statt. Die Korrosion ist vernachlässigbar, sobald der im Wasser gelöste Sauerstoff verbraucht ist [66]. Die Löslichkeit von Sauerstoff in Wasser ist abhängig von der Temperatur und den gelösten Salzen im Wasser. Die Löslichkeit nimmt zu mit abnehmender Temperatur, zunehmendem Druck und abnehmendem Gehalt an gelösten

Substanzen. Bei Atmosphärendruck lösen sich in einem Liter Wasser bei 7 °C maximal 12,1 mg O_2 , bei 0 °C maximal 14,6 mg O_2 . Aufgrund der geringeren Sauerstoffkonzentration durch den höheren Salzgehalt ist die Sauerstoffkorrosion in Leitungswasser im Vergleich zu Reinstwasser gehemmt.

Bei der Redoxreaktion kommt es, wie oben beschrieben, an der elektrochemischen Grenzfläche zu einer Potentialausbildung. Metalle gehen in wässrigen Lösungen in ionischer Form in Lösung, die zugehörigen Elektronen bleiben zurück. Können diese Elektronen nicht reagieren, baut sich ein elektrisches Potential auf. Dieses Potential ist abhängig von den sich berührenden Stoffen und ist nicht absolut messbar. Daher ist eine Bezugselektrode notwendig. In Tabelle 5-4 ist ein Ausschnitt aus der elektrochemischen Spannungsreihe zu sehen. Es sind die für wässrige Lösungen bei 25 °C und 101,3 kPa für das Bezugssystem Normalwasserstoffelektrode berechneten Normalpotentiale als Spannungswert aufgeführt. Der Spannungswert zwischen den Stoffen ist umso größer, je weiter diese in der elektrochemischen Spannungsreihe auseinander liegen. Das Normalpotential ist abhängig vom pH-Wert, wenn in der Reaktionsgleichung eines Redoxpaares H_3O^+ - oder OH^- -Ionen vorkommen. Das bedeutet, das Wasserstoff- und Sauerstoffpotential ist abhängig vom pH-Wert. Eine Reaktion findet statt, wenn das Normalpotential an der Anode (Metall) kleiner ist als an der Kathode.

Stoff	pH-Wert	Normalpotential in V
O_2/H_2O	0	+1,23
O_2/OH^-	7	+0,82
Cu^{2+}/Cu		+0,34
$2H^+/H_2$	0	0
H_2O/H_2	7	-0,41
Fe^{2+}/Fe		-0,44
Al^{3+}/Al		-1,66

Tabelle 5-4: Elektrochemische Spannungsreihe für ausgewählte Stoffe bei unterschiedlichen pH-Werten [63, 68]

Die Oxidierbarkeit der Metalle und damit die Korrosionswahrscheinlichkeit ist zunehmend mit abnehmendem Normalpotential, weil die Stoffe zunehmend unedel werden [68]. Damit ist Aluminium ein sehr aktiver Werkstoff und deutlich unedler als Kupfer. Edelstahl verhält sich ähnlich wie Kupfer.

Bei der Sauerstoffkorrosion ist die Triebkraft der Reaktion die Differenz des Normalpotentials

des Metalls und des Sauerstoffs. In neutraler wässriger Lösung lösen sich unter Wasserstoffentwicklung nur Metalle, die unedler sind als das Wasserstoffpotential, d.h. Aluminium oder Eisen. Das verwendete Kupfer (CW024A) ist ein desoxidiertes Kupfer mit begrenztem, hohem Restphosphorgehalt und sehr guter Wasserstoffbeständigkeit. Das Kupfer ist edler als Wasserstoff. Edelstahl liegt im Bereich von Kupfer. Die Legierung des Edelstahls verschiebt das Potential zu positiven Werten. Aluminium korrodiert als sehr unedles Metall in neutralen wässrigen Lösungen auch bei Abwesenheit von Sauerstoff. Halbedles Kupfer kann in allen Lösungen nur in Gegenwart von Sauerstoff korrodieren. Die Flächenkorrosion nimmt in sauerstoffreichem Wasser mit abnehmendem pH-Wert zu.

Metalle bilden an der Anode – der Korrosionsstelle – feste Verbindungen durch die Reaktion mit Wasser, vgl. Reaktionsgleichung (5-9). Diese schützende dünne Passivschicht aus Metalloxiden und -hydroxiden auf der Oberfläche vermeidet oder vermindert eine weitere Korrosion. Man spricht von Passivität. Die Oxidschichten verschieben das Normalpotential zum Positiven gegenüber dem blanken Metall. Korrosion tritt auf, wenn sich die Schutzschicht nicht bildet, z.B. bei nicht ausreichender Sauerstoffversorgung. Für die Korrosion kritisch sind zeitliche und örtliche Inhomogenität.



In Abbildung 5-18 ist für Eisen, Kupfer, Aluminium und Edelstahl (V2A) der pH-Wertebereich des Wassers aufgeführt, in dem sich der Werkstoff passiv verhält [69, 70].

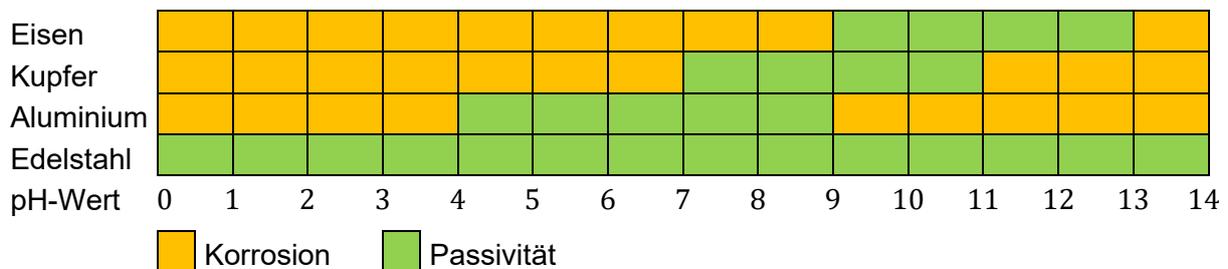


Abbildung 5-18: Korrosion/Passivität für die Metalle Eisen, Kupfer und Aluminium in Abhängigkeit vom pH-Wert des umgebenden Wassers

Kupfer zeigt Passivität im Bereich $7 < pH < 11$. Die Deckschicht ist sichtbar durch blaugrüne Flecken oder blaugrün gefärbtes Wasser. Bei Hydrogencarbonatgehalten kleiner $1,0 \text{ mmol l}^{-1}$ haften die Beläge wenig. Im Reinstwasser sind weniger als 10 mg l^{-1} , d.h. weniger als $0,164 \text{ mmol l}^{-1}$ enthalten. Im Leitungswasser sind $150 \text{ mg l}^{-1} \cong 2,46 \text{ mmol l}^{-1}$ enthalten. Aluminium zeigt Passivität im Bereich $4 < pH < 9$. Aluminium bildet unter Sauerstoffkontakt eine dichte und schwer lösliche natürliche Oxidschicht, die maximal $2,5 - 4 \text{ nm}$ dick ist. Eisen zeigt Passivität im Bereich $pH > 9$. Es wird kein reines Eisen untersucht, sondern der austenitische

Chrom-Nickel-Stahl 1.4301. Dieser hat neben Eisen folgende Zusammensetzung in Massenprozent: 0,07 S/ 1,0 Si/ 2,0 Mn/ 0,03 S/ 18,0 Cr/ 9,5 Ni. Aufgrund fehlendem Molybdän ist in korrosiver Hinsicht der untersuchte Edelstahl schlechter als V4A-Stähle. Dennoch ist der untersuchte Edelstahl über einen großen Potentialbereich korrosionsbeständig, er verhält sich im gesamten in dieser Arbeit untersuchten pH-Bereich passiv. Der Legierungsanteil Chrom im Edelstahl oxidiert in Gegenwart von Sauerstoff. Die entstehende Chromoxidschicht ergibt eine feste undurchlässige Schutzschicht.

Das untersuchte Reinstwasser liegt im Bereich $5,7 < pH < 8$, demineralisiertes Wasser bei $7,2 < pH < 7,5$ und Leitungswasser bei $8 < pH < 8,5$, vgl. Abbildung 5-17. Daher ist es in Reinstwasser vom Werkstoff des Wärmeübertragerrohres abhängig, ob Korrosion auftritt oder nicht. Im neutralen demineralisierten Wasser und im alkalischen Leitungswasser kann die Korrosion vernachlässigt werden. An Aluminium tritt keine Korrosion auf, da der pH-Wert aller untersuchter Wasserqualitäten im Bereich der Passivität liegt. Bei Kupfer kommt es zur Korrosion in Reinstwasser, da der pH-Wert unter 7 liegt. Bei Eisen würde bei allen untersuchten Wasserqualitäten Korrosion auftreten, bei Edelstahl bei keiner Wasserqualität. Somit findet mit Reinstwasser Korrosion nur an Kupfer statt, die anderen Metalle bilden in Form von Flächenkorrosion eine Passivschicht aus. Dies stimmt mit den Leitfähigkeits- und pH-Messungen überein, vgl. Abbildung 5-14 und Abbildung 5-17. Bei allen Metallen steigt die Leitfähigkeit beim ersten Wasserkontakt an, die anfänglichen Korrosionsprozesse senken den pH-Wert ab. Bei Aluminium und Edelstahl bildet sich eine Deckschicht, während Kupfer weiter korrodiert und die Leitfähigkeit weiter ansteigen lässt. Unter Verwendung von Leitungswasser bilden alle Metalle eine schützende Passivschicht. Die Leitfähigkeit des Wassers steigt nicht an, vgl. Abbildung 5-16.

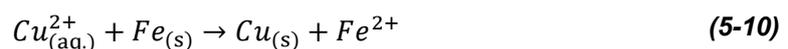
An den passiven Metallen ist Lochkorrosion durch einen Angriff der Schutzschicht mit Salzen möglich. Der kationische Anteil der Salze ist nur wirksam zusammen mit einer sauren Hydrolyse der Salze oder als Komponente der Schutzschicht. Die Anionen der Salze können die Schutzschicht durchdringen, z.B. Chloride und Sulfate. Chlorid- und Sulfat-Ionen bilden nach der Reaktion mit Metall im Wasser Salz- und Schwefelsäure. Dadurch sind und bleiben Korrosionselemente stabil und aktiv. Die Wahrscheinlichkeit für Lochkorrosion für molybdänfreie V2A-Stähle ist hoch, wenn der Chloridgehalt bei kaltem Wasser oberhalb 100 mg l^{-1} oder bei erwärmtem Wasser oberhalb 50 mg l^{-1} liegt [66]. Für die weiteren Metalle muss die Konzentration an Chlorid- und Sulfat-Ionen im Leitungswasser für Korrosion über 50 mg l^{-1} liegen. Mit einer Chloridkonzentration unter 1 mg l^{-1} bei Reinstwasser und $7,7 \text{ mg l}^{-1}$ bei Leitungswasser und einer Sulfatkonzentration unter 1 mg l^{-1} bei Reinstwasser und 32 mg l^{-1} bei Leitungswasser ist keine Lochkorrosion im Eisspeicher zu erwarten.

Bei der Untersuchung von elektropolierten Kupferrohren mit Leitungswasser wird eine Ansammlung von Fremdpartikeln im Eisspeicher festgestellt. Wie in Abbildung 5-19 zu sehen sammeln sich diese nach dem Abschmelzen mittig zwischen den Wärmeübertragerrohren der Eismäntel um den Wärmeübertrager.



Abbildung 5-19: Fremdpartikel im Modell-Eisspeicher

Die Partikel haben eine schwammige Struktur bräunlicher Färbung. Sie setzen sich über der Standzeit der Versuche ab. Ihr Ursprung liegt vermutlich im hohen Eisengehalt des Leitungswassers. Vermutlich ist es zu einer elektrochemischen Korrosion zwischen Kupfer und Eisenpartikeln gekommen. Kupfer ist gemäß der elektrochemischen Spannungsreihe edler als Eisen (vgl. Tabelle 5-4). Daher ist ein Elektronenübergang vom elementaren Eisen der Eisenpartikel zu den durch die Ausbildung der Schutzschicht im Wasser gelösten Kupfer-Ionen denkbar:



Durch die Reaktion mit Eisen scheidet sich Kupfer ab. Die entstandenen Fremdpartikel sind demnach elementares Kupfer und müssen von den Kupferrohren stammen. Dies wird insofern bestätigt, dass bei den plasmabeschichteten Kupferrohren und bei den anderen Rohrmaterialien keine Fremdpartikel beobachtet wurden, da keine Reaktion zwischen Kupfer und Eisen stattfinden kann. Aluminium ist unedler als Eisen. Auch unter Verwendung von Reinstwasser mit sehr geringem Eisengehalt wurden keine Fremdpartikel beobachtet. Die korrosive Reaktion der Kupferrohre mit Eisen aus dem Leitungswasser könnte zu einem Abtragen der Rauheitsspitzen der Wärmeübertragerrohre ähnlich zum Elektropolieren führen. Dies würde die größere erzielbare Unterkühlung von Leitungswasser im Vergleich zu Reinstwasser unter Verwendung von Kupferrohren erklären. Da aber unter Verwendung der plasmabeschichteten Kupferrohre und der anderen Rohrmaterialien ohne Reaktion zwischen Eisen und Kupfer ebenfalls Leitungswasser weiter unterkühlt werden kann als Reinstwasser, liefert diese Reaktion keine vollständige Erklärung.

Weiterhin kann mikrobiologisch induzierte Korrosion eine Rolle spielen. Diese kann im nur geringfügig bewegten Wasser im Eisspeicher auftreten. Mikroorganismen können sich im Wasser befinden oder am Wärmeübertrager haften. Sie können sich bei niedrigen Temperaturen vermehren und einen makroskopischen Bewuchs bilden. Grundlage der Korrosion sind die Stoffwechselprodukte der Mikroorganismen. Die mikrobiologischen Vorgänge können bei allen Materialien in Form von Flächenkorrosion und Lochkorrosion auftreten. Bei Kupfer ist dies aufgrund dessen bakteriziden Eigenschaft eingeschränkt. Die Aktivität der Mikroorganismen nimmt zu mit steigendem Nährstoffgehalt, ansteigender Wassertemperatur und stagnierender Fließgeschwindigkeit des Wassers. Zunehmender Sauerstoffgehalt fördert das Wachstum aerob aktiver Mikroorganismen, abnehmender Sauerstoffgehalt das von anaerob aktiven Mikroorganismen. Ein mikrobiologischer Befall war im Rahmen der Untersuchungen nicht erkennbar. Eine mikrobiologische Untersuchung hat zudem keine Belastung ergeben, vgl. Abbildung A-21 in Anhang A.11.

Keiner der genannten Fakten zeigt auf, dass sich aufgrund von Korrosion Leitungswasser weiter unterkühlen lässt als Reinstwasser. Durch das Aufbringen der Plasmabeschichtung wird Korrosion verhindert, da kein direkter Kontakt mehr zwischen Metall und Wasser besteht. Dennoch lässt sich auch bei dieser Untersuchung Leitungswasser weiter unterkühlen. Alle untersuchten Wärmeübertrager, auch die elektropolierten Rohre, haben Luftkontakt bevor sie in den Eisspeicher eingesetzt werden. Dadurch sind die Wärmeübertrager bereits mit Oxidschichten überzogen, die die Korrosion minimieren.

5.6.4.5 Fremdstoffe

Der klassischen Nukleationstheorie nach lösen Fremdpartikel im Leitungswasser die Nukleation aus. Dies könnte z.B. das entstandene schwammartige Kupfer aus Abbildung 5-19 sein. Dies würde die geringe erreichbare Unterkühlung mit Kupferrohren erklären. Es gibt auch Stoffe, die die Eiskeimbildung verhindern [36]. Eine mögliche Erklärung für die bessere Unterkühlbarkeit mit Leitungswasser liegt in der erhöhten Elektrolytkonzentration und speziell der erhöhten Eisenkonzentration. Da Eisen bei Raumtemperatur eine kubisch-raumzentrierte Struktur hat, stört es die hexagonale Struktur der Nukleationskeime. Eisen und weitere Elektrolyte aus dem Leitungswasser lagern sich an der Rohroberfläche an und stören die Nukleation, was eine größere Unterkühlung ermöglicht. Diese Schicht war bei den Versuchen mit Leitungswasser zu erkennen.

Für die Erklärung der weiteren Unterkühlbarkeit von Leitungswasser sind im Rahmen einer weiterführenden Arbeit detailliertere Untersuchungen notwendig. Dabei sollte z.B. die Wasserzusammensetzung und die Wärmeübertrageroberfläche vor und nach einer Messreihe unter-

sucht werden. Fremdpartikel und entstandene Ablagerungen im Wasser und auf dem Wärmeübertrager müssten chemisch bestimmt werden. Insbesondere der Einfluss von Eisen im Wasser auf die Unterkühlbarkeit wäre interessant.

6 Ergebnisse zur Berechnung der Nukleationstemperatur

Im Folgenden sind die Ergebnisse dargestellt, die sich bei der Berechnung der Nukleationstemperatur mit dem in Kapitel 3.1 vorgestellten Modell ergeben. Die Eingabewerte für das Modell werden an die experimentellen Untersuchungen angepasst. Damit können im Folgenden die Ergebnisse aus dem Modell sowohl mit der Literatur als auch mit den experimentellen Ergebnissen aus Kapitel 5 verglichen werden.

6.1 Eingabewerte

Als Eingabewerte für das in Kapitel 3.1 vorgestellte Modell werden die Versuchsbedingungen mit geometrischen Abmessungen des Modell-Eisspeichers aus Kapitel 4 verwendet. Die Werte für den Krümmungswinkel der Wärmeübertrageroberfläche β und den Kontaktwinkel θ werden variiert. Die Kühlrate wird an die Versuche angepasst. In Abbildung 6-1 ist der Verlauf der Ethanoltemperatur, die bei den Versuchen am Thermostat durch das Temperierprogramm vorgegeben wird, zu sehen.

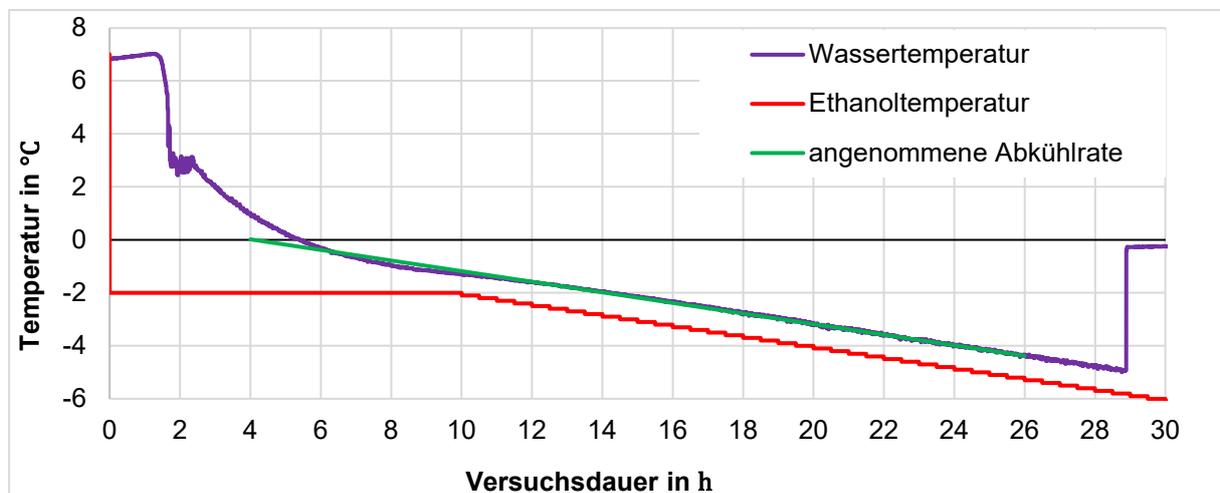


Abbildung 6-1: Ethanol- und Wassertemperatur während des Abkühlvorgangs im Eisspeicher mit angenommener Kühlrate

Das Ethanol fließt als Kälteüberträgerfluid durch den Wärmeübertrager. Dies führt zum dargestellten Verlauf bei den Versuchen für die Wassertemperatur im Eisspeicher. Das Ethanol wird nach dem Start bei 7 °C auf -2 °C eingestellt und für 10 Stunden gehalten. Gemittelt liegt hier eine Kühlrate $C = -2,5 \cdot 10^{-4} \text{ K s}^{-1}$ vor. Nach 10 Stunden wird die Ethanoltemperatur alle 30

Minuten um 0,1 K gesenkt was einer Kühlrate $C = -5,56 \cdot 10^{-5} \text{ K s}^{-1}$ entspricht. Für die Modellierung ist nur die Unterkühlung des Wassers ab 0°C von Interesse. Unter Verwendung der Kühlrate $C = -5,56 \cdot 10^{-5} \text{ K s}^{-1}$ für den Temperaturbereich des Wassers ab 0°C ergibt sich die in Abbildung 6-1 in grün dargestellte Kühlrate, die für den gesamten Bereich akzeptabel ist. Dies gilt umso mehr, wenn man den Einfluss der Kühlrate auf die Nukleationstemperatur untersucht. Eine Variation der Kühlrate von $0,0001 \text{ K s}^{-1}$ auf $0,00001 \text{ K s}^{-1}$ ergibt nur um 0,2 K unterschiedliche Nukleationstemperaturen.

6.2 Ergebnisse für die berechnete Nukleationstemperatur

Im Folgenden sind die mit dem Modell unter Verwendung der Versuchsbedingungen berechneten Ergebnisse dargestellt. In Abbildung 6-2 ist der Geometriefaktor $f(\beta, \theta)$ nach Gl. (3-29) und die Nukleationstemperatur T_N bzw. ϑ_N in Abhängigkeit vom Kontaktwinkel θ für verschiedene Krümmungswinkel der Wärmeübertrageroberfläche β dargestellt.

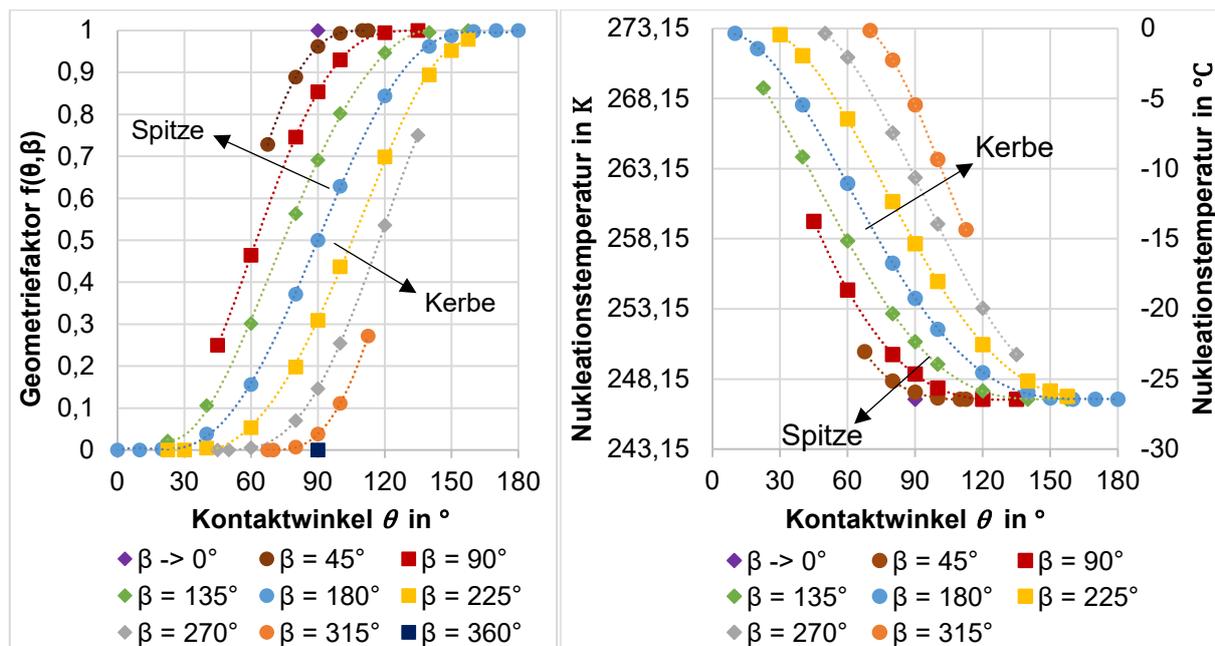


Abbildung 6-2: Geometriefaktor $f(\beta, \theta)$ (links) und Nukleationstemperatur T_N bzw. ϑ_N (rechts) in Abhängigkeit vom Kontaktwinkel θ für verschiedene Krümmungswinkel der Wärmeübertrageroberfläche β

Der Geometriefaktor gibt an, wie weit sich die Wärmeübertrageroberfläche den Bedingungen für homogene Nukleation annähert: $\Delta F_G^{\text{het}} = f(\beta, \theta) \cdot \Delta F_G^{\text{hom}}$. Wenn der Geometriefaktor $f(\beta, \theta) \rightarrow 1$ geht, liegt homogene Nukleation vor. In Abbildung 6-2 ist zu sehen, dass der Geometriefaktor $f(\beta, \theta) \rightarrow 1$ geht, wenn der Kontaktwinkel $\theta \rightarrow 180^\circ$ geht. Wenn der Kontaktwinkel $\theta \rightarrow 0^\circ$ geht, geht der Geometriefaktor $f(\beta, \theta) \rightarrow 0$. Unter Betrachtung der Zeile $\beta = 180^\circ$ für

einen glatten Wärmeübertrager in Abbildung 6-3 wird dies verständlich. Bei großem Kontaktwinkel θ bildet sich ein vollständiger kugelförmiger Eiskeim, wie bei der homogenen Nukleation. Mit abnehmendem Kontaktwinkel θ bildet sich nur noch eine Eislinse auf dem Wärmeübertrager. Der Geometriefaktor hängt zusätzlich vom Krümmungswinkel der Wärmeübertrageroberfläche β ab. Für eine sehr spitze Rauheitsspitze $\beta \rightarrow 0^\circ$ geht der Geometriefaktor $f(\beta, \theta) \rightarrow 1$, für eine enge Rauheitskerbe $\beta \rightarrow 360^\circ$ geht $f(\beta, \theta) \rightarrow 0$. Dies wird verständlich bei Betrachtung der Spalte $\theta = 90^\circ$ in Abbildung 6-3. Wenn sich der Eiskeim auf einer Spitze der Wärmeübertrageroberfläche bildet, entwickelt sich ein (fast) vollständiger Eiskeim. Wenn sich der Eiskeim in einer Kerbe bildet, entwickelt sich nur ein Eiskegel und darauf eine Eislinse.

