

Partikelagglomeration und Partikelgrößenverteilung beim Speichern von Eisbreigemischen

Zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Ingenieurwissenschaften
Dr.-Ing.

von der KIT-Fakultät für Maschinenbau
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte
Dissertation
von

Matthias Koffler

Tag der mündlichen Prüfung: 04. September 2019
Hauptreferent: Prof. Dr. rer. nat. M. J. Hoffmann
Korreferent: Prof. Dr.-Ing. habil. M. Kauffeld



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung - Nicht-kommerziell - Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International Lizenz (CC BY-NC-SA 4.0):
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/deed.de>

Diese Arbeit ist einem
besonderen Menschen gewidmet,
der das erfolgreiche Ende dieser Arbeit
leider nicht mehr erleben durfte.

Danksagung

Mein großer Dank gilt meinem fachlichen Betreuer und Korreferent Professor Dr. Michael Kauffeld. Seine uneingeschränkte Unterstützung, Förderung, seine fachlichen Beiträge, das entgegengebrachte, uneingeschränkte Vertrauen, seine stets offene Tür und seine Wertschätzung haben maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Vielen Dank, lieber Michael für die Zusammenarbeit.

Bei Herrn Professor Dr. M.J. Hoffmann bedanke ich mich für die Übernahme der Betreuung dieser Arbeit am KIT und der damit verbundenen Möglichkeit zur Promotion. Vielen Dank für die konstruktiven Treffen und das Feedback zu meiner wissenschaftlichen Arbeit.

Frau Professorin Dr. G. Lanza danke ich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Bei meinen Promotions-Mitstreitern, besonders bei meinen engsten Weggefährten Dr. Christoph Bohnert und Dr. Jakob Schaaf bedanke ich mich für die konstruktiven Fachgespräche, die wertvollen Beiträge zu dieser Arbeit und die notwendigen Ablenkungen. Vielen Dank für ein paar unvergessliche Jahre im gemeinsamen »Promotionsbüro«.

Ich bedanke mich auch bei allen Kollegen vom Institut für Kälte-, Klima- und Umwelttechnik (IKKU) und dem Fachbereich Maschinenbau der Hochschule Karlsruhe. Viele Kollegen haben mich bei meinen Forschungen direkt und indirekt unterstützt. Natürlich hat auch so mancher Abkühlversuch von Gerstensaft den notwendigen Ausgleich geschaffen.

Mein Dank gilt auch Rouven Otto, Sandro Martin und allen anderen Studierenden, die durch Anschlussarbeiten und Hiwi-Tätigkeiten über Messungen oder Auswertung der Partikelbilder einen Beitrag zu dieser Arbeit geleistet haben.

Ich bedanke mich bei allen, ohne deren finanzielle Unterstützung

diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Bei dem Ministerium für Wissenschaft, Forschung und Kunst Baden-Württemberg mit dem Förderprogramm „Kooperative Promotionskollegs“, der Deutschen Bundesstiftung Umwelt und der Hochschule Karlsruhe für die finanzielle Förderung von Teilen dieser Arbeit.

Auch den Firmen CLARIANT und Cooltech GmbH danke ich für die zur Verfügungstellung von Propylenglykol *Antifrogen*[®] L und dem Korrosionsinhibitor Corin.

Mein ganz besonderer Dank gilt meiner Familie.

Allen vorweg gilt mein größter Dank meiner Frau Friederike, die mir immer den Rücken freigehalten und durch ihre Geduld, ihre Motivation und ihr Verständnis maßgeblich zum erfolgreichen Abschluss dieser Arbeit beigetragen hat. Natürlich bedanke ich mich auch für die Hilfe bei der Bildauswertung und die damit verbundenen Stunden des Partikelzählens.

Meinem Vater Günther und meiner Mutter Lisa für die motivierenden Gespräche, den Zuspruch und die Unterstützung während meines gesamten Studiums.

Meinem Onkel Heinz danke ich für die Motivation und die Zeit, die er sich während der anstrengenden Schreibphase für mich genommen hat.

Sonja Mader danke ich für das Korrekturlesen dieser und aller vorangegangenen Arbeiten.

Ich bedanke mich bei allen, die hier noch nicht genannt wurden aber einen fachlichen oder motivierenden Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit geleistet haben.

Kurzfassung

Die Ziele der Weltgemeinschaft zur umwelt- und ressourcenschonenden Erzeugung und Nutzung von Energie machen technisch hoch effiziente Prozesse notwendig. In der Bundesrepublik Deutschland werden die weltweit angestrebten Ziele unter anderem durch den Ausbau erneuerbarer Energien und den F-Gas-Phase-Down realisiert¹. Erneuerbare Energien haben unter anderem den Nachteil, dass diese nicht ständig und zuverlässig verfügbar sind. Dies macht optimierte Speichertechnologien notwendig. Eisbrei stellt eine solche Technologie im Bereich der Kältetechnik dar. Um Eisbrei optimal nutzen zu können, sind Kenntnisse über die Partikelform, -größe und -agglomeration wie auch die Änderungen dieser Parameter durch den Speicherprozess erforderlich.

Zur Analyse der genannten Partikelparameter wird ein neu entwickeltes Verfahren, basierend auf der mikroskopischen Partikelanalyse, präsentiert. Über dieses Verfahren können die bekannten geometrischen Parameter und zusätzlich die Agglomeration der Partikel untersucht werden. Die wissenschaftliche Neuerung dieses Verfahrens ist die quasi-dreidimensionale Untersuchung der Partikel durch simultane Bewertung zweier Beobachtungsebenen, 90° zueinander. Die darüber auswertbaren, agglomerierten Partikel werden über die entwickelte Bewertungsmethode in 5 Agglomeratklassen eingeteilt und bewertet. Die Ergebnisse der darüber untersuchten Variationen lassen erstmals Ergebnisse der Agglomerate in Eisbreigemischen und Auswirkungen auf diese zu.

Zur geplanten homogenen Speicherung des Eisbreis über lange Speicherdauer mit möglichst geringem Energieeintrag werden Untersuchungen zum Energieeintrag des Rührers bei homogener Durchmischung gezeigt. Als Ergebnis wird ein Becherrührer eingesetzt. Nach den Ergebnissen wird dieser für den Einsatz in Eisbreigemischen

¹ Es sind nur die, für die Kältetechnik und die Eisbreitechnologie hauptsächlich relevanten Maßnahmen genannt

empfohlen. Der thermische Energieeintrag des Rührers in den Eisbrei lässt sich über die gefundene Korrelation bestimmen. Im Vergleich zu einem Propellerrührer zeigt der Becherrührer einen niedrigeren Energieeintrag in den Eisbrei. Dies gilt auch für einphasige Fluide.

Aus der durchgeführten Agglomerationsstudie kann zusammengefasst werden, dass Agglomeration in allen Untersuchungen beobachtet wird. Die Agglomerate entstehen im Eiszerlegungsprozess, sind bereits unter den ersten erzeugten Eispartikeln enthalten und sind über die gesamte untersuchte Speicherdauer vorhanden. Stark agglomerationsfördernd wirken sich die zusätzlich zum Ethanol zugesetzten Stoffe Korrosionsinhibitor, Antieisprotein und Polyvinylalkohol aus. Auch in Propylenglykol mit dem Zusatz Antieisprotein wird dies beobachtet. Beim Zusatz dieser Stoffe tritt ab Eiszerlegung eine wesentlich erhöhte Agglomeration auf. Die Agglomerate verändern sich während des Speichervorgangs in der Art, dass durch Wachstumsprozesse die größeren Bestandteile der Agglomerate anwachsen und die kleineren verschwinden. Über die Speicherdauer entwickeln sich die Agglomerate daher zu Einzelpartikeln. Aus Untersuchungen mit verschiedenen Rührern bei unterschiedlichen Drehzahlen ist erkennbar, dass die Rührerdrehzahl einen Einfluss auf die Agglomerate hat. Eine höhere, maximale Umfangsgeschwindigkeit des Rührerelements führt zu einer Reduktion der größten Agglomeratklasse (Klasse 4) der Partikel. Ein Einfluss auf die Verteilung der Agglomeratklassen des Becherrührers zu einem üblichen Propellerrührer in ähnlicher Baugröße kann nicht gefunden werden.

Die Speicherform, homogenes oder heterogenes Speichern, hat erst bei Speicherzeiten länger 24 h einen messbaren Einfluss. Die Agglomerate großer Agglomeratklassen reduzieren sich zugunsten kleinerer Agglomeratklassen. Bei zusätzlicher Betrachtung der Entwicklung der Größenverteilung und der Formänderung der Partikel über längere Speicherdauern, ist der Einfluss des, durch den Rührer verursachten Zerfalls, gering. Als wesentliche Ursache dieser Entwicklung wird die erhöhte Diffusion und damit die Begünstigung der Ostwaldreife, bedingt durch das Rühren, vermutet.

Zusammenfassend wandelt sich die Partikelgröße und -größenverteilung

lung in Abhängigkeit der Speicherform und Speicherzeit hin zu größeren Partikeln. Ein homogenes Speichern hat eine größere Diffusion zur Folge und führt daher langfristig zu größeren Partikeln und zu mehr Einzelpartikeln. Über alle Untersuchungen hinweg nähern sich die Einzelpartikel mit steigender Speicherdauer immer mehr der Kugelform an.

Bei Untersuchung der Eiserzeugung zeigt sich, dass ein Mehrfachdurchlauf der Partikel durch den Eiserzeuger keine Auswirkungen auf die initiale Partikelgröße oder -größenverteilung hat. Im untersuchten Kratzverdampfer existiert somit nur heterogene Kristallisation an der Wärmeübertrageroberfläche, Kristallisation durch bereits vorhandene Partikel wird nicht beobachtet. Eine Folge des Mehrfachdurchlaufs durch den Eiserzeuger ist, dass die Partikel durch den Mehrfachdurchlauf eine elliptische Form bekommen.

Bei oszillierendem Eisgehalt, wie es in der technischen Anwendung vorkommt, vergrößern sich die Partikel über die Betrachtungsdauer weiter. Durch Nachproduktion frischer, kleiner Partikel wird die Ostwaldreifung begünstigt und die bestehenden Partikel wachsen weiter an. Bereits bestehende Partikel dienen bei der Nachproduktion als Basis für neue, größere Agglomerate. Für die Anwendung in Anlagen ist daher ein turnusmäßiges, vollständiges Abschmelzen ratsam um ein Risiko der Verblockung in engen Anlagenteilen zu vermeiden.

Beim Einsatz von Ethanol mit Korrosionsinhibitor wird auf Basis dieser Untersuchungen ein Mindestdurchmesser der Strömungsquerschnitte von 4x maximal erwartetem Feret-Durchmesser empfohlen.

In dieser Arbeit werden Grundlagen zur Berechnung der zu erwartenden geometrischen Werte der Agglomerate gegeben. Über die gezeigten Funktionen und Koeffizienten lassen sich die Feret-Durchmesser beim Speichern von Eisbrei vorhersagen.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 2 | Kenntnisstand | 4 |
| 2.1 | Kristallisation und Eisbreierzeugung | 5 |
| 2.2 | Partikelwachstum in Eisbreigemischen | 7 |
| 2.2.1 | Agglomeration | 7 |
| 2.2.2 | Ostwald-Reifung | 9 |
| 2.2.3 | Zerfall | 10 |
| 2.3 | Auswirkungen auf das Partikelwachstum | 11 |
| 2.3.1 | Auswirkungen auf die Partikelgröße | 11 |
| 2.3.2 | Auswirkungen auf die Partikelform | 14 |
| 2.3.3 | Auswirkungen auf die Agglomeration | 15 |
| 2.3.4 | Auswirkungen des Partikelwachstums auf die Eigenschaften von Eisbreigemischen | 22 |
| 2.4 | Methodik zur Untersuchung der Partikelgrößenverteilung | 26 |
| 2.4.1 | Partikelauswertung | 28 |
| 2.4.2 | Datenanalyse | 31 |
| 2.4.3 | Berechnung, Simulation, Wachstum | 31 |
| 2.5 | Stoffe und Stoffdaten | 32 |
| 2.6 | Rheologie von Eisbreigemischen | 34 |
| 2.6.1 | Viskosität | 35 |
| 2.6.2 | Durchmischerter Eisbreispeicher | 37 |
| 3 | Experimentelle Vorgehensweise | 42 |
| 3.1 | Versuchsstand zur Partikelanalyse | 43 |
| 3.1.1 | Speicherbehälter | 45 |
| 3.1.2 | Optisches Analysesystem | 47 |
| 3.1.3 | Partikelanalysezelle | 48 |
| 3.2 | Messablauf | 52 |
| 3.2.1 | Aufnahme eines Datenpunkts | 53 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 3.3 | Auswertung der Messungen | 54 |
| 3.3.1 | Auswertung des Versuchsablaufs | 54 |
| 3.3.2 | Partikelauswertung – Bildanalyse | 56 |
| 3.3.3 | Partikelauswertung – Agglomerationsparameter | 60 |
| 4 | Ergebnisse | 63 |
| 4.1 | Das Eisbreispeichersystem und der Energieeintrag durch Rühren | 64 |
| 4.1.1 | Eisverteilung über Tankhöhe | 65 |
| 4.1.2 | Rührer-Charakteristik | 67 |
| 4.2 | Partikeluntersuchungen | 69 |
| 4.2.1 | Agglomerationsstudie | 75 |
| 4.2.2 | Partikel und Agglomerate – Größenverteilung . | 77 |
| 4.2.3 | Partikel und Agglomerate – Form und Gestalt | 84 |
| 4.2.4 | Einflussfaktoren – Speicherform und Rührer . . | 87 |
| 4.2.5 | Einfluss der Eisbreierzeugung | 91 |
| 4.2.6 | Nachproduktion – Verhalten in der Realan- wendung | 94 |
| 4.2.7 | Einflussfaktor – Zusatzstoff | 103 |
| 5 | Diskussion | 108 |
| 5.1 | Rührerstudie | 108 |
| 5.1.1 | Eisverteilung über Tankhöhe | 108 |
| 5.1.2 | Rührer-Charakteristik | 109 |
| 5.2 | Partikeluntersuchungen | 111 |
| 5.2.1 | Agglomeration | 111 |
| 5.2.2 | Partikel und Agglomerate – Größenverteilung . | 112 |
| 5.2.3 | Partikel und Agglomerate – Form und Gestalt | 119 |
| 5.2.4 | Einflussfaktoren Speicherform und Rührer . . . | 121 |
| 5.2.5 | Einfluss der Eisbreierzeugung | 123 |
| 5.2.6 | Nachproduktion – Verhalten in der Realan- wendung | 125 |
| 5.2.7 | Modellierung der Partikelgröße in Eisbreigemi- schen | 129 |
| | Literaturverzeichnis | 131 |

| | |
|--|------------|
| Abbildungsverzeichnis | 143 |
| Tabellenverzeichnis | 149 |
| Nomenklatur | 151 |
| A Anhang | 155 |
| A.1 Einsatz rekristallisationshemmender Stoffe in Eisbrei | 155 |
| A.2 Messgeräte und Messunsicherheiten | 157 |
| A.3 Eiskonzentration | 159 |
| A.3.1 Messfehler und Unsicherheit der Eiskonzentrationsmessung | 161 |
| A.4 Kurven-Fitting, Funktionen und Parameter | 164 |
| A.4.1 Koeffizienten der verwendeten Ausgleichskurven | 166 |
| A.5 Ergänzende Diagramme | 176 |
| A.5.1 Agglomeration | 176 |
| A.5.2 Partikelform – Kompaktheit | 181 |
| A.5.3 Partikelform – Ausdehnung | 188 |

1 Einleitung

EISBREI *engl. Ice Slurry* auch als Flüssigeis , Binäreis^① , HM-Smart-ICE^② , StreamIce^③ oder FLO-ICE^④ bezeichnet, ist ein innovativer Kälteträger mit noch deutlich ausbaufähigem Potential^⑤.

Technischer Eisbrei ist im Fachgebiet der Kältetechnik angesiedelt und zählt zu den Sekundärkühlfluiden. Eisbrei ist ein zweiphasiger Sekundärkälteträger, bestehend aus einer wässrigen Additivlösung (kontinuierliche Phase) mit kleinen Eispartikeln (disperse Phase). Folglich ist Eisbrei eine Dispersion und klassifiziert als Suspension. Die weitläufig bekannteste Anwendung von Eisbrei sind die Softdrinks, die sog. Slushies. Eine notwendige Eigenschaft eines technischen Kälteträgers ist der effiziente Wärmetransport zwischen Wärmequelle und Kälteerzeugung über ein Leitungssystem. Eisbrei bietet diese Eigenschaft. Dies lässt sich mittels konventioneller Pumpen, z. B. Kreiselpumpen realisieren. Die gute Pumpfähigkeit wird anhand des Beispiels des Slushies anschaulich demonstriert, indem dieser über normale Strohhalme konsumiert werden kann. Auch die Eigenschaft eines sehr guten Wärmeübergangs ist aus diesem Lebensmittel bekannt. Der Eisbrei kühlt Mund und Rachen rasch und effektiv ab. Aus technischer Sicht hat Eisbrei einen ähnlich guten Wärmeübergang wie verdampfendes Kältemittel. Dieser Vergleich führt auch zu einem weiteren Vorteil dieses Kälteträgers. Die kleinen Eispartikel vollziehen bei der Wärmeaufnahme den Phasenübergang von fest nach flüssig. Dadurch geschieht die Energieaufnahme im Wärmeübertrager, wie auch bei verdampfendem Kältemittel, ohne signifikante Änderung der Temperatur. Im Vergleich zu einem einphasigen Kälteträger lässt sich dadurch eine große Temperatur-

¹ Fa. Cooltech GmbH

² Fa. Hafner-Muschler Kälte- und Klimatechnik GmbH & Co. KG

³ Fa. ZIEGRA Eismaschinen GmbH

⁴ Fa. INTEGRAL Energietechnik GmbH

⁵ Im folgenden Dokument wird nur noch die Bezeichnung Eisbrei verwendet

differenz am Eintritt des Wärmeübertragers vermeiden, was positive Folgen für den Energiebedarf der Gesamtanlage mit sich bringt. Der weitere große Vorteil von Eisbrei liegt in der thermischen Speicherfähigkeit. Die Eispartikel besitzen eine spezifische Phasenwechselenthalpie von 333 kJ kg^{-1} . Dies entspricht thermisch einer sehr hohen Energiedichte und eignet sich daher hervorragend als Energiespeicher.

Die Technologie des Eisbreis ist alles andere als neu. Als abstrahierte Form des Eisbreis wurde bereits von den Römern Schnee als Kälte-träger zur Lebensmittelkühlung eingesetzt (Egolf; Kauffeld, 2005). Seit den 1970er Jahren werden die ersten Anlagen betrieben, die Eisbrei technisch in der heute bekannten Form erzeugen und nutzen. In den ersten wissenschaftlichen Untersuchungen wird Eisbrei zur Entsalzung von Wasser eingesetzt (Margolis u. a., 1971). Als Energiespeicher intensiver wissenschaftlich betrachtet wird Eisbrei seit den 1990er Jahren. Äquivalent zum Einsatz der Wärmepumpentechnik ist auch der Einsatz der Eisbreitechnologie als Energiespeichersystem stark von den Energiekosten und der energiepolitischen Lage abhängig. Bedingt durch die höheren Investitionskosten einer Eisbreianlage, verglichen mit einer konventionellen Kälteanlage, hat sich diese Technologie, mit Ausnahme von Japan, bisher noch nicht großflächig durchsetzen können. Die Regelbarkeit der Systeme im Hinblick auf die Eiskonzentration und die damit verbundene Gefahr der Verblockung der Eisbreisysteme ist ein Faktor, die den Einsatz hemmt. Für technische Anlagen werden nach Kauffeld u. a. (2010) am häufigsten die Zusatzstoffe Natriumchlorid, Ethanol, Ethylenglykol und Propylenglykol eingesetzt.

Eisbrei – Warum?

Unterstützt durch politische Maßnahmen stagniert der Verbrauch elektrischer Energie in Deutschland in den letzten 14 Jahren (AG Energiebilanzen e.V., 2017). Parallel halten im Zuge der Energiewende immer mehr erneuerbare Energien Einzug. Ein gewisser Nachteil dieser erneuerbaren Energien, als Beispiel Solar- oder Windenergie

besteht in der Abhängigkeit von Tageszeit und Umwelteinflüssen. Gleichzeitig ist der elektrische Energiebedarf stark vom Nutzungsverhalten der Gesellschaft abhängig (Egolf; Kitanovski u. a., 2008). Eine fehlende Dynamik der Erzeugung elektrischer Energie und Anpassbarkeit an den Verbrauch machen innovative Speichertechnologien notwendig.

In Deutschland betriebene, stationäre Kälteanlagen tragen einen Anteil von ca. 14 % am Verbrauch elektrischer Energie (Preuß, 2011). Somit existiert bei Kälteanlagen ein nicht zu verachtendes Potential im Hinblick auf einen Stromangebotsgeführten Betrieb. Werden Kälteanlagen mit Speichertechnologien ausgestattet, ist es möglich die Kälteerzeugung bedarfsunabhängig zu betreiben. Dies hat mehrere Vorteile. Die bereits erwähnten Spitzenlastzeiten können umgangen werden und die Anlagen können zu Zeiten hoher Stromproduktion gezielt betrieben werden. Diese Glättung von Spitzenlastzeiten entlastet das Stromnetz.

Durch den zeitlich ungebundenen Einsatz solcher Anlagen lässt sich die Kälteerzeugung zu Zeiten realisieren, in denen die Kälteanlage effektiv betrieben werden kann, wie z. B. nachts bei niedrigerer Umgebungstemperatur.

Selbstverständlich gelten für Eisbrei auch die allgemeinen Vorteile eines Sekundärkreislaufes. Durch die Energieverteilung über das Sekundärmedium kommt die primäre Kälteanlage mit wesentlich kleinerem inneren Volumen aus. Dies reduziert bei großen Anlagen die Kältemittelfüllmenge signifikant. Dadurch werden potentiell weniger Emissionen durch Undichtheiten in der Anlage erzeugt.

Zusätzlich ist durch die zentrale Bauweise der Einsatz von natürlichen Kältemitteln gut realisierbar. Diese sind oftmals entweder brennbar oder gesundheitsschädlich. Ein Betrieb der Primärkälteanlage in einem abgeschlossenen und überwachten Maschinenraum reduziert das Risiko immens.

Zur optimalen Ausnutzung aller Vorzüge des Eisbreis sind Kenntnisse über das Agglomerationsverhalten und das Partikelwachstum essentiell. Dies gilt insbesondere für die Auswahl und Auslegung von Ventilen, Pumpen und Plattenwärmeübertragern.

2 Kenntnisstand

Das Wachstum der Eispartikel in Eisbreisystemen und die damit verbundenen Auswirkungen sind teilweise bereits durch andere Studien beschrieben. Die Erkenntnisse dieser Studien werden im Folgenden zusammengefasst. Die Begrifflichkeit *Eis* bezeichnet in dieser, sowie in den hier referenzierten Studien, immer natürlich vorkommendes, hexagonales *Eis* I_h . Dies ist auf der Erde die alleinig vorkommende, natürliche Form von Eis (Blackford, 2007).

Allgemein sind Kenntnisse über die Partikelgröße relevant, um die energetische Leistung von Eisbrei zu verbessern und die Genauigkeit der Modellbildung zu erhöhen (Kawaji u. a., 2007).

Ein typischer Nutzungszyklus vom technischem Eisbrei besteht aus:

- initialer Eisbreierzeugung¹,
- ⇒ Speicherung in einem Speichertank,
- ⇒ Nutzen des Eisbreis d.h. Energiezufuhr und damit partielles oder komplettes Abschmelzen der Eispartikel,
- ⇒ Rückführen in den Speichertank,
- ⇒ Nachproduktion mit vorhandenen Rest-Eispartikeln.

Den Erzeugungsprozess ab der initialen Eisbreierzeugung, bis zur Speicherung, ohne Abschmelzen, teilen Hansen; Radosevic; Kauffeld; Zwiig (2003) und Stamatiou; Meewisse u. a. (2005) in vier verschiedene Phasen ein:

1. Die Übersättigung der Flüssigkeit,
2. als Folge der Übersättigung die Nukleation oder auch Keimbildung,
3. das Kristallwachstum während der Eisbreierzeugung und
4. das Partikelwachstum/ Partikelreifung während der Speicherung im Eisbreispeicher.

¹ **initiale Eisbreierzeugung** ist definiert als die Eisbreierzeugung aus der reinen Flüssigkeit ohne das Vorhandensein von Eispartikel als Keimstellen

2.1 Kristallisation und Eisbreierzeugung

Zur Untersuchung der Partikelalterung in Eisbrei sind Kenntnisse über die Eispartikelentstehung durch Kristallisation und das Partikelwachstum während der Speicherung notwendig. Die Produktion der Eispartikel wird in zwei Schritte unterteilt, die Keimbildung und das Kristallwachstum. Bei der Eisbreierzeugung finden diese beiden Schritte unter konstantem Energieentzug statt. Im Speicher des Eisbreisystems altern die erzeugten Partikel dann ohne Energieentzug und idealerweise mit nur minimaler Energiezufuhr.

Kristallisation findet aus der übersättigten Flüssigkeit statt. Im Falle von Eisbrei ist diese Übersättigung meist eine Folge der Unterkühlung (*engl. supercooling*), d.h. ein Abkühlen der Flüssigkeit auf eine Temperatur unterhalb des Kristallisationspunkts, ohne Phasenübergang. Nach den Grundlagen von Gibbs (1878) läuft dieser Prozess dann spontan ab, wenn sich die freie Enthalpie ΔG im System verringert. Im flüssigen und übersättigten Zustand ist die molare freie Enthalpie größer als in der Kristallphase. Bei der Keimbildung liefert der Fest-Flüssig-Übergang einen negativen Beitrag $-\Delta G_V$ zur freien Enthalpie des Systems proportional zum Volumen des Keims. Gleichzeitig entsteht jedoch durch die Keimbildung eine neue Grenzfläche, die einen positiven Beitrag zur freien Enthalpie im System liefert ΔG_σ . Die Änderung der freien Enthalpie (oder auch Gibbs-Energie) in einem Eisbrei-System durch Keimbildung lässt sich allgemein durch

$$\Delta G_K = \Delta G_V + \Delta G_\sigma \quad (2.1)$$

beschreiben. Nur bei negativer Gibbs-Energie wächst der entstandene Keim an und wird somit zum Kristall. Der Kristallisationsprozess läuft so lange ab bis das chemische Potential den Sättigungszustand erreicht hat (Kleber u. a., 2010; Stamatiou; Meewisse u. a., 2005).

Die Kristallisation wird unterschieden in homogene und heterogene Kristallisation. Bei homogener Kristallisation entsteht ein Keim aus der reinen, übersättigten Flüssigkeit durch zufälliges Zusammenfügen von einzelnen Molekülen zu einem stabilen Keim. Bei reinem

Wasser findet die rein homogene Keimbildung erst bei unter $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ statt. Bei der heterogenen Keimbildung ist bereits eine Phasengrenze (Oberfläche) für die Keimbildung vorhanden. Durch die geringere spezifische Grenzflächenenergie des Keims zur Sekundärfläche wird die Oberflächenenergie $\Delta G_{\sigma,het}$ des Keims geringer und die Keimbildung startet bereits bei niedrigerer Übersättigung. Typische Phasengrenzen sind die Wände der Wärmeübertrager der Eisbreierzeuger oder im Fluid befindliche Fremd- oder Schmutzpartikel (Stamatiou; Meewisse u. a., 2005). Gezielt zugegebene Fremdpartikel als Kristallisationskeime werden in der Literatur als Impfkristalle beschrieben (Franks, 1982).

Die niedrigere, notwendige Übersättigung führt dazu, dass die meisten eingesetzten Eisbreierzeugungsverfahren auf heterogener Keimbildung basieren. Das am häufigsten verwendete Eisbreierzeugungsverfahren ist der sogenannte Kratzverdampfer (Kauffeld u. a., 2010). Hierbei wird eine (meist metallische) Oberfläche durch verdampfendes Kältemittel abgekühlt. Die Oberfläche trennt das verdampfende Kältemittel vom strömenden Additiv-Wasser-Gemisch. Beim Unterschreiten der kritischen Unterkühlung (bzw. Übersättigung) kristallisiert das Wasser an der Oberfläche aus und bildet eine Eisschicht. Durch ein mechanisch schabendes Element wird das Eis von der Oberfläche entfernt. Die so entstehenden Eispartikel werden durch die Strömung mitgerissen und zum Speicher befördert. Eine übliche Ausführung dieses Eisbreierzeugerprinzips sind Doppelrohrkonstruktionen. Für diese Untersuchung kommt eine kommerziell verfügbare Eisbreieranlage auf Basis eines Kratzverdampfers zum Einsatz.

Eine Unterart der heterogenen Kristallisation ist die sogenannte sekundäre Kristallisation. Von dieser ist die Rede, wenn Fragmente bereits bestehender Kristalle als Keimstellen für neue Kristalle dienen. Die allgemeinen Grundlagen zur Kristallisation können u. a. Franks (1982), Brice (1986), Myerson (2002), Lock (2005), Atkins u. a. (2010), Kleber u. a. (2010), Gottstein (2014) und Pfeiler (2017) entnommen werden. Durch das weitere Entziehen von Wärme und damit die weitere Reduktion der freien Energie im System wachsen die Partikel stetig an. Bei kontinuierlichem Betrieb eines Kris-

tallisators mit 10%iger Laktoselösung fanden Shirai; Sugimoto u. a. (1987) nach 2 h Betrieb des Kristallisators 2 mm große, scheibenförmige Eispartikel.

2.2 Partikelwachstum in Eisbreigemischen

Während der Speicherung von Eisbrei wird davon ausgegangen, dass im Speicher keine weitere Energie entzogen wird. Der Eispeicher wird hierbei als im thermischen Gleichgewicht befindlich angesehen. Ein Anwachsen der Partikel beruht auch hier auf der Minimierung der freien Enthalpie ΔG im System. Dies führt zu einer zeitlichen Vergrößerung der Eispartikel (Frei u. a., 2000; Hansen; Radosevic; Kauffeld, 2002; Egolf; Kauffeld, 2005). Hierbei kann das Partikelwachstum in drei Stufen eingeteilt werden: den Wärmetransport der Schmelzenthalpie weg von der Partikeloberfläche, die Diffusion des Zusatzstoffs von der Partikeloberfläche in die Flüssigkeit und die Integration der Wassermoleküle in die Partikeloberfläche. Beim Abschmelzen findet dieser Prozess umgekehrt statt (Pronk; Hansen u. a., 2005). Die Partikelgröße, die nach Speicherung erreicht wird, liegt nach Niezgodá-Želasko u. a. (2014) im Bereich $0,1 \mu\text{m} \leq \bar{d}_F \leq 500 \mu\text{m}$. Als Hauptursachen, die zum Anwachsen der Partikel führen, werden in der Literatur die Mechanismen *Agglomeration*, *Ostwald-Reifung* und *Zerfall/Abrieb* genannt (Michael Kauffeld u. a., 2005).

2.2.1 Agglomeration

Agglomeration ist der Oberbegriff für Verfahren der mechanischen Kornvergrößerung (Anh, 2004) und allgemein definiert nach DIN ISO 18451-1:2016-06 (o.D.) sind Agglomerate oder Aggregate als ein

»Verband von flächig aneinandergelagerten Primärteilchen«.

Nach der Norm liegen Agglomerate vor, wenn die Partikel einen nicht verwachsenen Verband und Aggregate, wenn die Partikel einen verwachsenen Verband miteinander bilden. In der Literatur findet bei

Eisbrei hier keine Unterscheidung statt. Auch in dieser Studie wird nur noch der Begriff *Agglomerat* für Partikel verwendet, die nur mittels Kraftaufwendung, höher als die durch die normale Strömung aufgebrachte Kraft, voneinander gelöst werden können. Das Agglomerat hat die Eigenschaft, dass es als eigenes Partikel angesehen werden kann, das die Masse der Summe der Einzelpartikel des Agglomerats besitzt (Pronk; Infante Ferreira u. a., 2005; Michael Kauffeld u. a., 2005). In der Natur wird Agglomeration sehr häufig beobachtet, z. B. bei der Regentropfenbildung, wenn feine Partikel aneinander haften bleiben und damit gröbere Agglomerate bilden (Anh, 2004). In Systemen unter konstanter Temperatur, die nicht gegen Agglomeration stabilisiert sind, tendieren die Partikel der Dispersion immer dazu sich zu vergrößern z. B. zu agglomerieren. Hierbei gilt, je feiner die Partikel dispergiert sind, desto instabiler ist das System ohne Stabilisatoren. Diese Instabilität führt zu einer hohen freien Enthalpie ΔG im System (Mollet u. a., 2001).

Eine erste wissenschaftliche Betrachtung der Agglomeration von Eis lieferte Michael Faraday in seiner Vorlesung von 1850 und dem späteren Kurzbericht (Faraday, 1850 zit. n. Hobbs (1974)). Faraday untersuchte die Vorgänge, wenn sich Eis mit Eis verbindet. Er zeigte, dass sich zwei Eispartikel in flüssiger Umgebung verbinden, wenn sie in Kontakt miteinander stehen, auch wenn die Umgebungstemperatur so gehalten ist, dass die Eispartikel sich auf dem Schmelzpunkt befinden. Wenige Studien aus dem Fachbereich Eisbrei berichten über die Relevanz der Agglomeration. In den Untersuchungen mit wässriger Laktose und Eiserzeugung aus der unterkühlten Flüssigkeit durch Zugabe von Impfkristallen beschreiben Shirai; Sugimoto u. a. (1987), dass kleine ($d_F = 100 \mu\text{m}$ bis $500 \mu\text{m}$), agglomerierte Eispartikel innerhalb von 1 bis 2 h im Kristallisor zu großen ($d_F = 1 \text{ mm}$ bis 5 mm) Eiskristallen anwachsen. Die Grenzflächen verschwinden dabei und formen einen einzelnen Partikel. Bei höheren Zusatzstoffkonzentrationen ($w_{Ad} > 1\%$) oder höheren Unterkühlungen ($\Delta T_{uk} > 0,15 \text{ K}$) kann keine Agglomeration festgestellt werden. Auch Kobayashi u. a. (1996) beschreiben in den Speicheruntersuchungen mit Eiskristallen das Auftreten von Agglomeration. Nach Hayashi u. a. (2000) zeigen Eispartikel in Eisbrei mit Ethylen-

glykol als Zusatzstoff eine starke Tendenz zur Agglomeration. Das von Shirai; Sugimoto u. a. (1987) beschriebene Verhalten ist mit dem Sinterprozess zu vergleichen. Zwei Kugeln in direktem Kontakt miteinander bilden ein thermodynamisch nicht stabiles System bei dem die freie Oberflächenenergie nicht minimiert ist. Die Energie dieses Systems wird minimiert, indem Material zur Kontaktregion transportiert wird und dort einen Hals bildet. Dieser Hals wächst in Abhängigkeit des zugrundeliegenden Mechanismus an (Hobbs, 1974; Kingery, 1960).

2.2.2 Ostwald-Reifung

Unter der Ostwald-Reifung versteht man die von Wilhelm Ostwald aufgestellte Theorie der Partikelvergrößerung in gesättigter Lösung, die auf dem *Gibbs-Thomson-Effekt* beruht. Grund für das Anwachsen (Zunahme von Masse) von großen Partikeln zu Lasten kleiner Partikel ist der krümmungsabhängige, effektive Dampfdruck einer Oberfläche. Dieser steigt mit größer werdender, konvexer Krümmung (d. h. kleinere Partikel) an. Eine Minimierung der Oberflächenkrümmung stellt somit einen Zustand geringerer freier Energie bzw. größerer Entropie im System dar. Daher diffundieren Moleküle aus Oberflächen mit höherer Krümmung hin zu geringer gekrümmten Oberflächen. Als Folge der Ostwald-Reifung werden die Partikel mit der Zeit kugelförmiger und große Partikel wachsen an, wobei kleine Partikel bis zur kompletten Auflösung schrumpfen (Ostwald, 1900; Greenwood, 1956; Mollet u. a., 2001; Hansen; Radosevic; Kauffeld, 2002; Pronk; Hansen u. a., 2005; Callister, 2007). Smith u. a. (1985) erklären das Anwachsen der Partikel über die höhere Sättigungskonzentration an Wassermolekülen in der Randschicht kleiner Partikel im Vergleich zu der bei größeren Partikeln. Durch die Sättigungskonzentration der Flüssigkeit um die Partikel, die einen mittleren Wert annimmt, lösen sich aus den kleinen Partikeln Moleküle aus der Oberfläche aus und bei großen Partikeln binden sich Moleküle in die Oberfläche ein, um oberflächennah den Sättigungszustand herzustellen.

Die ersten bekannten wissenschaftlichen Untersuchungen von Ostwald-Reifung bei der Speicherung von Eisbrei sind die Publikationen Huige; Thijssen (1972) und Huige (1972). Hier wird in einem Eisbreibehälter mit Eispartikeln nach der Zugabe kleinerer Partikel Ostwald-Reifung beobachtet. Partikelwachstum durch Reifung findet meist in partiell isothermen Systemen bei sehr geringer Übersättigung statt. Die Größenänderung der Eispartikel ist somit ein sehr langsamer Prozess und daher ist diese nur im Speicher, nicht im Eiserzeuger relevant (Stamatiou; Meewisse u. a., 2005). Eine Modellbildung der Kinetik der Ostwald-Reifung liefern Lifshitz u. a. (1961) und Wagner (1961) mit der sog. LSW-Theorie, bei der die Diffusion als wachstumsbestimmender Prozess gilt. Nach Lifshitz u. a. (1961) und Wagner (1961) ist das Wachstum durch Ostwald-Reifung asymptotisch. Nach Pronk; Infante Ferreira u. a. (2005) folgt das Wachstum dann der Funktion

$$\bar{d}(t) = \bar{d}_{init} (1 + C_1 \cdot t^{C_2}). \quad (2.2)$$

Die Konstante C_2 nimmt bei rein diffusionsbedingtem Wachstum den Wert $\frac{1}{3}$ und bei rein konvektivem Wachstum den Wert $\frac{1}{2}$ an (Pronk; Infante Ferreira u. a., 2005).

2.2.3 Zerfall

Zerfall (engl. attrition) ist die Aufteilung eines einzelnen Partikels in mehrere Teilstücke durch Aufbringen von mechanischer Energie. Bei Eisbrei kann die notwendige mechanische Energie in einem gerührten Speicher bei Kollision der Partikel untereinander, mit der Behälter- oder Rohrwand, dem Rührer, Ventilen oder Pumpenbauteilen auftreten. Der Prozess kann in zwei Unterarten unterteilt werden, Bruch und Abrieb. Die aufzubringende mechanische Energie ist bei Bruch wesentlich höher und der Partikel zerbricht in mehrere Einzelteile. Beim Abrieb ist die aufgebrachte mechanische Energie geringer und nur kleine Fragmente des Partikels brechen ab. Diese können dann als neue Keimstellen dienen. Auch die Form, die Härte und die Größe der Partikel spielen eine Rolle. Härtere Partikel neigen zum Brechen

und weichere zu Abrieb. Raue bzw. zerklüftete Partikel bilden mehr Fragmente als abgerundete oder kleine Partikel. (Mazzarotta, 1992; Biscans u. a., 1996; Pronk; Hansen u. a., 2005; Stamatiou; Meewisse u. a., 2005).

2.3 Auswirkungen auf das Partikelwachstum

Die eingangs beschriebenen Mechanismen der Partikelalterung werden in der Literatur mit dem Auftreten, den Einflussfaktoren auf das Altern und den Einflüssen durch die alternden Partikel beschrieben. Es gibt Faktoren, die Auswirkungen auf die Partikelalterung und damit das Partikelwachstum und die -form haben.

Die in Kapitel 2.2.1 bis 2.2.3 beschriebenen Wachstumsmechanismen werden in verschiedenen Studien beobachtet und bewertet. Eine Zusammenfassung der Erkenntnisse findet in Partikelgröße, -form und Agglomeration unterteilt statt.