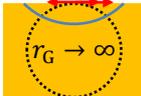
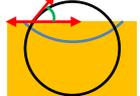
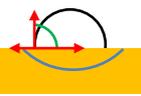
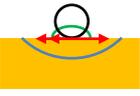
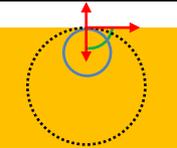
	$\theta = 0^\circ$	$\theta = 45^\circ$	$\theta = 90^\circ$	$\theta = 135^\circ$	$\theta = 180^\circ$
$\beta \rightarrow 0^\circ$	x	x		x	x
$\beta = 90^\circ$	x				x
$\beta = 180^\circ$					
$\beta = 270^\circ$	x				x
$\beta \rightarrow 360^\circ$	x	x		x	x

Abbildung 6-3: Eiskeimbildung für verschiedene Geometriebeziehungen

Die Nukleationstemperatur ist am geringsten, wenn die Wärmeübertrageroberfläche homogene Nukleation zulässt. Dazu muss der Geometriefaktor $f(\beta, \theta) = 1$ erreichen. Somit wird die Nukleationstemperatur mit abnehmendem Krümmungswinkel der Wärmeübertrageroberfläche β und zunehmendem Kontaktwinkel θ am geringsten. Dann ist die Kontaktfläche zwischen Eis und Wärmeübertrager sehr klein. Die minimal erreichbare Nukleationstemperatur liegt bei $T_N = 246,7 \text{ K}$ bzw. $\vartheta_N = -26,45 \text{ }^\circ\text{C}$. Die minimale Nukleationstemperatur wird erreicht mit einer Wärmeübertrageroberfläche mit möglichst spitzer Spitze ($\beta \rightarrow 0^\circ$). Eine solche Wärmeübertrageroberfläche bildet gleichzeitig eine enge Kerbe ($\beta \rightarrow 360^\circ$), die die geringste Unterkühlung ermöglicht, siehe Abbildung 3-5. Somit ist für die Minimierung der Nukleationstemperatur im Eisspeicher eine möglichst glatte Wärmeübertrageroberfläche ($\beta = 180^\circ$) mit

möglichst großem Kontaktwinkel ($\theta \rightarrow 180^\circ$) am besten geeignet.

Im Folgenden sollen die Ergebnisse für die Abhängigkeit der Nukleationstemperatur von den Geometriebeziehungen nochmals anhand der Formeln erläutert werden. Es gilt nach Gl. (3-9) der Zusammenhang (6-1):

$$r_G \sim \frac{1}{T_0 - T_{H_2O}} \quad (6-1)$$

Für eine abnehmende Wassertemperatur T_{H_2O} , d.h. eine größere Unterkühlung bzw. eine geringere Nukleationstemperatur, ergibt sich ein kleinerer kritischer Keimradius r_G . Umso unterkühlter das Wasser ist, desto weniger Moleküle reichen aus, um einen kritischen Keim zu bilden [23, 31, 36, 71, 72].

Nach Abbildung 6-2 ist die Nukleationstemperatur für kleine Krümmungswinkel der Wärmeübertrageroberfläche β und große Kontaktwinkel θ am geringsten, wodurch der kritische Keimradius r_G am kleinsten wird, siehe Abbildung 6-4 links. Mit $r_G = 1,747 \text{ nm}$ wird der kritische Keimradius für homogene Nukleation am kleinsten, da am weitesten unterkühlt werden kann. Bei gleicher Unterkühlung besteht der Eiskeim aus der gleichen Molekülanzahl. Je mehr sich der entstehende Eiskeim durch die Geometriebeziehungen der Wärmeübertrageroberfläche einer vollständigen Kugel annähert, desto kleiner wird der Keimradius. Muss sich keine vollständige Kugel bilden, wird der Keimradius größer.

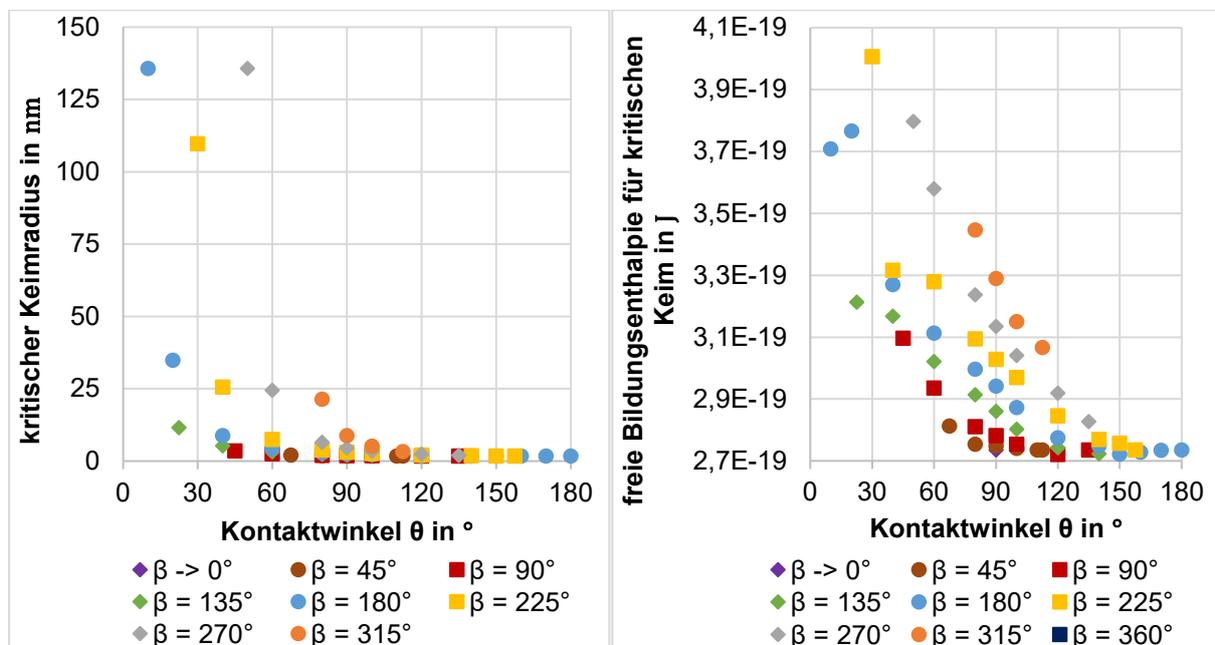


Abbildung 6-4: kritischer Keimradius r_G (links) und freie Bildungsenthalpie eines kritischen Keims ΔF_G^{het} (rechts) in Abhängigkeit vom Kontaktwinkel θ für verschiedene Krümmungswinkel der Wärmeübertrageroberfläche β

Für die freie Bildungsenthalpie ΔF_G^{het} gilt:

$$\Delta F_G^{\text{het}} \sim r_G^2 \cdot f(\beta, \theta) \quad (6-2)$$

Die freie Bildungsenthalpie eines kritischen Keims ΔF_G^{het} ist hauptsächlich abhängig vom kritischen Keimradius r_G . Der Geometriefaktor $f(\beta, \theta)$ führt bei sehr kleinen Kontaktwinkeln θ zu einer Stauchung der Kurve, siehe Abbildung 6-4 rechts. Die freie Bildungsenthalpie wird mit $\Delta F_G^{\text{het}} = 2,735 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ am geringsten für den kleinsten kritischen Keimradius bei der größten Unterkühlung ΔT bzw. kleinsten Nukleationstemperatur T_N . Dies ist der Fall für kleine Krümmungswinkel der Wärmeübertrageroberfläche β und große Kontaktwinkel θ , wenn der Geometriefaktor $f(\beta, \theta) \rightarrow 1$ (homogene Nukleation) geht. Die aufzubringende freie Bildungsenthalpie ΔF_G^{het} sinkt mit größerer Unterkühlung ΔT [23, 31, 36, 71, 72], d.h. mit abnehmender Nukleationstemperatur T_N .

Die Nukleationsrate zum Zeitpunkt der Eisbildung beträgt $J^{\text{het}} = 0,009918 \text{ m}^{-3}\text{s}^{-1}$ für den kleinsten kritischen Keimradius bei der größten Unterkühlung ΔT bzw. kleinsten Nukleationstemperatur T_N .

Insgesamt wird das Ergebnis bestätigt, dass eine möglichst glatte Oberfläche ($\beta = 180^\circ$) mit großem Kontaktwinkel ($\theta \rightarrow 180^\circ$) die größte Unterkühlung ermöglicht. Eine sehr raue Oberfläche ermöglicht zwar eine größere Unterkühlung auf einer Spitze, jedoch wird die Eisbildung bereits bei geringer Unterkühlung in einer Kerbe ausgelöst. Von der Kerbe ausgehend breitet sich die Eisbildung über die gesamte Wärmeübertrageroberfläche aus.

6.3 Vergleich der Ergebnisse mit der Literatur

Die berechneten Ergebnisse werden von der Literatur [31] bestätigt, wie der folgende Vergleich zeigt. In Abbildung 6-5 ist die freie Bildungsenthalpie ΔF^{het} über dem Keimradius r für verschiedene Unterkühlungen ΔT , wie in der Literatur wiedergegeben, dargestellt. In Abbildung 6-6 ist die Nukleationstemperatur T_N und die freie Bildungsenthalpie ΔF_G^{het} für einen kritischen Eiskeim über dem kritischen Keimradius r_G aufgetragen. Die Werte ergeben sich aus den verschiedenen Geometriebeziehungen, vgl. Abbildung 6-3, und weisen daher eine leichte Streuung auf.

Während Abbildung 6-5 den Verlauf der freien Bildungsenthalpie ΔF^{het} über dem gesamten Keimradius r darstellt, zeigt Abbildung 6-6 nur die Grenzwerte der freien Bildungsenthalpie für einen kritischen Keim ΔF_G^{het} . Umso größer die Unterkühlung ΔT in Abbildung 6-5 bzw. geringer die Nukleationstemperatur T_N in Abbildung 6-6, desto kleiner der kritische Keimradius r_G und

desto kleiner die aufzubringende freie Bildungsenthalpie für einen kritischen Keim ΔF_G^{het} . Umso kälter das Wasser, d.h. umso weiter es aus dem Gleichgewichtszustand ausgelenkt ist, eine desto geringere Keimgröße – geringere freie Bildungsenthalpie – reicht aus, um die Eisbildung zu initiieren.

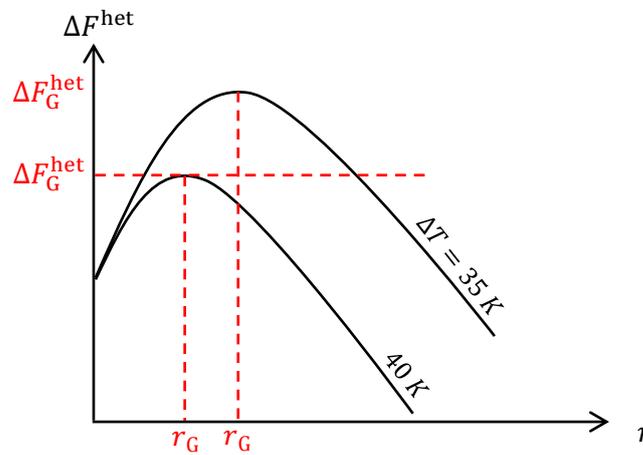


Abbildung 6-5: freie Bildungsenthalpie ΔF^{het} für einen Eiskeim für verschiedene Unterkühlungen ΔT des Wassers in Abhängigkeit vom Radius r des Eiskeims

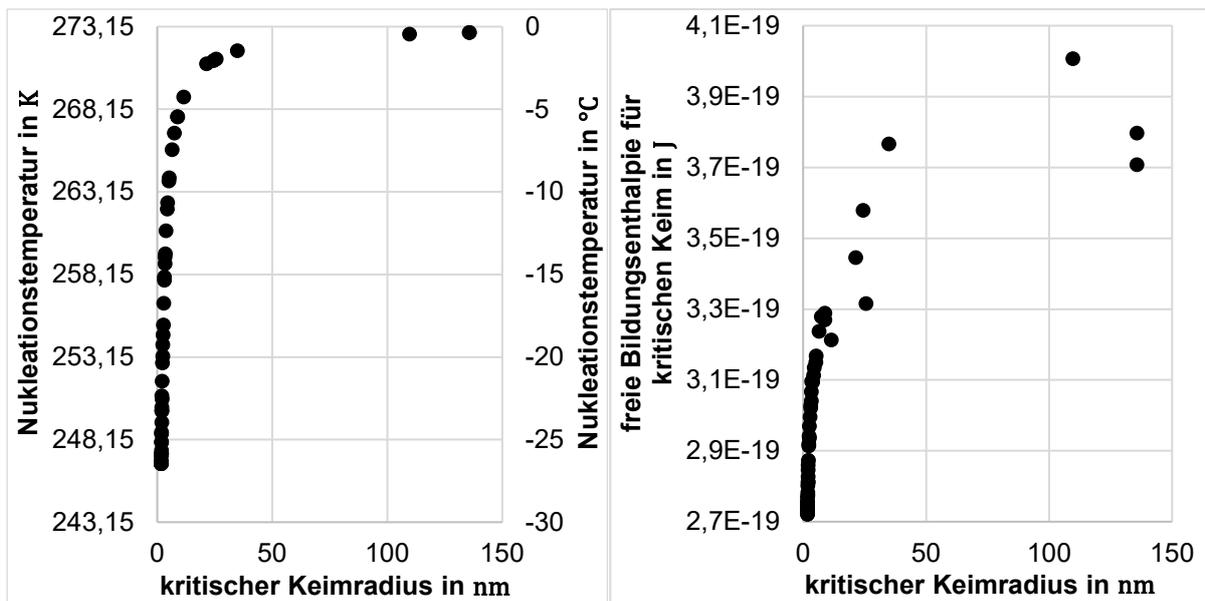


Abbildung 6-6: Nukleationstemperatur T_N bzw. ϑ_N und freie Bildungsenthalpie für einen kritischen Eiskeim ΔF_G^{het} über dem kritischen Keimradius r_G

Die minimal erreichbare Nukleationstemperatur von $T_N = 246,7 \text{ K}$ bzw. $\vartheta_N = -26,45 \text{ °C}$ stimmt ebenfalls mit Literaturwerten überein. Wasser kann durch eine signifikante Reduzierung keimbildender Verunreinigungen auf -25 °C unterkühlt werden [5].

6.4 Vergleich der Ergebnisse mit den Versuchen

Die experimentellen Untersuchungen ergeben, dass unter Betrachtung der Rauheitskenngrößen R_a und R_z das Wasser im Eisspeicher einerseits weiter unterkühlt werden kann, umso rauer die Wärmeübertrageroberfläche ist. Andererseits ist eine größere Unterkühlung möglich, umso kleiner der Kontaktwinkel ist. Dabei wird der Kontaktwinkel betrachtet, den ein Wassertropfen in Luftatmosphäre auf dem glatten Wärmeübertrager bildet. Damit kann unter Verwendung von elektropolierten Edelstahlrohren und Leitungswasser mit einer durchschnittlichen minimalen Wassertemperatur vor Einsetzen der Eisbildung von $-4,5\text{ °C}$ am weitesten unterkühlt werden.

Die theoretischen Untersuchungen auf Basis der klassischen Nukleationstemperatur ergeben, dass unter Verwendung eines möglichst glatten Wärmeübertragers ($\beta = 180^\circ$), auf dem ein Eiskeim in Wasser einen möglichst großen Kontaktwinkel θ bildet, die Nukleationstemperatur ϑ_N am weitesten gesenkt werden kann.

Beim Vergleich zwischen experimentellen und theoretischen Ergebnissen ergibt sich somit zunächst ein Widerspruch. Hier muss bezüglich des Einflusses des Kontaktwinkels θ beachtet werden, dass im Modell der Kontaktwinkel, den ein Eiskeim in Wasser auf dem Wärmeübertrager bildet, verwendet wird. Für die Interpretation der experimentellen Ergebnisse wird der gemessene Kontaktwinkel, den ein Wassertropfen in Luftatmosphäre auf demselben Wärmeübertrager bildet, verwendet. Die Ergebnisse legen nahe, dass der Eiskeim auf der Oberfläche nicht den gleichen Kontaktwinkel bildet, wie ein Wassertropfen auf der Oberfläche. Dies bestätigt sich auch beim Vergleich der Definitionen der Kontaktwinkel mit der Young'schen Gleichung. Für einen Eiskeim in Wasser auf den Wärmeübertrager gilt Gl. (3-18). Für einen Wassertropfen in Luftatmosphäre auf einem Wärmeübertrager gilt:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{\text{Luft,WÜ}} - \sigma_{\text{H}_2\text{O,WÜ}}}{\sigma_{\text{Luft,H}_2\text{O}}} \quad (6-3)$$

Eine tiefere Unterkühlung ist möglich, umso kleiner der Kontaktwinkel eines Wassertropfens in Luftatmosphäre und umso größer der Kontaktwinkel eines Eiskeims in Wasser auf der untersuchten Wärmeübertrageroberfläche ist. Das bedeutet, für eine große erreichbare Unterkühlung muss die Wärmeübertrageroberfläche möglichst benetzend bzw. hydrophil für Wasser sein. Das Wasser benetzt den Wärmeübertrager und führt dazu, dass sich im Wasser ein Eiskeim mit großem Kontaktwinkel auf dem Wärmeübertrager bilden kann.

Weiterhin muss beachtet werden, dass der Kontaktwinkel θ , der für die Erklärung der experimentellen Ergebnisse verwendet wird, mit vollentsalztem Wasser gemessen wird. Bei den Untersuchungen liegt teilweise eine andere Wasserzusammensetzung vor, die gegebenenfalls

zu einem anderen Kontaktwinkel führt.

Beim Rauheitseinfluss besteht ein Unterschied zwischen den für die Interpretation der experimentellen Ergebnisse verwendeten Rauheitskenngrößen R_a und R_z und dem im Modell verwendeten Krümmungswinkel der Wärmeübertrageroberfläche β .

Für einen quantitativen Vergleich der theoretischen mit den experimentellen Ergebnissen, müssen der Kontaktwinkel des Eiskeims in Wasser auf der experimentell vermessenen Wärmeübertrageroberfläche θ und der Krümmungswinkel der experimentell vermessenen Wärmeübertrageroberflächen β bekannt sein. Damit kann die Nukleationstemperatur berechnet und mit experimentellen Werten verglichen werden. Der Kontaktwinkel des Eiskeims auf der Wärmeübertrageroberfläche ist nicht bekannt. Für dessen Bestimmung ist keine Messtechnik bekannt bzw. vorliegend. Damit ist ein quantitativer Vergleich der Ergebnisse für die Nukleationstemperatur nicht möglich. Ein quantitativer Vergleich der Nukleationstemperatur wäre auch nicht sinnvoll. Wie in Kapitel 3.1.5 geschrieben, sollte die klassische Nukleationstheorie nicht für quantitative Aussagen über die Nukleationstemperatur verwendet werden. Sie wird genutzt, um Aussagen über den Nukleationsprozess treffen zu können und die Einflüsse des Wärmeübertragers auf die Nukleationstemperatur qualitativ abzuschätzen. Die absoluten Werte für die Nukleationstemperatur differieren zu den experimentellen Untersuchungen. Laut den theoretischen Untersuchungen beträgt die minimale Nukleationstemperatur $T_N = 246,7 \text{ K}$ bzw. $\vartheta_N = -26,45 \text{ °C}$. Experimentell ergeben sich minimale Wassertemperaturen bei Eisbildung von $-4,5 \text{ °C}$. Dies liegt an den vereinfachenden Annahmen des Modells.

Aus vorigen genannten Gründen erfolgt nur ein qualitativer Vergleich für den Einfluss der Rauheit auf die Nukleationstemperatur. Hierfür werden die Rauheitsprofile im Vergleich zu den Werten für R_a und R_z betrachtet. Der Krümmungswinkel der Wärmeübertrageroberfläche β ist aussagekräftiger für die Nukleation, da es für den Eiskeim nicht allein von Interesse ist, wie hoch die Rauheitsspitzen sind, sondern auch wie weit die Spitzen voneinander entfernt sind. Der Krümmungswinkel β kann aus den in Anhang A.9 aufgeführten Rauheitsprofilen der einzelnen Probekörper bestimmt werden. Es wird aus dem Rauheitsprofil der Krümmungswinkel der Wärmeübertrageroberfläche β^* der spitzesten Kerbe vermessen, da diese die Nukleation auslöst. Da die Rauheitsprofile mit einer Überhöhung dargestellt sind, muss der gemessene Winkel β^* in den tatsächlichen Krümmungswinkel der Wärmeübertrageroberfläche β umgerechnet werden. Die Umrechnung erfolgt nach Formel (6-4).

$$\beta = 360^\circ + 2 \cdot \tan^{-1} \left(\ddot{U} \cdot \tan \left(\frac{\beta^*}{2} \right) \right) \quad (6-4)$$

Die Überhöhung \ddot{U} des Rauheitsprofils wird nach Formel (6-5) bestimmt.

$$\ddot{u} = \frac{\text{Höhenmaßstab}}{\text{Längenmaßstab}} \quad (6-5)$$

Analog zu Kapitel 5.6.1 werden die Ergebnisse für die elektropolierten und sandgestrahlten Kupferrohre verglichen, da für diese der Kontaktwinkel gleich ist und nur die Rauheit variiert. Die Rauheitsprofile sind in Abbildung A-7, Abbildung A-8 und Abbildung A-17 in Anhang A.9 dargestellt. Zur Veranschaulichung sind in Abbildung 6-7 Ausschnitte aus den Rauheitsprofilen der drei Probekörper zu sehen. Die Ausschnitte sind in den Rauheitsprofilen im Anhang markiert.

Rein optisch ist erkennbar, dass das mittelsandgestrahlte Rohr deutlich größere Krümmungswinkel der Wärmeübertrageroberfläche β aufweist. Das feinsandgestrahlte Rohr hat kleinere aber anzahlmäßig mehr Rauheitsspitzen und -kerben und damit kleinere Krümmungswinkel β . Trotz größeren R_a - und R_z -Werten des mittelsandgestrahlten Rohres und einer scheinbar größeren Rauheit ist der Krümmungswinkel größer. Damit erscheint das mittelsandgestrahlte Rohr für den Eiskeim mit einem kritischen Keimradius im Bereich $r_G \approx 0,01 \mu\text{m}$ glatter. Da das mittelsandgestrahlte Rohr eine größere Unterkühlung ermöglicht als das feinsandgestrahlte Rohr, ergibt sich eine Übereinstimmung zwischen Modell und Versuchen. Die für den Eiskeim wirksame glattere Wärmeübertrageroberfläche ermöglicht eine größere Unterkühlung.

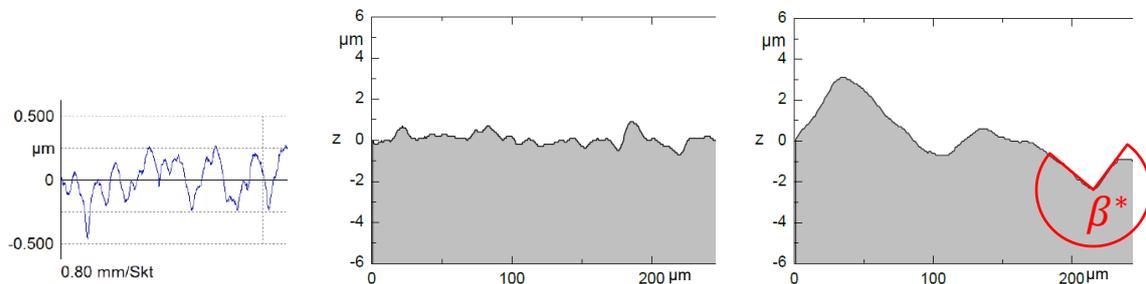


Abbildung 6-7: Ausschnitte aus den Rauheitsprofilen des elektropolierten (links), feinsandgestrahlten (mittig) und mittelsandgestrahlten (rechts) Kupferrohres

Für eine Bewertung der Rauheit sollte nur das Rauheitsprofil und damit der Krümmungswinkel der Wärmeübertrageroberfläche β herangezogen werden.

Für einen zahlenmäßigen Vergleich des Einflusses der Rauheit wird der Krümmungswinkel der engsten Kerbe jedes Rauheitsprofils vermessen, da an dieser Stelle Nukleation ausgelöst wird. Hier ist zu beachten, dass mit zunehmender Überhöhung des Rauheitsprofils die Messgenauigkeit für die Winkelmessung aus dem Rauheitsprofil abnimmt. Die Ergebnisse für die Überhöhung, den gemessenen und berechneten Krümmungswinkel der Wärmeübertrageroberfläche und die Rauheitskenngrößen R_a und R_z stehen in Tabelle 6-1 zum Vergleich. Es zeigt sich, dass der Krümmungswinkel des mittelsandgestrahlten Rohres am nächsten bei $\beta =$

180° liegt, gefolgt von dem feinsandgestrahlten und dem elektropolierten Rohr. Laut den Versuchen kann mit dem mittelsandgestrahlten Rohr am weitesten unterkühlt werden, gefolgt von dem feinsandgestrahlten und dem elektropolierten. Die Werte bestätigen die theoretischen Ergebnisse, dass mit einer glatten Wärmeübertrageroberfläche ($\beta \rightarrow 180^\circ$) weiter unterkühlt werden kann. Die Ergebnisse von Modell und Versuchen stimmen somit überein.