2.3.1 Auswirkungen auf die Partikelgröße

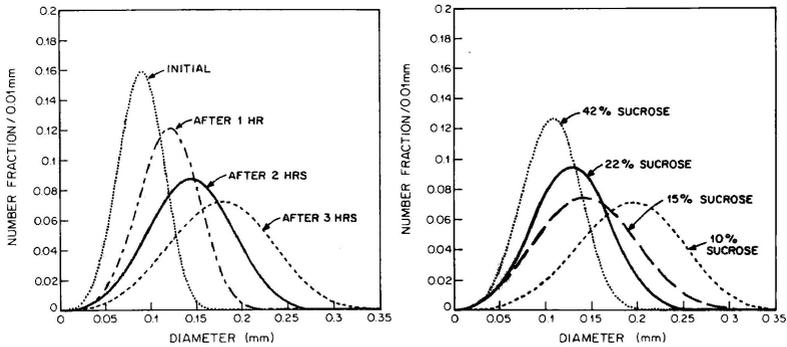
Die geometrische Charakteristik der Eispartikel resultiert aus der Erzeugungsart und der Geschichte der Partikel hinsichtlich Speicherung und partiellem Schmelzen und Nachproduzieren. Das zeitliche Wachstum der Partikel wird als signifikant beschrieben. Innerhalb von 94 h nach Erreichen der Zieleiskonzentration wachsen die Partikel von einer mittleren Fläche von $10 \times 10^3 \mu\text{m}^2$ auf $150 \times 10^3 \mu\text{m}^2$. Nach 96 h können, trotz Nachproduktion, keine Eispartikel der Größe $d_A \leq 100 \mu\text{m}$ mehr detektiert werden. Dies lässt den Schluss zu, dass die nachproduzierten Partikel aufgrund von Ostwald-Reifung oder Abschmelzen verschwinden (Hansen; Radosevic; Kauffeld, 2002; Hansen; Radosevic; Kauffeld; Zwiig, 2003). Erste Auswirkungen auf die Partikelform und -größe haben das Erzeugungsverfahren und die Parameter bei der Eisbreierzeugung. Eine schnelle Kristallisationsgeschwindigkeit führt zu tendenziell kleineren Partikeln (Smith u. a., 1985). Schnelle Kristallisation geht meist mit größerer Unterkühlung

einher. Der Einfluss der Unterkühlung bei der Eiserzeugung auf die Partikelform und -größe untersuchten Matsumoto u. a. (2004) für Eisbreigemische auf Basis von Silikonöl-Wasser. Mit Erhöhung der Unterkühlung von 0,1 K auf 0,8 K verringert sich auch der Partikeldurchmesser von 2,8 mm auf 1,2 mm. Die Form der entstehenden Partikel ändert sich von flachen Plättchen bei 0,1 K Unterkühlung zu Quadraten bei 0,8 K. Mit steigender Abkühlrate $-0,103 \text{ K h}^{-1}$ bis $-0,284 \text{ K h}^{-1}$ verkleinern sich auch die Partikeldurchmesser von 3 mm auf 1,8 mm. Bei den Versuchen mit unterschiedlichen Abkühlraten wurden nur kreisrunde Plättchen beobachtet. Ähnliche Ergebnisse beschreiben auch Kawaji u. a. (2007) für Wärmeübertragungssysteme und Shirai; Sugimoto u. a. (1987) für Laktoselösung, bei der die Wachstumsrate proportional und die Kristallisationsrate (nach Huige; Thijssen (1972)) quadratisch proportional zur Unterkühlung sind.

Das Eisbreierzeugungsverfahren hat direkte Auswirkung auf die Partikelform und -größe. Beim Vergleich eines Kratzverdampfers mit einem Schleuderstab-Eisbreizer haben die Partikel aus dem Kratzverdampfer eine initiale Größe von 250 μm bis 500 μm und beim Schleuderstab-Eisbreizer nur 50 μm bis 100 μm (Stamatiou; Meewis u. a., 2005). Beim Einsatz von Impfkristallen bei der Erzeugung werden die Partikel durchschnittlich größer als ohne Impfkristalle. Pronk; Infante Ferreira u. a. (2002) erklären diese Ergebnisse mit der niedrigeren Übersättigung (maximale Unterkühlungen: 0,5 K mit Impfkristallen, 1,2 K ohne) bei der Erzeugung, was zu weniger Keimstellen und somit zu größeren Partikeln führt. Während der Erzeugung im Kratzverdampfer nimmt die kleinste Projektionsfläche mit andauernder Eisproduktion zu. Es wird vermutet, dass die Produktion von Eiskristallen im Eisbreizer hauptsächlich durch normales Wachstum stattfindet, weniger durch heterogene Keimbildung an der Eisbreizerwand (Hansen; Radosevic; Kauffeld, 2002).

Ostwald-Reifung in Eisbrei

Bei diversen Untersuchungen mit unterschiedlichen Zusatzstoffen und Konzentrationen in Eisbreigemischen zeigte sich eine Reifung, eine



(a) In Abhängigkeit der Speicherdauer bei $\omega = 10\%$ Saccharoselösung
 (b) In Abhängigkeit des Saccharoseanteils, nach 5 h Speicherdauer

Abbildung 2.1. Repräsentative Partikelverteilungen in Saccharoselösung (Smith u. a., 1985)

Vergrößerung der Eispartikel, die hauptsächlich der Ostwald-Reifung zugeschrieben wird (Pronk; Infante Ferreira u. a., 2002; Pronk; Hansen u. a., 2005; Pronk; Infante Ferreira u. a., 2005). Dieses Partikelwachstum wird bei Eisbrei erst nach einer gewissen Speicherdauer relevant (Stamatiou; Fournaison u. a., 2005). Eine sehr typische Verteilung der Partikelgröße mit zeitlichem Verlauf ist in der Abbildung 2.1 (a), in einer der ersten Veröffentlichungen zu dieser Thematik, von Smith u. a. (1985) dargestellt. Die Partikel aus 10%iger Saccharoselösung zeigen initial eine definierte Partikelgröße (\bar{d}_F) mit geringer Varianz, die sich mit steigender Speicherzeit in Richtung größerer Partikel mit höherer Varianz verschiebt. Auch die Auswirkungen der Zusatzstoffkonzentrationen auf die Partikelgröße und das -wachstum werden von Smith u. a. (1985) sehr repräsentativ durch Abbildung 2.1 (b) dargestellt. Je höher die Zusatzstoffkonzentration, desto kleiner der mittlere Partikeldurchmesser und dessen Varianz.

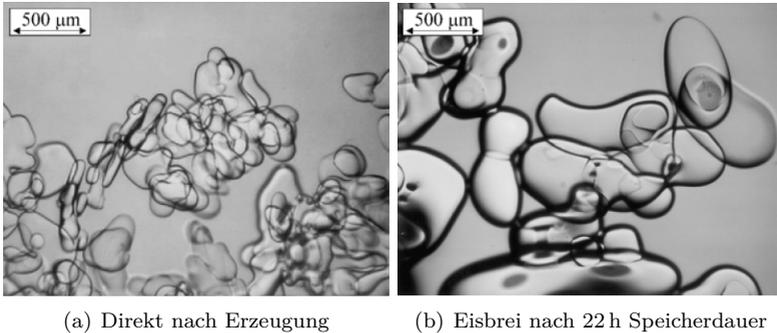
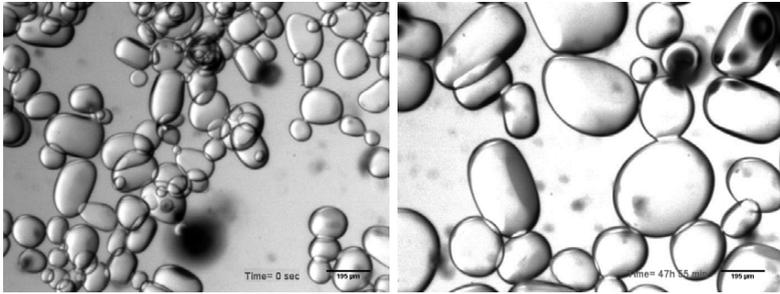


Abbildung 2.2. Fotografische Abbildungen der Eispartikel für $\omega_{NaCl} = 4,9\%$ und $\omega_{Eis} \approx 14\%$ aus (Pronk; Infante Ferreira u. a., 2002)

2.3.2 Auswirkungen auf die Partikelform

Direkt nach der heterogenen Kristallisation durch den Einsatz von Impfkristallen sind die Partikel bei den Untersuchungen von Shirai; Sugimoto u. a. (1987) scheibenförmig und nur wenige Partikel agglomerieren. Mit steigender Verweilzeit im Kristallisator wird die Agglomeration stärker und die Agglomerate reifen zu größeren Partikeln. Zwei Stunden nach Produktion haben die Partikel einen Durchmesser von $\bar{d}_F = 2\text{ mm}$ erreicht und sind immer noch scheibenförmig in der Gestalt. Die Größenverteilung wird mit sehr enger Streuung beschrieben (Shirai; Sugimoto u. a., 1987). Auch Pronk; Infante Ferreira u. a. (2002) berichten von scheibenförmigen Partikeln nach homogener Kristallisation im Speichertank, die auch über die Speicherzeit von 22 h ihre Form behalten. Beispielaufnahmen aus dieser Studie, aus denen diese Schlüsse gezogen wurden, sind in Abbildung 2.2 gezeigt. Für ihre Simulation wenden Pronk; Infante Ferreira u. a. (2005) ein mittleres Verhältnis von $\frac{\text{Höhe}}{\text{Durchmesser}}$ in der Größe $\frac{1}{4}$ an. Dies entspricht dem Mittelwert aus (Margolis u. a., 1971; Huige; Thijssen, 1972; Swenne, 1983; Shirai; Nakanishi u. a., 1985). Sie berichten, dass die Partikel während der ersten Stunden der Speicherung runder werden.

Bei Untersuchungen von Eisbrei im Kratzverdampfer werden die



(a) Direkt nach Erzeugung bei $T_{Eisbrei} = -2,03\text{ °C}$ bei (b) Eisbrei nach 48 h Speicherdauer bei $T_{Eisbrei} = -2,00\text{ °C}$

Abbildung 2.3. Fotografische Abbildungen der Eispartikel für $\omega_{Eth} = 5\%$ und $\omega_{Eis,init} = 5\%$ aus (Stamatiou; Fournaison u. a., 2005)

Eispartikel als Ellipsoiden beschrieben, bei einem Durchmesser von $d_A < 100\text{ }\mu\text{m}$ sind die Eispartikel nahezu sphärisch (bei $\omega_{Eth} = 5\%$). Es sind keine Messungen zu diesen Aussagen gezeigt, diese beruhen auf den Mikroskopie-Aufnahmen wie in Abbildung 2.3 (Stamatiou; Fournaison u. a., 2005)². Die Partikel können nach Hansen; Radosovic; Kauffeld (2002) und T. Hagiwara u. a. (1996) als nahezu kugelförmig beschrieben werden. Auch Smith u. a. (1985) beschreiben kugelförmige Eispartikel, die während des Wachstums nicht verklumpen oder agglomerieren. Zu Beginn der Untersuchungen haben die Partikel „undeutliche, verschwommene“ Grenzen, die womöglich Spannungsrissen während der Entstehung zugeordnet werden können. Ab einer Stunde nach Entstehung sind die Grenzen wieder deutlich erkennbar, die Partikel sind jedoch von einem dunklen Hof umgeben.

2.3.3 Auswirkungen auf die Agglomeration

Über das Agglomerationsverhalten gibt es nur mäßige Untersuchungen und Erkenntnisse. Grund hierfür sind die Untersuchungsmetho-

² Die Temperaturangaben stammen aus der Literaturquelle. Eine Eiskonzentration ist daraus nicht zu rekonstruieren, da der Gefrierpunkt der Mischung $\omega_{Eth} = 5\%$ bei $-2,09\text{ °C}$ (Haynes u. a., 2010) angegeben wird.

den, Bilder von ruhendem Eisbrei aus einer Ansicht, d. h. zweidimensionale Bilder, die nur spärlich Rückschlüsse auf die Agglomeration zulassen. Dennoch wird Agglomeration in Untersuchungen beschrieben.

Sowohl Hayashi u. a. (2001) wie auch Kasza u. a. (1999) beschreiben, dass bereits eine geringe Menge an Zusatzstoff (bei Ethanol ab 0,4 %) ausreichen, um die Agglomeration während des Speichervorgangs signifikant einzudämmen. Bei den Untersuchungen von Kumano; Hirata; Y. Hagiwara u. a. (2012) zeigte sich, dass nach einer Speicherdauer von 6 h die Agglomeration den treibenden Alterungsprozess im Speichertank darstellt. Bei Eispartikeln aus einer $\omega = 10\%$ Laktoselösung und mit einer längeren Verweilzeit im Kristallisator (1 h bis 2 h) agglomerieren die zu Beginn 100 μm bis 500 μm großen Partikel und wachsen somit bis auf einen Durchmesser von 1 mm bis 3 mm an (Shirai; Sugimoto u. a., 1987). In Pronk; Hansen u. a. (2005) wird bei den vorgestellten Versuchen mit der Zusatzstoffkonzentration $\omega_{NaCl} = 4,9\%$ nur geringe Agglomeration „von zwei Partikeln“ beobachtet. Diese spielt, so die Schlussfolgerung, nur eine untergeordnete Rolle.

Dies berichten auch Hayashi u. a. (2000) und Kasza u. a. (1999). Ab einer Zusatzstoffkonzentration von 1 % Ethylenglykol findet die Agglomeration nur noch sehr reduziert statt.

Shirai; Sugimoto u. a. (1987) beschreiben geringe Agglomeration unter den Eiskristallen in Laktose- und Glukoselösungen. Je länger die Speicherdauer, desto größer wird die Agglomeration. Die Eispartikel scheinen miteinander zu verschmelzen. Als einzig maßgeblicher Faktor für die Agglomeration wird die initiale Partikelgrößenverteilung genannt. Nach der Produktion dominieren das Wachstum zunächst der Wärme- oder Stofftransportwiderstand. Im zweiten Schritt agglomerieren die kleinen Eispartikel zu großen Partikeln. Die großen Kristalle und Agglomerate sind der langen Speicherzeit und nicht der hohen Eiskonzentration geschuldet, so Shirai; Sugimoto u. a. (1987). Der größte Vorteil der homogenen Speicherung ist die verminderte Agglomeration. Mit homogener Speicherung wird die Speicherung bei homogener Verteilung der Partikel im Speicherbehälter bezeich-

net. Dies wird durch den Einsatz einer geeigneten Durchmischungsmethode, meist der Einsatz eines Rührwerks, herbeigeführt. Eine Speicherung ohne gezielte Durchmischung wird als heterogene Speicherung bezeichnet.

Auch in Leitungssystemen kann Agglomeration nur in nicht durchströmten Bereichen problematisch werden. Normalerweise lösen sich Verblockungen nach einem Stillstand im System einfach wieder auf. Hier sind kleine Leitungen durch den höheren Wärmeeintrag über die Rohrwand unproblematischer als größere Leitungen. Die Zusatzstoffkonzentration spielt auch hier eine Rolle. Je mehr Zusatzstoff, desto geringer die Gefahr von Verblockungen in den Leitungen. Die Partikelgröße hat mit größer werdenden Partikeln einen negativen Einfluss auf die Agglomeration. Ein teilweises Abschmelzen und wieder Gefrieren der Eispartikel führt über die Zeit zu größeren Partikeln. Pronk; Infante Ferreira u. a. (2002) berichten von nur wenig Agglomeration in ihren Untersuchungen. In die Kurven der Partikelgrößenverteilung ($Length \hat{=} d_{F,max}$) dieser Untersuchungen (vgl. Abbildung 2.4) könnte eine bimodale Verteilung interpretiert werden. Diese könnte dann als Indiz für Agglomerate gewertet werden. Dies ist aber nur als vage Vermutung anzusehen, da die Genauigkeit der einzelnen Messpunkte nicht bekannt ist. Hinzu kommt, dass bedingt durch den gewählten Parameter, Verteilung der Anzahl, größere Partikel oder Agglomerate eine wesentlich geringere Anzahl bei gleicher Gesamtmasse aufweisen.

Durch Videoaufnahmen beschreiben Stamatiou; Fournaison u. a. (2005) die Agglomeration als den dominierenden Mechanismus im Eisbrei. Die Agglomeration wird durch die Bewegung der Eispartikel im System begünstigt. Je höher die Übersättigung im System ist, desto höher ist auch die Agglomerationsrate. Die Agglomeration im Eisbreigenerator ist nur ein Randeffect und kann nicht genutzt werden, um die Partikelgröße einzustellen (Stamatiou; Fournaison u. a., 2005; Stamatiou; Meewisse u. a., 2005).

Über die Zugabe von Antifrierproteinen (engl. **Anti Freezing Protein** – AFP) in geringem Maß lässt sich nach Grandum u. a. (1999), Kitamoto u. a. (2001) und Inada u. a. (2003) die Agglomeration mi-

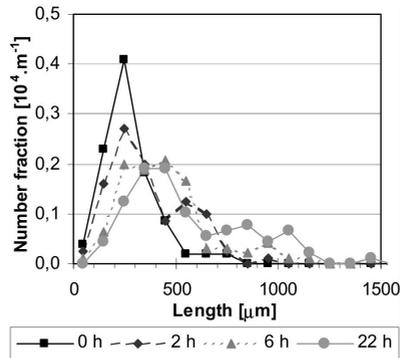


Abbildung 2.4. Wachstum Eispartikel, Agglomeration (Pronk; Infante Ferreira u. a., 2002)

nimieren. Bei Inada u. a. (2003) haben bereits 5 g l^{-1} AFP eine agglomerationsunterdrückende Wirkung. Kitamoto u. a. (2001) setzen 1 g l^{-1} chemische und biologische Tenside bei Eisbrei mit dem Zusatzstoff Natriumchlorid ein. Dieser kann damit über 8 h ruhend gespeichert werden ohne zu agglomerieren. Grandum u. a. (1999) zeigen in ihren Untersuchungen, dass sich die Antifrierproteinmoleküle an der Kristalloberfläche anlagern ($15\,000 \text{ Moleküle } \mu\text{m}^{-2}$) und dadurch lokal die Krümmung der Oberfläche stärker wird. Dies führt dann, durch diese lokal stärkere Krümmung, zu einer wachstumshemmenden Wirkung über das gesamte Partikel. In Abbildung 2.5 ist diese Anlagerung der Antifrierproteinmoleküle und die Auswirkungen auf die lokale Krümmung schematisch von Inaba u. a. (2005) dargestellt.

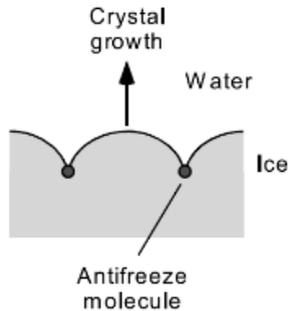


Abbildung 2.5. Theorie der Wachstumshemmung durch Antifreeze-Proteine (Inaba u. a., 2005)

Auswirkungen durch Zusatzstoff und Zusatzstoffkonzentration

Einer der meistgenannten und untersuchten Einflussfaktoren ist der Zusatzstoff und dessen Konzentration. Generell kann gesagt werden, dass mit steigendem Zusatzstoffgehalt die Keimbildungsrate stark zunimmt, das Partikelwachstum hingegen verringert wird (Shirai; Sugimoto u. a., 1987; Louhi-Kultanen, 1996).

Huige (1972) erklärt diese Ergebnisse mit den reduzierten Diffusionskoeffizienten bei höheren Zusatzstoffkonzentrationen. Auch in Hansen; Radosevic; Kauffeld (2002) lassen sich die größten Eispartikel nach 96 h Speicherung bei einem Eisbrei mit 10 % Ethanol und 10 % Eis bei homogener Speicherung feststellen. Ethanol bildet bei diesen Untersuchungen, bei gleichem Gefrierpunkt und damit bei geringerer Konzentration, stets größere Partikel als Propylenglykol.