Ein Grund für die geringe Unterkühlbarkeit der elektropolierten Kupferrohre liegt darin, dass beim Elektropolieren Rauheitsspitzen stärker abgetragen werden als Rauheitstäler. Damit wird das Rohr zwar geglättet, aber enge Kerben, die für die Nukleation ausschlaggebend sind bleiben erhalten. In weiteren Untersuchungen wäre es interessant mittelsandgestrahlte Edelstahlrohre zu untersuchen. Diese Kombination erscheint vielversprechend, da Edelstahlrohre eine größere Unterkühlung ermöglichen als Kupferrohre und die mittelsandgestrahlten Kupferrohre eine größere Unterkühlung als die elektropolierten Kupferrohre.

Probekörper	Ü	β^* in °	β in °	R_a in μm	R_z in μm
Kupfer elektropoliert	500	360	238	0,280	1,786
Kupfer feinsandgestrahlt	14,77	302	194	0,300	0,705
Kupfer mittelsandgestrahlt	14,75	279	189	0,985	1,945

Tabelle 6-1: Rauheitswerte der Wärmeübertrageroberflächen

7 Untersuchungen zur technischen Umsetzung der Forschungsergebnisse

Ziel der Forschung ist es, die Beladung von Eisspeichern durch eine Absenkung der Nukleationstemperatur zu optimieren. Im Folgenden werden zwei Ideen vorgestellt, wie die Forschungsergebnisse für dieses Ziel umgesetzt werden können. Dabei wird untersucht, wie Eisbildung gezielt abseits des Wärmeübertragers initiiert werden kann, um die Vorteile des Phasenübergangs auszunutzen, ohne die Beladungsleistung zu verringern. Die Konzepte unterscheiden sich anhand des Ortes an dem die Eisbildung stattfindet. Für beide Konzepte wird die mit dem in Kapitel 3.2 vorgestellten Modell berechnete Beladungsleistung, die gebildete Eismasse und die eingespeicherte Energie bestimmt. Diese Werte werden verglichen mit den erzielten Werten für diese Größen mit einem Eisspeicher nach heutigem Stand der Technik, bei dem Eisbildung auf dem Wärmeübertrager stattfindet. Außerdem werden Untersuchungen mit Wärmeübertragerrohren aus Polyamid PA12H vorgestellt.

7.1 Untersuchung von Wärmeübertragerrohren aus Kunststoff

Für den möglichen industriellen Einsatz werden aufgrund der geringeren Kosten im Vergleich zu Metallrohren Wärmeübertragerrohre aus PA12H untersucht. Dabei handelt es sich um hitzestabilisiertes Polyamid 12, ein thermoplastischer, teilkristalliner und linear aufgebauter Kunststoff. Dieser Kunststoff ist ein Homopolymer, der nur aus einer Monomerkomponente besteht. Ihm liegt die ω -Amino-Laurylsäure $H_2N - [CH_2]_{11} - COOH$ mit insgesamt zwölf Kohlenstoffatomen im Molekül zugrunde. Das Rohr hat die Abmessungen $28 \times 2,5$ mm.

Mit den PA-Rohren werden Abkühlvorgänge analog zu den Metallrohren durchgeführt, wie in Kapitel 5.1 erläutert. Die Rohre werden je fünfmal mit Reinstwasser und Leitungswasser vermessen. In Abbildung 7-1 ist die Abkühlkurve für die PA12H Rohre dargestellt. Diese unterscheidet sich von der in Abbildung 5-1 dargestellten Abkühlkurve mit Metallrohren. Aufgrund der schlechteren Wärmeleitfähigkeit des PA12H und der größeren Wandstärke verschlechtert sich die Wärmeübertragung. Die Wassertemperaturen fallen ausgehend von der Wasseroberfläche erst langsam auf 4°C . Anstatt nach 6 bis 7 Stunden wird eine Unterkühlung erst nach 19 bis 21 Stunden erreicht. Die Differenz zwischen Wasser- und Ethanoltemperatur beträgt ca. 4 K und nicht nur 1 K.

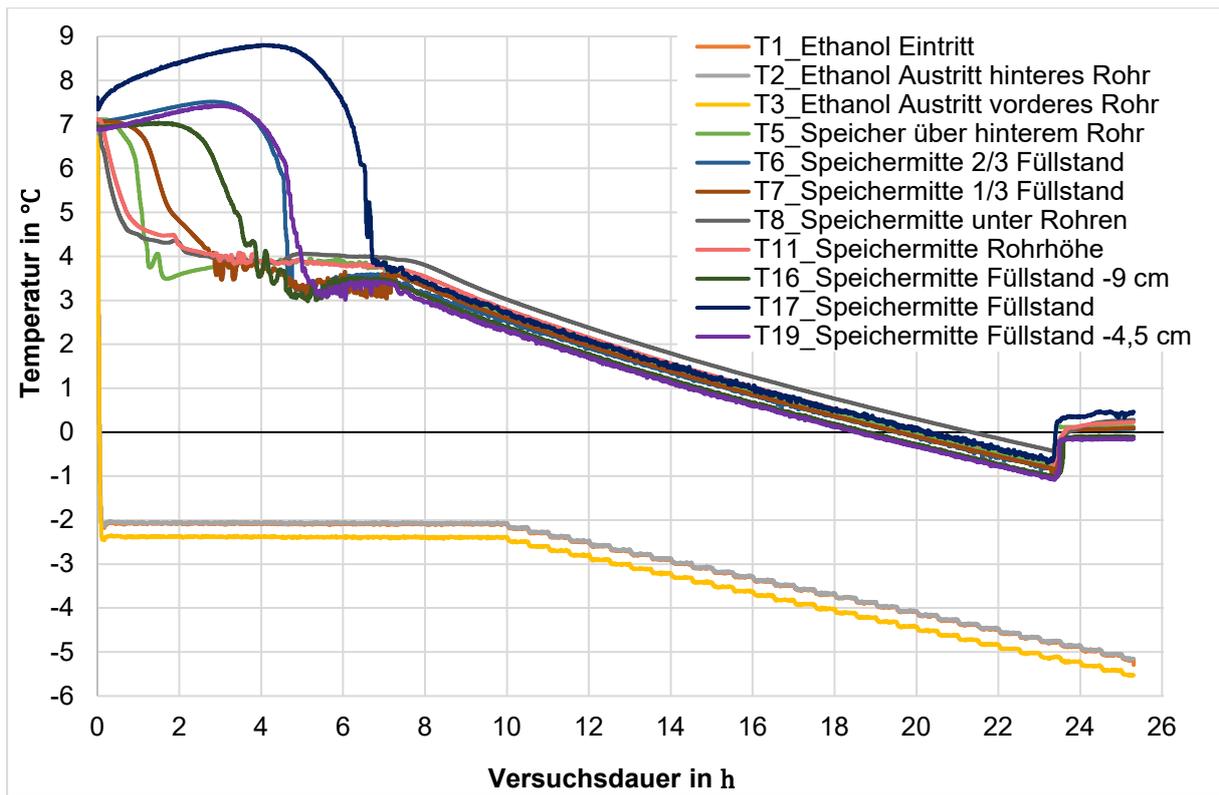


Abbildung 7-1: Abkühlkurve des Modell-Eisspeichers mit Kunststoffrohren

In Abbildung 7-2 ist die erzielte minimale Wassertemperatur für Kunststoffrohre aus PA12H unter Verwendung von Reinstwasser und Leitungswasser für jeden Versuch mit schwarzen Punkten dargestellt. Es werden jeweils fünf Versuche durchgeführt. Zu finden sind außerdem der arithmetische Mittelwert aller Einzelmessungen markiert mit einer roten durchgezogenen Linie und der Vertrauensbereich zwischen den gestrichelten schwarzen Linien.

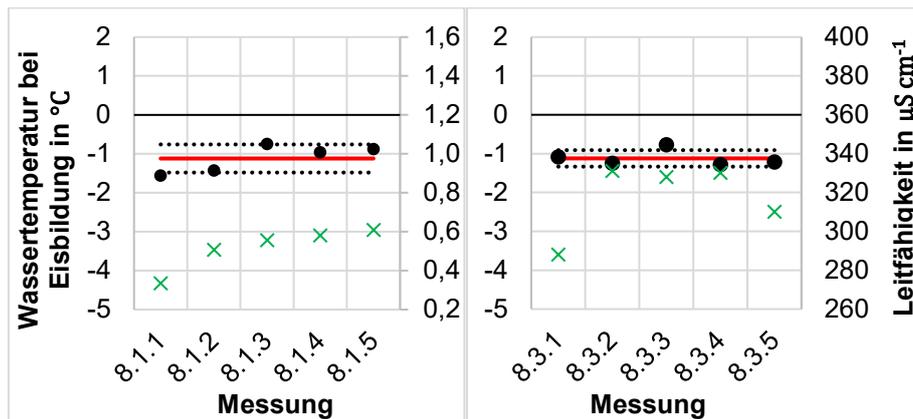


Abbildung 7-2: erzielte minimale Wassertemperaturen vor Eisbildung für unbehandelte Kunststoffrohre mit Reinstwasser (links) und Leitungswasser (rechts)

Ein Mittelwert von $\bar{\vartheta}_{PA,RW} = (-1,119 \pm 0,361)^\circ\text{C}$ ergibt sich unter Verwendung von Reinstwasser, von $\bar{\vartheta}_{PA,LW} = (-1,122 \pm 0,212)^\circ\text{C}$ unter Verwendung von Leitungswasser. In der

Abbildung ist zusätzlich die Leitfähigkeit des Wassers vor Versuchsbeginn aufgetragen. Wie bei den Versuchen mit Wärmeübertragerrohren aus Metall, ist kein Einfluss der während der Versuchsreihe schwankenden Leitfähigkeit auf die Unterkühlung zu erkennen. Die erreichten Unterkühlungen mit Leitungswasser und PA12H sind deutlich geringer als die erreichten Unterkühlungen mit Leitungswasser und Edelstahl, Aluminium oder den Beschichtungen, die bis zu $-4,5\text{ °C}$ ermöglichten. Mit Reinstwasser sind die Ergebnisse ähnlich zur hydrophoben Plasma-beschichtung, aber schlechter als unter Verwendung der anderen oben genannten Rohre. Aufgrund der geringen möglichen Unterkühlung und der langsamen Kühlrate, d.h. der geringen Beladungsleistung, eignen sich die untersuchten Kunststoffrohre aus PA12H nicht für den Einsatz bei der technischen Umsetzung der Forschungsergebnisse im Eisspeicher.

7.2 Erstes Konzept zur Optimierung der Beladung

Bei der ersten Idee zur technischen Umsetzung der Forschungsergebnisse soll die Eisbildung innerhalb des Eisspeichers, aber abseits des Wärmeübertragers initiiert werden. Es werden Untersuchungen zur Initiierung der Eisbildung abseits des Wärmeübertragers vorgestellt.

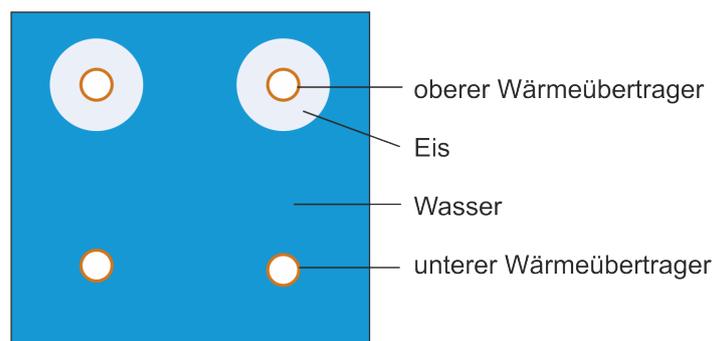


Abbildung 7-3: erstes Konzept zur technischen Umsetzung der Forschungsergebnisse in einem Eisspeicher

Im Eisspeicher sollen oben Wärmeübertragerrohre mit einer hohen Nukleationstemperatur als Keimstelle und unten Wärmeübertragerrohre mit einer niedrigen Nukleationstemperatur eingebaut werden, wie in Abbildung 7-3 zu sehen. Dadurch soll sich an den oberen Wärmeübertragerrohren Eis bilden, während die unteren Rohre eisfrei bleiben, um für eine konstant hohe Beladungsleistung mit geringer Kälteträgerfluidtemperatur zu sorgen. Zusätzlich ausgenutzt wird die Temperaturschichtung im Speicher, wonach das kalte Wasser nach oben steigt und sich die unteren Rohre im wärmeren Wasser befinden. Durch die Eisbildung an den oberen Wärmeübertragerrohren wird das Wasser nicht unterkühlt und trägt konstant $\vartheta_{\text{H}_2\text{O}} = 0\text{ °C}$. Die oberen Wärmeübertragerrohre werden nur kurzzeitig gekühlt, um Eisbildung zu initiieren. Es kommt zu keiner nennenswerten Kühlleistung durch die oberen Wärmeübertragerrohre. Anstatt den Wärmeübertragerrohren mit hoher Nukleationstemperatur kann auch ein Peltier-

Element die Eisbildung abseits der unteren Wärmeübertragerrohre initiieren.

Zur Umsetzung der Idee werden erste Versuche zur Initiierung der Eisbildung abseits des Wärmeübertragers durchgeführt. Es wurde ein Eiswürfel ins unterkühlte Wasser gegeben, von dem aus sich Eisdendriten bildeten, wie in Abbildung 7-4 zu sehen. Eis selbst ist der beste Initiator für den Phasenübergang.

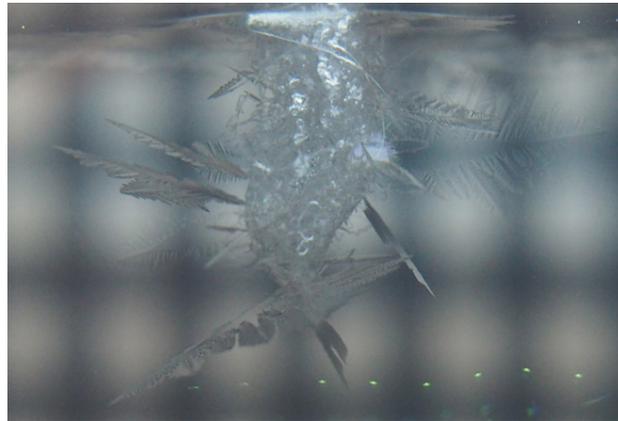


Abbildung 7-4: Eisdendritenwachstum ausgehend von einem Eiswürfel

Im nächsten Schritt wird zur Initiierung der Eisbildung eine lokal stärkere Unterkühlung durch einen Eintauchkühler erzeugt. Der Eintauchkühler wird kurz angeschaltet, bis sich Eis am Eintauchkühler bildet, vgl. Abbildung 7-5 links, und wieder ausgeschaltet. Das Eis dient als Keimstelle für weiteres Eisdendritenwachstum, sobald das Wasser im Eisspeicher über den Wärmeübertrager unterkühlt ist, siehe Abbildung 7-5 mittig.

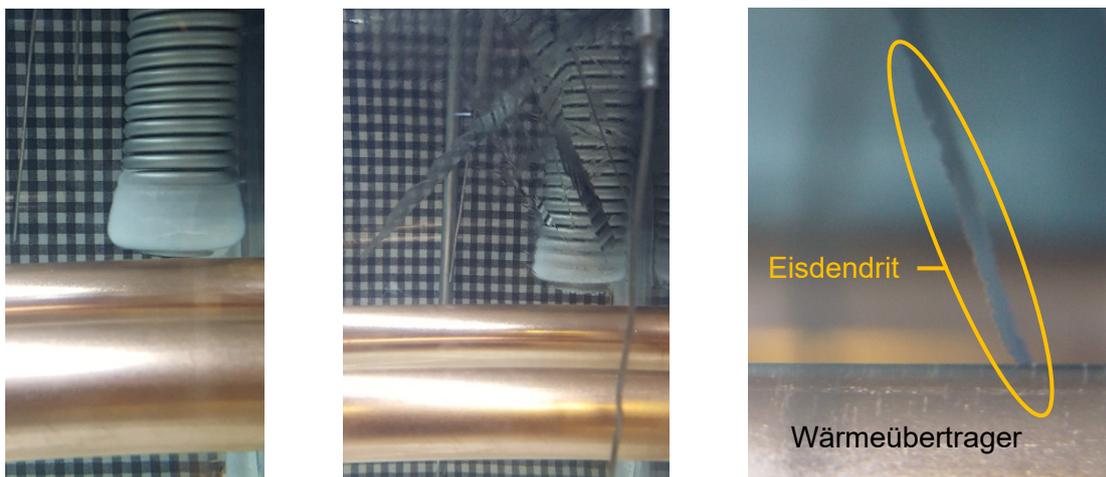


Abbildung 7-5: Eisbildung am Eintauchkühler (links) mit Eisdendritenwachstum (mittig) und Auftreffen eines Eisdendriten auf den Wärmeübertrager mit Auslösen der Eisbildung am Wärmeübertrager (rechts)

Problematisch bei den Versuchen ist, dass sich die Eisdendriten im kompletten unterkühlten Wasser ausbreiten. Die Eisdendriten wachsen entgegen der Konvektionsströmung immer dem

kältesten Wasser nach zum Wärmeübertrager, siehe Abbildung 7-6. Nach gewisser Zeit berühren die Eisdendriten den Wärmeübertrager und lösen dort Eisbildung aus, siehe Abbildung 7-5 rechts. Es beginnt Eiswachstum auf der Rohroberfläche, die Bedingungen eines eisfreien Wärmeübertragers sind damit nicht mehr gegeben.

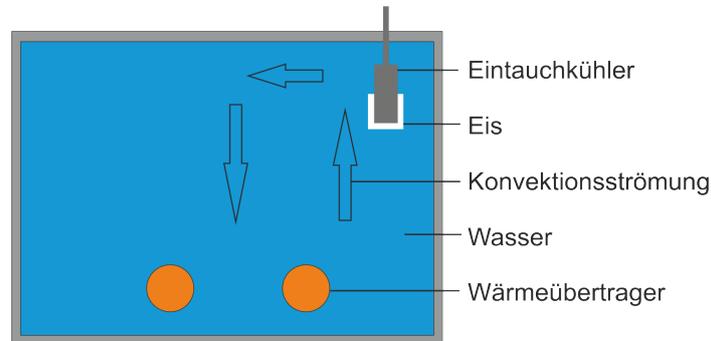


Abbildung 7-6: Eisdendritenwachstum entgegen der Konvektionsströmung im Eisspeicher

Es werden verschiedene Möglichkeiten zur Unterbindung des Eisdendritenwachstums zum Wärmeübertrager untersucht. In Abbildung 7-7 ist links eine mechanische Abtrennung der Eisdendriten dargestellt. Die sich bildenden Eisdendriten werden mit dem Bügel abgetrennt, bevor sie den Wärmeübertrager erreichen. In Abbildung 7-7 ist rechts eine Zerstörung der wachsenden Eisdendriten mit einem Pumpenstrom schematisch dargestellt. Mithilfe einer Pumpe wird eine Strömung im Eisspeicher erzeugt, die die Eisdendriten ab einer bestimmten Entfernung vom Wärmeübertragerrohr zerbrechen lässt. Mittels der Auftriebskraft von Eis in Wasser sollen die abgetrennten Eisdendriten an die Wasseroberfläche im Eisspeicher gelangen. So können sie nicht zum Wärmeübertrager wachsen und dort Eisbildung auslösen.

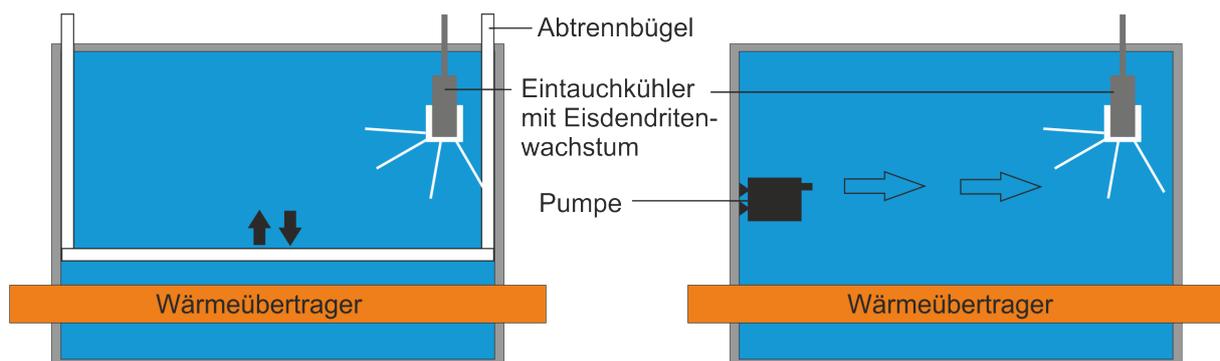


Abbildung 7-7: mechanische Abtrennung der Eisdendriten im Eisspeicher (links) und Zerstören der Eisdendriten durch Pumpenströmung (rechts)

Bei beiden Ansätzen besteht das Problem, dass durch die Bewegung des unterkühlten Wassers im Speicher die Nukleation ausgelöst wird. Es bilden sich kleine Eisdendriten, die zum Rohr gelangen und Eisbildung auslösen, siehe Abbildung 7-8.

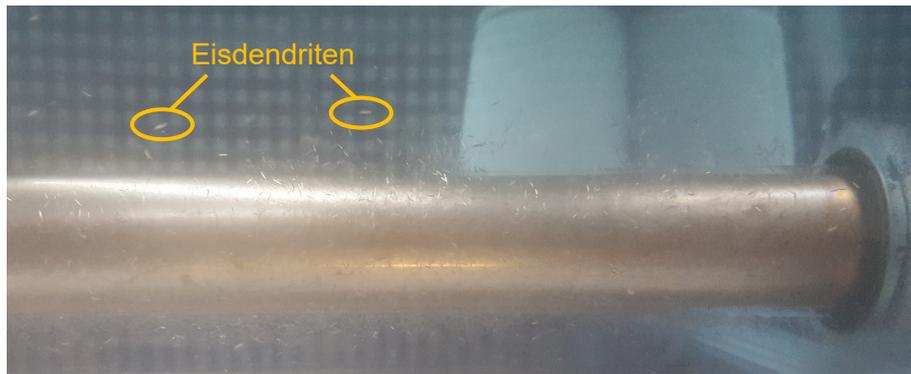


Abbildung 7-8: Mini-Eisdendriten durch Bewegung des unterkühlten Wassers

Die Untersuchungen zeigen, dass ein Eisdendritenwachstum zu den Wärmeübertragerrohren nicht verhindert werden kann. Durch einen möglichst großen Abstand zwischen Wärmeübertrager und Keimstelle kann die Zeitdauer, bis durch einen auftreffenden Eisdendriten Eisbildung am Wärmeübertrager ausgelöst wird, verlängert werden. Diese wird ebenfalls verlängert, wenn eine höhere Kälteträgerfluidtemperatur eingestellt wird. Dies führt zu einer geringeren Beladungsleistung. Es muss eine optimale Kombination gefunden werden zwischen Kälteträgerfluidtemperatur und Dauer von eisfreien Rohren. Ein mögliches Bewertungsmaß wäre die Eismasse pro Unterkühlung und pro Zeit. Im Vergleich zu Koller [4] wäre eine Bildung von 30 bis 40 % Eis, bevor die Eisbildung am Wärmeübertrager entsteht, bereits vorteilhaft, da im Eisspeicher kaum Raum durch den Wärmeübertrager verbraucht wird. Bei Koller [4] kann durch große Wärmeübertrager ebenfalls nicht 100 % Eis gebildet werden.

Um die Problematik des Eisdendritenwachstums zum Wärmeübertrager zu umgehen, muss die Unterkühlung des Wassers und die Eisbildung räumlich getrennt in zwei Speichern stattfinden, was im folgenden Kapitel erläutert wird.

7.3 Zweites Konzept zur Optimierung der Beladung

Die zweite Idee zur technischen Umsetzung der Forschungsergebnisse ist die Verwendung von zwei Behältern, einem Unterkühlungsspeicher und einem Eisspeicher, wie in Abbildung 7-9 dargestellt, zur räumlichen Trennung von Unterkühlung und Eisbildung. Beide Behälter sollen über einen Wasserstrom verbunden sein. Der Unterkühlungsspeicher entspricht dem Versuchsaufbau, der für die Bestimmung der Nukleationstemperatur der verschiedenen Wärmeübertragerrohre verwendet wird, siehe Abbildung 4-2. Im Unterkühlungsspeicher werden Wärmeübertragerrohre mit der geringstmöglichen Nukleationstemperatur verwendet, um eine größtmögliche Unterkühlung des Wassers ohne Eisbildung zu erzielen. Die Kälteträgerfluidtemperatur wird so gewählt, dass sie oberhalb der Nukleationstemperatur liegt. Über eine Überlaufleitung fließt das unterkühlte Wasser in den Eisspeicher. Die Neigung

der Überlaufleitung ist so gering, dass aufgrund der Strömung noch kein Phasenübergang stattfindet. Im Eisspeicher wird das unterkühlte Wasser zur Nukleation angeregt. Dies kann z.B. dadurch erfolgen, dass ein kurz angeschaltetes Peltier-Element den ersten Eiskeim bildet. Eisbildung in Form von sekundärer Nukleation tritt ein, sobald das unterkühlte Wasser auf Eis im Eisspeicher trifft. Pro $\Delta T = 1 \text{ K}$ Unterkühlung des Wassers im Eisspeicher können $0,012 \text{ kg}_{\text{Eis}}$ pro $\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}}$ entstehen, siehe Gl. (2-3). Das übrigbleibende Wasser im Eisspeicher, welches eine Schmelztemperatur von $\vartheta_0 = 0 \text{ °C}$ hat, wird mit einer Pumpe in den untersten Bereich des Unterkühlungsspeichers zurückgepumpt und abgekühlt, um als unterkühltes Wasser wieder in den Eisspeicher zu gelangen. So kann nach und nach der komplette Eisspeicher mit Eis gefüllt werden.

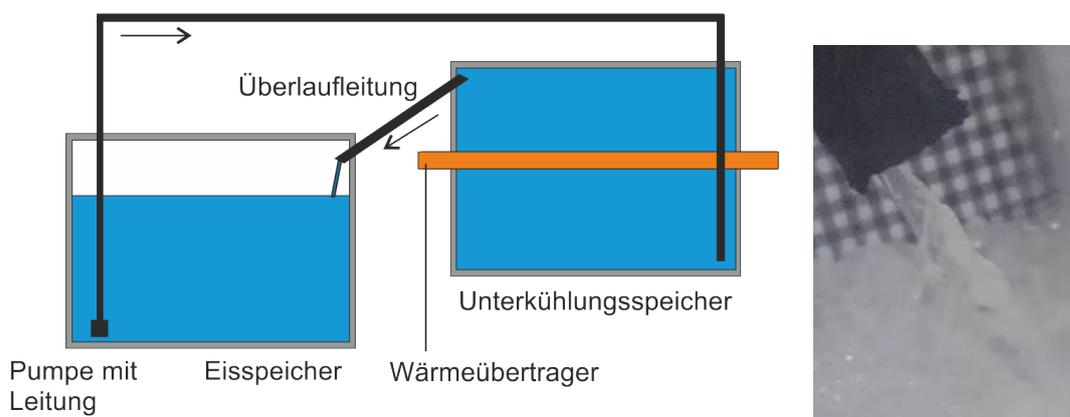


Abbildung 7-9: prinzipieller Aufbau eines Zweispeichersystems (links) und Eisbildung beim Auftreffen von unterkühltem Wasser auf Eiswürfel (rechts)

Das Funktionsprinzip dieses Aufbaus konnte im Rahmen der Dissertation anhand experimenteller Untersuchungen an einem Versuchsaufbau nachgewiesen werden. Wasser kann in technisch nutzbaren Maßstab unterkühlt werden und in den zweiten Speicher überlaufen. Dort findet beim Auftreffen des unterkühlten Wassers auf einen Eiswürfel der Phasenübergang mit Eisbildung statt, vgl. Abbildung 7-9. Das Zweispeichersystem muss weiter optimiert werden, indem Wärmeverluste reduziert werden und die Pumpenleistung für die Wasserzirkulation an die Kühlrate angepasst wird.

7.4 Vergleich der Konzepte mit dem klassischen Eisspeicher

In Abbildung 7-10 ist die Beladungsleistung, in Abbildung 7-11 die eingespeicherte Energie und in Abbildung 7-12 die gebildete Eismasse aufgetragen über der Beladungsdauer für die verschiedenen Eisspeicher-Konzepte.

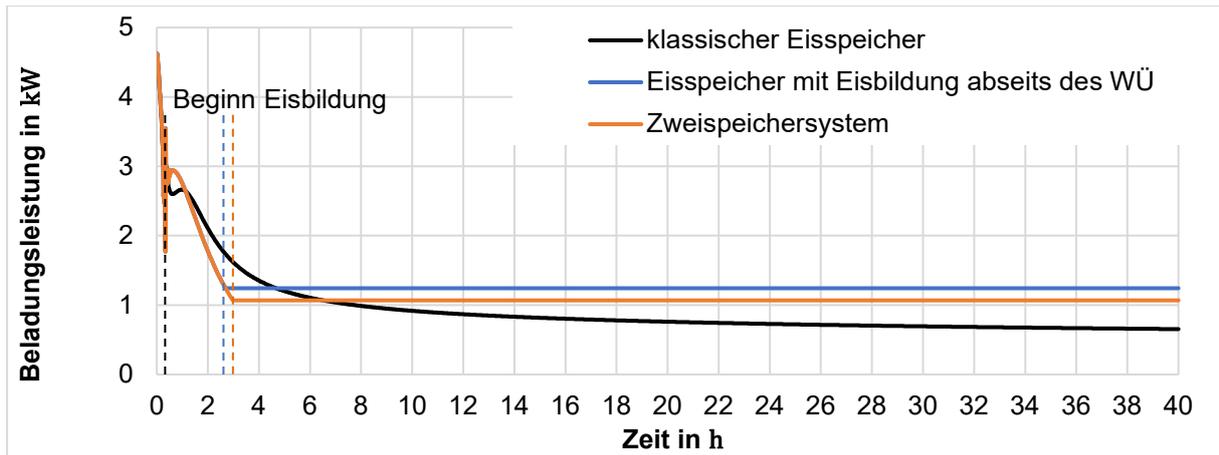


Abbildung 7-10: Beladungsleistung über der Zeit für verschiedene Eisspeicherkonzepte

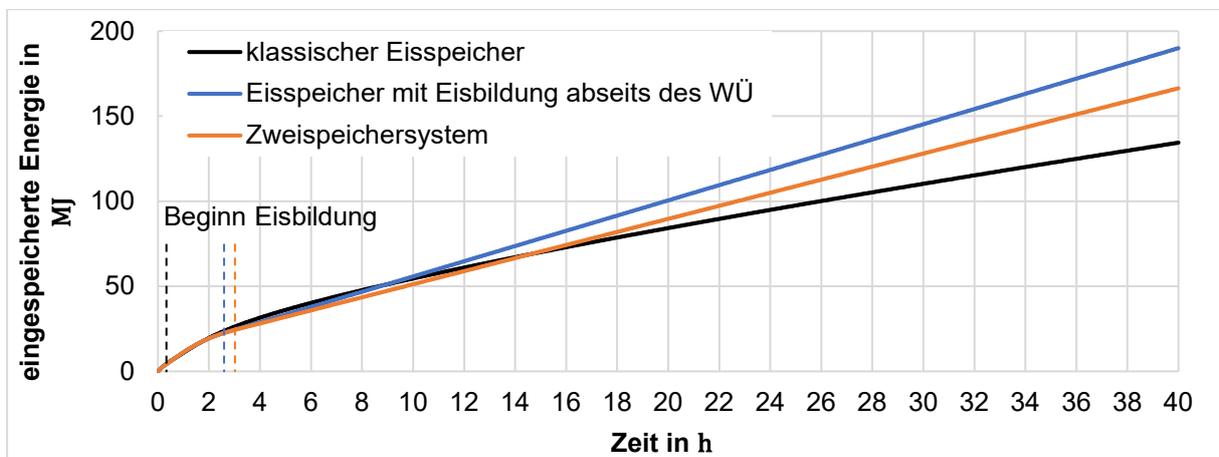


Abbildung 7-11: eingespeicherte Energie über der Zeit für verschiedene Eisspeicherkonzepte

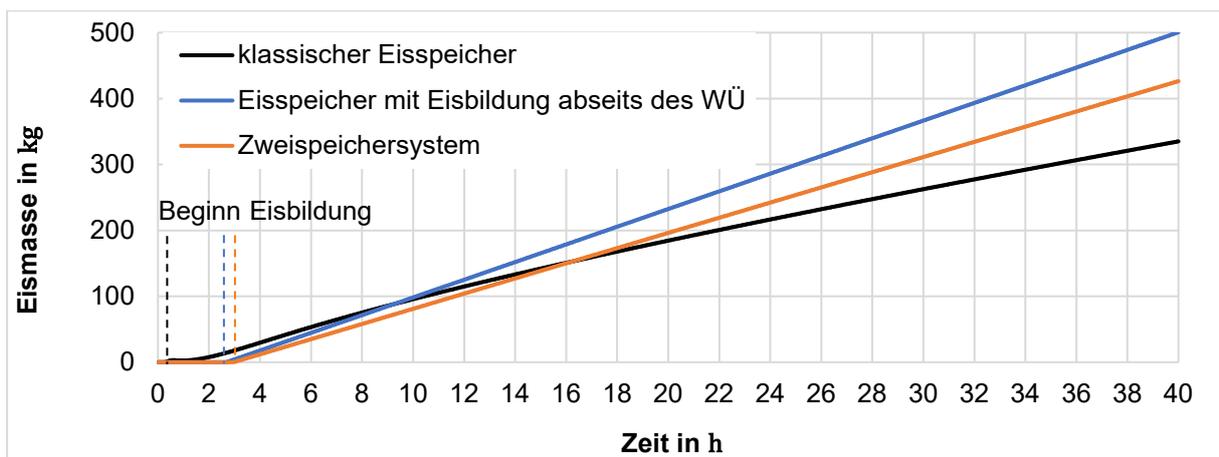


Abbildung 7-12: gebildete Eismasse über der Zeit für verschiedene Eisspeicherkonzepte

Die Verläufe der Größen werden unter Verwendung des in Kapitel 3.2 vorgestellten Modells berechnet. Zum einen wird ein Eisspeicher nach dem ersten Konzept mit Eisbildung abseits

des Wärmeübertragers (WÜ) im Eisspeicher (blau) modelliert. Dies entspricht *Fall B* in Kapitel 3.2.4. Es wird angenommen, dass Eisbildung bei $\vartheta_{\text{H}_2\text{O}} = 0\text{ °C}$ an der Keimstelle abseits des Wärmeübertragers einsetzt. Zum anderen wird das zweite Konzept des Zweispeichersystems (orange) modelliert. Dies entspricht *Fall C1* in Kapitel 3.2.4. Die Eisbildung findet abseits des Wärmeübertragers in einem zweiten Speicher statt. Die Ergebnisse werden mit denen für einen klassischen Eisspeicher nach heutigem Stand der Technik mit Eisbildung auf dem Wärmeübertrager (schwarz) verglichen. Der klassische Eisspeicher entspricht *Fall A1* in Kapitel 3.2.4. Es bildet sich Eis auf der Wärmeübertrageroberfläche sobald diese $\vartheta_{\text{Wa}} = 0\text{ °C}$ erreicht, vgl. Koller [4] und Streit [25].

Die Eingangsgrößen für die Modellierung sind in Tabelle 7-1 aufgeführt. Die Größen entsprechen nicht dem Modell-Eisspeicher aus den Versuchen, sondern sind für die Umsetzung der Forschungsergebnisse an den technischen Maßstab angepasst.

Eisspeicher	
Länge x	1 m
Breite y	0,75 m
Füllhöhe des Wassers	0,75 m
Anfangstemperatur des Wassers $\vartheta_{\text{H}_2\text{O}}$	10 °C
Wärmeübertrager (Rohr)	
Länge l_{Rohr}	1 m
Anzahl $n_{\text{WÜ}}$	5
Außendurchmesser d_a	0,028 m
Innendurchmesser d_i	0,026 m
Nußelt-Korrelation an der Rohraußenseite	Churchill/Chu
Kälteträgerfluid	Ethanol
Massenstrom Ethanol \dot{m}_{EtOH}	3600 kg/h
Temperatur Ethanol ϑ_{EtOH}	-4 °C
Schrittweite bei der Berechnung Δt	60 s

Tabelle 7-1: Eingangsgrößen für die Modellierung der Beladungsleistung

Zu Beginn ist die Beladungsleistung in Abbildung 7-10 für alle Konzepte deckungsgleich. Es wird beim klassischen Eisspeicher (schwarz), beim Eisspeicher mit Eisbildung abseits des Wärmeübertragers (blau) und beim Zweispeichersystem (orange) nur fühlbare Wärme \dot{Q}_{Konv} übertragen, d.h. der gesamte entzogene Wärmestrom führt zu einer Abkühlung des Wassers im Speicher. Die Beladungsleistung \dot{Q}_i nimmt ab, da mit zunehmender Abkühlung des Wassers die Temperaturdifferenz zwischen Wasser und Wärmeübertrageroberfläche sinkt. In diesem

Zeitraum wird der Eisspeicher als Kaltwasserspeicher betrieben. Nach 16 Minuten setzt Eisbildung beim klassischen Eisspeicher (schwarz) ein. Die Kurven driften auseinander. Beim klassischen Eisspeicher wird ab dann zum einen über den Anteil der fühlbaren Wärme \dot{Q}_{Konv} das Wasser im Speicher weiter abgekühlt und zum anderen nimmt der Latentwärmeanteil \dot{Q}_{schmelz} durch Eisbildung zu. Das heißt, es findet bereits Eisbildung statt, während das Wasser im Speicher durch die Eisschicht hindurch auf $\vartheta_{\text{H}_2\text{O}} = 0 \text{ °C}$ abgekühlt wird, da die Wärmeübertrageroberfläche bereits $\vartheta_{\text{Wa}} = 0 \text{ °C}$ erreicht hat. Die Dämmwirkung der Eisschicht und die abnehmende Temperaturdifferenz zwischen Wasser und Wärmeübertrageroberfläche führen zu einer weiteren Abnahme der Beladungsleistung \dot{Q}_i . Nach ca. zehn Stunden bei Erreichen von $\vartheta_{\text{H}_2\text{O}} = 0 \text{ °C}$ wird reine Latentwärme \dot{Q}_{schmelz} übertragen, das Wasser im Speicher gefriert und die Wassertemperatur im Speicher beträgt konstant $\vartheta_{\text{H}_2\text{O}} = 0 \text{ °C}$. Obwohl keine Abnahme der Temperatur des Wassers im Speicher mehr stattfindet, nimmt die Beladungsleistung \dot{Q}_i weiter ab. Grund für diese Abnahme ist die Dämmwirkung der sich auf dem Wärmeübertrager bildenden Eisschicht. Wenn die Eisschicht dick genug ist, bricht die Beladungsleistung \dot{Q}_i ein [4]. Die Zunahme der eingespeicherten Energie und gebildeten Eismasse verringert sich mit zunehmender Beladungsdauer durch die abnehmende Beladungsleistung.

Beim Eisspeicher mit Eisbildung abseits des Wärmeübertragers (blau) wird bis zum Knick in der Beladungsleistung bei 2 Stunden und 43 Minuten nur fühlbare Wärme \dot{Q}_{Konv} übertragen, danach führt der gesamte entzogene Wärmestrom \dot{Q}_i zur Eisbildung \dot{Q}_{schmelz} abseits des Wärmeübertragers an der Keimstelle, vgl. Abbildung 7-12, da die Wassertemperatur bereits bei 0 °C liegt. Ohne dämmende Eisschicht bleibt die Beladungsleistung konstant, die Eismasse und die eingespeicherte Energie, vgl. Abbildung 7-11, wächst linear mit der Beladungsdauer an. Die Beladungsleistung, die gebildete Eismasse und die eingespeicherte Energie sind größer als beim klassischen Eisspeicher und zeigen keine Abnahme bzw. keine verringerte Zunahme über der Beladungsdauer. Die aufgezeigten Verläufe gelten aber nur solange kein Eisdendritenwachstum zum Wärmeübertragerrohr stattfindet. Sobald Eisbildung am Wärmeübertragerrohr ausgelöst wird, findet eine Verschlechterung der Beladungsleistung, der eingespeicherten Energie und der gebildeten Eismasse analog zum klassischen Eisspeicher statt. Die Beladungsleistung \dot{Q}_i für das neuartige Zweispeichersystem (orange) teilt sich auf in zunächst rein fühlbare Wärme \dot{Q}_{Konv} und ab dem Knick in der Beladungskurve bei 3 Stunden in reine Latentwärme \dot{Q}_{schmelz} . Beim Knick beginnt die Umwälzung des Wassers. Deren Start ist mit Erreichen von unterkühltem Wasser mit $\vartheta_{\text{H}_2\text{O}} = -1 \text{ °C}$ definiert. Eis wächst im Eisspeicher, vgl. Abbildung 7-12, der Unterkühlungsspeicher bleibt eisfrei. Das Wasser im Unterkühlungsspeicher kann ohne dämmende Eisschicht auf dem Wärmeübertrager unterkühlt werden. Es wird eine konstante Wassermasse im Speicher angenommen, d.h. die gleiche Menge an unterkühltem Wasser, die in den Eisspeicher strömt, gelangt mit $\vartheta_0 = 0 \text{ °C}$ zurück in

den Unterkühlungsspeicher. Der Umwälzmassenstrom ist so eingestellt, dass die Wassertemperatur konstant $\vartheta_{\text{H}_2\text{O}} = -1 \text{ °C}$ beträgt. Es findet dauerhaftes Eiswachstum im Eisspeicher statt. Die Beladungsleistung zeigt keine Verschlechterung, sondern ist konstant und liegt ab sieben Stunden deutlich über der Beladungsleistung des klassischen Eisspeichers. Die eingespeicherte Energie, vgl. Abbildung 7-11, und die gebildete Eismasse liegen nach ca. 15 bzw. 16 Stunden über den Werten für den klassischen Eisspeicher und zeigen einen linearen Anstieg über der Beladungsdauer.

Die Beladungsleistung, die eingespeicherte Energie und die gebildete Eismasse für das Zweispeichersystem sind etwas niedriger als für das erste Konzept mit Eisbildung abseits des Wärmeübertragers aber innerhalb des Eisspeichers. Im Zweispeichersystem kann kein kritisches Eisdendritenwachstum stattfinden, das Eisbildung am Wärmeübertrager auslöst. Somit ist im Gegensatz zum ersten Konzept ein dauerhafter Betrieb mit eisfreiem Wärmeübertrager im Unterkühlungsspeicher möglich. Die aufgezeigten Verläufe können dauerhaft erreicht werden. Daher stellt das Zweispeichersystem die beste Lösung zur Optimierung von Eisspeichern dar.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Der Anteil erneuerbarer Energien am Endenergieverbrauch für Wärme und Kälte steigt. Um das fluktuierende Angebot der erneuerbaren Energien auszugleichen, werden thermische Energiespeicher benötigt. Eisspeicher werden z.B. in Kombination mit einer Kältemaschine genutzt, um die Differenz zwischen Kälteangebot und -nachfrage auszugleichen. Bei der Beladung der Eisspeicher bildet sich, sobald die Nukleationstemperatur unterschritten wird, eine Eisschicht auf der Wärmeübertrageroberfläche. Die Dämmwirkung der Eisschicht führt zu einer Abnahme der Beladungsleistung über der Beladungsdauer. Durch ein Absenken der Nukleationstemperatur – der Temperatur der Wärmeübertrageroberfläche, bei der Eisbildung einsetzt – kann die Beladung von Eisspeichern verbessert werden.

In der vorliegenden Arbeit wird die Nukleation an Wärmeübertrageroberflächen in einem Eisspeicher experimentell und theoretisch untersucht, um die Nukleationstemperatur zu bestimmen und Optimierungsmöglichkeiten für Eisspeicher aufzuzeigen. Dazu wird ein Versuchsstand zur Vermessung der minimal erreichbaren Wassertemperatur vor Einsetzen der Eisbildung unter Verwendung von Wärmeübertragerrohren aus verschiedenen Materialien (Kupfer, Edelstahl, Aluminium, Kunststoff) mit verschiedenen Oberflächenbearbeitungen (elektropoliert, sandgestrahlt, plasmabeschichtet) aufgebaut. Im Eisspeicher werden verschiedene Wasserqualitäten (Reinstwasser, demineralisiertes Wasser, Leitungswasser) verwendet. Es wird der Einfluss der Rauheitskenngrößen R_a und R_z bzw. des Krümmungswinkels der Wärmeübertrageroberfläche β , des Kontaktwinkels θ sowie des Wassers auf die Nukleation untersucht.

Für die theoretische Betrachtung wird ein Modell erstellt, mit dem unter Verwendung der klassischen Nukleationstheorie die Nukleationstemperatur der Wärmeübertrageroberfläche bestimmt werden kann. Hierzu werden die Kenngrößen Krümmungswinkel der Wärmeübertrageroberfläche β , der sich aus dem Rauheitsprofil ergibt, und Kontaktwinkel θ der Wärmeübertrageroberfläche benötigt. Mit einem zweiten Modell lässt sich die Beladungsleistung, die eingespeicherte Energie und die gebildete Eismasse in Abhängigkeit von der Nukleationstemperatur und dem Ort der Eisbildung über der Beladungsdauer berechnen.

Das Modell zur Berechnung der Nukleationstemperatur nach der klassischen Nukleationstheorie ergibt, dass die Nukleationstemperatur unter Verwendung einer möglichst glatten Oberfläche des Wärmeübertragers am weitesten abgesenkt werden. Zusätzlich sollte der Keim in Wasser, der die Eisbildung auslöst, einen möglichst großen Kontaktwinkel auf dem Wärmeübertrager bilden.

Die experimentellen Untersuchungen ergeben, dass mit Leitungswasser im Eisspeicher weiter unterkühlt werden kann als mit Reinstwasser. Weder eine Gefrierpunktabenkung durch Salze im Leitungswasser noch korrosive Effekte können eine Erklärung dafür liefern. Grund sind die im Leitungswasser gelösten Elektrolyte, die die Nukleation stören und der erhöhte Eisengehalt gegenüber Reinstwasser. Das Leitungswasser ist leicht alkalisch und wird über der Versuchsdauer alkalischer, während die Leitfähigkeit mit ca. $330 \mu\text{S cm}^{-1}$ annähernd konstant bleibt. Das leicht saure Reinstwasser wird zunehmend saurer, die Leitfähigkeit von ca. $1 \mu\text{S cm}^{-1}$ nimmt leicht zu. Um den Einfluss des Wassers auf die Nukleation besser zu verstehen, sollte eine biologische und chromatographische Untersuchung des Wassers und entstehender Ablagerungen erfolgen. Das Wasser sollte vor dem Einfüllen in den Eisspeicher und nach einer Messreihe analysiert werden. Um den Einfluss korrosiver Effekte auf die Oberflächenbeschaffenheit zu erkennen, ist eine Vermessung der Rauheit der Rohre nach einer Messreihe im Eisspeicher angeraten.

Nach der Betrachtung der Rauheitskenngößen R_a und R_z kann weiter unterkühlt werden, umso rauer die Wärmeübertrageroberfläche ist. Eine größere Unterkühlung ist möglich, umso kleiner der Kontaktwinkel ist. Dabei wird der Kontaktwinkel betrachtet, den ein Wassertropfen von vollentsalztem Wasser in Luftatmosphäre auf der Wärmeübertrageroberfläche bildet. Für weitere Untersuchungen sollte ein möglicher Einfluss einer anderen Wasserqualität auf den vermessenen Kontaktwinkel betrachtet werden.

Unter Berücksichtigung aller Versuche kann bei Verwendung von elektropolierten Edelstahlrohren und Leitungswasser mit einer durchschnittlichen minimalen Wassertemperatur vor Einsetzen der Eisbildung von $-4,5 \text{ °C}$ am weitesten unterkühlt werden. Kunststoffrohre aus Polyamid eignen sich aufgrund der geringen Unterkühlbarkeit und der geringen Beladungsleistung bedingt durch die schlechte Wärmeleitfähigkeit nicht für den Einsatz im Eisspeicher. Weitere Untersuchungen mit tatsächlich hydrophoben Beschichtungen mit Kontaktwinkeln $\theta \gg 90^\circ$ wären interessant.

Beim Vergleich zwischen experimentellen und theoretischen Ergebnissen ergibt sich zunächst ein Widerspruch. Hier muss beachtet werden, dass im Modell der Kontaktwinkel θ , den ein Eiskeim in Wasser auf dem glatten Wärmeübertrager bildet, verwendet wird. Offensichtlich stimmt dieser nicht überein mit dem Kontaktwinkel θ , den ein Wassertropfen in Luftatmosphäre auf demselben Wärmeübertrager bildet, der für die Erklärung der experimentellen Ergebnisse herangezogen wurde. Der Einfluss des Kontaktwinkels kann somit nicht mit den experimentellen Ergebnissen verglichen werden. Eine tiefere Unterkühlung ist möglich, umso kleiner der Kontaktwinkel eines Wassertropfens in Luftatmosphäre und umso größer der Kontaktwinkel eines Eiskeims in Wasser auf der untersuchten Wärmeübertrageroberfläche ist. Das bedeutet, die Wärmeübertrageroberfläche muss für Wasser gut benetzbar sein.

Beim Rauheitseinfluss besteht ein Unterschied zwischen den Rauheitskenngrößen R_a und R_z und dem Krümmungswinkel der Wärmeübertrageroberfläche β . Die laut den Rauheitskenngrößen R_a und R_z rauere Oberfläche kann für den Eiskeim aufgrund eines kleineren Krümmungswinkels der Wärmeübertrageroberfläche β glatter sein. Hier kommt es auf den Abstand der Rauheitsspitzen und nicht nur auf die Höhe der Rauheitsspitzen an. Das Rauheitsprofil und damit der Krümmungswinkel der Wärmeübertrageroberfläche β ist für die Bestimmung der Nukleation exakter. Für weitere Betrachtungen des Einflusses der Rauheit der Wärmeübertrageroberfläche auf die Nukleation sollte nur noch das Rauheitsprofil mit dem Krümmungswinkel der Wärmeübertrageroberfläche β herangezogen werden, nicht mehr die Rauheitskenngrößen R_a und R_z . Damit ergibt sich übereinstimmend zwischen Modell und Versuchen, dass eine in der Größenordnung des kritischen Keimradius glattere Wärmeübertrageroberfläche zu einer größeren Unterkühlung führt. Weitere Wärmeübertrager mit diesen Eigenschaften sollten hinsichtlich der maximal möglichen Unterkühlung untersucht werden.