Durch theoretische Betrachtung der Einflussfaktoren auf die Ostwald-Reifung kommen Pronk; Hansen u. a. (2005) auf den Zusammenhang, dass bei Einzelbetrachtung der Wachstumsmechanismen die Wachstumsgeschwindigkeit stark von der Zusatzstoffkonzentration abhängt. Sie beschreiben, dass bei niedriger Zusatzstoffkonzentration das Wachstum hauptsächlich durch die Wärmeübertragung bestimmt wird. Bei höheren Zusatzstoffkonzentrationen bestimmt die Stoffübertragung hauptsächlich das Wachstum. Im Vergleich mit den Ergebnissen von Smith u. a. (1985), bei $\omega = 10\%$ Saccharoselösung,

ist das Partikelwachstum bei den Untersuchungen von Pronk; Hansen u. a. (2005), mit $\omega_{Eth} = 10\%$, wesentlich stärker. Allerdings sollte hierbei auch beachtet werden, dass der Gefrierpunkt der Saccharoselösung mit $\omega_{Sacc} = 10\%$ nahe $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($-0,7\text{ }^{\circ}\text{C}$) und die Ethanollösung mit $\omega_{Eth} = 10\%$ einen Gefrierpunkt von ca. $-4,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ hat. Vergleicht man die beiden Stoffe basierend auf dem Gefrierpunkt, weist die Saccharoselösung eine wesentlich geringere Wachstumsrate auf. Auch im Falle unterschiedlicher NaCl-Konzentrationen steigert sich die Wachstumsrate der Partikel mit sinkender NaCl-Konzentration. Die niedrigere Viskosität wird als eine Erklärung hierfür genannt (Pronk; Infante Ferreira u. a., 2002). Smith u. a. (1985) machen den verringerten Stofftransport mit steigender Zusatzstoffkonzentration verantwortlich. Bei ihrer Untersuchung der Gefrierkonzentration von Lebensmitteln ist die Wachstumsgeschwindigkeit von Eis in Fruchtsäften und Kaffeeextrakten geringer als in Zuckerlösungen. Allgemein wird davon ausgegangen, dass die Eispartikel aus reinem Wasser ohne Zusatzstoff bestehen. Während der Kristallisation wird das Additiv von der wachsenden Oberfläche verdrängt und in die Restflüssigkeit ausgeschieden. Ein weiterer Ansatz besagt, dass bei hohen Kristallisationsgeschwindigkeiten der Zusatzstoff womöglich nicht schnell genug von der wachsenden Oberfläche weg diffundiert und daher partiell eingeschlossen wird. Dies könnte durchaus Auswirkungen auf das Alterungsverhalten der Eiskristalle haben (Michael Kauffeld u. a., 2005). Eine Untersuchung zu dieser Theorie ist nicht bekannt und wird als technisch sehr aufwändig zu realisieren angesehen.

Auswirkungen durch Speicherform und Rührer

Auch die Form der Speicherung von Eisbrei hat einen Einfluss auf das Wachstum über die Zeit. Eine Analyse verschieden starker Durchmischung durch Rühren zeigt einen wesentlich größeren, verstärkenden Effekt auf die Wachstumsrate als diese durch den Wärmeeintrag des Rührens minimiert wird. Bei den Untersuchungen mit Propylenglykol und Ethanol als Zusatzstoffe ist das Partikelwachstum bei homogener Speicherung daher größer als bei heterogener. Eine Ver-

änderung der Wachstumsrate bei unterschiedlichen Rührergeschwindigkeiten konnte bei den Untersuchungen mit dem Zusatzstoff NaCl nicht festgestellt werden. Zu erklären ist dies zum einen durch bereits abgerundete Partikel zu Beginn des Speichervorgangs und durch die schnell durch Ostwald-Reifung verschwindenden Bruchstücke nach Kollision mit dem Rührer (Pronk; Infante Ferreira u. a., 2002; Hansen; Radosevic; Kauffeld, 2002; Pronk; Hansen u. a., 2005).

Die maximale Eiskonzentration im Speicher ist nach Hansen; Radosevic; Kauffeld (2002) bei $\omega_{Eis} = 60\%$. Bei hohen Eiskonzentrationen liegt der große Nachteil allerdings in der starken Eisseparation an die Speicher Oberfläche. Dies kann genutzt werden, um an der Oberseite des Speichers das Eis zu „ernten“. Damit ist das gezielte Abtragen der Eispartikel von der Speicher Oberfläche nach dem Aufschwimmen bezeichnet. Bei nicht zu hohen Eiskonzentrationen lässt sich das abgesetzte Eis (z. B. bei heterogener Speicherung über 15 h) durch Rühren wieder in den homogen durchmischten Zustand versetzen (Egolf; Vuarnoz u. a., 2001; Egolf; Kitanovski u. a., 2008). Matsumoto u. a. (2004) zeigen, dass die Größenänderung der Partikel nicht nur vom Grad der Übersättigung und der Abkühlrate sondern auch vom Durchmesser des eingesetzten Rührers abhängt. Ein größerer Rührerdurchmesser führt zu größerem Wachstum. Untersucht wurden zwei Rührer mit den Durchmessern 148 mm und 208 mm bei gleicher Drehzahl. Alle weiteren Parameter waren auch identisch. Der Partikeldurchmesser (Mittelwert aus $\bar{d}_{F,max}$ und $\bar{d}_{F,min}$) steigt dabei von 2,2 mm auf 2,8 mm. Eingesetzt wird das Additiv Silikonöl.

In den Untersuchungen von Biscans u. a. (1996) wird ein Anstieg der Anzahl kleiner Partikel über die Zeit festgestellt. Dieser wird mit einer Zerkleinerung der Partikel (Zerfall) durch den eingesetzten Rührer erklärt. In der Studie ist der Tankdurchmesser 0,1 m, der Propellerrührer hat einen Durchmesser von 0,065 m und dreht mit 1154 min^{-1} .

Auswirkungen durch die Eiskonzentration

Bei konstanten, initialen Zusatzstoffkonzentrationen der Stoffe Ethanol ($\omega_{Eth} = 10\%$) und Propylenglykol ($\omega_{PG} = 15\%$) und Varia-

tion der Eiskonzentration zwischen $10\% \leq \omega_{Eis} \leq 46\%$ zeigten Pronk; Hansen u. a. (2005), dass das Partikelwachstum mit steigender Eiskonzentration abnimmt. Auf dieses Verhalten kann durch den Zusammenhang der steigenden Zusatzkonzentration der Restflüssigkeit mit steigendem Eisgehalt geschlossen werden. Durch die höhere Zusatzstoffkonzentration in der Restlösung bildet sich eine größere Grenzschicht mit zusätzlich minimierter Diffusionsrate der Atome (Hansen; Radosevic; Kauffeld, 2002). Auf die Form, das Länge-Breite-Verhältnis der Eispartikel, hat die Eiskonzentration nach Pronk; Infante Ferreira u. a. (2002) keinen Einfluss.

2.3.4 Auswirkungen des Partikelwachstums auf die Eigenschaften von Eisbreiemischen

Zahlreiche Quellen weisen auf Auswirkungen auf Eigenschaften des Eisbreis durch Anwachsen der Partikel und die Partikelagglomeration hin.

Trotz der vielversprechenden Vorteile beim Einsatz von Eisbrei hemmen die Probleme der Verblockung durch Agglomeration und Partikelwachstum den Einsatz, vor allem in Großanlagen (Stokes u. a., 2005). Kenntnisse über die geometrischen Partikelkennwerte wird von Hansen; Radosevic; Kauffeld (2002) als wichtiger Schlüssel für das Verständnis der abweichenden Ergebnisse aus Untersuchungen von Druckverlust, Wärmeübergang und Viskosität benannt.

Rheologische Eigenschaften

Die rheologischen Eigenschaften von Eisbrei werden in den beschriebenen Untersuchungen mit Messungen mittels Druckverlustmessstrecke bestimmt. Eine definierte, gerade Rohrleitung mit Ein-, Auslaufstrecken und Druckverlustmessung dient als Messstrecke. Der Massenstrom wird über Coriolis-Massendurchflussmesser bestimmt.

Die Partikelgröße bestimmt zusammen mit dem Grundfluid laut Niezgodá-Želasko u. a. (2014) hauptsächlich die rheologischen Eigenschaften

ten. Der Druckverlust einer Eisbreiströmung ist nach den Untersuchungen von Frei u. a. (2000) zum einen von der Eiskonzentration zum anderen aber vom Alter des Eisbreis abhängig. Pronk; Hansen u. a. (2005) erklären diese Ergebnisse mit der Form- und Größenänderung der Eispartikel. Eisbrei, gespeichert bei konstanter Temperatur, zeigt das Verhalten, dass sich der Rührkegel, der sich um den Rührer bildet, mit der Zeit in seiner Form und Tiefe verändert. Auch eine Reduktion der notwendigen Rührerdrehzahl zur homogenen Durchmischung des Eisbreis mit steigender Speicherdauer wird beschrieben. Für genauere Untersuchungen dieses Phänomens wird Eisbrei mit einem Eisgehalt von $\omega_{Eis} = 32\%$ während der Messung des Druckverlustes kontinuierlich abgeschmolzen. Die Messungen finden bei einer Strömungsgeschwindigkeit von ca. $0,5 \text{ m s}^{-1}$ und einem Rohr mit Innendurchmesser $0,0272 \text{ m}$ statt. Bei den Messungen wird die Eiskonzentration oszillierend um ca. 9% durch partielles Abschmelzen verringert und durch Nachproduktion erhöht. Frisch produzierter Eisbrei (initial, ohne vorherig vorhandene Eispartikel) zeigt einen deutlich höheren Druckverlust als Eisbrei, der bei oszillierender Temperatur über mehrere Stunden gespeichert wird (Frei u. a., 2000). Frei u. a. (2000) und Hansen; Radosevic; Kauffeld; Zwieg (2003) liefern die gleichen Erkenntnisse und quantifizieren die Absenkung des Druckverlustes um 60% .

Die Ablagerung von Eispartikeln in den Leitungen zeigen nach Hansen; Radosevic; Kauffeld (2002) die Wirkung eines Filters. Weitere Partikel lagern sich an bereits ruhenden Partikeln an und blockieren so die Strömung gänzlich. Daher müssen schon kleinste Ablagerungen vermieden werden. Eisbrei mit größeren Eispartikeln hat höhere Anforderungen an das Durchmischen und das Fördern durch Pumpen (Pronk; Hansen u. a., 2005; Kawaji u. a., 2007). Kumano; Hirata; Shirakawa u. a. (2010) haben das Verhältnis von gemessenem Druckverlustbeiwert für Eisbrei zu berechnetem Druckverlustbeiwert für Ethanol-Wasser-Gemisch mit $\omega_{Eth} = 5\%$ für steigenden Eisgehalt ($1\% < \omega_{Eis} < 20\%$) ermittelt. In Kumano; Hirata; Y. Hagiwara u. a. (2012) präsentieren sie die simultane Auswertung über eine Speicherdauer von 6 h mit einem Eisgehalt ω_{Eis} von 5% , 10% und 15% .

Bei laminaren Strömungsverhältnissen steigt der Wert für frischen Eisbrei auf den achtfachen Druckverlustbeiwert bei $\omega_{Eis} = 20\%$ an. Mit steigender Speicherdauer nähert sich der gemessene Wert wieder dem berechneten Wert an. Die Änderung des Verhältnisses verhält sich proportional zur Eiskonzentration, je höher die Eiskonzentration, desto größer das initiale Verhältnis und desto größer dessen Änderung in den ersten vier Stunden. Bei einem Eisgehalt $\omega_{Eis} = 15\%$, und einer Speicherdauer von 10 h zeigt sich eine Stagnation des Verhältnisses nach 4 h. Ein festes Verhältnis von 2 bis 2,5 stellt sich nach dieser Zeit ein. Kumano; Hirata; Y. Hagiwara u. a. (2012) erklären dieses Verhalten mit einem Anstieg der Agglomeration zwischen 4 h und 6 h. Für turbulente Strömungen zeigt sich erst ab 20 % Eisgehalt ein Anstieg. In den Speicheruntersuchungen (max. 15 % Eis) stellt sich ein festes Verhältnis von 1 ein. Als Resümee schlossen sie, dass das Verhältnis des Druckverlustbeiwerts durch eine lange Speicherdauer nicht variiert und bei turbulenter Strömung die Speicherdauer sogar unerheblich ist. Einen nicht zu vernachlässigenden und außergewöhnlichen Anstieg der elektrischen Leistung der Pumpen ab 20 % Eisgehalt beschreiben auch Nørgaard u. a. (2005). Auch der Druckverlustbeiwert in Bögen steigt mit $\omega_{Eis} = 30\%$ um das Achtfache an.

Thermophysikalische Eigenschaften

Der Wärmeübergang in einem Rohr (gemessen mit 7,5 mm Innendurchmesser, rostfreiem Stahl) variiert mit der Rohrposition (Unterseite, Mitte, Oberseite) im Rohr. Bei einer Startkonzentration von ($\omega_{Eth} = 2\%$) können bei laminarer Strömung ($Re = 1500$) deutlich höhere Wärmeübergangskoeffizienten an der Rohroberseite gemessen werden. An Rohrmitte und -unterseite werden dabei ähnliche, niedrigere Koeffizienten ermittelt. Dieses Phänomen verschwindet bei Steigerung der Strömungsgeschwindigkeit hin zu turbulenter Strömung oder bei höheren initialen Additivkonzentrationen. Eine Erklärung ist das Aufschwimmen der Partikel in der laminaren Strömung, wodurch sich das Eis im oberen Rohrbereich anreichert und so, durch die höhere Wärmeleitfähigkeit innerhalb der Eispartikel gegenüber

der Flüssigkeit, den Wärmeübergang verbessert. Die Wärmeübergangskoeffizienten der Zusatzstoffkonzentrationen $\omega_{Eth} = 5\%$ und $\omega_{Eth} = 10\%$ haben bei gleichem Eisgehalt ähnliche Werte über das gesamte Rohr, wie die Messreihe mit $\omega_{Eth} = 2\%$ an der Rohroberseite. Eine homogene Strömung der kleineren Partikel bei höherer Additivkonzentration bildet sich somit bereits bei wesentlich geringerer Strömungsgeschwindigkeit aus (Kumano; Asaoka u. a., 2014; Kumano; Yamanada u. a., 2016).

Ein Zusammenhang zwischen der Eispartikelgröße und dem Wärmeübergangskoeffizienten wird durch das größere Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis von kleineren Partikeln hergestellt, wodurch die kleineren Partikel eine bessere thermische Leistung in Wärmeübertragern liefern (Kawaji u. a., 2007). Zusätzlich ist die Flüssigkeit bei größeren Partikeln am Wärmeübertrageraustritt mehr überhitzt, trotz vorhandener Eispartikel, was sich nachteilig auf die Leistung auswirkt (Pronk; Hansen u. a., 2005; Pronk; Infante Ferreira u. a., 2008). Bei der Messung des Wärmeübergangskoeffizienten haben Kumano; Hirata; Y. Hagiwara u. a. (2012) einen nur irrelevanten Unterschied der Position der Messstellen im Rohr (Ober-, Unterseite, Seitlich) festgestellt. Der Wärmeübergangskoeffizient erhöht sich bei laminarer Strömung mit steigendem Eisgehalt. Über die Speicherdauer, bei steigender Eispartikelgröße, nimmt der Wärmeübergangskoeffizient jedoch ab. Beim Vergleich der Nußelt-Zahl nimmt diese mit steigendem Eisgehalt zu, verändert sich jedoch bei längerer Speicherdauer kaum. Bei turbulenter Strömung ist der Anstieg des Wärmeübergangs mit zunehmendem Eisgehalt nur gering. Die Änderung über die Speicherdauer von 6 h kann hier vernachlässigt werden. Die Nußelt-Zahl ist nahezu identisch mit der der eispartikelfreien Strömung und nimmt nur minimal (ca. 10%) mit ansteigender Speicherdauer ab. Es wird davon ausgegangen, dass der ansteigende Partikeldurchmesser zu einer Verschlechterung des Wärmeübergangs führt. Die thermische Grenzschicht steigt in selbem Maße, wie der Partikeldurchmesser an (Kumano; Hirata; Y. Hagiwara u. a., 2012). Ein Einfluss der Partikelgröße auf die thermische Leistung von Wärmeübertragern ist in den Untersuchungen von Niezgodá-Želasko u. a. (2014) vorhanden. Dieser ist jedoch nicht so bedeutsam wie der Ein-

fluss der Eiskonzentration. Es wird ein wesentlich höherer Einfluss der Partikelkonzentration in laminaren als in turbulenten Strömungen gemessen. Als Begründung wird angegeben, dass die Existenz von Partikeln in einer Strömung zu Mikroverwirbelungen in der kontinuierlichen Phase führt und die Wärmeleitung damit ansteigen lässt. Bei turbulentem Strömungsverhalten wird dieser Effekt durch die Turbulenzen im Grundfluid ausgeglichen. Die Größe der Partikel spielt auch eine entscheidende Rolle. In dieser Studie wird gezeigt, dass größere Partikel zu besserer Wärmeleitfähigkeit und somit zu höherem Wärmeübergang von den Partikeln in die kontinuierliche Phase führen. Es wird angegeben, dass die größeren Partikel eine größere Kontaktfläche zur kontinuierlichen Phase haben und dies den Wärmeaustausch intensiviert. Weiter wird angenommen, dass zu kleine Partikel den Effekt der Mikroverwirbelungen in laminarer Strömung signifikant minimieren. Als Empfehlung der Untersuchungen in Wärmeübertragern wird angegeben, dass Eisbrei zur optimalen Nutzung in homogener, laminarer Strömung durch den Wärmeübertrager strömen sollte, um das Potential bestmöglich zu nutzen (Niezgoda-Żelasko, 2006; Niezgoda-Żelasko; Żelasko, 2008; Niezgoda-Żelasko u. a., 2014).

Bellas u. a. (2002) finden in ihren Untersuchungen bei Variation der Eiskonzentration von 5 % bis 20 % keine Änderungen des Wärmeübergangs in Plattenwärmeübertragern. Beim Vergleich mit den abweichenden Ergebnissen anderer Untersuchungen schlussfolgern sie, dass die Abweichungen aus Unterschieden in der Partikelgröße resultieren können. Die Partikelgröße wird in dieser Untersuchung jedoch nicht beschrieben.

2.4 Methodik zur Untersuchung der Partikelgrößenverteilung

In allen bekannten Untersuchungen und Studien werden die Eispartikel in Eisbreigemischen oder ähnlichen Stoffen mittels Lichtmikroskopie untersucht. Diese Methode eignet sich aufgrund der Partikel-

beschaffenheit. Ein großer Nachteil ist jedoch die Tatsache, dass nur die zweidimensionale Projektion der Partikel untersucht wird und nicht das reale, räumliche Aussehen (Michael Kauffeld u. a., 2005). Eine Untersuchung von Eispartikeln auf das reale, räumliche Aussehen wäre nach aktuellem Kenntnisstand nur mit sehr hohem, technischen Aufwand realisierbar.

Alle untersuchten Studien nutzen daher schematisch denselben Aufbau. Beispielhaft gezeigt ist in Abbildung 2.6 die Darstellung des Aufbaus von Hansen; Radosevic; Kauffeld (2002). Das Verfahren sieht wie folgt aus: Der zu untersuchende Eisbrei wird in einen meist temperierten Bereich eingebracht. Oftmals steht der komplette Messaufbau in einer temperierten Kammer. Das Behältnis zur Aufnahme des Eisbreis für die Untersuchung ist im einfachen Fall eine Petrischale, in manchen Untersuchungen auch geeignete, transparente Strömungskanäle. Im Falle von Kanälen sind diese, um Verzerrungen zu vermeiden, mit rechteckiger Querschnittsfläche ausgeführt.

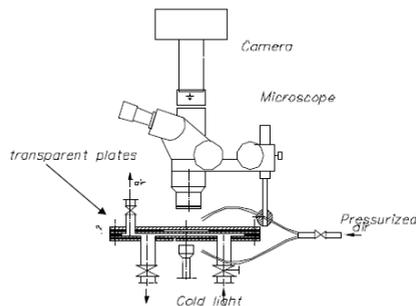


Abbildung 2.6. Typischer Messaufbau zur Eispartikeluntersuchung (Hansen; Radosevic; Kauffeld, 2002)

Setup und Bildanalyse

In frühen Studien werden die Partikel noch aufwendig analog fotografiert und die Umriss der Partikel händisch auf Papier übertragen. Hieraus wird der äquivalente Kreisdurchmesser ermittelt (Smith

u. a., 1985). 100 Partikel pro Probe werden so analysiert.