Die Modellierung der Beladungsleistung in Abhängigkeit von der Nukleationstemperatur ermöglicht eine Bewertung von Konzepten mit verschiedenen Orten der Eisbildung. Durch die Absenkung der Nukleationstemperatur des Wärmeübertragers im Eisspeicher kann die Beladungsleistung gegenüber einem klassischen Eisspeicher mit Eisbildung auf dem Wärmeübertrager deutlich gesteigert werden. Dasselbe gilt für die gebildete Eismasse und die eingespeicherte Energie. Alle drei Größen zeigen keinen Rückgang über der Beladungsdauer, da die Dämmwirkung durch die Eisschicht entfällt.

Für die technische Umsetzung der Forschungsergebnisse ist ein Konzept mit Eisbildung ohne Dämmwirkung abseits des Wärmeübertragers an einer Keimstelle denkbar. Hier stellt Eis dendritenwachstum von der Keimstelle an den Wärmeübertrager ein Problem dar. Um dieses Problem zu beheben, sollte ein Zweispeichersystem mit räumlich getrennter Unterkühlung und Eisbildung aufgebaut werden. Damit kann eine Unterkühlung des Wassers in einem Speicher ohne Eisbildung an den Wärmeübertrageroberflächen erzielt werden. Während die Beladungsleistung konstant hoch ist, wird in einem separaten Speicher aus dem unterkühlten Wasser Eis erzeugt. In der Fortführung sollte ein Prototyp des Zweispeichersystems aufgebaut und im Langzeitbetrieb auf Funktionalität getestet werden. Die Dimensionierung kann über das erstellte Modell erfolgen. Das Zweispeichersystem sollte zum einen in Kombination mit einer Kältemaschine im Dauerbetrieb getestet werden. Dabei wird überschüssige Kälte der Kältemaschine im Zweispeichersystem zwischengespeichert und bei Bedarf wieder zur Verfügung gestellt. Zum anderen sollte die Kombination des Zweispeichersystems mit einer Wärmepumpe im saisonalen Betrieb getestet werden. Der Eisspeicher dient im Winter als Wärmequelle für die Wärmepumpe und wird über den Sommer regeneriert.

Um das Modell zur Bestimmung der Nukleationstemperatur sinnvoll nutzen zu können, müsste

der Kontaktwinkel für einen Eiskeim auf der Wärmeübertrageroberfläche in Wasser bestimmt werden. Hierfür wäre eine Auswertung der Oberflächenenergie der Wärmeübertrageroberflächen interessant. Dann kann das Modell für die Nukleationstemperatur und das Modell für die Beladungsleistung zusammengebracht und der Eisspeicher samt Wärmeübertrager ausgelegt werden.

Im Weiteren wäre eine genauere Untersuchung der Konvektionsströmungen im Eisspeicher interessant. Dazu könnte die Strömung im Eisspeicher durch thermochrome Farben mit temperaturbedingter Farbänderung sichtbar gemacht werden. Um einen Einfluss der thermochromen Farben auf die Nukleation auszuschließen wäre eine Modellierung des gesamten Speichers sinnvoller.

Literaturverzeichnis

- [1] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi): “Erneuerbare Energien in Zahlen: Nationale und internationale Entwicklung im Jahr 2017”, Frankfurt am Main, 2018.
- [2] Koller, T.; Zetzsche, M.; Müller-Steinhagen, H.: “Betriebserfahrungen für solares Kühlen mit einer Ammoniak/Wasser-Absorptionskältemaschine” in *Jahrestagung des Deutschen Kälte- und Klimatechnischen Vereins AA.II.1.11*, pp. 1–10, Berlin, 2009.
- [3] Koller, T.; Zetzsche, M.; Müller-Steinhagen, H.: “Gebäudekühlsystem mit NH₃/H₂O-Absorptionskältemaschine und Eisspeicher: Erkenntnisse aus Entwicklung und Betrieb”, *Kälte Klima Aktuell*, vol. 29, no. 2, pp. 68–71, 2010.
- [4] Koller, T.: “Experimentelle Untersuchung und Modellierung eines kleinen Eisspeichers für die solare Kühlung von Gebäuden”, *Dissertation, Institut für Thermodynamik und Wärmetechnik, Universität Stuttgart*, 2012.
- [5] Goy, C.; Grisenti, E.: “Die zwei Facetten von Wasser”, *Physik Journal*, vol. 18, no. 1, pp. 35–41, 2019.
- [6] Goy, C.; Potenza, M.; Dederà, S.: “Shrinking of Rapidly Evaporating Water Microdroplets Reveals their Extreme Supercooling”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 120, no. 1, 015501-1–6, 2018.
- [7] Fauchoux, M., et al.: “Influence of surface roughness on the supercooling degree: Case of selected water/ethanol solutions frozen on aluminium surfaces”, *International Journal of Refrigeration*, vol. 29, no. 7, pp. 1218–1224, 2006.
- [8] 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, pp. 1–5, 2014.
- [9] Guo, P., et al.: “Icephobic/anti-icing properties of micro/nanostructured surfaces”, *Advanced Materials*, vol. 24, no. 19, pp. 2642–2648, 2012.
- [10] Wang, H.; He, G.; Tian, Q.: “Effects of nano-fluorocarbon coating on icing”, *Applied Surface Science*, vol. 258, no. 18, pp. 7219–7224, 2012.
- [11] Haupt, M.I.; Barz, J.: “Anti-Eis-Oberflächenbeschichtungen: Plasmaverfahren für große Flächen”, *Vakuum in Forschung und Praxis*, vol. 27, no. 1, pp. 28–32, 2015.
- [12] Grimmer, P., et al.: “Energy Efficient De-Icing by Superhydrophobic and Icephobis

-
- Polyurethane Films Created by Microstructuring and Plasma-Coating”, *SAE International; Technical Paper*, 2015.
- [13] Na, B.; Webb, R.L.: “A fundamental understanding of factors affecting frost nucleation”, *Int. J. Heat Mass Transfer*, no. 46, pp. 3797–3838, 2003.
- [14] Langeheinecke, K.-J.: “Auswirkungen der Keimbildungsphase auf Reifbildungsvorgänge an gekühlten und überströmten ebenen Platten”, *Dissertation, TU Darmstadt*, 2005.
- [15] Wakamoto, S., et al.: “Study of the stability of supercooled water in an ice generator”, *ASHRAE Transactions*, no. 102(2), pp. 142–150, 1996.
- [16] Wang, H.; He, G.; Tian, Q.: “Experimental study of the supercooling heat exchanger coated with fluorocarbon coating”, *Energy and Buildings*, vol. 55, pp. 526–532, 2012.
- [17] Ernst, G., et al.: “Experimentelle Untersuchung des Einflusses der Oberflächenrauheit der wärmeübertragenden Wand auf das Unterkühlen von Wasser im durchströmten Wärmeübertrager” in *Jahrestagung des Deutschen Kälte- und Klimatechnischen Vereins AA.II.1.17*, pp. 1–11, Dresden, 2015.
- [18] Oechsle, U.; Spindler, K.: “Eisspeicher - Stand der Technik und Ansatzpunkte zur Optimierung der Beladung sowie deren Modellierung” in *Jahrestagung des Deutschen Kälte- und Klimatechnischen Vereins AA II.1.12*, pp. 1–13, Kassel, 2016.
- [19] Oechsle, U.; Spindler, K.: “Investigation of micro- and nanostructured coatings for heat exchanger surfaces in an ice store”, *J. Phys.: Conf. Ser.*, vol. 745, no. 032135, pp. 1–8, 2016.
- [20] Oechsle, U.; Spindler, K.: “Investigation of the nucleation temperature of different heat exchanger surfaces in an ice store”, *25th IIR International Congress of Refrigeration, August 24-30, Montreal, Canada*, no. 164, pp. 555–562, 2019.
- [21] Kerskes, H.: “Thermische Energiespeicher: Umdruck zur Vorlesung”, Universität Stuttgart, Institut für Thermodynamik und Wärmetechnik, 2016.
- [22] Urbaneck, T.: “Kältespeicher: Grundlagen, Technik, Anwendung”, *Oldenbourg Verlag*, München, 2012.
- [23] Knight, C.A.: “The Freezing of Supercooled Liquids: Commission on College Physics”, *Van Nost. Reinhold, U.S.*, 1967.
- [24] Schultz, L.; Freudenberger, J.: “Physikalische Werkstoffeigenschaften: Vorlesungsskript”, Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden, Institut für Metallische Werkstoffe Dresden, 2003.
-

-
- [25] 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.
- [26] Volmer, M.; Weber, A.: "Keimbildung in übersättigten Gebilden", *Zeitschrift für physikalische Chemie*, no. 119, pp. 277–301, 1926.
- [27] Volmer, M.: "Kinetik der Phasenbildung", *Die chemische Reaktion*, vol. IV, pp. 1–218, 1939.
- [28] Farkas, L.: "Keimbildungsgeschwindigkeit in übersättigten Dämpfen", *Zeitschrift für physikalische Chemie*, no. 125, pp. 236–242, 1927.
- [29] Becker, R.; Döring, W.: "Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen", *Annalen der Physik.*, vol. 5, no. 24, pp. 719–752, 1935.
- [30] Turnbull, D.; Fisher, J.C.: "Rate of Nucleation in Condensed Systems", *The Journal of Chemical Physics*, vol. 17, no. 1, pp. 71–73, 1949.
- [31] Hobbs, P.V.: "Ice Physics", *Clarendon Press, Oxford*, 1974.
- [32] Dufour, L.; Defay, R.: "Thermodynamics of Clouds" in *International Geophysics Series*, 1–255, 1963.
- [33] Defay, R.; Prigogine, I.: "Surface Tension and Adsorption", *Longmans, Green & Co LTD*, 1966.
- [34] Pruppacher, H.; Klett, J.: "Microphysics of Clouds and Precipitation", 2nd ed., *Kluwer Academic Publishers, Dordrecht*, 1997.
- [35] Fletcher, N.H.: "Size Effect in Heterogeneous Nucleation", *The Journal of Chemical Physics*, vol. 29, no. 3, pp. 572–576, 1958.
- [36] Fletcher, N.H.: "The Chemical Physics of Ice", *University Press, Cambridge*, 1970.
- [37] Debenedetti, P.G.: "Metastable Liquids: Concepts and Principles", *Princeton University Press, New Jersey*, 1996.
- [38] Kashchiev, D.: "Nucleation: Basic Theory with Applications", *Butterworth Heinemann, Oxford*, 2000.
- [39] Vehkamäki, H.: "Classical Nucleation Theory in Multicomponent Systems", *Springer, Berlin, London*, 2011.
- [40] Stephan, K., et al.: "Thermodynamik: Band 2: Mehrstoffsysteme und chemische Reaktionen", 15th ed., *Springer*, 2010.
- [41] Stöckel, P.: "Homogene Nukleation in levitierten Tröpfchen aus stark unterkühltem H₂O"
-

-
- und D₂O”, *Dissertation, FU Berlin*, Berlin, 2002.
- [42] Li, Y., et al.: “Ultra-high open-circuit voltage of perovskite solar cells induced by nucleation thermodynamics on rough substrates”, *Scientific Reports*, no. 7, pp. 1–10, 2017.
- [43] Mullin, J.W.: “Crystallization”, 4th ed., *Butterworth Heinemann*, 2001.
- [44] Hyland, R.W.; Wexler, A.: “Formulations for the Thermodynamic Properties of the Saturated Phases of H₂O from 173.15 K to 473.15 K.”, *ASHRAE Transactions*, vol. 89, no. 2, pp. 500–520, 1983.
- [45] Hare, D.E.; Sørensen, C.M.: “The density of supercooled water. II. Bulk samples cooled to the homogeneous nucleation limit”, *J. Chem. Phys.*, no. 87, pp. 4840–4845, 1987.
- [46] Verein Deutscher Ingenieure (VDI) - Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (GVC): “VDI-Wärmeatlas: Mit 320 Tabellen”, 11th ed., Berlin, Springer Vieweg, 2013.
- [47] Spindler, K.: “Grundlagen der Wärmeübertragung: Umdruck zur Vorlesung”, Universität Stuttgart, Institut für Thermodynamik und Wärmetechnik, 2016.
- [48] The International Association for the Properties of Water and Steam: IAPWS G12-15: Guideline on Thermodynamic Properties of Supercooled Water, [Online], <http://www.iapws.org/relguide/Supercooled.html>, Oktober 2019.
- [49] Pátek, J., et al.: “Reference Correlations for Thermophysical Properties of Liquid Water at 0,1 MPa”, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 38, no. 1, pp. 21–30, 2009.
- [50] Huber, M.L., et al.: “New International Formulation for the Thermal Conductivity of H₂O”, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 41, no. 3, p. 33102, 2012.
- [51] Coles, W.D.: “Experimental Determination of the Thermal Conductivity of Low Density Ice”, *National Advisory Committee for Aeronautics. Lewis Flight Propulsion Lab., Cleveland, OH, United States*, Washington, United States NACA-TN-3143, 1954.
- [52] Drillon, H.E.; Penoncello, S.G.: “A Fundamental Equation for the Calculation of the Thermodynamic Properties of Ethanol”, *Int. J. Thermophysics*, vol. 25, no. 2, pp. 321–335, 2004.
- [53] Yaws, C.L.: “Chemical Properties Handbook.”, *McGraw-Hill Education*, New York u.a., 1999.
- [54] National Institute of Standards and Technology: Material Properties: OFHC Copper, [Online],
-

-
- https://trc.nist.gov/cryogenics/materials/OFHC%20Copper/OFHC_Copper_rev1.htm,
Oktober 2019.
- [55] Baehr, H.D.; Stephan, K.: "Wärme- und Stoffübertragung", 8th ed., *Springer Vieweg*, Berlin, Heidelberg, 2013.
- [56] Engel, L.: "Modellversuche zum Vereisungsverhalten von Wärmeübertragerrohren in einem Eisspeicher", *Bachelorarbeit - nicht veröffentlicht, Institut für Gebäudeenergetik, Thermotechnik und Energiespeicherung, Universität Stuttgart*, Stuttgart, 2018.
- [57] Würtemberger, S.: "Untersuchung der Eisbildung an verschiedenen Wärmeübertrageroberflächen in einem Eisspeicher", *Bachelorarbeit - nicht veröffentlicht, Institut für Gebäudeenergetik, Thermotechnik und Energiespeicherung, Universität Stuttgart*, Stuttgart, 2019.
- [58] Merkel, T.; Lehnert, C.: "Process for depositing ceramic or organoceramic material on a substrate", United States US009169552B2, Patent, 27. Okt 2015.
- [59] Wenzel, R.N.: "Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water", *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 28, no. 8, pp. 988–994, 1936.
- [60] Busch, M.; Eyb, G.; Messner, J.: "Messtechnik an Maschinen und Anlagen: Vorlesungsmanuskript zur Vorlesung Messtechnik I, Teil A Grundlagen", Stuttgart, 2018.
- [61] Roach, A.: "Statistik für Ingenieure: Wahrscheinlichkeitsrechnung und Datenauswertung endlich verständlich", *Springer Spektrum*, 2014.
- [62] AQA GmbH: "BEFUND WasserCheck", Januar 2019.
- [63] Bechmann, W.; Bald, I.: "Einstieg in die physikalische Chemie für Naturwissenschaftler", 6th ed., *Springer Spektrum*, Berlin, 2018.
- [64] Baur, E.; Osswald, T.A.; Rudolph, N.: "Saechtling Kunststoff Taschenbuch", 31st ed., *Carl Hanser Verlag*, München, 2013.
- [65] Niewa, R.: "Grundzüge der angewandten Chemie: Vorlesungsmanuskript", Universität Stuttgart, Institut für Anorganische Chemie, 2011.
- [66] Deutsches Institut für Normung (DIN): "DIN EN 14868: Korrosionsschutz metallischer Werkstoffe - Leitfaden für die Ermittlung der Korrosionswahrscheinlichkeit in geschlossenen Wasser-Zirkulationssystemen", 2005.
- [67] Becker, A.: "Untersuchungen zum Einfluss von Inhibitoren auf die Lochkorrosion Typ I in Trinkwasser-Installationen aus Kupfer", *Dissertation, RWTH Aachen University*, Aachen, 2009.
-

- [68] Hupfeld, J.: "Elektrochemische Grundlagen der Korrosion", *schaden prisma*, vol. 14, no. 4, pp. 61–68, 1985.
- [69] Ende, D.: "Was bei der Wasserbehandlung zu beachten ist: Aluminium in Warmwasser-Heizungsanlagen", *SBZ - Sanitär.Heizung.Klima*, no. 9, pp. 50–53, 2008.
- [70] Ende, D.: "Heizungswasser optimieren", *SBZ - Sanitär.Heizung.Klima*, no. 6, pp. 168–171, 2015.
- [71] Meewisse, J.: "Fluidized Bed Ice Slurry Generator for Enhanced Secondary Cooling Systems", *Dissertation, Faculty of Design, Engineering and Production, TU Delft*, 2004.
- [72] Manka, A.A.: "Phase Transition of Water: From Vapor to Supercooled Droplets to Ice", *Dissertation, Universität Köln*, 2011.

Anhang

A.1 Nußelt-Korrelationen

Innerer Wärmeübergangskoeffizient

Auf der Innenseite des Rohres liegt erzwungene Konvektion durch den Ethanolmassenstrom vor. Der Wärmeübergangskoeffizient lässt sich aus der Nußelt-Zahl wie folgt berechnen:

$$Nu_i = \frac{\alpha_i \cdot 2 \cdot r_i}{\lambda_{\text{EtOH}}} \quad (\text{A-1})$$

Die folgenden Nußelt-Korrelationen von Gnielinski und Martin stammen aus dem VDI-Wärmeatlas [46, 47]. Bei allen Korrelationen wird davon ausgegangen, dass der thermische und hydrodynamische Anlauf entfällt. Für die Korrelationen wird die Prandtl-Zahl benötigt:

$$Pr = \frac{v_{\text{EtOH}} \cdot \rho_{\text{EtOH}} \cdot c_{\text{EtOH}}}{\lambda_{\text{EtOH}}} \quad (\text{A-2})$$

Zur Charakterisierung der Rohrströmung wird die Reynolds-Zahl verwendet:

$$Re = \frac{w_{\text{EtOH}} \cdot 2 \cdot r_i}{v_{\text{EtOH}}} \quad (\text{A-3})$$

Mit:

$$w_{\text{EtOH}} = \frac{\dot{M}_{\text{EtOH}}}{\rho_{\text{EtOH}} \cdot n_{\text{Rohr}} \cdot \pi \cdot r_i^2}$$

Für laminare Strömung ($Re < 2300$) gilt:

$$Nu_{\text{lam}} = \left(3,66^3 + 0,7^3 + \left(1,615 \cdot \left(Re \cdot Pr \cdot \frac{2 \cdot r_i}{l_{\text{Rohr}}} \right)^{1/3} - 0,7 \right)^3 \right)^{1/3} \left(\frac{Pr}{Pr_W} \right)^{0,11} \quad (\text{A-4})$$

Für turbulente Strömung ($Re > 10^4$) gilt:

$$Nu_{\text{turb}} = \frac{\frac{\xi}{8} \cdot Re \cdot Pr}{1 + 12,7 \cdot \sqrt{\frac{\xi}{8}} \cdot (Pr^{\frac{2}{3}} - 1)} \left(1 + \left(\frac{2 \cdot r_i}{l_{\text{Rohr}}} \right)^{\frac{2}{3}} \right) \left(\frac{Pr}{Pr_W} \right)^{0,11} \quad (\text{A-5})$$

Mit:

$$\xi = (1,8 \cdot \log(Re) - 1,5)^{-2}$$

Für die Strömung im Übergangsbereich ($2300 < Re < 10^4$) gilt:

$$Nu_{\text{ÜB}} = (1 - \gamma) \cdot Nu_{\text{lam},2300} + \gamma \cdot Nu_{\text{turb},10^4} \quad (\text{A-6})$$

Mit:
$$\gamma = \frac{Re - 2300}{10^4 - 2300}$$

$$Nu_{\text{lam},2300} = \left(49,371 + \left(1,615 \cdot \left(2300 \cdot Pr \cdot \frac{2 \cdot r_i}{l_{\text{Rohr}}} \right)^{1/3} - 0,7 \right)^3 \right)^{1/3} \cdot \left(\frac{Pr}{Pr_W} \right)^{0,11}$$

$$Nu_{\text{turb},10^4} = \frac{38,473 \cdot Pr}{1 + 0,78774 \cdot (Pr^{2/3} - 1)} \left(1 + \left(\frac{2 \cdot r_i}{l_{\text{Rohr}}} \right)^{2/3} \right) \cdot \left(\frac{Pr}{Pr_W} \right)^{0,11}$$

Äußerer Wärmeübergangskoeffizient

Auf der Außenseite des Rohres oder bei Eisbildung auf der Außenseite der Eisschicht liegt freie Konvektion vor. Für die Berechnung des äußeren Wärmeübergangskoeffizienten kann zwischen einer Nußelt-Korrelation nach Churchill/Chu [46, 47] und nach Streit [25] ausgewählt werden. Der äußere Wärmeübergangskoeffizient berechnet sich nach Churchill/Chu über die Nußelt-Zahl:

$$Nu_{a,\text{Chu}} = \frac{\alpha_a \cdot \pi \cdot r_a}{\lambda_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (\text{A-7})$$

$$Nu_{a,\text{Chu}} = \left(0,752 + 0,387 \cdot \left(Ra_{\text{Chu}} \cdot \left(1 + \left(\frac{0,559}{Pr_{\text{H}_2\text{O}}} \right)^{9/16} \right)^{-16/9} \right)^{1/6} \right)^2 \quad (\text{A-8})$$

Mit:
$$Pr_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\eta_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}}{\lambda_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$Ra_{\text{Chu}} = \frac{g \cdot |\beta_{\text{H}_2\text{O}}|}{\nu_{\text{H}_2\text{O}}^2} \cdot (\pi \cdot r_a)^3 \cdot (T_{\text{Sp}} - T_{\text{PG}}) \cdot Pr_{\text{H}_2\text{O}}$$

Bei der Berechnung der Rayleigh-Zahl muss der Betrag für den isobaren thermischen Ausdehnungskoeffizienten β verwendet werden, da dieser unterhalb des Dichtemaximums von Wasser bei 3,98 °C negativ wird. Bei 3,98 °C kommt die Konvektion zum Erliegen. Bei der Interpretation der Ergebnisse muss beachtet werden, ob die Konvektionsströmung aufwärts- oder abwärtsgerichtet ist. Mit der Nußelt-Korrelation nach Churchill/Chu hat der äußere Wärmeübergangskoeffizient sein Minimum am Dichtemaximum von Wasser, an dem gilt $\beta = 0$.

Der äußere Wärmeübergangskoeffizient berechnet sich nach Streit über die Nußelt-Zahl:

$$Nu_{a,Streit} = \frac{\alpha_a \cdot 2 \cdot r_a}{\lambda_{H_2O}} \quad (\text{A-9})$$

$$Nu_{a,Streit} = 5,73 + 0,012 \cdot Ra_{Streit}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A-10})$$

Mit:

$$Ra_{Streit} = \frac{g \cdot (2 \cdot r_a)^3}{\nu_{H_2O} \cdot \alpha_{H_2O}} \cdot |x|$$

$$x = \beta_2 \cdot (\vartheta_{PG} - \vartheta_{Sp}) \cdot \left((y \cdot \vartheta^* - z \cdot \vartheta_{PG}) + (y \cdot \vartheta^* - \vartheta_{Sp}) \right)$$

$$\beta_2 = 8 \cdot 10^{-6} K^{-2} \quad \vartheta^* = 3,98 \text{ } ^\circ\text{C} \quad y = 0,725 \quad z = 0,6$$

Die Faktoren y und z wurden von Streit durch Anpassung an seine experimentellen Messdaten bestimmt. Dadurch liegt das Minimum der Rayleigh-Zahl nicht mehr beim Dichtemaximum von Wasser bei $3,98 \text{ } ^\circ\text{C}$ sondern bei ca. $2,6 \text{ } ^\circ\text{C}$. Die Nußelt-Korrelation gibt die von Streit gemessenen Daten bis auf eine mittlere Abweichung von $\pm 11 \%$ wieder für $50 < Ra_{Streit} < 2,3 \cdot 10^6$. Für die in dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse wird die allgemeingültigere Korrelation nach Churchill/Chu für die Bestimmung des äußeren Wärmeübergangskoeffizienten verwendet.

A.2 Berechnungen zur Wärmeübertragung

Auf der Innenseite der Wärmeübertragerrohre liegt erzwungene Konvektion vor. Zur Berechnung des Wärmeübergangswiderstandes auf der Innenseite R_i wird die Nußelt-Korrelation von Gnielinski und Martin [47] verwendet, vgl. Anhang A.1. Die Strömung liegt im Übergangsbereich. Für eine Ethanoltemperatur $\vartheta_{\text{EtOH,ein}} = -3 \text{ °C}$ und Annahmen entsprechend der Versuchsbedingungen ergibt sich für ein Kupferrohr der Wärmeübergangskoeffizient auf der Rohrinneinnenseite zu $\alpha_i = 433 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ und der Wärmeübergangswiderstand auf der Rohrinneinnenseite zu $R_i = 0,09 \text{ K W}^{-1}$.

Der Wärmeleitwiderstand durch das Kupferrohr beträgt $R_{\text{Rohr}} = 9,98 \cdot 10^{-5} \text{ K W}^{-1}$.

Auf der Außenseite der Wärmeübertragerrohre liegt freie Konvektion vor. Zur Berechnung des Wärmeübergangswiderstandes auf der Außenseite wird die Nußelt-Korrelation nach Churchill/Chu [47] verwendet, vgl. Anhang A.1. In Abbildung A-1 sind die Ergebnisse für den berechneten Wärmeübergangskoeffizienten auf der Außenseite des Kupferrohres α_a in Abhängigkeit von der Bezugstemperatur für die Stoffwerte und von der Temperaturdifferenz zwischen Rohroberfläche (= Wand) und Wasser aufgeführt. Die verwendeten Stoffwerte für unterkühltes Wasser bei Bezugstemperatur wurden mit den in Kapitel 3.2.2 aufgeführten Gleichungen bestimmt.

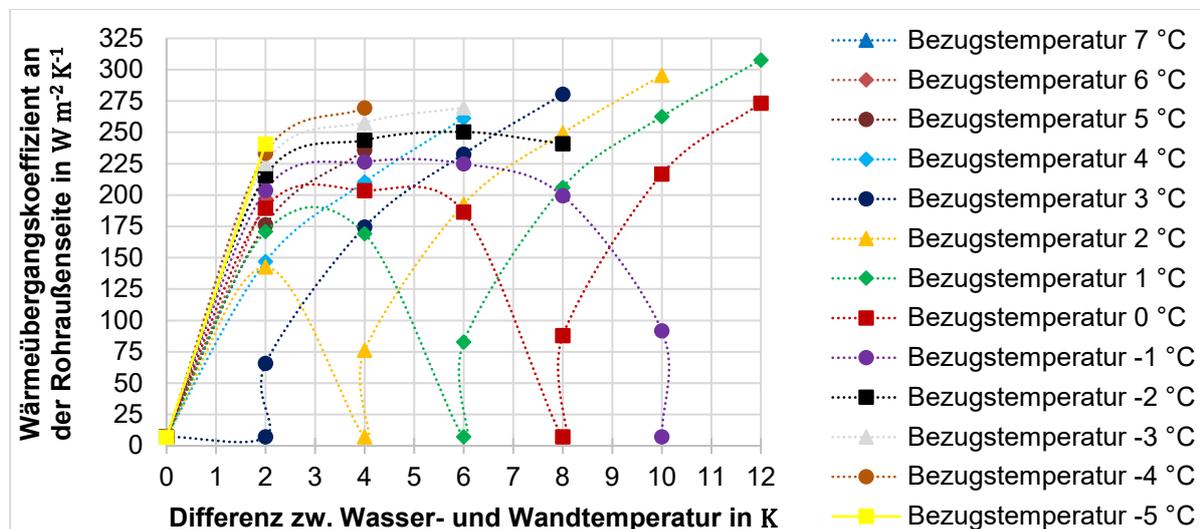


Abbildung A-1: Wärmeübergangskoeffizient auf der Rohraußenseite α_a in Abhängigkeit von der Temperaturdifferenz zwischen Wasser und Rohroberfläche (= Wand) und von der Bezugstemperatur für die Stoffwerte

Der äußere Wärmeübergangskoeffizient α_a wird minimal bei Erreichen der maximalen Dichte bei $\vartheta_{\text{H}_2\text{O}} = 3,98 \text{ °C}$ wenn $\beta = 0$, da die Rayleigh-Zahl $Ra = 0$ wird. α_a ist dann nur noch abhängig von der Wärmeleitfähigkeit des Wassers $\lambda_{\text{H}_2\text{O}}$, die von der Bezugstemperatur abhängt. α_a

wird ebenfalls minimal, wenn die Differenz zwischen Wasser- und Rohroberflächentemperatur 0 wird, da dann ebenfalls $Ra = 0$ gilt. Aus Gl. (A-7) und Gl. (A-8) ergibt sich für $Ra = 0$ das Minimum für den äußeren Wärmeübergangskoeffizienten α_a zu:

$$\alpha_a = \frac{0,752^2 \cdot \lambda_{H_2O}}{\pi \cdot r_a} \quad (\text{A-11})$$

Für den bei den Versuchen interessanten Bereich des unterkühlten Wassers beträgt die Temperaturdifferenz zwischen Ethanol und Wasser ca. 1 K. Dafür ergibt sich ein Wärmeübergangskoeffizient auf der Außenseite von $\alpha_a \approx 116 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ (siehe Abbildung A-1) und ein Wärmeübergangswiderstand $R_a = 0,326 \text{ K W}^{-1}$. Die Differenz zwischen Wand- und Wassertemperatur lässt sich abschätzen zu 0,8 K, der mit beiden Rohren übertragene Wärmestrom zu $\dot{Q}_i = 4,75 \text{ W}$ und der gesamte Wärmewiderstand zu $R = 0,416 \text{ K W}^{-1}$. Der Wärmeleitwiderstand und der Wärmeübergangswiderstand auf der Innenseite sind vernachlässigbar. Es gilt für den Zweirohr-Wärmeübertrager im Modell-Eisspeicher:

$$\begin{aligned} \dot{Q}_i &= \dot{M}_{\text{EtOH}} \cdot c_{\text{EtOH}} \cdot (\vartheta_{\text{EtOH,aus}} - \vartheta_{\text{EtOH,ein}}) = 2 \cdot k \cdot A \cdot (\vartheta_{\text{Sp}} - \vartheta_{\text{EtOH}}) \quad (\text{A-12}) \\ &= 2 \cdot A_a \cdot \alpha_a \cdot (\vartheta_{\text{sp}} - \vartheta_{\text{Wa}}) = 2 \cdot A_i \cdot \alpha_i \cdot (\vartheta_{\text{Wi}} - \vartheta_{\text{EtOH}}) \end{aligned}$$

Mit:
$$\frac{1}{k \cdot A} = \frac{1}{\alpha_i \cdot A_i} + \frac{1}{\lambda \cdot F^*} + \frac{1}{\alpha_a \cdot A_a}$$

Für die Rohre aus Aluminium und Edelstahl ergeben sich aufgrund der unterschiedlichen Stoffwerte leicht abweichende Ergebnisse. Rohre aus Aluminium, Edelstahl und Kupfer ergeben eine nahezu gleich schnelle Abkühlung des Wassers im Eisspeicher und die gleiche Differenz zwischen Wasser- und Ethanoltemperatur. Die Kunststoffrohre benötigen aufgrund der geringeren Wärmeleitfähigkeit und der größeren Wandstärke ca. die dreifache Zeit zur Abkühlung des Wassers im Eisspeicher von 7 °C auf 0 °C, vgl. Kapitel 7.1.

A.3 Genauigkeit der Stoffwerte

Die Gleichungen (3-58) bis (3-60) gelten im Temperaturbereich $253,15 \text{ K} \leq T \leq 383,15 \text{ K}$. Gl. (3-63) lässt sich bis zu einer Temperatur von $253,15 \text{ K}$ einsetzen. Die Gleichungen beziehen sich immer auf flüssiges Wasser, auch wenn es bei Temperaturen unter $273,15 \text{ K}$ als metastabile Flüssigkeit vorliegt. Der Temperaturbereich ist für das Modell ausreichend, da die Unterkühlungsversuche in diesem Temperaturbereich durchgeführt werden. Prinzipiell ist mit diesem Temperaturbereich unter Berücksichtigung der Phasenübergangszahl das Modell zur Bestimmung der Beladungsleistung bis zu einer Temperatur des Ethanol von -20 °C gültig. Die relative Genauigkeit der Gleichungen für die Dichte und den isobaren thermischen Ausdehnungskoeffizienten beträgt $\pm 0,0001 \%$ im größten Teil des stabilen Bereichs und für die spezifische isobare Wärmekapazität $\pm 0,1 \%$ [49]. Für die metastabilen Bereiche werden keine Abschätzungen abgegeben, die Übereinstimmung mit vorhandenen Daten für den unterkühlten Bereich liegt bei Dichte und isobarem thermischen Ausdehnungskoeffizient innerhalb $\pm 0,01 \%$ und für die spezifische isobare Wärmekapazität innerhalb von $\pm 1 \%$ [49]. Die Genauigkeit der dynamischen Viskosität beträgt im stabilen Bereich von Wasser $\pm 1 \%$ und im metastabilen Bereich $\pm 5 \%$ [49].

A.4 Modellierung in EES

Die EES-Programme zur Bestimmung der Nukleationstemperatur und zur Modellierung der Beladungsleistung sind aufgrund ihres Umfangs nicht im Anhang dieser Arbeit aufgeführt. Die Programme sind am Institut archiviert. Im Folgenden finden sich die beiden Grafikenfenster mit Eingangsgrößen für die Modellierung der Nukleationstemperatur und der Beladungsleistung.

Länge des Eisspeichers:	<input type="text" value="0,3"/> [m]
Breite des Eisspeichers:	<input type="text" value="0,34"/> [m]
Höhe des Eisspeichers:	<input type="text" value="0,3"/> [m]
Außendurchmesser der Wärmeübertragungsrohre:	<input type="text" value="0,028"/> [m]
Anzahl der Wärmeübertragungsrohre:	<input type="text" value="2"/>
Volumen des Eisspeichers:	<input type="text" value="0,03023"/> [m ³]
Luftdruck während des Unterkühlungsversuchs:	<input type="text" value="1,013"/> [bar]
Abkühlrate:	<input type="text" value="0,0000556"/> [K/s]

geometrische Abmessungen

Krümmungswinkel der Wärmeübertrageroberfläche:	$\beta = $ <input type="text" value="180"/> [°]
Kontaktwinkel:	$\Theta = $ <input type="text" value="20"/> [°]

[Calculate](#)

Min/Max-Funktion

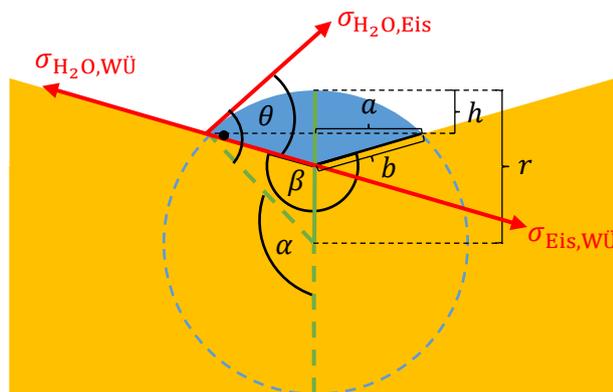


Abbildung A-2: Grafikenfenster mit Eingangsgrößen für die Bestimmung der Nukleationstemperatur

Eingangsgrößen:	
bezüglich Zeit:	
Gesamtdauer des Beladungsvorgangs:	<input type="text" value="10000"/> [s]
Kleinste Zeitschrittweite in der Berechnung:	<input type="text" value="10"/> [s]
Zeitschritt, nach dem ein Tabellenwert angelegt wird:	<input type="text" value="10"/> [s]
Massenstrom Ethanol:	<input type="text" value="1270"/> [kg/h]
Massenstrom Wasser für Fall C2:	<input type="text" value="1"/> [kg/h]
bezüglich Temperatur und Druck:	
Anfangstemperatur des Speichers:	<input type="text" value="10"/> [C]
Temperatur des Ethanols:	<input type="text" value="-3,5"/> [C]
Nukleationstemperatur für Fall A2:	<input type="text" value="-3,5"/> [C]
Einschalttemperatur der Umwälzung für die Fälle C:	<input type="text" value="-2"/> [C]
Druck des Ethanols:	<input type="text" value="101325"/> [Pa]
bezüglich Geometrie:	
Länge des Eisspeichers:	<input type="text" value="0,3"/> [m]
Breite des Eisspeichers:	<input type="text" value="0,34"/> [m]
Füllhöhe des Wassers im Eisspeicher:	<input type="text" value="0,22"/> [m]
Länge der Rohre:	<input type="text" value="0,3"/> [m]
Anzahl der Rohre:	<input type="text" value="2"/>
Außendurchmesser der Rohre:	<input type="text" value="0,028"/> [m]
Innendurchmesser der Rohre:	<input type="text" value="0,026"/> [m]
Erdbeschleunigung:	<input type="text" value="9,81"/> [m/(s ²)]
Berechnungsfall:	<input type="text" value="A2"/> <ul style="list-style-type: none"> Fall A1: Eisbildung um die Rohre bei einer Rohraußentemperatur von 0 °C Fall A2: schlagartige Eisbildung um die Rohre, wenn die Rohraußentemperatur die Nukleationstemperatur erreicht Fall B: Eisbildung abseits der Rohre an einer Keimstelle Fall C1: Eisbildung in einem zweiten Gefäß mit Umwälzung bei Erreichen der Einschalttemperatur und Halten dieser Temperatur Fall C2: Eisbildung in einem zweiten Gefäß mit Umwälzung bei Erreichen der Einschalttemperatur und gewähltem Massenstrom Wasser
Rayleigh- & Nusselt-Korrelation:	<input type="text" value="1"/> <ul style="list-style-type: none"> Fall 1: nach Churchill/Chu Fall 2: nach Streit
für freie Konvektion an der Außenseite der Wärmeübertragerrohre bzw. der Eisschicht	

Abbildung A-3: Grafikfenster mit Eingangsgrößen für die Modellierung des Beladungsvorgangs

A.5 Messtechnik Versuchsstand

Temperaturmessung

	Polynom zur Berechnung der Temperatur ϑ in °C aus der gemessenen Spannung $U = x$ in V
T1	$1,0512407776E17 x^6 - 2,3808809826E14 x^5 + 1,1389281557E11 x^4 + 9,7552000208E7 x^3 - 4,7787358633E5 x^2 + 2,5430878580E4 x + 3,0028585265E-1$
T2	$1,1736140514E17 x^6 - 2,6478503827E14 x^5 + 1,2934247721E11 x^4 + 9,9463353185E7 x^3 - 4,8217193699E5 x^2 + 2,5431992026E4 x + 3,0119698189E-1$
T3	$-3,0460082546E16 x^6 + 1,1837835719E14 x^5 - 1,4219702446E11 x^4 + 9,2651231294E7 x^3 - 4,9859745829E5 x^2 + 2,5729742113E4 x + 6,5536742753E-2$
T4	$-1,9902817515E16 x^6 + 1,0062041022E14 x^5 - 1,4418414191E11 x^4 + 1,0463724974E8 x^3 - 5,0249738112E5 x^2 + 2,5731548453E4 x + 6,5509545710E-2$
T5	$-4,8830352114E16 x^6 + 1,6759538675E14 x^5 - 1,8215900712E11 x^4 + 9,6016604871E7 x^3 - 4,2363190451E5 x^2 + 2,5423643584E4 x + 2,9084093509E-1$
T6	$5,6643849766E16 x^6 - 8,9982440379E13 x^5 - 2,4793236778E8 x^4 + 9,0912642705E7 x^3 - 5,2833876241E5 x^2 + 2,5739802954E4 x + 5,4116762333E-2$
T7	$6,4594596856E16 x^6 - 1,3222658660E14 x^5 + 5,0059535844E10 x^4 + 8,6154975695E7 x^3 - 5,3797711975E5 x^2 + 2,5736790736E4 x + 5,2798256204E-2$
T8	$7,4969647094E16 x^6 - 1,5127217132E14 x^5 + 6,2462414641E10 x^4 + 7,9627742155E7 x^3 - 5,3897903021E5 x^2 + 2,5751451057E4 x + 3,5196692564E-2$
T11	$3,8235704761E14 x^6 + 3,6457913537E13 x^5 - 7,2524825280E10 x^4 + 7,0444434091E7 x^3 - 4,2946378644E5 x^2 + 2,5429637001E4 x + 2,9175786891E-1$
T12	$2,3243107265E16 x^6 - 1,3248779991E13 x^5 - 5,6955934667E10 x^4 + 1,0294084974E8 x^3 - 5,1770214471E5 x^2 + 2,5728206872E4 x + 5,9124821969E-2$
T15	$2,5396870692E16 x^6 - 2,7989201107E13 x^5 - 2,7097091751E10 x^4 + 9,4291312343E7 x^3 - 6,5168417366E5 x^2 + 2,6452976643E4 x - 4,7820397039E-1$
T16	$-1,3673349972E16 x^6 + 6,8194064972E13 x^5 - 8,6788307800E10 x^4 + 7,3669335295E7 x^3 - 6,2191400256E5 x^2 + 2,6484526194E4 x - 5,0385875845E-1$
T17	$3,6673871847E16 x^6 - 6,4992793851E13 x^5 + 2,1242036529E10 x^4 + 6,3438433943E7 x^3 - 6,1940919324E5 x^2 + 2,6288265429E4 x - 3,2472999656E-1$
T18	$9,7969952610E16 x^6 - 2,3225860588E14 x^5 + 1,4585904017E11 x^4 + 6,9841975547E7 x^3 - 6,7224300680E5 x^2 + 2,6427298099E4 x - 4,4426580019E-1$
T19	$-1,1438140195E17 x^6 + 3,9735324804E14 x^5 - 4,0734341027E11 x^4 + 1,2973004069E8 x^3 - 5,7497775941E5 x^2 + 2,6435306948E4 x - 5,4666915932E-1$

Tabelle A-1: Kalibrierkurven der Thermoelemente T1 bis T19

In Tabelle A-1 stehen die Gleichungen für die Umrechnung der Spannung in eine Temperatur

für die verwendeten Thermoelemente, die bei der Kalibrierung berechnet wurden und in LabVIEW hinterlegt sind.

Massenstrom- und Dichtemessung

Zur Messung von Massenstrom und Dichte kommt das Coriolis-Durchflussmessgerät Promass 83M von Endress und Hauser zum Einsatz. Der Massenstrom wird über den Frequenzausgang gemessen. Hier gilt:

- $0 \text{ Hz} \triangleq 0 \text{ kg h}^{-1}$
- $10000 \text{ Hz} \triangleq 36000 \text{ kg h}^{-1}$

Der Massenstrom \dot{M} in kg h^{-1} berechnet sich somit aus der ausgegebenen Frequenz f in Hz zu:

$$\dot{M} = 3,6 \cdot f \quad (\text{A-13})$$

Der Fehler für die Massenstrommessung $E_{\dot{M}}$ ist die Summe aus dem Fehler des Coriolis-Durchflussmessgeräts $E_{\dot{M},\text{Cori}}$ und dem Fehler des Agilent-Datenerfassungsgeräts $E_{\dot{M},\text{Agi}}$. Mit der Nennweite (DN) des Coriolis-Durchflussmessgeräts von 8 mm ergibt sich eine Nullpunktstabilität von $0,1 \text{ kg h}^{-1}$. Der Fehler des Coriolis-Durchflussmessgeräts berechnet sich abhängig vom Massenstrom \dot{M} in kg h^{-1} zu:

$$E_{\dot{M},\text{Cori}} = \pm 0,1 \% \pm \left(\frac{0,1 \text{ kg h}^{-1}}{\dot{M}} \cdot 100 \right) \% \quad (\text{A-14})$$

Für den Messbereich zwischen 40 Hz und 300 kHz berechnet sich der Fehler des Agilent-Datenerfassungsgeräts $E_{\dot{M},\text{Agi}}$ zu 0,001 % vom Messwert. Dies wird in eine Massenstromabweichung umgerechnet.

Wie in Abbildung A-4 zu sehen, berechnet sich die maximale Messabweichung beim maximal gemessenen Massenstrom von 1343 kg h^{-1} zu $E_{\dot{M}} = 0,108 \%$ vom Messwert $\triangleq \pm 1,456 \text{ kg h}^{-1}$. Die minimale Messabweichung ergibt sich beim minimal gemessenen Massenstrom von 1137 kg h^{-1} zu $E_{\dot{M}} = 0,11 \%$ vom Messwert $\triangleq \pm 1,248 \text{ kg h}^{-1}$. Der Messfehler bei der Massenstrommessung lässt sich fast ausschließlich auf den Fehler der Coriolis-Durchflussmessgerätes zurückführen, nur $E_{\dot{M},\text{Agi}} = 0,013 \text{ kg h}^{-1} \triangleq 0,001 \%$ vom Messwert ist der maximale Fehler des Agilent-Datenerfassungsgeräts (siehe Sekundärachse).

Die Dichte wird über den Stromausgang gemessen. Um das Signal an einen Spannungseingang des Agilent-Datenerfassungsgeräts anschließen zu können, wird ein 500Ω -Präzisionswiderstand parallel geschaltet. Es gilt:

- $4 \text{ mA} \triangleq 2 \text{ V} \triangleq 500 \text{ kg m}^{-3}$
- $20 \text{ mA} \triangleq 10 \text{ V} \triangleq 2000 \text{ kg m}^{-3}$

Die Dichte ρ in kg m^{-3} berechnet sich somit aus der gemessenen Spannung U in V zu:

$$\rho = 187,5 \cdot U + 125 \quad (\text{A-15})$$

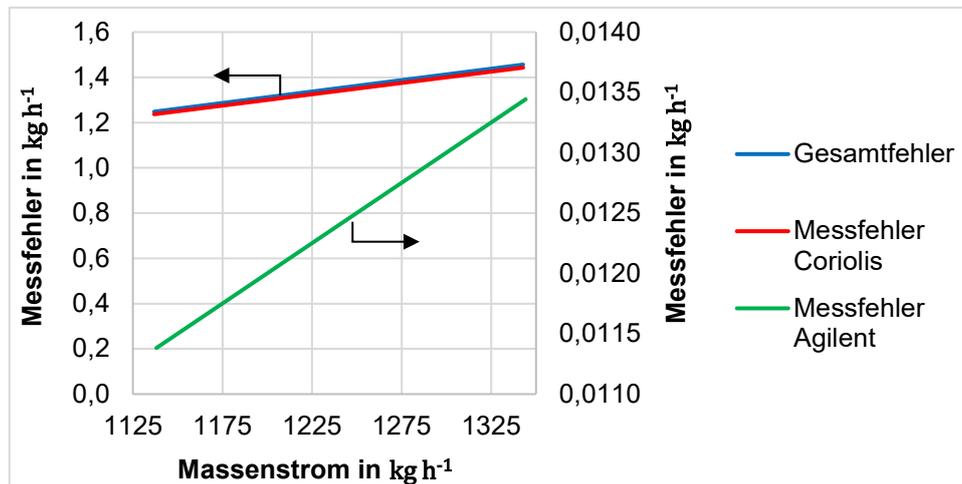


Abbildung A-4: Messfehler beim Massenstrom

Der Fehler für die Dichtemessung E_ρ setzt sich ebenfalls aus dem Fehler des Coriolis-Durchflussmessgeräts $E_{\rho, \text{Cori}}$ und dem Fehler des Agilent-Datenerfassungsgeräts $E_{\rho, \text{Agil}}$ zusammen. Die maximale Messabweichung des Coriolis-Durchflussmessgeräts bei der Dichte beträgt bezogen auf den Frequenzgang $\pm 20 \text{ kg m}^{-3}$. Die Messabweichung beim Stromausgang beträgt zusätzlich typisch $\pm 5 \mu\text{A}$, was mit dem 500Ω Präzisionswiderstand $\pm 2,5 \text{ mV}$ entspricht. Mit Gl. (A-15) ergibt sich eine Abweichung für die Dichte beim Stromausgang von $\pm 0,469 \text{ kg m}^{-3}$. Damit beträgt die gesamte maximale Messabweichung des Coriolis-Durchflussmessgeräts für die Dichte $E_{\rho, \text{Cori}} = \pm 20,469 \text{ kg m}^{-3}$, was 2,5 % vom Messwert für den gemessenen Dichtebereich sind. Für den Messbereich 10 V berechnet sich der Fehler des Agilent-Datenerfassungsgeräts $E_{\rho, \text{Agil}}$ zu:

$$E_{\rho, \text{Agil}} = 0,0005 \% \text{ vom Messwert} + 0,0001 \% \cdot 10 \text{ V} \quad (\text{A-16})$$

Der gesamte Fehler der Dichtemessung ergibt sich zu $E_\rho = 20,47 \text{ kg m}^{-3} \triangleq 2,5 \% \text{ vom Messwert}$, vgl. Abbildung A-5. Dabei ist der Messfehler des Agilent-Datenerfassungsgeräts – der auf der Sekundärachse abzulesen ist – mit maximal $E_{\rho, \text{Agil}} = 0,005 \text{ kg m}^{-3} \triangleq 0,0006 \% \text{ vom Messwert}$ sehr gering.

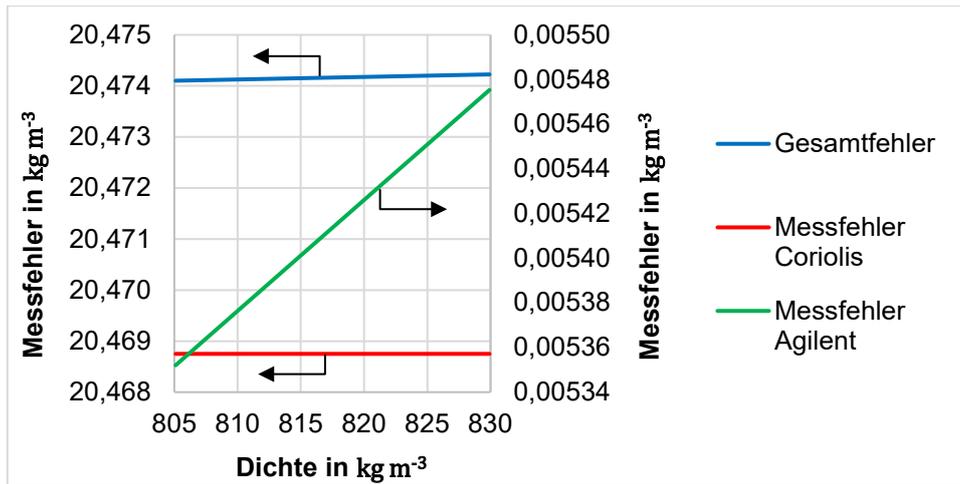


Abbildung A-5: Messfehler bei der Dichte

Die Fehlerrechnung für die Massenstrom- und Dichtemessung zeigt, dass die Größen mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden können.