Stamatiou; Fournaison u. a. (2005) nutzen einen rechteckigen Strömungskanal mit einer Höhe von 1,3 mm mit integrierter Temperatursmessstelle. Die digitalen Bilder werden manuell aufbereitet und die projizierten Flächen der Partikel mit Hilfe einer Software ausgewertet. Hieraus werden die partikelspezifischen Parameter ermittelt. In dieser Studie werden pro Bild 50 Partikel ausgewertet, bei längeren Speicherzeiten (größere Partikel) nur noch ca. 10. Als Optimierungsvorschlag für zukünftige Untersuchungen werden mehr Partikel pro Messpunkt empfohlen. Hierzu wird zu größeren Beobachtungsebenen und automatisierter Auswertung geraten. Bereits Williamson u. a. (1999) empfehlen mehrere unabhängige Bilder pro Datenpunkt zu untersuchen.

Delahaye u. a. (2010) nutzen auch einen rechteckigen Strömungskanal mit Mikroskop und monochromer Kamera. Es werden 100 Partikel pro Bild analysiert.

2.4.1 Partikelauswertung

Zur Auswertung der beschriebenen Bilder bzw. Partikel gibt es eine Vielzahl an Parametern. Hier werden die Definitionen der in Eisbreiuntersuchungen am häufigsten verwendeten Parameter beschrieben. Umfangreiche Beschreibungen und Definitionen sind in ISO 13322-1:2014-05 und DIN ISO 9276-6:2012-01 zu finden. Basis für alle gezeigten Parameter sind zweidimensionale Abbilder der Projektionsflächen der Partikel, wie sie über die Auswertung der Bilder von lichtmikroskopischen Abbildungsverfahren entstehen.

Feret-Durchmesser d_F

Der Feret-Durchmesser d_F ist der meist genutzte Parameter zur Partikelbewertung. Dieser ist definiert durch den Abstand zwischen zwei parallelen Tangenten auf entgegengesetzten Seiten der Abbildung eines Partikels (ISO 13322-1:2014-05, o.D.). Bei einem exakten Kreis ist dieser Durchmesser konstant. Bei allen anders geformten

Partikeln kann dieser weiter unterteilt werden in den maximalen Feret-Durchmesser $d_{F,max}$ und den minimalen $d_{F,min}$ (vgl. Abbildung 2.7), welche parallelen Tangenten mit maximalem bzw. minimalem Abstand entsprechen. Ohne weiteren Index ist in dieser Arbeit immer der maximale Feret-Durchmesser ausgewertet und es gilt $d_F \hat{=} d_{F,max}$.

Flächenäquivalenter Durchmesser (ECD) d_A

Der flächenäquivalente Durchmesser d_A (engl. auch Equivalent Circle Diameter, ECD) ist der Durchmesser eines flächenäquivalenten Kreises. Gebildet wird dieser über den Zusammenhang

$$d_A = \sqrt{4 \frac{A}{\pi}}. \quad (2.3)$$

Hansen; Radosevic; Kauffeld (2002) haben diesen fälschlicherweise als Feret-Durchmesser beschrieben, was von einigen Wissenschaftlern folgender Studien übernommen wurde.

Kompaktheit K_o

Die Kompaktheit ist nach DIN ISO 9276-6:2012-01 (o.D.) definiert durch

$$K_o = \frac{d_A}{d_F} \quad (2.4)$$

und gibt den Grad der Ähnlichkeit des Partikels zu einem Kreis wieder. Hierbei wird die Gesamtform des Partikels betrachtet. Die Kompaktheit ist ein sehr robuster Parameter. Für einen exakt kreisrunden Partikel liefert die Kompaktheit den Wert 1, je ausgedehnter der Partikel jedoch wird, umso geringer wird die Kompaktheit. Auch die Unebenheiten des Partikels an der Oberfläche lassen den Wert von 1 abdriften.

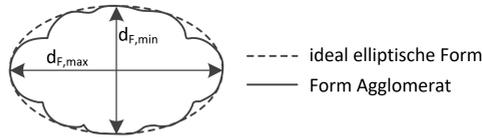


Abbildung 2.7. Vergleich Ausdehnung ideal elliptische Form mit realistischem Agglomerat

Ausdehnung Ex

Die Ausdehnung, auch Sperrigkeit genannt, wird nach DIN ISO 9276-6:2012-01 (o.D.) definiert über

$$Ex = \frac{A}{d_{F,max} \cdot d_{F,min}}. \tag{2.5}$$

Damit lassen sich die Partikel auf eine elliptische Form überprüfen. Für eine ideale Ellipse gilt

$$A_{Ell} = d_{Ell,max} \cdot d_{Ell,min} \cdot \frac{\pi}{4}. \tag{2.6}$$

Setzt man nun Gleichung 2.6 mit $d_{F,max} = d_{Ell,max}$, $d_{F,min} = d_{Ell,min}$ und $A = A_{Ell}$ in Gleichung 2.5 ein, so erhält man

$$Ex = \frac{\pi}{4} \tag{2.7}$$

und damit den Grenzwert für eine ideal elliptische Form. Dies ist somit ein Indikator, ob der untersuchte Partikel einer ideal elliptischen Form nahe kommt. Ein Wert von $Ex < \frac{\pi}{4}$ ist zu erwarten, wenn die untersuchte, projizierte Fläche durch Einschnitte verkleinert wird.

In Abbildung 2.7 ist dies schematisch dargestellt. Die unterbrochene Linie zeigt eine ideale Ellipse mit $\frac{\pi}{4}$ und die Volllinie zeigt einen realistischeren Partikel mit gleichen Werten für $d_{F,max}$ und $d_{F,min}$; durch die geringere Fläche gilt hier aber $Ex < \frac{\pi}{4}$.

2.4.2 Datenanalyse

Die in Hansen; Radosevic; Kauffeld (2002) gezeigten Verteilungen lassen sich durch eine Normalverteilung $N(\mu, \sigma^2)$ beschreiben. Die Standardabweichung der projizierten Fläche steigt dabei mit der Zeit an, diese befindet sich initial in einem schmalen Band von $\pm 50 \mu\text{m}$. Nach 96 h liegt die Partikelgröße bei $250 \mu\text{m} \leq d_A \leq 700 \mu\text{m}$. Partikelverteilungskurven anderer Untersuchungen sind laut dieser Studie näher an einer logarithmische Normalverteilung oder Bionomialverteilung. In Nývlt (1985) wird die Gauß-Verteilung als häufigste Funktion zur Darstellung von Partikelgrößenverteilungen bezeichnet. Der Nachteil dieser Funktion ist die Symmetrie um das globale Maximum, was zu negativen und damit physikalisch unrealistischen Werten führen kann. Besser geeignet sind nach Nývlt (1985) die Anwendung der asymmetrischen log-Normal-Verteilung oder der Gamma-Funktion. Diese sind nur für positive Werte des bewerteten Parameters gültig.

Aufgrund der angenommenen Kugelform der Partikel verwenden Hansen; Radosevic; Kauffeld (2002) zur Beschreibung des Wachstums den flächengleichen Kreisdurchmesser d_A . Dieser Parameter ist besser vorstellbar als die Projektionsfläche.

2.4.3 Berechnung, Simulation, Wachstum

Nach einigen Untersuchungsreihen beschreiben Hansen; Radosevic; Kauffeld (2002) das Wachstum³ der Partikel über die Zeit durch ein einfaches Potenzgesetz (power law)

$$\bar{d}_A = E + B \cdot \tau^C. \quad (2.8)$$

Die Wachstumsrate entspricht der Ableitung nach der Zeit

$$\frac{d(\bar{d}_A)}{d\tau} = B \cdot C \cdot \tau^{(C-1)}. \quad (2.9)$$

³ Ausgewerteter Parameter: ECD

Die Koeffizienten sind in Abhängigkeit der Parameter Zusatzstoff, Speicherart und Eiskonzentration im Speicher in Tabelle 2.1 gezeigt.

Tabelle 2.1. Wachstumsparameter gemäß Gleichung 2.8 (Hansen.2002)

| Additive | Stor. type | Ice conc. | E | B | C | R^2 |
|-------------|------------|-----------|-------|------|------|-------|
| 15% PG | homogen | 10 wt.% | 100,7 | 28,6 | 0,53 | 0,986 |
| 15% PG | homogen | 30 wt.% | 162,6 | 11,4 | 0,60 | 0,892 |
| 15% PG | heterogen | 30 wt.% | 113,2 | 7,7 | 0,68 | 0,938 |
| 15% PG | heterogen | 46 wt.% | 126,5 | 7,6 | 0,59 | 0,916 |
| 10% Ethanol | homogen | 10 wt.% | 118,9 | 25,6 | 0,62 | 0,988 |
| 10% Ethanol | homogen | 30 wt.% | 199,7 | 8,4 | 0,70 | 0,937 |
| 10% Ethanol | heterogen | 30 wt.% | 92,8 | 21,1 | 0,49 | 0,983 |
| 10% Ethanol | heterogen | 46 wt.% | 144,3 | 4,6 | 0,72 | 0,972 |

2.5 Stoffe und Stoffdaten

Kenntnisse und Modelle zum Energieinhalt von Eisbreigemischen sind in der Literatur mit hinreichender Genauigkeit vorhanden (Frei u. a., 2000; Egolf; Frei, 1999). Der Massenanteil an Eis, auch als Eisanteil und Eiskonzentration bezeichnet, ist eine wichtige Größe bei der Beschreibung von Eisbreigemischen. Als gängiges und praktisches Verfahren dient die Temperaturmessung des Eisbreis.

Eine ausführliche Beschreibung zur Ermittlung der Eiskonzentration in Abhängigkeit der Temperatur und der initialen Additivkonzentration des Eisbreis ist in Kapitel A.3 zu finden.

Bei dem Zusatzstoff Propylenglykol wurden in der hier durchgeführten Studie Unregelmäßigkeiten bei der Kristallisationstemperatur festgestellt. Eine ausführliche Beschreibung der Problematik sowie Messungen, die zur Funktion Gl. 2.10 führen, sind in Kapitel A.3.1 zu finden.

Zusammenfassend lässt sich der Gefrierpunkt von *Antifrogen*[®] L (in

°C) über den quadratischen Zusammenhang

$$T_{f,PG} = -20,595 \cdot \omega - 55,201 \cdot \omega^2 \quad (2.10)$$

ermitteln, wobei ω den Massengehalt *Antifrogen*[®] L in $\frac{g_{PG}}{g_{gesamt}}$ darstellt.

2.6 Rheologie von Eisbreigemischen

Die Modelle für den Energieinhalt von Eisbrei sind sehr einheitlich und übereinstimmend mit den in der Literatur verfügbaren Messergebnissen. Anders verhält es sich bei den rheologischen Parametern von Eisbreigemischen. Hier beschreiben Frei u. a. (2000) große Abweichungen, gerade bei Untersuchungen unterschiedlicher Forschergruppen. In Abbildung 2.8 sind Schubspannungsmessungen verschiedener Forschergruppen über der Scherrate aufgetragen. Zur Modellierung von strömendem Eisbrei, wie z. B. beim Durchmischen im Speicher oder beim Durchströmen von Rohrleitungen, sind rheologische Modelle notwendig. Bei energetischen Betrachtungen kann für einen Kälteträger die Fluidodynamik nicht außer Acht gelassen werden. Die spezifischen fluiddynamischen Eigenschaften haben einen Einfluss auf den Energiebedarf beim Transport und der Lagerung von Eisbreigemischen.

In den vorliegenden Untersuchungen wird daher für bestimmte Eisbreigemische eine Untersuchung der fluiddynamischen Parameter und deren Änderung mit dem Partikelalter gezeigt.

Ein Binghamfluid gerät erst nach dem Aufbringen einer Mindestschubspannung (kritischen Schubspannung) τ_0 in Bewegung. Nach Überwindung dieser Mindestschubspannung zeigt das Fluid nahezu Newtonsches Verhalten. Eisbrei wird, ab einer bestimmten Eiskonzentration, oft als Bingham-Fluid beschrieben (Egolf; Frei, 1999; Guilpart u. a., 1999; Frei u. a., 2000; Hansen; Kauffeld u. a., 2000; Niezgodna-Żelasko; Żelasko, 2010). Nach Frei u. a. (2000) zeigt Eisbrei bei kleinen Schubspannungen nahezu Newtonsches Verhalten mit sehr großer Viskosität. Eine aktuelle Studie von Trabelsi; Poncet u. a. (2017) (siehe auch Trabelsi; Hafid u. a. (2017)) zeigt, dass Eisbrei aus Propylen- und Ethylenglykol bei niedrigen Eiskonzentrationen (bis ca. $\omega_{Eis} = 20\%$) als Newtonsches Fluid betrachtet werden kann. Bei höheren Eiskonzentrationen zeigt sich ein Herschel-Bulkley-Verhalten, wie auch Mellari (2016) bereits ein Jahr zuvor bestätigt. Beide Studien berichten weiter von einem Übergang von dilatantem zu strukturviskosem Verhalten bei $\omega_{PG} < 14\%$.

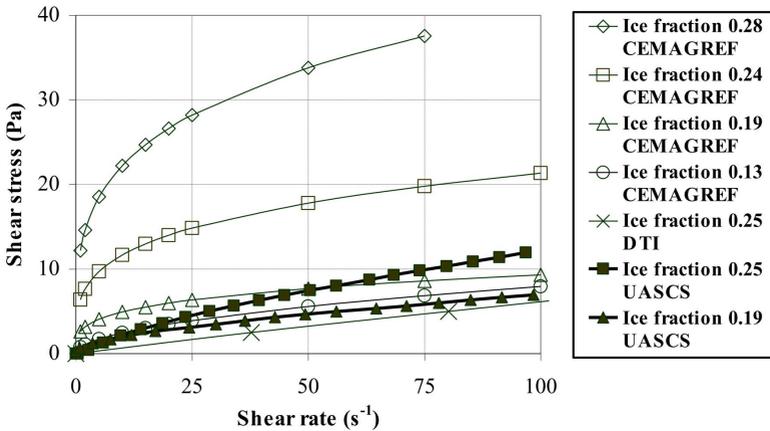


Abbildung 2.8. Vergleich der Viskositätsmessungen aus Untersuchungen div. Forschergruppen (Frei u. a., 2000)

Eisgehalt in $\%_{Masse}$

CEMAGREF: Irstea Antony Center in Antony Cedex, Frankreich

DTI: Danish Technological Institute in Taastrup, Dänemark

UASCs: Lucerne University of Applied Sciences and Arts in Luzern, Schweiz.

2.6.1 Viskosität

Zur Beschreibung der Viskosität von partikelbeladenen Strömungen wird im Zusammenhang mit Eisbrei häufig das Modell nach Thomas verwendet (Thomas, 1965). Dieses Modell erweitert die Viskosität der kontinuierlichen Phase η_{fl} um einen nichtlinearen Anteil in Abhängigkeit der Partikelbeladung.

Es ist anzumerken, dass die Thomasgleichung für den Volumenanteil an Feststoff gilt. Der Massenanteil und Volumenanteil stehen über die Dichten des Feststoffs und des Fluids im Zusammenhang

$$\varphi_{fst} = \omega_{fst} \cdot \frac{\rho_{ges}}{\rho_{fst}}. \quad (2.11)$$

Die Viskosität nach Thomas kann über

$$\eta_{eff} = \eta_{fl} \left(1 + 2,5 \cdot \varphi_{fst} + 10,05 \cdot \varphi_{fst}^2 + 0,00273 \cdot e^{16,6 \cdot \varphi_{fst}} \right) \quad (2.12)$$

bestimmt werden. Dötsch (2002) nutzt bei seiner Modellbildung für laminare Eisbreiströmungen das Modell nach Thomas (Gl. 2.12) und für turbulente Strömungen das Modell nach Eilers (1941)

$$\eta_{eff} = \eta_{fl} \cdot 1 + \left(\frac{2,5 \cdot \varphi_{fst}}{2 \cdot (1 - 1,35 \cdot \varphi_{fst})} \right)^2. \quad (2.13)$$

Beide Modelle, Thomas und Eilers, stellen eine Erweiterung des theoretischen Modells von Einstein (1911) (siehe auch Einstein, 1906) dar. In diesem ist die Viskosität jedoch vollständig linear abhängig vom Partikelanteil. Auch Egolf; Vuarnoz u. a. (2001) vergleichen verschiedene Messungen der Viskosität von Eisbrei und kommen zu dem Schluss einer Zeitabhängigkeit der Viskosität (Frei u. a., 2000; Egolf; Vuarnoz u. a., 2001). Die Viskosität lässt sich durch den Zeit- oder auch Partikelalterabhängigen Faktor α und den quadratischen Einfluss des Volumenanteils

$$\eta_{eff} = \eta_{fl} + \alpha \cdot \omega_{fst}^2 \quad (2.14)$$

beschreiben. Als Koeffizienten werden $\alpha = 1,8$ für frisch produzierten Eisbrei und $\alpha = 0,09$ für „alten“ Eisbrei vorgeschlagen. Als Zwischenwerte gelten $\alpha = 1,23$ und $0,66$. Auf die Bedeutung „alt“ bzw. das Alter wird jedoch nicht näher eingegangen.

In Abbildung 2.9 sind die Viskositätsmodelle am Beispiel 10%iger Ethanollösung dargestellt. Die Viskosität der Grundflüssigkeit steigt aufgrund der Aufkonzentration an. Kaum Veränderung der Viskosität zur kontinuierlichen Phase ist bei dem Modell nach Eilers (+2,3 % bei $\omega_{fst} = 0,3$) vorhanden. Hier hat die Eiskonzentration keinen nennenswerten Einfluss. Gegenteilig verhält sich das Modell von Egolf mit den Koeffizienten für frisch produzierten Eisbrei. Hier ist ein deutlicher Anstieg der Viskosität in Abhängigkeit des Partikelanteils (+420 % bei $\omega_{fst} = 0,3$) zu erkennen. Die Modelle nach Egolf für „alten“ Eisbrei und nach Thomas liegen mit +16 % bzw. +38,5 % bei $\omega_{fst} = 0,3$ dazwischen. Aus all den verfügbaren Modellen ist das Modell nach Thomas das am häufigsten eingesetzte (Grozdek u. a., 2009; Kitanovski u. a., 2002). Nach Hansen; Kauffeld u. a. (2000) und Niezgodna-Želasko; Zalewski (2006) wird die Viskosität jedoch ab ei-

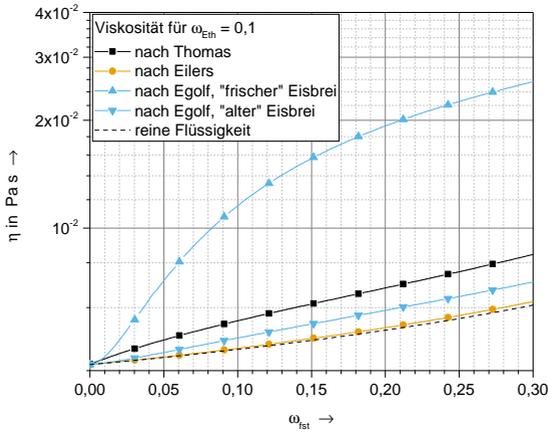


Abbildung 2.9. Viskositätsmodelle im Vergleich

nem Eisanteil von $\omega_{Eis} > 0,15$ vom Thomas-Modell überbewertet. Mellari (2016) findet keine Übereinstimmung der untersuchten Modelle mit der gemessenen Viskosität. Der Vergleich der gemessenen Viskositäten mit den über das Modell nach Thomas simulierten zeigt eine generelle Unterbewertung der Viskosität durch das Modell unabhängig vom Eisgehalt.