Leitfähigkeits- und pH-Messung

In Tabelle A-2 und Tabelle A-3 sind Angaben zu den Messbereichen mit Auflösung der Geräte für die Leitfähigkeits- und pH-Bestimmung angegeben. Die Genauigkeit des HI98309 liegt bei $\pm 2\%$ des Messbereichs. Die Genauigkeit des PCE-PHD 1 beträgt $\pm 2\%$ vom Messwert + 1 digit für die Leitfähigkeit und $\pm(0,02 \text{ pH} + 2 \text{ digits})$ für den pH-Wert.

Messbereich	Auflösung
0 – 1,99 $\mu\text{S cm}^{-1}$	0,01 $\mu\text{S cm}^{-1}$

Tabelle A-2: Messbereiche mit Auflösung des Geräts HI98309 von Hanna Instruments für die Leitfähigkeit

Messbereich	Auflösung
0 – 200,0 $\mu\text{S cm}^{-1}$	0,1 $\mu\text{S cm}^{-1}$
0,2 – 2,000 mS cm^{-1}	0,001 mS cm^{-1}
2 – 20,00 mS cm^{-1}	0,01 mS cm^{-1}
20 – 200,0 mS cm^{-1}	0,1 mS cm^{-1}
pH = 0,00 – 14,00	0,01

Tabelle A-3: Messbereiche mit Auflösung des Geräts PCE-PDH 1 von PCE Instruments für die Leitfähigkeitssonde und die pH-Sonde

A.6 Kameraaufnahmen der Probekörper

Aluminium elektropoliert



Kupfer elektropoliert



Edelstahl elektropoliert



Polyamid (PA12H)



Kupfer feinsandgestrahlt



Kupfer mittelsandgestrahlt



Kupfer hydrophil plasma-beschichtet



Kupfer hydrophob plasma-beschichtet



A.7 Rauheitsmessung

Wieland Wicoatec GmbH: Die Rauheitsmessung erfolgt mit dem Messgerät MarSurf 20 mit GD 25 nach dem Tastschnittverfahren mit dem R-Taster MFW 250 B. Es wird ein Filter gemäß ISO 16610-21 verwendet. Die Taststrecke beträgt 5,6 mm.

Universität Kassel, Institut für Thermische Energietechnik: Die Oberflächenmessung erfolgt mittels berührungsloser Fokusvariation im Messbereich $500 \times 500 \mu\text{m}$ mit einer 20-fachen Vergrößerung. Die laterale Auflösung beträgt $3 \mu\text{m}$ und die vertikale Auflösung ist $< 0,05 \mu\text{m}$. Es werden Normrauheitsparameter nach DIN EN ISO 4287 verwendet.

Poligrat GmbH: Die Rauheitsmessung erfolgt nach dem Tastschnittverfahren mit einer Taststrecke von 5,6 mm.

A.8 Rauheitskenngrößen

R_a ist der arithmetische Mittenrauwert, d.h. die mittlere Abweichung des Rauheitsprofils von der mittleren Linie entlang der Bezugsstrecke.

R_z ist die gemittelte Rautiefe, d.h. der Mittelwert aus den Einzelrautiefen R_{zn} von $n = 5$ aufeinanderfolgenden Einzelmessstrecken L_r des Rauheitsprofils. Die Einzelrautiefe R_{zn} ist die Summe aus der Höhe der größten Profilspitze und der Tiefe des größten Profiltals des Rauheitsprofils innerhalb einer Einzelmessstrecke L_r .

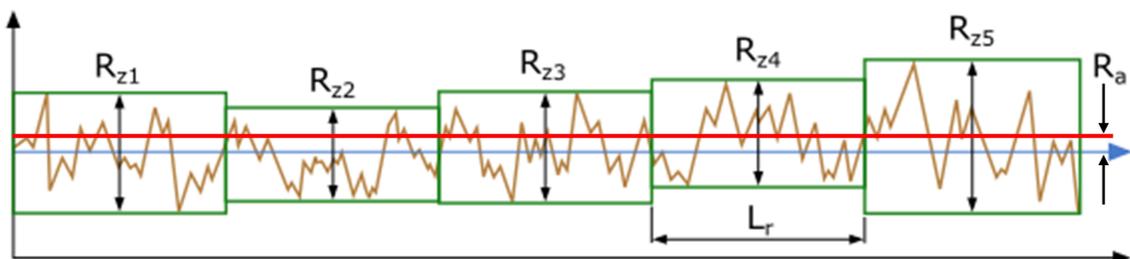


Abbildung A-6: Rauheitsprofil mit Rauheitskenngrößen

A.9 Rauheitsprofile

Im Folgenden sind die Rauheitsprofile für alle untersuchten Wärmeübertragerrohre aufgeführt. Für die elektropolierten und plasmabeschichteten Rohre stammen die Rauheitsprofile aus einer Längs- und Quermessung auf je zwei Platten des gleichen Materials und der gleichen Oberflächenbearbeitung, durchgeführt von Wieland Wicoatec GmbH. Wieland kann keine Rauheitsmessung auf gekrümmten Oberflächen durchführen.

Die beiden sandgestrahlten Rohre werden direkt am Institut für Thermische Energietechnik der Universität Kassel vermessen. Hier wird zusätzlich die Oberflächentopographie dargestellt.

Zusätzlich wurde von Wieland Wicoatec GmbH Makrolon untersucht. Der Speicherbehälter ist aus Makrolon gefertigt.

Von Poligrat GmbH sind keine Rauheitsprofile zur Rauheitsmessung vorhanden.

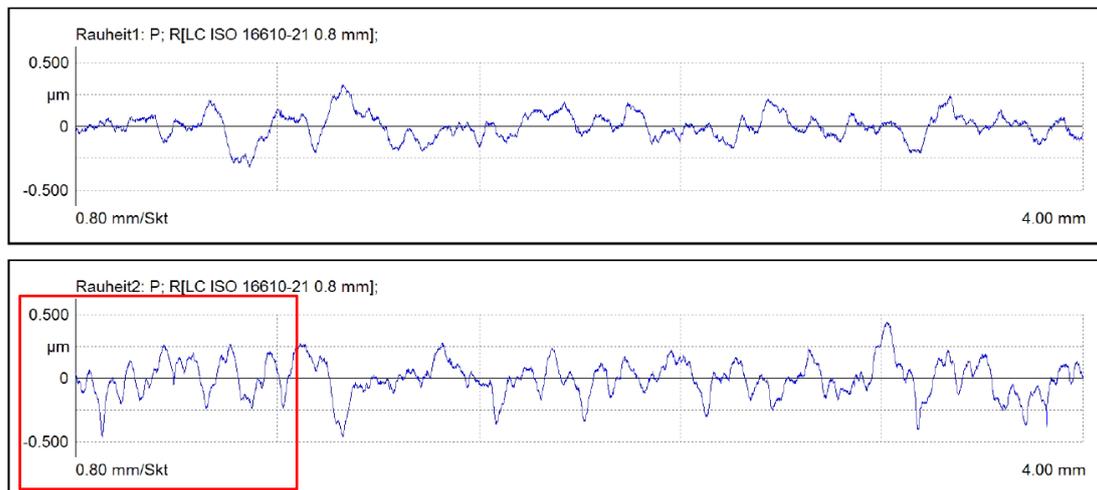


Abbildung A-7: Rauheitsprofile (längs und quer) der elektropolierten Kupferplatte 1



Abbildung A-8: Rauheitsprofile (längs und quer) der elektropolierten Kupferplatte 2

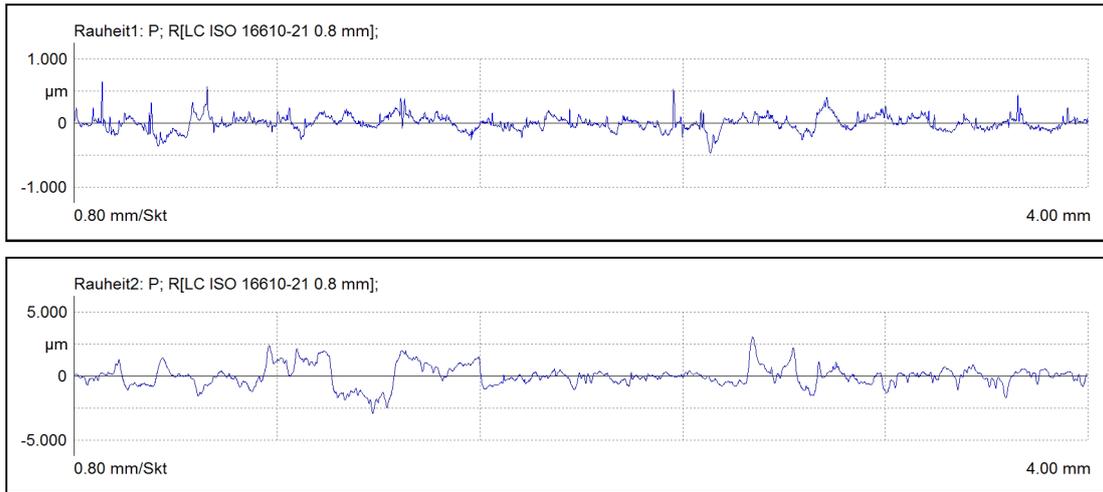


Abbildung A-9: Rauheitsprofile (längs und quer) der elektroplierten Aluminiumplatte 1

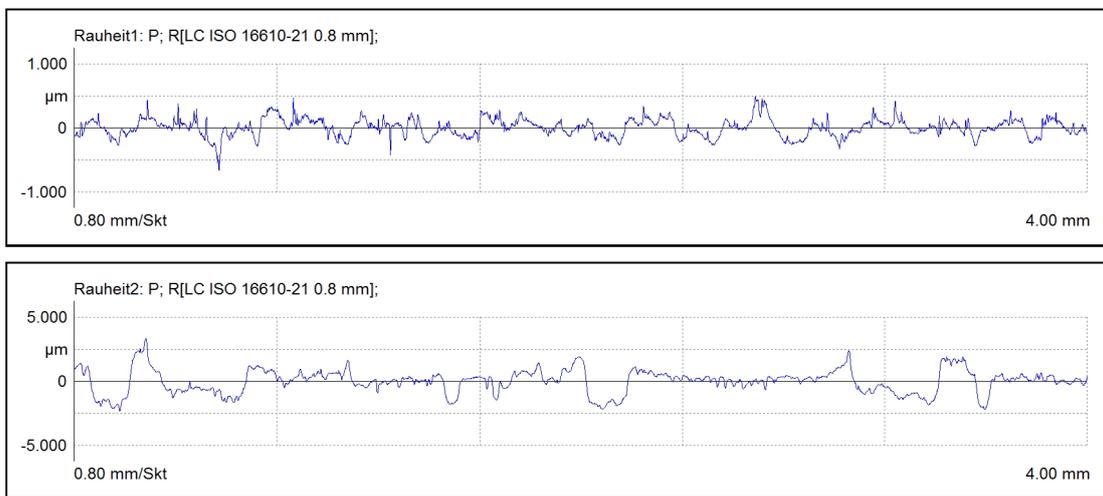


Abbildung A-10: Rauheitsprofile (längs und quer) der elektroplierten Aluminiumplatte 2

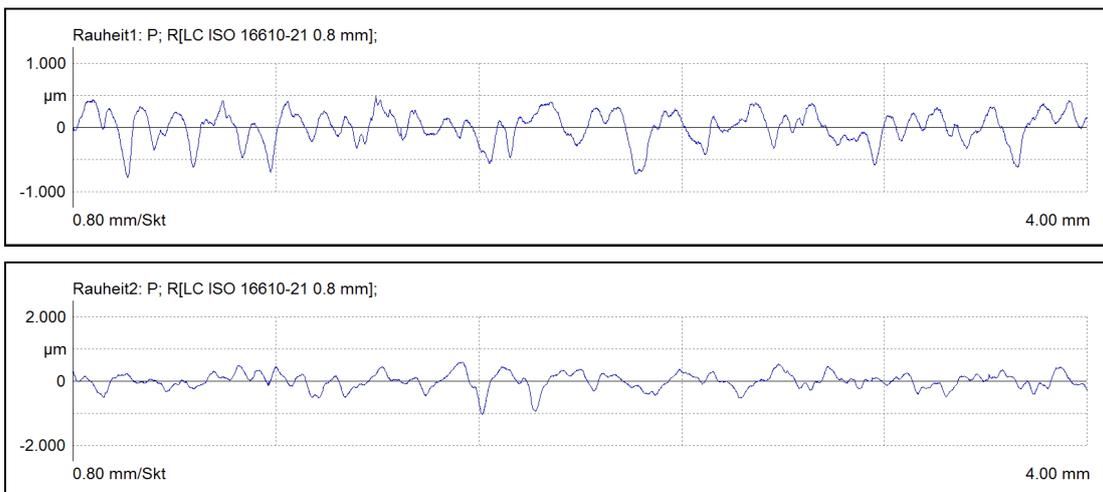


Abbildung A-11: Rauheitsprofile (längs und quer) der elektroplierten Edelstahlplatte 1

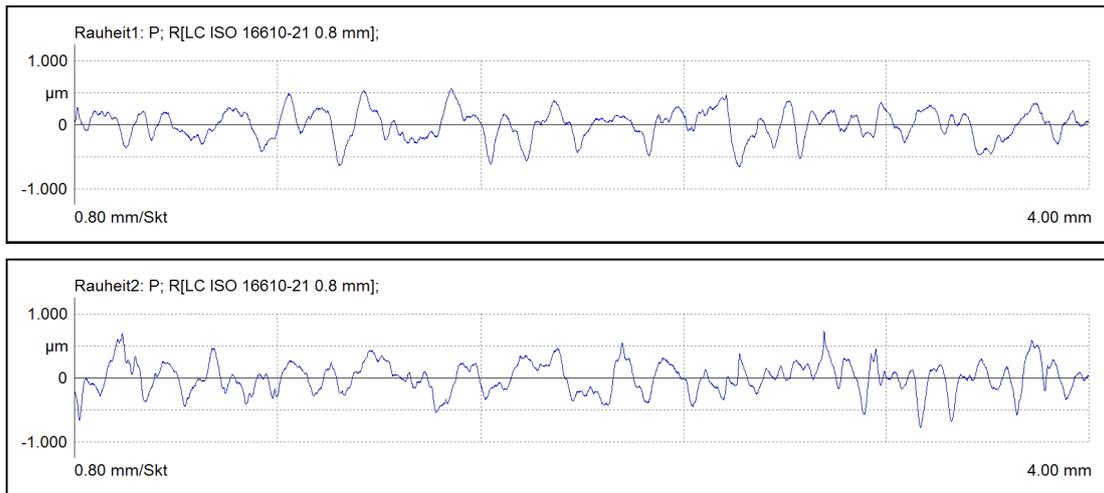


Abbildung A-12: Rauheitsprofile (längs und quer) der elektroplierten Edelstahlplatte 2

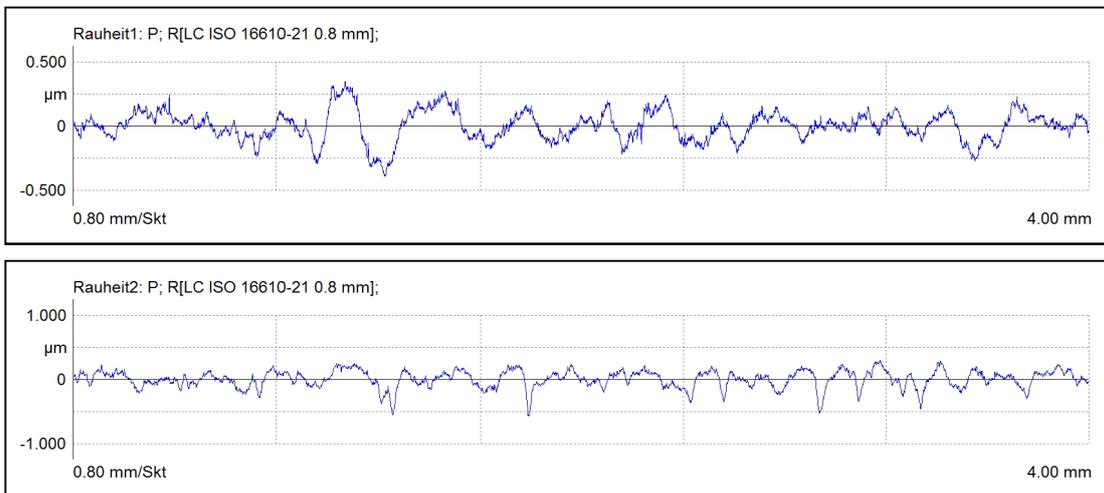


Abbildung A-13: Rauheitsprofile (längs und quer) der elektroplierten Kupferplatte mit hydrophober Plasmabeschichtung 1

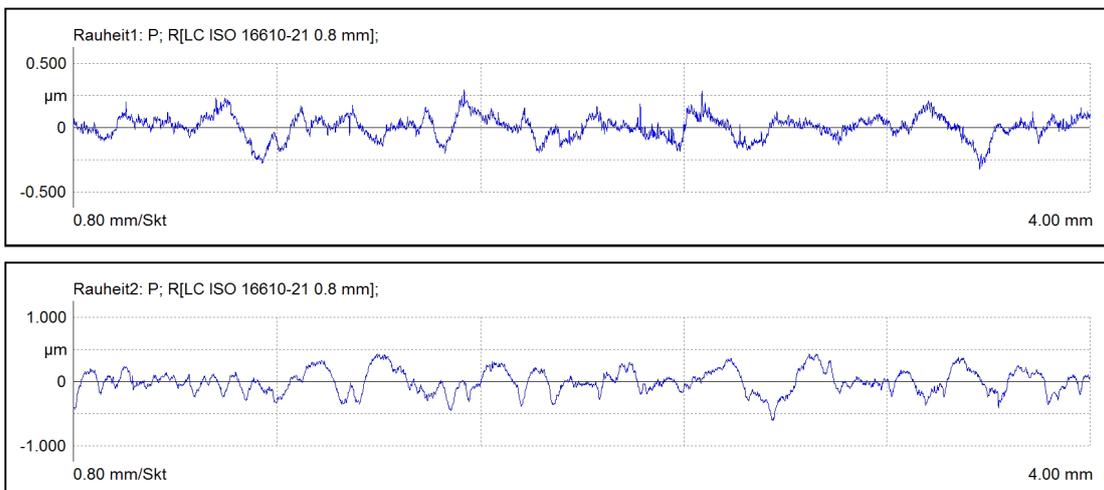


Abbildung A-14: Rauheitsprofile (längs und quer) der elektroplierten Kupferplatte mit hydrophober Plasmabeschichtung 2

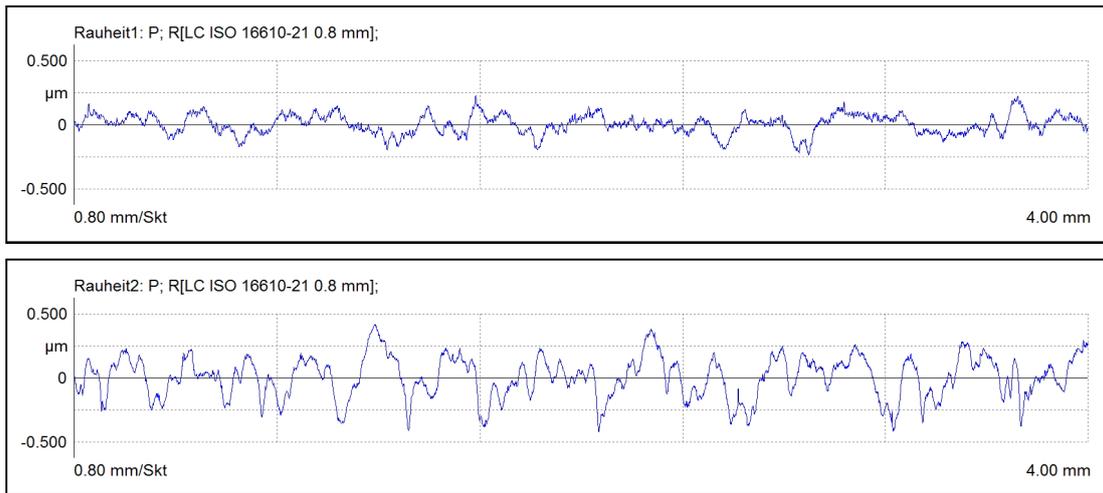


Abbildung A-15: Rauheitsprofile (längs und quer) der elektroplierten Kupferplatte mit hydrophiler Plasmabeschichtung 1

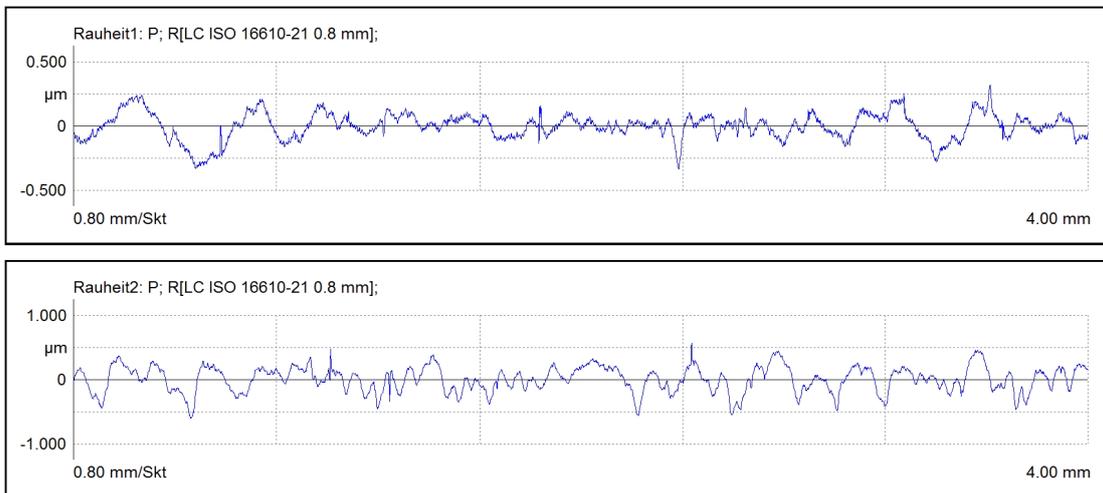


Abbildung A-16: Rauheitsprofile (längs und quer) der elektroplierten Kupferplatte mit hydrophiler Plasmabeschichtung 2

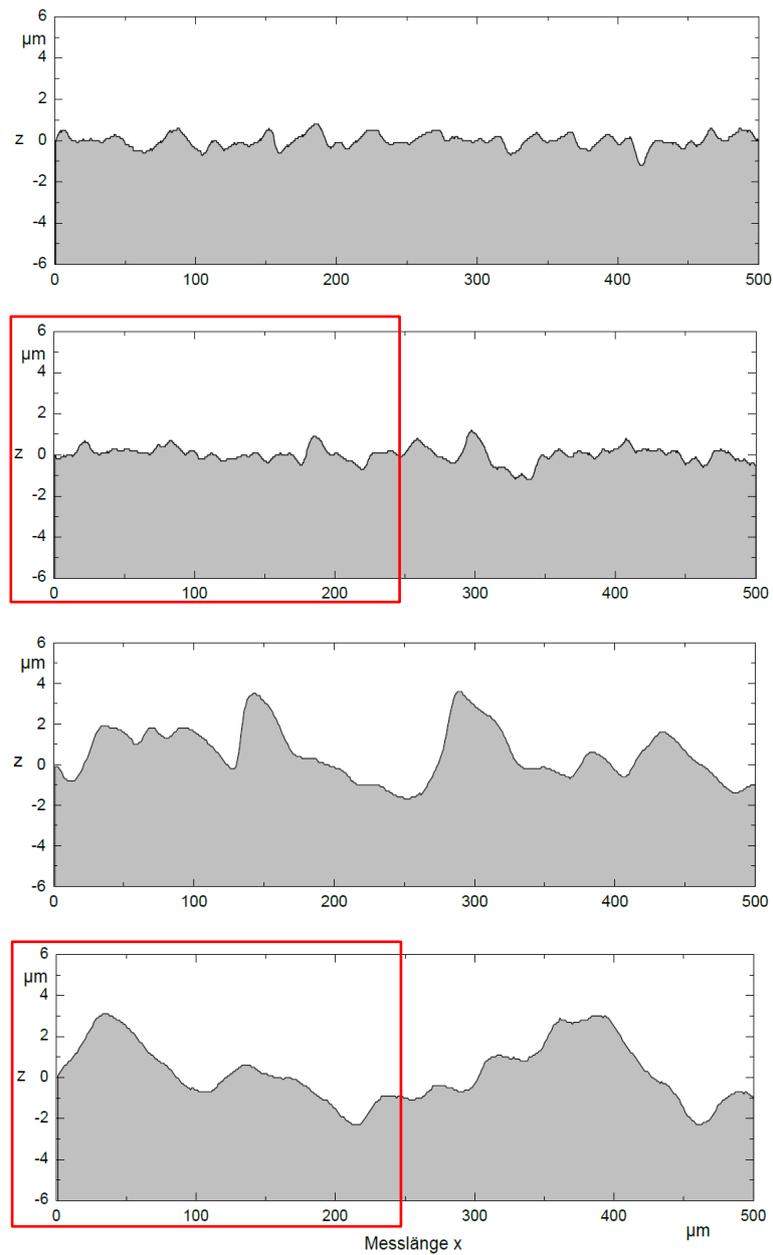


Abbildung A-17: Rauheitsprofile der beiden feinsandgestrahlten (oben) und der beiden mittelsandgestrahlten (unten) Kupferrohre