2.6.2 Durchmischter Eisbreispeicher

Ein schwankender Eisgehalt, gemessen am Austritt des Eiserzeugers, sollte durch einen Speichertank mit gut funktionierendem Mischsystem ausgeglichen werden. Die Homogenisierung des Eisbreis ist notwendig, um die Gefahr der Verblockung von Eispartikeln in Leitungen oder anderen Bauteilen zu minimieren (Egolf; Frei, 1999). Daher sind die Feststoffteilchen zum Transport in der flüssigen Phase stochastisch homogen zu verteilen. Im Speicherbehälter, aus dem der Eisbrei für die Anwendung üblicherweise entnommen wird, sind geeignete Verfahren zur Durchmischung anzuwenden. Bei dieser Rühraufgabe wird von Aufwirbeln oder Suspendieren eines Feststoffs in der Flüssigkeit gesprochen (Zlokarnik, 1999; Atkins u. a., 2010).

Frei u. a. (2000) berichten von einer „stehenden Platte“ von ver-

klumpten Eispartikeln im Speichertank während ihrer Versuche. Diese bildete sich bei Versuchen zu homogener Eisverteilung im Tank. Es wird eine Abhängigkeit der Entstehung des Phänomens vom Alter vermutet, jedoch nicht belegt. Eine zweite Vermutung ist, dass sich Bereiche mit geringer Strömungsgeschwindigkeit bilden, an denen sich die Eispartikel anlagern.

Hansen; Kauffeld u. a. (2000) sehen die Begründung für die Bildung einer solchen „stehenden Platte“ aus Eispartikeln an der Tankoberfläche in der Rheologie des Eisbreis und gehen von einem Bingham-Fluid aus. Über die Startschubspannung eines Bingham-Fluids lässt sich die scharfe Grenzschicht zwischen sich bewegendem Fluid und stillstehendem Eisbrei erklären (Hansen; Kauffeld u. a., 2000).

Ein sorgfältig ausgelegtes Rührkonzept ist somit unabdingbar. In Eisbreianlagen kommen üblicherweise Propellerrührer zum Einsatz. Diese zählen nach Zlokarnik (1999) zu den schnell laufenden Rührertypen, die das Rührgut überwiegend in axialer Richtung beschleunigen. Bei zentrischem Einbau des Rührers im Tank ohne Einbauten wird die Flüssigkeit durch diesen Rührertyp zusätzlich in Rotation versetzt, was unter anderem zu Trombenbildung führt. Dies hat die Nachteile, dass die Rotationsbewegung nicht zur Homogenisierung der Eispartikel beiträgt und somit nur Energie in das Fluid einbringt. Zudem kann durch die Trombe unter ungünstigen Umständen Luft in den Eisbrei eingerührt werden. Daher wird für ähnliche Rühraufgaben empfohlen, den Rührer exzentrisch zu platzieren und ggf. Stromstörer im Tank einzusetzen (Zlokarnik, 1999).

Auch der Einsatz spezieller Rührertypen kann die Durchmischung begünstigen. Für ihre Untersuchungen nutzen Egolf; Frei (1999) einen Becherrührer. Sie beschreiben eine homogene Durchmischung des Eisbreis. Bewertet wird die Durchmischung durch Messen der Temperaturverteilung über die Tankhöhe. Es sind keine weiteren Details über die Durchführung und die konkreten Ergebnisse bekannt. Lediglich die Relevanz einer effizienten Durchmischung der Eispartikel im Speichertank wird beschrieben.

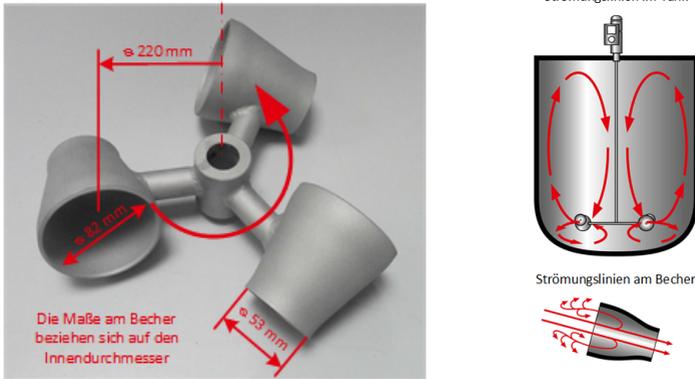
Becherrührer (vgl. Abbildung 2.10 (a)) erzeugen bedingt durch ihre spezielle Form Strömungswalzen, die für eine axiale Durchmischung

des Tanks sorgen. In Abbildung 2.10 (b) ist die durch einen Becherrührer erzeugte Strömung schematisch dargestellt. Bedingt durch die Form und Wirkungsweise versetzt ein Becherrührer das Fluid nur in eine minimale Rotation.

Untersuchungen der Durchmischung beim Einsatz eines Becherrührers zeigen, dass eine minimale Drehfrequenz notwendig ist, um den Eisbrei homogen zu durchmischen. Die Bewertung der homogenen Durchmischung geschieht über die Temperaturverteilung im Tank. Das Verhältnis $\frac{dT_{Tank}}{dRührorgan}$ ist in dieser Untersuchung 0,6 bei einem Verhältnis $\frac{h_{Tank}}{d_{Tank}}$ von 1,6 und einer Rührerposition im Bereich 0,33 m über dem Tankboden, exzentrisch angeordnet (vgl. Abbildung 3.2). Eine minimal erforderliche (kritische) Rührerfrequenz f_{cr} ist ein Ergebnis dieser Studie. Bei den präsentierten Untersuchungen liegt diese kritische Frequenz bzw. Drehzahl im Bereich $100 \text{ min}^{-1} \leq f_{cr} \leq 180 \text{ min}^{-1}$. Unterteilt werden die Ergebnisse nur in verschiedene Fluidtemperaturen. Eine Berücksichtigung des Alters der Partikel findet nicht statt. Als permanent einzusetzende Frequenz f_{op} im Speicher wird $f_{op} = f_{cr} \cdot 1,2$ empfohlen (Meili u. a., 2001).

Becherrührer zeichnen sich durch einen minimierten Energiebedarf des Rührwerks und Energieeintrag in das Fluid aus (Mücke, 2002). Somit sind diese Rührer für den Einsatz in Eisbreianlagen höchst interessant. Um den Energieeintrag eines Rührers in das zu rührende Fluid zu bestimmen, liefert Zlokarnik (1999) und Zlokarnik (1967) Berechnungen für den Energieeintrag von Rührern, basierend auf der Strömungsform und dem Rührertyp. In Abbildung 2.11 ist die Abhängigkeit der Newtonzahl Ne von der Reynoldszahl (am Rührer) Re_R gezeigt. Die Newtonzahl beinhaltet die, dem Fluid zugeführte, thermische Leistung des Rührers $P_{R,therm}$ in Abhängigkeit der Drehzahl des Rührers n_R , des Rührerdurchmessers d_R und der Dichte ρ_{Fld} des Fluids über den Zusammenhang

$$Ne = \frac{P_{R,therm}}{\rho_{Fld} \cdot n_R^3 \cdot d_R^5}. \quad (2.15)$$



(a) In dieser Studie zum Einsatz kommenden Becherrührer (b) Funktionsweise des Becherrührers VISCO JET (2017)

Abbildung 2.10. Rührerelement vom Typ Becherrührer

Bei Newtonschen Fluiden ist die Reynoldszahl definiert durch die Drehzahl des Rührers n_R , den Rührerdurchmessers d_R und die kinematische Viskosität ν_{Flid} des Fluids

$$Re_R = \frac{n_R \cdot d_R^2}{\nu_{Flid}}. \quad (2.16)$$

An den Kurven der verschiedenen Rührertypen in Abbildung 2.11 ist der Übergang von laminarer zu turbulenter Strömung an der Abhängigkeit der Newtonzahl von der Reynoldszahl zu erkennen. Die Newtonzahl ist für turbulente Strömungen unabhängig von der Reynoldszahl.

Für den eingesetzten Becherrührer konnte keine Korrelation der Newtonzahl in Abhängigkeit der Reynoldszahl in der Literatur gefunden werden.

Bei Untersuchungen des Energieeintrags in Eisbrei am *Danish Technological Institute* wird von einem Energieeintrag von ca. 70 W m^{-3} , beim Einsatz eines Propellerrührers in Eisbrei berichtet. Der Rührer liefert bis zu einem Eisgehalt von $\omega_{Eis} = 35\%$ eine homogene

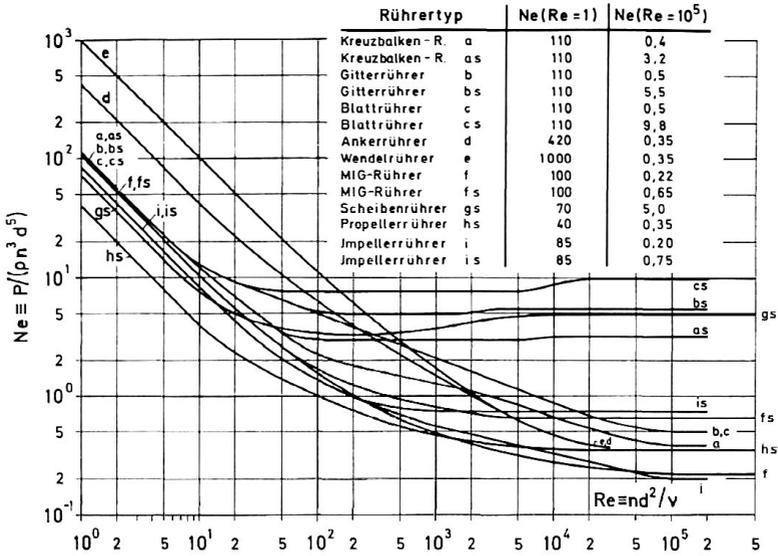


Abbildung 2.11. Newton-Kennzahl über der Reynoldszahl für verschiedene Rührer (Zlokarnik, 1999)

Durchmischung des Tanks. Allerdings nimmt die notwendige Rühr-energie ab einem Eisgehalt von $\omega_{Eis} > 30\%$ signifikant zu (Hansen; Radosevic; Kauffeld, 2002).

3 Experimentelle Vorgehensweise

Zur Durchführung der geplanten Untersuchungen kann nur bedingt auf bestehende Technik zurückgegriffen werden. Es kommt ein kommerzielles System zur Eisbreierzeugung zum Einsatz. Genutzt wird ein Eiserzeuger mit schabenden Elementen (sog. Kratzverdampfer). Es handelt sich hierbei um den Typ *DWT 250* der Firma *Integral Energietechnik GmbH*. Auf notwendige Komponenten zur Speicherung, Untersuchung und Auswertung von Eispartikeln kann nicht zurückgegriffen werden. Deren Anpassung und Entwicklung stellt ein Hauptpunkt dieser Arbeit dar. Im Folgenden werden alle Anpassungen und Neuentwicklungen, die zur Durchführung der Untersuchungen notwendig sind, beschrieben.

Die Anforderungen an das Verfahren und den Prüfstand sind:

- Untersuchung von Eispartikeln auf Agglomeration und Partikelwachstum,
- Untersuchung unterschiedlicher Additive in variabler Konzentration,
- möglichst einflussarme Speicherung des Eisbreis über 96 h,
- homogene und heterogene Speicherung.

Der konstruierte Prüfstand mit allen Einzelbauteilen ist auf Eisbrei mit den Zusatzstoffen Propylenglykol und Ethanol ausgelegt. Der Auslegungstemperaturbereich des Systems ist $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Alle beschriebenen Anordnungen, Einstellungen und Lösungen beruhen auf zahlreichen Vorversuchen. Das vorgestellte Setup stellt eine zuverlässig funktionierende Lösung des Problems der Eispartikeluntersuchung dar. In der präsentierten Form hat der Prüfstand einen integrierten Eisbreispeicher. Die Analyseeinheit kann bei Bedarf auch ohne diesen Speicher betrieben werden. In den, in dieser Arbeit beschriebenen Studien, kommt immer das Gesamtsystem inklusive Speicher zum Einsatz.

3.1 Versuchsstand zur Partikelanalyse

Basierend auf den Anforderungen und den Erkenntnissen früherer Studien wird ein Verfahren entwickelt, mit dem sich die Eispartikel über eine Speicherdauer von mehreren Tagen beobachten lassen. Der schematische Grundaufbau des Gesamtprüfstandes wird in Abbildung 3.1 gezeigt.

Eine vollständig mit 60 mm dicken Wärmedämmplatten umhaute und luftdichte Box beinhaltet alle für die Untersuchung notwendigen Komponenten. Die isolierte Kammer wird über ein externes Thermostat temperiert und somit die Temperatur in der Kammer auf einem konstanten Wert von $\Delta T_{Kammer} < \pm 1,5 \text{ K}$ gehalten. Für die Regelung gelten als Führungsgröße die Temperatur des Eisbreis und die gemittelte Lufttemperatur in der Kammer als Regelgröße. Ein extra groß dimensionierter Wärmeübertrager mit zwei Ventilatoren macht eine geringe Temperaturdifferenz zwischen Wärmeübertrager und Kammer möglich. Die optimierte Strömungsführung sorgt für eine hohe Luftzirkulation mit möglichst homogenen Temperaturverteilungen in der Kammer. Als Eisbreispeicher kommt ein $V_{SB} = 120 \text{ l}$ fassender, zylindrischer Behälter zum Einsatz. Das Rührwerk hat einen außerhalb der Kammer angebrachten Motor. Die Rührwelle wird durch den Deckel der Kammer in den Eisbreispeicher geführt. Somit muss die durch den Motor abgestrahlte Wärme nicht zusätzlich aus der Kammer abgeführt werden.

Zur Erzeugung des Eisbreis dient die externe, kommerzielle Eisbreianlage. Diese wird nach Beendigung der Eiserzeugung über Ventile vom Speicher getrennt und hat dadurch keinen Einfluss auf die zeitlichen Messungen. Während der Eisbreiproduktion wird Fluid an der Speicherunterseite entnommen und dem Eiserzeuger zugeführt. Dies ist ein typisches Setup, da an der Unterseite des Speichertanks üblicherweise weniger Eispartikel angesaugt werden als in den restlichen Bereichen. Der in Abbildung 3.1 (in blauer Farbe) dargestellte Filter kommt nur bei einem speziellen Versuch zum Einsatz und ist im Standardsetup des Prüfstandes nicht vorhanden. An entsprechender Stelle wird auf dieses Spezialsetup hingewiesen. Die Rückführung des Eisbreis in den Speichertank, nach Verlassen des Eiserzeugers,

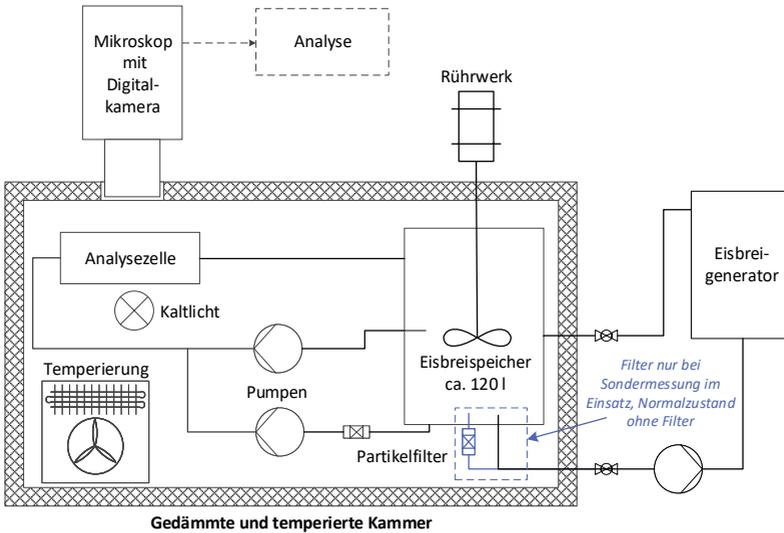


Abbildung 3.1. Schematische Darstellung des Prüfstands (schwarz Grundaufbau, blau Sondereinbauten für Sondermessungen)

geschieht tangential auf Höhe des Rührwerks. Die Analysezelle befindet sich in der Kammer und wird von zwei Schlauchpumpen mit dem Probenstrom beliefert. Schlauchpumpen sind einfach zu handhaben, bringen wenig Wärme ins Fluid ein und haben keinen Einfluss auf den Zerfall der Partikel (Biscans u. a., 1996). Ein Stoffstrom wird aus der Mitte des Tanks, auf Höhe des Propellers, entnommen und enthält die zu messenden Eispartikel. Über einen zweiten Massenstrom wird dem Tank reine Flüssigkeit entnommen und dem zu untersuchenden Eisbrei beigemischt. Nur durch diesen partikelfreien Fluidstrom ist eine Vereinzelnung der Eispartikel und damit eine Untersuchung in der Analysezelle möglich. Nach der Partikeluntersuchung wird der Eisbrei in den Tank zurückgeführt. Das optische Messsystem ist aufgrund der geringen Kammer-temperatur außerhalb der Kammer angebracht. Über einen abgedichteten Zugang ist die Linse des Mikroskops in die Kammer geführt. Die einzelnen Bestandteile werden im Folgenden näher beschrieben.

3.1.1 Speicherbehälter

Der Tank hat einen runden Querschnitt mit einem Durchmesser von $d_{SB} = 0,48$ m und einer Höhe von $h_{SB} 0,8$ m. Die maximale Füllhöhe während der Versuche beträgt $h_{Flid} = 0,66$ m, was einem Volumen von $V_{IS} = 0,12$ m³ entspricht. Das Verhältnis von Füllhöhe zum Tankdurchmesser beträgt somit 1,3. Ein Verhältnis von 1 gilt nach Zlokarnik (1999) für die meisten rührtechnischen Operationen als günstig. Somit stellt der hier verwendete Behälter eine gute Option dar. Bei größeren Verhältnissen (ganzzahlige Vielfache) sollten mehrere Rührer über die Höhe eingesetzt werden.

Der Speicherbehälter ist mit mehreren Fluidanschlüssen am Boden und in verschiedenen Höhen ausgestattet. Die Probenentnahme geschieht über ein Rohr mit $d_i = 6$ mm, ca. 70 mm von der inneren Behälterwand entfernt und so justiert, dass das Probenrohr in Strömungsrichtung ausgerichtet ist.

Ein Deckel auf dem Tank vermindert die Verdunstung des Ethanol. Bei Vorversuchen ändert sich der Ethanolgehalt bei ungekühlter Lagerung über 72 h, unter Zimmertemperatur, maximal um $\Delta\omega_{Eth} = -0,1$ %. Die Abweichung des Ethanolgehalts vor und nach einer Partikelmessung, bei gekühlter Umgebung, ist innerhalb der Messgenauigkeit des Konzentrationsmessgeräts (vgl. Messunsicherheiten Zusatzstoffkonzentration in Kapitel A.2) und kann vernachlässigt werden. Es kann daher ein konstanter Zusatzstoffgehalt über die gesamten Messungen angenommen werden. Der eingesetzte Deckel hat keine Berührung mit der Flüssigkeit. Es sind keine messbaren Veränderungen der Ergebnisse beim Einsatz eines Schwimmdeckels (auf der Flüssigkeitsoberfläche) feststellbar.

Zur Bestimmung der Homogenität bzw. der Verteilung des Eisanteils über die Tankhöhe sind 8 Temperatursensoren im Tank angebracht. Das Schema in Abbildung 3.2 zeigt den Speicherbehälter mit den Temperaturmessstellen, der Probenentnahme und dem Rührwerk (schwarzer Teil). Sechs der acht Temperatursensoren sind mittig im Tank positioniert. Über diese Sensoren werden während des Versuchs die Temperaturen in Abhängigkeit der Tankhöhe aufgezeichnet. Die mittleren beiden Temperatursensoren, im Bereich des

Rührers und direkt an der Probenentnahmestelle, sind mit demselben Abstand zur Behälterwand angebracht wie auch die Öffnung der Probenentnahme. Über diese beiden Sensoren wird die Temperatur des Eisbreis und damit der Eisgehalt während der Partikelanalyse bestimmt.

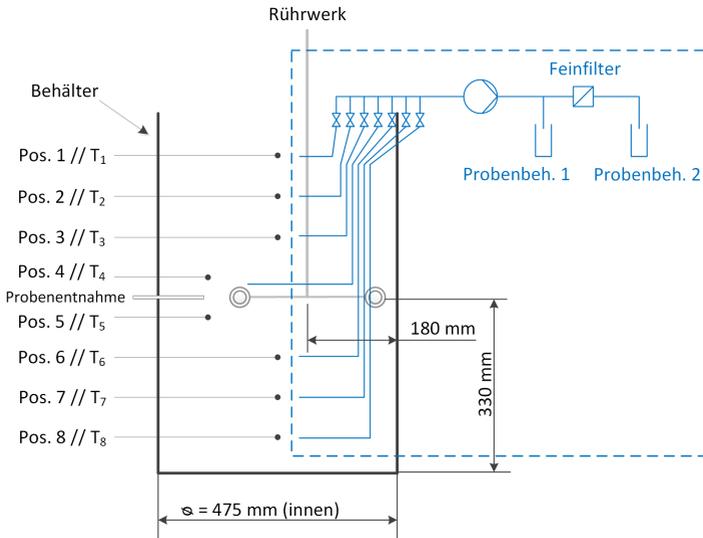


Abbildung 3.2. Speicherbehälter mit Temperaturmessstellen, Probenentnahme und Rührwerk; markierter Teil (blau) sind Sondereinbau und nur temporär im Einsatz

Für die Verifizierung der Eisverteilung über die Tankhöhe kommt einmalig ein Sondereinbau (vgl. Abbildung 3.2, in blauer Farbe gezeichneter Bereich) zum Einsatz. Mit diesem Aufbau können gezielt Proben bei den Positionen der Temperatursensoren genommen werden. Es werden nacheinander zwei Proben aus den einzelnen Höhen entnommen. Die erste Probe enthält den vollständigen Entnahmemassenstrom – Flüssigkeit und Eispartikel. Die zweite Probe wird durch einen Feinfilter von den Eispartikeln getrennt. Dadurch wird nur die Restflüssigkeit aus dem Entnahmemassenstrom der Probe zugeführt. Die Proben werden verschlossen auf Raumtemperatur er-

wärmt und hinsichtlich der enthaltenen Zusatzstoffkonzentration untersucht.

Die Eiskonzentration ω_{Eis} kann hierbei durch das Verhältnis der initialen Zusatzstoffkonzentration $\omega_{Ad,init}$ zur Zusatzstoffkonzentration der flüssigen Phase ermittelt werden. Die Eiskonzentration ist somit

$$\omega_{Eis} = 1 - \frac{\omega_{Ad,init}}{\omega_{Ad,Restfl.}}. \quad (3.1)$$

Röhreinrichtung

Zur homogenen Speicherung des Eisbreis ist eine Röhreinrichtung notwendig. Diese ist in Form eines drehzahlgeregelten Rührwerks realisiert. Der Antrieb des Rührwerks befindet sich außerhalb der Klimakammer, nur die Rührwelle wird durch den Deckel der Kammer in den Tank geführt. Die Problematik der Durchmischung zur optimalen Probenentnahme bei gleichzeitig minimalem Energieeintrag wird in einer Nebenstudie geklärt. Die Erkenntnisse dieser Studie, die zu dem eingesetzten Rührkonzept führen, sind in Kapitel 4.1 zu finden. Als finales Rührkonzept wird ein Becherrührer mit 320 mm Durchmesser, außerhalb der axialen Tankmitte (vgl. Abbildung 3.2), eingesetzt.

3.1.2 Optisches Analysesystem

Das optische Analysesystem ist das Hauptelement des Prüfstands. Es besteht aus einem Messmikroskop mit gekoppelter, digitaler Bildfassung und einer speziell entwickelten Messzelle.

Als Messmikroskop kommt ein *Axio Zoom.V16* der Firma Zeiss zum Einsatz. Dieses zeichnet sich durch seine hervorragenden optischen Eigenschaften wie z. B. hohe Lichtstärke, sehr geringe Verzeichnung und hohe Schärfentiefe aus. Somit lassen sich für die Auswertung ausreichend genaue Bilder der Eispartikel erzeugen.

Zur Bilderzeugung kommt eine hochwertige Kamera von Nikon (*D800*) zum Einsatz. Diese ist ausgewählt, um möglichst fein gerasterte Bilder einer großen Fläche zu erzeugen. Mit dem Vollformatsensor (24 × 36 mm) und den 36 Megapixel (7360 × 4912 px) bietet die Kamera

eine ausreichend gute Kombination aus Lichtstärke und Auflösung. In der gewählten und fest eingestellten Vergrößerungsstufe des Mikroskops entsprechen 443,65 px einem mm. Daraus ergibt sich für die spätere Analyse ein Größenverhältnis von 2,254 $\mu\text{m}/\text{px}$.

Der Einsatz der hochwertigen Komponenten ermöglicht es mit den gewählten Einstellungen des Mikroskops eine Fläche von 16,6 \times 11,1 mm mit einer Schärfentiefe von 2 mm zu beobachten. Die hohe Lichtstärke des Systems wird benötigt, um kurze Belichtungszeiten einsetzen zu können und damit die Partikel ohne Bewegungsunschärfen darzustellen.

3.1.3 Partikelanalysezelle

Das Kernstück dieses Systems stellt die spezielle Analysezelle dar. Diese besteht hauptsächlich aus einem transparenten Strömungskanal, der von der Unterseite beleuchtet und von der Oberseite beobachtet wird. Um die Anforderungen an das System zu erfüllen, müssen die Partikel zur Analyse vereinzelt werden. Dies bedeutet, dass Partikel oder Agglomerate, die nicht miteinander verbunden sind, auch so zu erkennen sein müssen. Eine erste notwendige Maßnahme dies zu erreichen ist, den Raum der Partikel auf ein Mindestmaß zu begrenzen. Das heißt, dass die Partikel zur Analyse durch einen schmalen Kanal geführt werden und damit eine Überlappung zugunsten der Genauigkeit der Auswertung unterdrückt wird. Durch den erwarteten Durchmesser aus den Literaturangaben und zahlreiche Versuche mit Prototypen-Analysezellen wird eine Kanalhöhe von 2 mm gewählt.

Eine weitere Maßnahme ist die Detektion überlappender Partikel im Kanal. Ziel ist es, Agglomerate zu identifizieren, qualifizieren und quantifizieren. Dies wird durch den Einsatz von Spiegeln realisiert. Nach ausführlichen Voruntersuchungen mit unterschiedlichen Prototypen wird die finale Analysezelle, wie in Abbildung 3.3 dargestellt, genutzt. Es handelt sich um eine Schnittdarstellung durch das optische Element der Zelle. Dieses hat eine Länge (in die Blattebene) von 30 mm. Der Beobachtungskanal (farbiger Bereich in Abbildung 3.3) ist quadratisch ausgeführt und wird in der Horizontalen von den

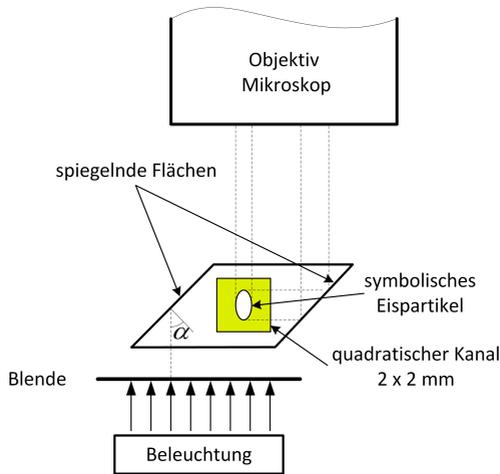


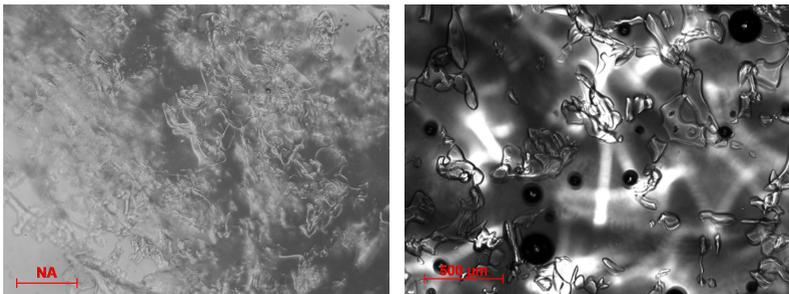
Abbildung 3.3. Schematische Schnitt-Darstellung der Analysezone (Koffler; Schaaf u. a., 2015)

beiden Spiegelflächen flankiert. Hierbei werden die optischen Eigenschaften eines Prismas genutzt. Der Mindestwinkel α für die Totalreflektion beträgt bei den eingesetzten Materialien $43,23^\circ$. Das Prisma besteht aus Quarzglas und in der Umgebung der spiegelnden Flächen befindet sich Luft. Der Übergang Prisma-Eisbrei hat hier keinen Einfluss auf das Licht, da der Winkel des Lichts zum Lot an dieser Grenze 0° entspricht. So dient die linke 45° -Fläche zur Beleuchtung der Partikel in der vertikalen Ebene. Die in Abbildung 3.3 rechte Fläche leitet das Abbild der vertikalen Ebene zur Optik.

Für den Übergang Flüssigkeit-Eispartikel kann die Totalreflektion nicht kontrastbestimmend eingesetzt werden. Die Brechungszahlen der Stoffe sind alle in ähnlicher Größenordnung $n_{Eis} = 1,31$, die flüssige Phase zwischen 1,33 und 1,36, je nach Zusatzstoff und Gehalt, sodass eine Totalreflektion erst nahe 90° eintritt. Dies führt dazu, dass sich Eispartikel in Flüssigkeit bei direkter Durch- oder Aufsichtbeleuchtung nur mit sehr schlechtem Kontrast darstellen lassen (vgl. Abbildung 3.4 (a) und (b)). Die Grenzen der Partikel sind nur sehr undeutlich zu erkennen und lassen sich daher nur unzureichend per Software separieren und automatisiert auswerten. Um

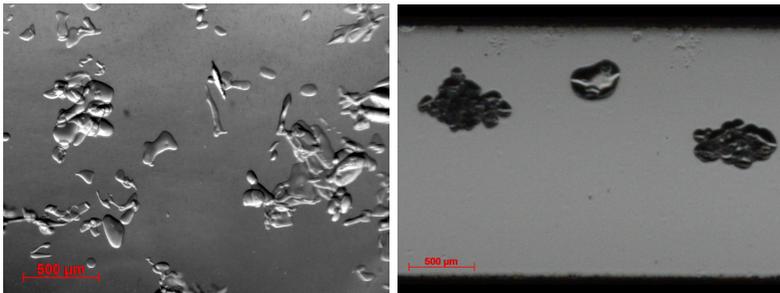
eine kontrastreiche Darstellung der Partikel zu erhalten wird eine spezielle Spaltblende zwischen dem Beleuchtungsfeld¹ und der Analysezelle verwendet. Diese erzeugt durch einen schmalen Schlitz eine gerichtete Beleuchtung auf den Kanal. Durch den Einsatz der Blende erscheinen die Eispartikel sehr kontrastreich; sie lassen sich somit gut von der umgebenden Flüssigkeit separieren und sind daher automatisiert auswertbar.

In den Abbildungen 3.4 sind die Unterschiede veranschaulicht. Ab-



(a) Eisbrei ohne Vereinzelung bei einfacher Aufsicht-Beleuchtung (Alter: 2 h)

(b) Eisbrei ohne Vereinzelung bei einfacher Durchlicht-Beleuchtung (Alter: 4 h)



(c) Eisbrei ohne Vereinzelung bei gerichteter Durchlicht-Beleuchtung (Alter: 4 h)

(d) Eisbrei mit Vereinzelung in Analysezelle bei gerichteter Durchlicht-Beleuchtung (finale Setup, Alter: 4 h)

Abbildung 3.4. Vergleich verschiedener Beleuchtungsmethoden zur Veranschaulichung des angewandten Beleuchtungskonzepts (Eisbrei aus 10%-iger Ethanol-Lösung zwischen 2 und 4 h nach Erzeugung)

¹ flächige Kaltlichtbeleuchtung

bildungen 3.4(a) und 3.4(b) zeigen Eispartikel unter üblicher Aufsicht- bzw. Durchlichtbeleuchtung. In Abbildung 3.4(c) werden die Eispartikel durch eine Schlitzblende hindurch beleuchtet. Die so entstehenden Bilder machen einen optisch plastischen Eindruck, lassen sich aber auch mittels Bildanalyse gut und sicher vom Hintergrund freistellen und damit auswerten. Diese drei Beispielbilder entstanden während Vorversuchen zur Partikelanalyse in einer Vorversion der Analysezelle. Diese besteht aus einem kreisrunden Beobachtungsbereich zwischen zwei Glasplatten (ca. 1,5 mm Abstand der Platten) durch den der Eisbrei geleitet wird. Abbildung 3.4(d) (4 h nach Eiszerzeugung) zeigt beispielhaft die Beleuchtung der Partikel in der finalen Version. Der Strömungskanal dehnt sich in der Horizontalen aus, am oberen und unteren Bildrand sind die seitlichen Kanten des Kanals zu sehen. Die Eispartikel sind sehr kontrastreich erkennbar und heben sich mit scharfen Kanten vom Hintergrund ab. Deutlich erkennbar sind die einzelnen Teile der zu sehenden Eisagglomerate. In der Bildmitte sind drei agglomerierte Partikel zu erkennen, von denen eines bereits deutlich gereift ist. Das unverkennbare „Kaffeebohnen-ähnliche“ Aussehen der Eispartikel ist der Beleuchtungsmethode geschuldet. Das helle Band durch das Partikel wird durch die schlitzförmige, längliche Blende in Kanalrichtung erzeugt. In Abbildung 3.5 wird die Draufsicht auf die Eispartikel durch die 90° dazu stehende Spiegelebene (oberer Bildteil) erweitert. Der rote Balken in der Bildmitte symbolisiert die Trennung zwischen den Ansichten. Alle irrelevanten Bildteile sind zugunsten der Darstellung entfernt, jedoch ohne die Größenverhältnisse oder Position der verbleibenden Bildteile zu beeinflussen. Die weißen, unterbrochenen Linien sollen die Zusammengehörigkeit der Partikelkanten in den beiden Ansichten verdeutlichen. In dieser Darstellung wird auch die Anzahl der Einzelpartikel des mittleren Agglomerats deutlicher erkennbar.

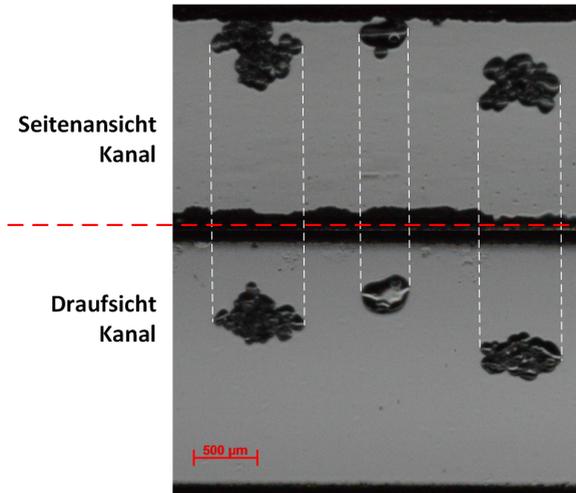


Abbildung 3.5. Draufsicht und Seitenansicht der Eisagglomerate in der Dual-View-Zelle

3.2 Messablauf

Für alle, in dieser Studie ausgewerteten Messreihen gilt folgender Ablauf.

Die flüssige Basislösung besteht aus einem wässrigen Additivgemisch in definierter Konzentration. Diese initiale Lösung wird in der Versuchsanlage angemischt. Es wird dafür Sorge getragen, dass alle Anlageanteile hierzu gut durchspült werden. Die Homogenität der Basislösung wird durch mehrmaliges Messen der Zusatzstoffkonzentration im zeitlichen Abstand von 30 min überprüft. Die Konzentration gilt als homogen, wenn drei Messungen innerhalb der Messtoleranz dasselbe Messergebnis liefern.

Zum Anfahren einer Eiskonzentration wird das Gemisch abgekühlt bis Eispartikel entstehen. Die Eiskonzentration wird kontinuierlich erhöht bis die Ziel-Eiskonzentration der Messreihe erreicht ist. Danach wird die Eisproduktion gestoppt und der Eiserzeuger vom Speichertank, durch Schließen der Ventile, getrennt. Dies verhindert einen unbeabsichtigten Massen- und Energieaustausch zwischen Eisspei-

cher und dem restlichen System.

Der Eisbrei wird unter den benötigten Bedingungen gespeichert und untersucht. Generell wird kein Eisbrei während des Speicherversuchs nachproduziert. Ausnahmen stellen die Untersuchungen mit gezielter Nachproduktion dar, die entsprechend gekennzeichnet sind.

3.2.1 Aufnahme eines Datenpunkts

Ein Datenpunkt ist definiert als eine Untersuchung zu einem bestimmten Zeitpunkt, mit einer definierten initialen Zusatzstoffkonzentration und einer definierten initialen Eiskonzentration. Je nach Beschaffenheit der Eispartikel befinden sich zwischen 0 und 20 auswertbaren Partikel im beobachteten Bereich der Analysezelle. In der Literatur wird bei Partikelauswertungen von ca. 100 Partikeln pro Datenpunkt berichtet (Kumano; Hirata; Y. Hagiwara u. a., 2012). In dieser Studie soll auch eine Unterteilung der Agglomerate in Klassen mit Auswertungen innerhalb dieser Klassen stattfinden, somit wird die Anzahl auf mindestens 400 Eispartikel oder Agglomerate festgesetzt. Dies wird, abhängig vom Datenpunkt, durch eine gewisse Anzahl an Bildern erreicht. Es hat sich bewährt, 100 bis 150 Bilder pro Datenpunkt zu erzeugen, um die geforderten 400 Partikel sicher zu erhalten. Die Messungen laufen automatisiert ab. Der Ablauf der Bilderzeugung ist ein mehrstufiger Zyklus. Ziel ist es, den Eisbrei möglichst ohne Verblockungen zu untersuchen. Gerade bei Datenpunkten nach längerer Speicherdauer ist dies durch die enge Analysezelle sehr herausfordernd.

Der Messzyklus zur Bilderzeugung, unabhängig ob homogen oder heterogen gespeicherter Eisbrei, beginnt mit dem Durchmischen des Speichertanks bei voller Rührerdrehzahl (140 min^{-1}) für eine Minute. Dies garantiert ein homogenes Abbild der Partikel zur statistischen Auswertung und muss daher auch bei heterogenen Messungen geschehen. Ohne eine Durchmischung des Speichertanks vor der Messung sind heterogene Messungen nach der hier beschriebenen Methode nicht durchführbar. Die Analysezelle wird vor der Messung gründlich mit reiner Flüssigkeit gespült. Nach dem Spülvorgang wer-

den Eispartikel aus dem Tank als repräsentative Probe entnommen und in die Analysezelle geleitet. Während der einzelnen Aufnahmen wird die Strömung kurz gestoppt. Die Beleuchtung der Zelle ist nur während der Fotoaufnahme für unter einer Sekunde eingeschaltet um den Wärmeeintrag möglichst gering zu halten. Ein Stoppen der Strömung ist notwendig, um die Bewegungsunschärfen der Partikel zu reduzieren. Zwischen den Aufnahmen werden stetig neue Partikel in die Zelle eingebracht. Die Erzeugung eines Datenpunkts in der beschriebenen Form dauert somit ca. 10 min bis 20 min, je nach Anzahl der Bilder zum Erreichen der geforderten 400 Eispartikel.

3.3 Auswertung der Messungen

Die Parameter eines Versuchs, eine Abfolge von Datenpunkten, sind durch den eingesetzten Zusatzstoff, dessen Konzentration zu Beginn des Versuchs, der Eiskonzentration und der Speicherzeit während der Aufnahme des Datenpunkts definiert. Zusatzstoff und Konzentration werden vor der Versuchsdurchführung bestimmt und als konstant angesehen. Die Eiskonzentration wird für jeden Datenpunkt über die Temperaturmessung bestimmt. Weitere Informationen zu den eingesetzten Messmethoden und Messgeräten sowie den Messunsicherheiten und Informationen zur Eiskonzentrationsmessung sowie derer Messfehler siehe Anhang A.2 und A.3.