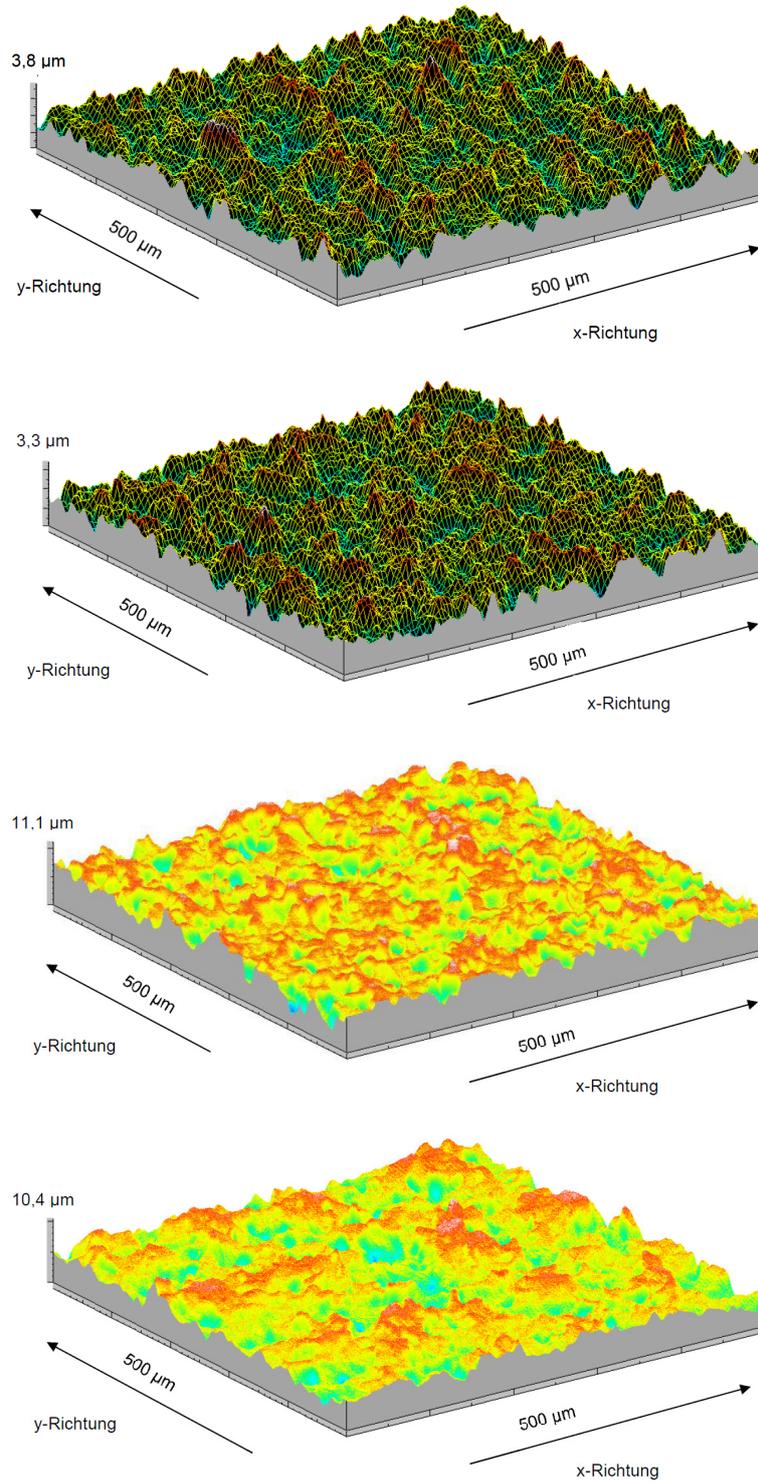


Abbildung A-18: Topographie der beiden feinsandgestrahlten (oben) und der beiden mittel-sandgestrahlten (unten) Kupferrohre

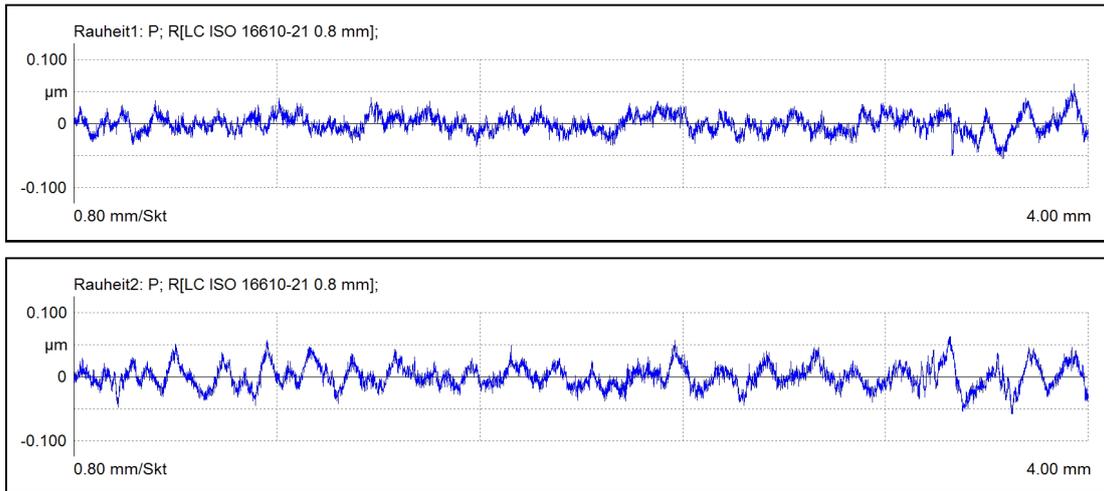


Abbildung A-19: Rauheitsprofile (längs und quer) der Makrolonplatte 1

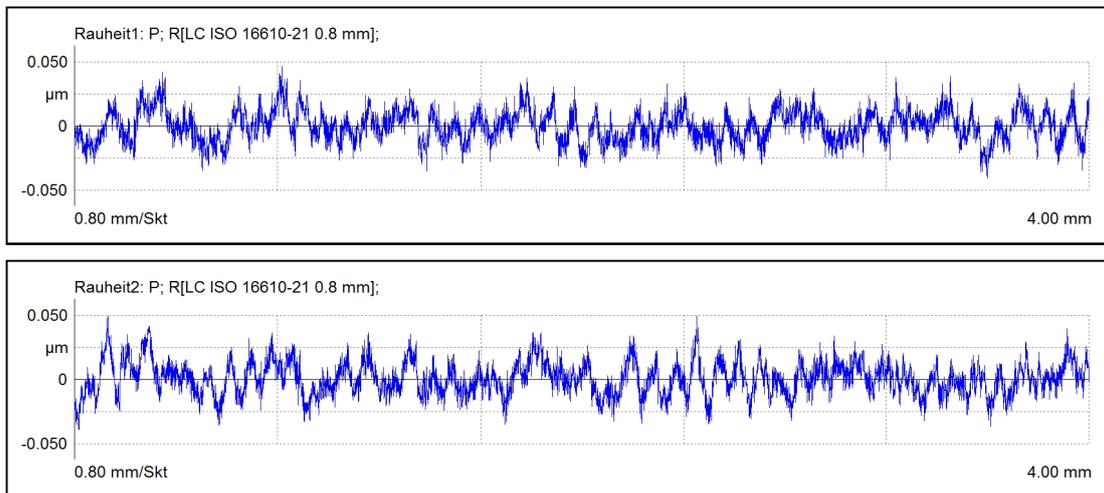


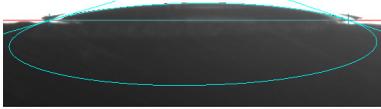
Abbildung A-20: Rauheitsprofile (längs und quer) der Makrolonplatte 2

A.10 Kontaktwinkelmessung

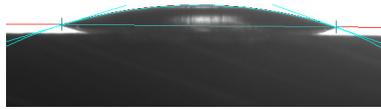
Im Folgenden finden sich alle Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen der Firma Wieland Wicoatec GmbH. Dazu wird ein Tropfen vollentsalztes Wasser auf die zu untersuchende Oberfläche gegeben und der sich einstellende Kontaktwinkel auf der linken und rechten Seite mehrfach bestimmt. Bei der Oberfläche handelt es sich um eine ebene Platte mit Material und Oberflächenbearbeitung entsprechend des untersuchten Wärmeübertragers. Zusätzlich wird Makrolon untersucht, aus dem der Speicherbehälter gefertigt ist.

Aluminium elektropoliert

$\theta_{\text{links}} = 16,1^\circ \quad \theta_{\text{rechts}} = 18,8^\circ$



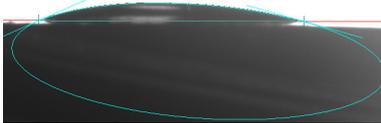
$\theta_{\text{links}} = 17,3^\circ \quad \theta_{\text{rechts}} = 19,0^\circ$



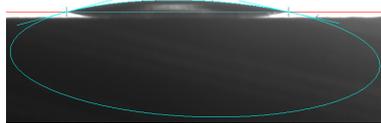
$\theta_{\text{links}} = 22,4^\circ \quad \theta_{\text{rechts}} = 18,9^\circ$



$\theta_{\text{links}} = 23,9^\circ \quad \theta_{\text{rechts}} = 15,5^\circ$



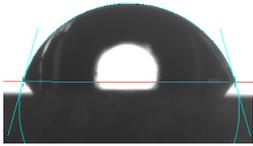
$\theta_{\text{links}} = 14,9^\circ \quad \theta_{\text{rechts}} = 12,5^\circ$



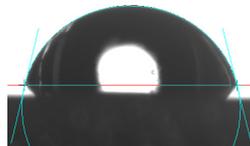
$\theta_{\text{links}} = 16,2^\circ \quad \theta_{\text{rechts}} = 12,0^\circ$

**Edelstahl elektropoliert**

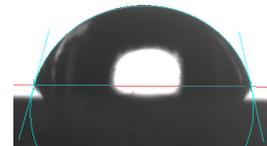
$\theta_{\text{links}} = 74,7^\circ \quad \theta_{\text{rechts}} = 74,0^\circ$



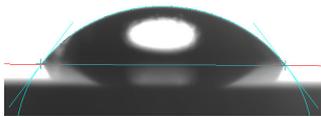
$\theta_{\text{links}} = 76,7^\circ \quad \theta_{\text{rechts}} = 76,0^\circ$



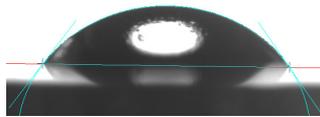
$\theta_{\text{links}} = 75,0^\circ \quad \theta_{\text{rechts}} = 77,3^\circ$



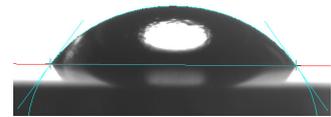
$\theta_{\text{links}} = 53,7^\circ \quad \theta_{\text{rechts}} = 52,6^\circ$



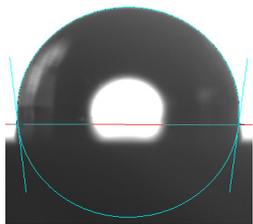
$\theta_{\text{links}} = 53,3^\circ \quad \theta_{\text{rechts}} = 54,8^\circ$



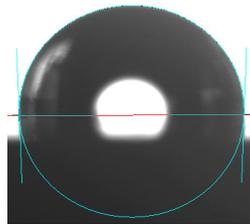
$\theta_{\text{links}} = 54,0^\circ \quad \theta_{\text{rechts}} = 54,3^\circ$

**Kupfer elektropoliert**

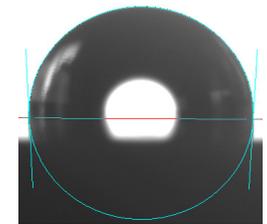
$\theta_{\text{links}} = 97,2^\circ \quad \theta_{\text{rechts}} = 97,3^\circ$



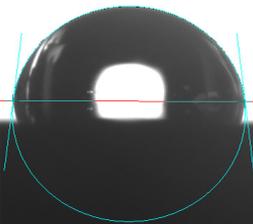
$\theta_{\text{links}} = 92,1^\circ \quad \theta_{\text{rechts}} = 92,2^\circ$



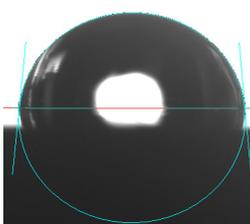
$\theta_{\text{links}} = 93,2^\circ \quad \theta_{\text{rechts}} = 93,1^\circ$



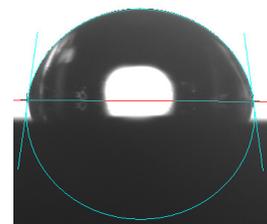
$\theta_{\text{links}} = 83,0^\circ \quad \theta_{\text{rechts}} = 83,0^\circ$



$\theta_{\text{links}} = 84,4^\circ \quad \theta_{\text{rechts}} = 84,7^\circ$

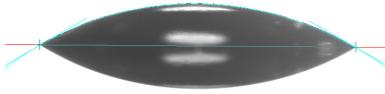


$\theta_{\text{links}} = 82,4^\circ \quad \theta_{\text{rechts}} = 82,1^\circ$



Wicoat hydrophil

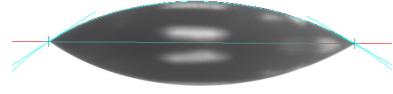
$\theta_{\text{links}} = 30,6^\circ \quad \theta_{\text{rechts}} = 29,3^\circ$



$\theta_{\text{links}} = 31,4^\circ \quad \theta_{\text{rechts}} = 28,0^\circ$



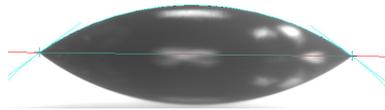
$\theta_{\text{links}} = 33,2^\circ \quad \theta_{\text{rechts}} = 29,9^\circ$



$\theta_{\text{links}} = 38,3^\circ \quad \theta_{\text{rechts}} = 36,8^\circ$



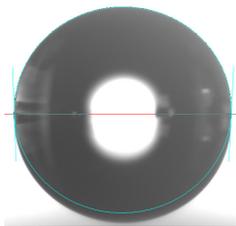
$\theta_{\text{links}} = 36,6^\circ \quad \theta_{\text{rechts}} = 35,9^\circ$



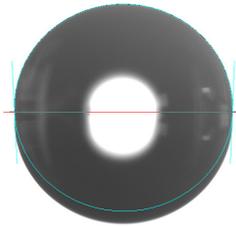
$\theta_{\text{links}} = 36,2^\circ \quad \theta_{\text{rechts}} = 36,1^\circ$

**Wicoat hydrophob**

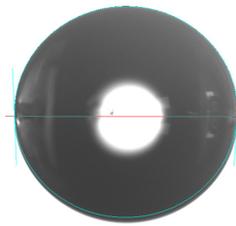
$\theta_{\text{links}} = 92,1^\circ \quad \theta_{\text{rechts}} = 92,8^\circ$



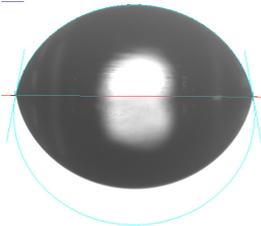
$\theta_{\text{links}} = 92,9^\circ \quad \theta_{\text{rechts}} = 92,4^\circ$



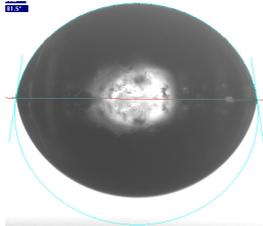
$\theta_{\text{links}} = 92,7^\circ \quad \theta_{\text{rechts}} = 93,1^\circ$



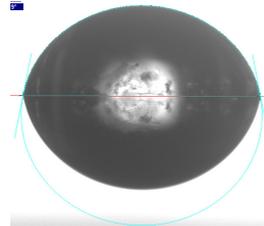
$\theta_{\text{links}} = 79,3^\circ \quad \theta_{\text{rechts}} = 79,3^\circ$



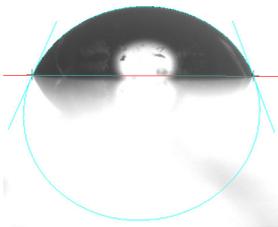
$\theta_{\text{links}} = 81,6^\circ \quad \theta_{\text{rechts}} = 81,5^\circ$



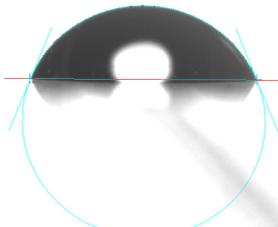
$\theta_{\text{links}} = 79,1^\circ \quad \theta_{\text{rechts}} = 78,9^\circ$

**Makrolon**

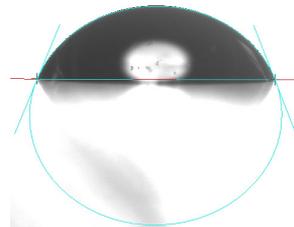
$\theta_{\text{links}} = 66,2^\circ \quad \theta_{\text{rechts}} = 69,1^\circ$



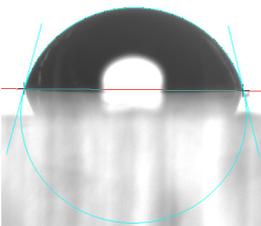
$\theta_{\text{links}} = 68,3^\circ \quad \theta_{\text{rechts}} = 67,6^\circ$



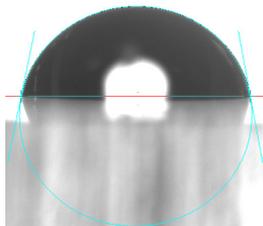
$\theta_{\text{links}} = 67,9^\circ \quad \theta_{\text{rechts}} = 68,7^\circ$



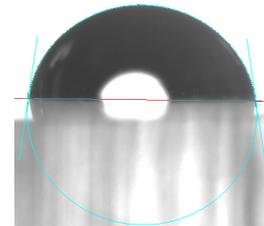
$\theta_{\text{links}} = 75,6^\circ \quad \theta_{\text{rechts}} = 76,1^\circ$



$\theta_{\text{links}} = 78,5^\circ \quad \theta_{\text{rechts}} = 79,6^\circ$



$\theta_{\text{links}} = 82,3^\circ \quad \theta_{\text{rechts}} = 81,2^\circ$



A.11 Untersuchungen zur Wasserqualität

Standzeit in h	Wasserqualität	Leitfähigkeit in $\mu\text{S cm}^{-1}$				pH-Wert			
		ohne	Cu	Al	V2A	ohne	Cu	Al	V2A
0	RW	0,224	0,393	0,327	0,334	6,98	7,06	7,28	7,55
	DW	10,7	10,4	10,7	10,7	7,43	7,42	7,38	7,36
	LW	332	333	335	332	8,15	8,14	8,12	8,25
0,5	RW	0,309	0,453	0,39	0,501	6,69	6,63	6,73	7,25
	DW	10,8	10,9	11,2	11,3	7,22	7,24	7,26	7,24
	LW	333	333	332	331	8,13	8,12	8,08	8,06
1	RW	0,474	0,569	0,569	0,839	6,95	6,81	6,67	6,5
	DW	10,9	10,8	11,1	10,9	7,4	7,45	7,52	7,48
	LW	334	330	331	332	8,16	8,16	8,13	8,11
1,5	RW	0,616	0,61	0,593	0,857	6,05	6,06	5,77	6,21
	DW	11	11	11,2	11,1	7,38	7,35	7,34	7,38
	LW	332	331	331	330	8,17	8,18	8,14	8,13
2	RW	1,222	0,668	0,621	0,904	6,74	6,14	6,08	6,03
	DW	11,1	11,2	11,2	11,1	7,54	7,56	7,56	7,55
	LW	332	330	332	331	8,16	8,17	8,13	8,15
2,5	RW	1,229	0,644	0,632	0,918	6,05	6,12	5,78	5,88
	DW	11,2	11,3	11,3	11,2	7,52	7,51	7,54	7,51
	LW	334	331	333	332	8,17	8,17	8,15	8,14
3	RW	1,232	0,652	0,655	0,941	6,15	6,09	5,82	5,73
	DW	11,2	11,5	11,4	11,3	7,5	7,48	7,49	7,47
	LW	335	329	330	329	8,19	8,19	8,16	8,18
4	RW	1,55	0,676	0,682	0,963	6,75	6,87	6,6	6,37
	DW	11,4	11,2	11,3	11,1	7,45	7,51	7,46	7,42
	LW	331	325	329	328	8,2	8,23	8,22	8,2
5	RW	1,673	0,698	0,701	0,995	6,25	6,76	6,58	6,21
	DW	11,7	11,1	11,4	11,2	7,41	7,48	7,47	7,45
	LW	330	328	330	332	8,22	8,26	8,23	8,2
6	RW	2,8	0,725	0,797	1,009	6,78	6,82	6,35	6,17
	DW	12,1	11,2	11,3	11,3	7,46	7,47	7,44	7,43
	LW	327	325	333	330	8,23	8,29	8,25	8,23
24	RW	3,7	0,892	0,855	1,073	6,53	6,61	6,36	6,18
	DW	11,1	11,1	11,3	11,2	7,21	7,22	7,28	7,29
	LW	327	330	329	327	8,41	8,36	8,34	8,36
48	RW	4,5	0,818	0,878	1,135	6,08	6,39	6,34	6,17
	DW	11,9	12,2	12,1	11,7	7,31	7,2	7,37	7,38
	LW	330	329	328	319	8,49	8,44	8,42	8,48
72	RW	4,5	1,126	1,158	1,207	6,12	6,09	5,99	5,93
	DW	11,6	11,4	11,5	11,2	7,21	7,15	7,24	7,23
	LW	332	326	327	329	8,5	8,47	8,5	8,53
96	RW	4,4	1,187	1,143	1,202	6,07	6,23	6,23	6,14
	DW	15,4	18,5	11,9	12,1	7,23	7,26	7,35	7,37
	LW	335	323	329	331	8,51	8,46	8,45	8,46

Tabelle A-4: Leitfähigkeit und pH-Wert von Reinstwasser (RW), demineralisiertem Wasser (DW) und Leitungswasser (LW) mit und ohne Kontakt mit Kupfer (Cu), Aluminium (Al) und Edelstahl (V2A) über der Standzeit

Standzeit in h	Wasserqualität	Leitfähigkeit in $\mu\text{S cm}^{-1}$		
		ohne	Cu	Al
0	RW	0,37	0,39	0,4
	DW	3,5	3,4	3,4
	LW	337	339	338
0,5	RW	0,37	0,53	0,55
	DW	3,4	3,6	3,5
	LW	341	341	341
1	RW	0,4	0,53	0,55
	DW	3,4	3,5	3,5
	LW	343	339	341
1,5	RW	0,43	0,54	0,57
	DW	3,5	3,5	3,5
	LW	340	341	339
2	RW	0,44	0,54	0,58
	DW	3,4	3,5	3,4
	LW	339	342	341
2,5	RW	0,45	0,57	0,59
	DW	3,3	3,4	3,4
	LW	339	342	341
3	RW	0,47	0,57	0,6
	DW	3,4	3,4	3,4
	LW	338	341	342
3,5	RW	0,48	0,59	0,61
	DW	3,2	3,2	3,4
	LW	338	341	341
4	RW	0,51	0,59	0,61
	DW	3,2	3,2	3,3
	LW	339	340	340
4,5	RW	0,51	0,6	0,62
	DW	3,2	3,2	3,3
	LW	338	341	339
5	RW	0,52	0,6	0,63
	DW	3,1	3,2	3,2
	LW	339	341	340
24	RW	0,59	0,66	0,69
	DW	2,9	2,4	2,3
	LW	339	340	339
48	RW	0,71	0,78	0,77
	DW	2,4	1,9	1,8
	LW	338	338	339
72	RW	0,74	0,85	0,78
	DW	1,9	1,8	1,5
	LW	337	338	336
96	RW	0,75	0,95	0,8
	DW	1,7	1,9	1,4
	LW	338	339	339

Tabelle A-5: Leitfähigkeit von Reinstwasser (RW), demineralisiertem Wasser (DW) und Leitungswasser (LW) mit und ohne Kontakt mit Kupfer (Cu) und Aluminium (Al) über der Standzeit bei reiner Leitfähigkeitsmessung

Prüfbericht Nr.: UST-17-0132889/01-1
 Auftrag-Nr.: UST-17-0132889
 Ihr Auftrag: schriftlich vom 21.09.2017
 Projekt: Trinkwasseruntersuchung
 Eingangsdatum: 21.09.2017
 Probenahme durch: synlab, Herr Hattwig
 Probenahmedatum: 21.09.2017
 Prüfzeitraum: 21.09.2017 - 08.10.2017
 Probenart: Trinkwasser

Probenbezeichnung: Pfaffenwaldring 10 / 1.OG, Teeküche, Spüle (KW)
 Probe Nr.: UST-17-0132889-02

Untersuchung nach Trinkwasserverordnung (TrinkwV 2001) i.d. aktuellen Fassung

Parameter	Einheit	Messwert	GW	Verfahren
Temperatur	°C	20,6	--	DIN 38404-C4
Probennahme nach	--	b	--	DIN EN ISO 19458, Tabelle 1

Mikrobiologische Untersuchung

Parameter	Einheit	Messwert	GW	Verfahren
Koloniezahl 22°C/44h	KBE/ml	0	100	TrinkwV Anlage 5, Teil I d) bb)
Koloniezahl 36°C/44h	KBE/ml	0	100	TrinkwV Anlage 5, Teil I d) bb)
Escherichia coli	KBE/100 ml	0	0	DIN EN ISO 9308-1 (K 12)
Coliforme Bakterien	KBE/100 ml	0	0	DIN EN ISO 9308-1 (K 12)
Pseudomonas aeruginosa	KBE/100 ml	0	--	DIN EN ISO 16266 (K 11)

Beurteilung

Die Trinkwasserprobe entspricht, hinsichtlich der untersuchten Parameter, den Anforderungen der Trinkwasserverordnung.

GW: Grenzwert

Grenzwertliste: Trinkwasserverordnung (TrinkwV 2001) - Anlage 1 bis 3a (Fassung vom: 10.03.2016)

Abbildung A-21: Auszug aus dem Prüfbericht der mikrobiologischen Trinkwasseruntersuchung