3.3.1 Auswertung des Versuchsablaufs

Zur Bewertung des Versuchsablaufs werden die Temperaturen im zeitlichen Verlauf des Versuchs betrachtet. In Abbildung 3.6 ist exemplarisch der zeitliche Verlauf der Eiskonzentrationen des Eisbreis während eines Versuchs gezeigt. Anhand dieses Diagramms soll der typische Ablauf eines Speicherversuchs dargestellt werden. Der Zeitpunkt 0 repräsentiert immer den Zeitpunkt des Erreichens der Ziel-Eiskonzentration. Die Eiszerzeugung wird zu diesem Zeitpunkt gestoppt und die Ventile zum Eiszerzeuger geschlossen. In allen Auf-

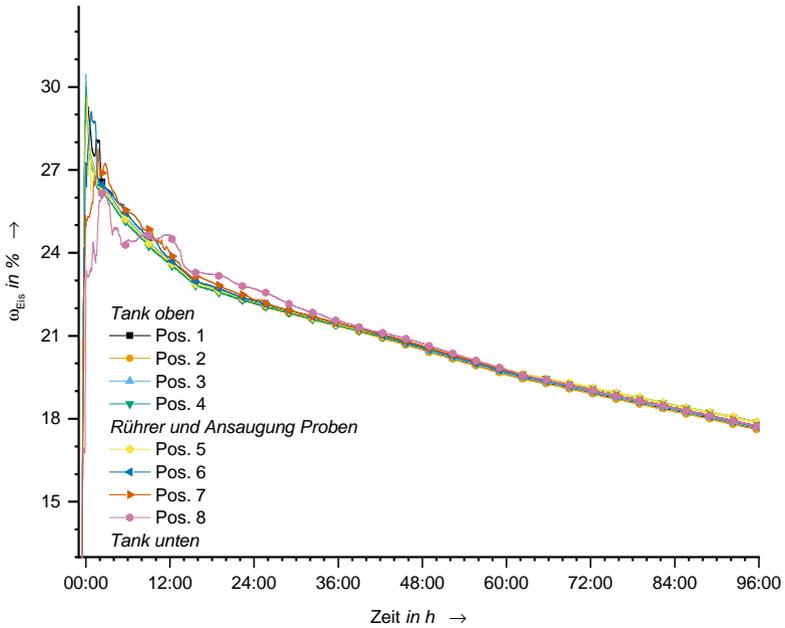


Abbildung 3.6. Temperaturverteilung im Eisspeicher während eines Versuchs

zeichnungen werden die Zeitpunkte mit TAIp bezeichnet. Mit dem Schließen der Ventile wird somit die Aufnahme des ersten Datenpunkts, TAIp00, gestartet.

Aufgrund der Größenverhältnisse Eiserzeuger zu Speichertank bzw. der geringen Gesamtmasse im System, verläuft die Eiserzeugung sehr rasch und die Ziel-Eiskonzentration wird innerhalb von 12 min erreicht. Ein wiederkehrendes Verhalten über alle Versuche sind die Konzentrationsschwankungen im Tank innerhalb der ersten Stunden. Ab einer Eiskonzentration von 17 % treten geringe, jedoch messbare Unterschiede in der Eiskonzentrationsverteilung im Tank auf. Diese äußern sich in einer lokalen Temperaturabweichung vom Tankboden zum oberen Teil des Tanks. In den ersten 6 h bis 8 h schwankt der Eisgehalt minimal, fällt dann jedoch bei jedem Versuch auf einen konstanten Wert von < 1 % Abweichung. Diese Abweichung liegt in-

nerhalb der Messungenauigkeit und kann damit nicht bewertet werden. Diese Abweichung ist abhängig von der Eiskonzentration, je höher die anfängliche Eiskonzentration, desto größer die anfängliche Abweichung. Bei einer Betrachtung der Werte der einzelnen Temperatursensoren über die Tankhöhe zeigen sich während der Eisproduktion, ab ca. $\omega_{Eis} = 17\%_{Eis}$, deutliche Absetzerscheinungen der Eispartikel. Beginnend beim tiefst gelegenen Temperatursensor fängt die Eiskonzentration an zu stagnieren. Dieses Verhalten verstärkt sich ab ca. $\omega_{Eis} = 20\%$ noch weiter.

Die Probenentnahme erfolgt in einer Tankhöhe, auf der von Beginn an die durchschnittliche Eiskonzentration herrscht. Die Starteiskonzentration liegt bei den meisten Messpunkten bei $\omega_{Eis} = 20\%$.

Der nicht zu unterdrückende Wärmeeintrag durch den Rührer resultiert in einem minimalen Abschmelzen des Eisbreis über die Versuchsdauer. Änderungen in der Abschmelzrate sind direkt an Änderungen der Rührerdrehzahl und somit des Energieeintrags gekoppelt. Die Rührerdrehzahl wird manuell reguliert, sodass eine optimale Durchmischung bei gleichzeitig minimalem Energieeintrag besteht.

3.3.2 Partikelauswertung – Bildanalyse

Die Auswertung der beschriebenen Bilddaten mit den Partikeln in der Dual-View-Zelle läuft in mehreren Stufen ab. Die notwendigen Bearbeitungsschritte und Auswertungen sind unter Verwendung der freien Software *ImageJ* (Rasband, 2015) realisiert. Die einzelnen Schritte der Bildaufbereitung sind über, eigens für diese Auswertung entwickelte Makros, unter Zuhilfenahme und Nutzung der in *ImageJ* verfügbaren Funktionen erstellt. Nach dieser Aufbereitung und Analyse werden die Daten manuell bewertet. Hierfür wurden Excel-Makros entwickelt, die das Überprüfen der Daten vereinfachen und die manuelle Auswertung der Agglomerate unterstützen.

Bildaufbereitung und Partikelanalyse

Das folgend beschriebene Vorgehen ist in *ImageJ* über mehrere Makros realisiert.

Zuerst findet eine Wandlung der Bilder und Reduzierung der Größe statt. Dies geschieht durch Wandeln in den Grauwertbereich, Farbbilder liefern keinen Mehrwert. Durch Entfernen der irrelevanten Bildbereiche (Ränder und Totraum zwischen den Abbildungen des Kanals) wird die Bildgröße zusätzlich reduziert. Es wird ein Referenzbild ohne Partikel mathematisch subtrahiert und eine mögliche Verdrehung der Bilder korrigiert. Damit sind die Partikel freigestellt und die Kanten der Eispartikel stimmen in der vertikalen Ebene überein (wie in Abbildung 3.5 gezeigt). Die einzelnen Bilder werden zur weiteren Verarbeitung gestapelt. An diesem Bilderstapel² (Größe ca. 1 GB) findet eine automatische Erkennung der Partikel statt. Die Partikel werden über fest eingestellte Schwellwerte der Pixelhelligkeit erkannt und in ein Binärbild gewandelt. Die binären Partikel bestehen nach dieser Wandlung nicht in jedem Fall aus komplett geschlossenen und ausgefüllten Konturen. Durch Abweichungen in der Helligkeit kommt es zu Unterbrechungen der Partikelkontur nach der Binärwandlung. Über gängige Algorithmen können diese fehlerhaften Öffnungen der Partikel geschlossen werden. Dies geschieht durch eine Kombination aus

- Addition eines Pixels zur Außenkontur,
- Ausfüllen geschlossener Konturen und
- Subtraktion eines Pixels der Außenkontur.

Durch diese Kombination wachsen kleinere Lücken zusammen. Der Partikeldurchmesser wird hierdurch nicht verändert, da die Pixel in gleicher Anzahl zur Außenkontur addiert und subtrahiert werden. Abschließend werden die Außenkonturen als Überlagerung auf das Grundbild gelegt, um die automatische Erkennung manuell zu kontrollieren und kleinere Korrekturen vorzunehmen.

Dieser Schritt wird ggf. wiederholt, bis genügend gültig auswertbare Partikel vorhanden sind. Aus der automatischen Erkennung der Partikel, mit der auch die überlagerten Konturen erzeugt werden,

² Gestapelte Bilder (oder auch Bilderstapel) bezeichnet eine variable Anzahl von Einzelbildern, die zu einer Datei zusammengefügt sind. Die Bilder sind quasi hintereinander angeordnet und können in diesem Stapel bearbeitet werden. Jedes Bild des Stapels ist durch die Seitennummer eindeutig referenzierbar.

werden die Koordinaten der Partikel weiter genutzt. Anhand der vorhandenen Bildkoordinaten der Partikel im Bildbereich der Draufsicht werden die horizontalen Koordinaten „Anfang eines Partikels“ und „Partikellänge in horizontaler Richtung“ ermittelt. Es folgt eine Aufteilung der Bilder in Streifen mit den Abmessungen

$$\text{Beginn Bildstreifen} = x_{\text{Partikel Anfang}} - 10 \text{ px} \quad (3.2)$$

und der Bildstreifenbreite

$$\text{Breite} = x_{\text{Partikellänge}} + 20 \text{ px}. \quad (3.3)$$

Durch diesen Schritt wird jedes zu bewertende Eispartikel oder Eisagglomerat von den umliegenden Partikeln getrennt. Dies geschieht zunächst über einen automatischen Schritt, bei dem alle Partikel mit Berührungspunkten zum rechten und linken Bildrand entfernt werden. Übrig bleiben nur Partikel, die innerhalb des Zuschnitts, also mindestens das zu bewertende Partikel, liegen.

Das binäre Bild wird, zur weiteren Bewertung und Kontrolle, mit dem in gleicher Weise zugeschnittenen Original-Abbild des Partikels aneinandergesetzt. In Abbildung 3.7(a) ist beispielhaft eine solche Kombination gezeigt. Der linke Bildteil ist das binäre Abbild des Partikels aus dem rechten Bildteil (Grundbild). In diesem Beispiel ist im Grundbild zu erkennen, dass mehrere Partikel in diesem Abschnitt des Gesamtbildes vorhanden sind. Der angefügte Ausschnitt des Grundbilds dient rein zur manuellen Überprüfung und wird für die weitere automatische Auswertung nicht betrachtet. Es erfolgt ein weiterer, manueller Bearbeitungsschritt. Alle separierten Partikel des Datenpunkts sind zu einem Bildstapel zusammengefasst. Dieser Bildstapel wird vor der weiteren Auswertung komplett manuell überprüft.

Bilder bei denen nur in einer Kanalansicht ein binärer Partikel erkannt wird, kommen durch Überlappung wie beispielhaft in Abbildung 3.7(b) gezeigt, zustande. Bei der manuellen Überprüfung werden solche Fehler erkannt und diese Partikel aus der Auswertung entfernt. Werden mehrere Partikel pro Ansicht erkannt, wie es z. B.

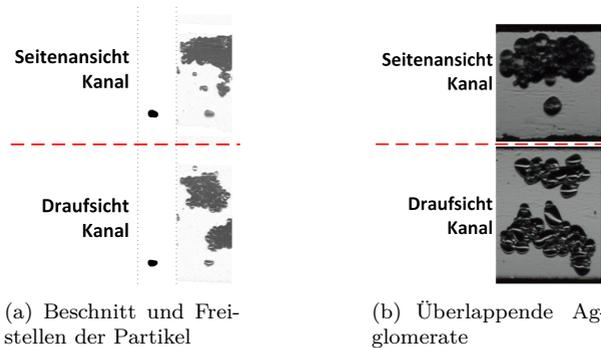


Abbildung 3.7. Beispiele der Auswertung über Dual-View-Zelle

der Fall ist, wenn sich im Umfeld großer Partikel kleine Partikel befinden, so können die eindeutig fehlerhaften Partikel manuell aus dem Binärbild entfernt werden. Nur die verbleibenden Partikel im binären Bildteil werden bei der weiteren Auswertung verarbeitet. Es verbleiben nach diesem manuellen Schritt nur eindeutige Bilder im Bildstapel für die weitere Auswertung.

Die binären Bildteile werden erneut der automatischen Auswertung der Partikel zugeführt, um eine Aufzählung aller auszuwertenden Parameter der Partikel zu erhalten. Über diese Liste sind jedem Partikel die geometrischen Koordinaten, die Position im Bildstapel (Seitennummer) und die üblichen Kennzahlen wie Fläche, Umfang, diverse Durchmesser (vgl. Kapitel 2.4.1) zugeordnet. Alle Parameter werden durch Auswertung zusammenhängender binärer Pixel ermittelt. Diese Werte werden als Datensatz ausgegeben.

Datenanalyse und Plausibilitätsprüfung

Dieser Datensatz aus *ImageJ* wird in *Microsoft Excel*[®] weiterverarbeitet. Zunächst findet eine Plausibilitätsüberprüfung der Werte statt. Alle Datensätze mit weniger als zwei Partikeln pro Abbildung im Bildstapel werden automatisch gelöscht. Bei mehr als zwei Partikeln oder einer Abweichung der projizierten Fläche der beiden Ansichten von $>30\%$ zueinander, werden zur erneuten manuellen

Überprüfung markiert. Für die folgenden Bewertungsfaktoren werden die zusätzlichen Informationen aus der Dual-View-Zelle bewertet. Automatisiert werden das Flächenverhältnis R_A , das Verhältnis der maximalen Feret-Durchmesser R_F und das Verhältnis der Höhe der Partikel zur Breite R_{HB} gebildet. Diese entsprechen

$$R_A = \frac{A_{TV}}{A_{SV}}, \quad (3.4)$$

$$R_F = \frac{d_{F; TV}}{d_{F; SV}} \quad (3.5)$$

und

$$R_{HB} = \frac{d_{H; TV}}{d_{H; SV}}. \quad (3.6)$$

Der maßgebliche Mehrwert dieser neuartigen Partikeluntersuchungsmethode liegt allerdings in der Agglomerationsbewertung der Eispartikel.

3.3.3 Partikelauswertung – Agglomerationsparameter

Durch die Kombination der Vereinzelung der Eispartikel und der zwei Ansichten der Dual-View-Zelle ist es möglich eine Aussage über die Agglomeration der Eispartikel zu treffen. Die Klassifizierung der Agglomeration geschieht über manuelle Bewertung aller Partikel eines Datenpunkts. Die Agglomerate werden in fünf Klassen eingeteilt. Diese Klassen sind abhängig von der Anzahl an Einzelpartikeln des Agglomerats. In Abbildung 3.8 sind beispielhaft Bilder aus den fünf Agglomeratklassen (plus eine Unterklasse) gezeigt. Tabelle 3.1 liefert die passende Beschreibung der Einteilung. Die Einteilung basiert auf der Veröffentlichung, (Koffler; Kauffeld, 2016) ist allerdings um eine zusätzlich notwendige Klasse erweitert. Bei der manuellen Bewertung wird zum einen die Binärwandlung überprüft, gleichzeitig wird die Einteilung in die Agglomeratklassen vorgenommen. Durch die zwei Abbildungsebenen sind die Einzelpartikel der Agglomerate gut erkennbar und können den Klassen zugeordnet werden.

Es konnte bei der Entwicklung der Einteilung festgestellt werden,

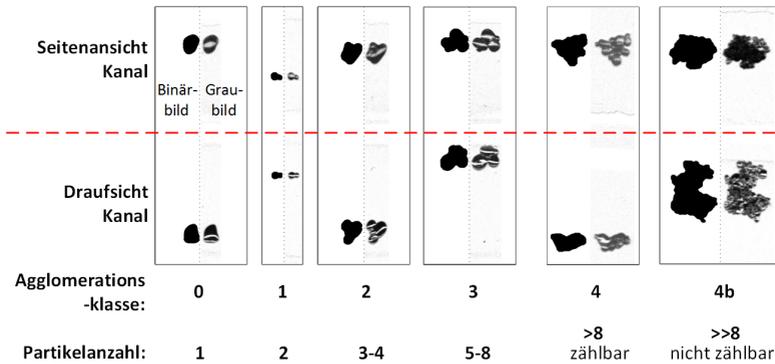


Abbildung 3.8. Beschreibung der Agglomeratklassen (Die Bilder stammen aus div. Versuchen mit unterschiedlichem Partikelalter)

dass bis zu acht Partikel noch eindeutig zählbar sind. Die Klassen 0 bis 4 sind somit eindeutig quantifizierbar und damit den Klassen zuordenbar. Die Klassen 4 und 4b sind nicht mehr eindeutig voneinander zu trennen. Hier gilt die Einteilung, dass Klasse 4 die Agglomerate repräsentiert, die aus mehr als acht Einzelpartikeln bestehen und deren Anzahl an Einzelpartikeln noch zählbar erscheint. Klasse 4b soll die Agglomerate repräsentieren, die aus einer derart großen Anzahl an Einzelpartikeln bestehen, dass ein Zählen der einzelnen Partikel nicht mehr möglich wäre. Bei diesen Agglomeraten ist zu erkennen, dass noch etliche Einzelpartikel im Inneren der Agglomerate verborgen und nicht zu quantifizieren sind. Die Klasse 4b ist somit nicht als eigenständige Klasse sondern als Unterklasse der Klasse 4 definiert und als zusätzliche Information zu betrachten. Bei der Datenauswertung gilt, ist die Klasse 4b nicht bewertet und kein weiterer Hinweis gegeben, so ist keine Unterteilung in 4 und 4b vorgenommen.

Realisiert ist die manuelle Bewertung der Agglomeration mithilfe einer selbst programmierten Excel-Auswertung, bei der die Bilder einzeln angezeigt und die jeweiligen, manuell ausgewählten Werte für die Klassen den restlichen Parametern der Partikel zugeordnet werden.

Tabelle 3.1. Beschreibung der Agglomeratklassen (Angepasst übernommen aus (Koffler; Kauffeld, 2016))

| Klassen Nr. | Beschreibung // Name |
|-------------|-----------------------------------|
| 0 | Einzelpartikel |
| 1 | 2 Partikel |
| 2 | 3 – 4 Partikel |
| 3 | 5 – 8 Partikel |
| 4 | > 8 Partikel, noch zählbar |
| 4b | >> 8 Partikel, nicht mehr zählbar |

4 Ergebnisse

Mit den beschriebenen Verfahren und Methoden werden Untersuchungen mit variierenden Parametern zum Speicherverhalten von Eisbrei durchgeführt und ausgewertet. Die Darstellung der Ergebnisse der einzelnen Versuche in Diagrammform ähnelt sich sehr stark. Daher sind in diesem Kapitel nur wenige Diagramme ausgesuchter Versuche und Ergebnisse gezeigt. Alle weiterführenden Diagramme sind im Anhang zu finden.

Um die Untersuchungen der Auswirkungen der Speicherdauer auf die Eispartikel durchführen zu können, müssen einige Herausforderungen hinsichtlich Speicherung über mehrere Stunden und Transport durch das Analysesystem überwunden werden.

Die homogene Speicherung von Eisbrei stellt das am weitesten verbreitete Verfahren dar. Zur optimalen homogenen Speicherung ist es notwendig eine Rührerstudie hinsichtlich Durchmischung und Energieeintrag durchzuführen. Ziel dieser Untersuchung ist es, für die angestrebten Partikelmessungen eine ausreichende Durchmischung ohne Partikelablagerung bei möglichst geringem Energieeintrag zu realisieren. Für das Messverfahren der Partikelanalyse wird eine homogene Verteilung im Tank angenommen. Diese Annahme wird durch die permanente Temperaturmessung im Tank in verschiedenen Höhen überwacht.

Im weiteren Teil werden die Ergebnisse der Partikeluntersuchungen und die Auswirkungen durch das Speichersystem auf die Partikel und die Agglomerate präsentiert. Auswirkungen von verschiedenen Parametern auf die Partikel werden gezeigt.

4.1 Das Eisbreispeichersystem und der Energieeintrag durch Rühren

Homogene Speicherung, d. h. homogene Verteilung der Eispartikel im Tank, ist eine Voraussetzung der Messungen. Da bei dem zu Beginn der Partikeluntersuchungen geplanten Rührkonzept Probleme durch sich absetzende Eispartikel festzustellen sind (vgl. Abbildung 4.1), musste zusätzlich diese einfache Rührerstudie durchgeführt werden. Ziel ist es, den Eisbrei homogen zu durchmischen, keine abgesetzten Eispartikel (Nester) im Tank zu erhalten und dem Eisbrei während der Durchmischung möglichst wenig Energie zuzuführen. Zur Erfüllung dieser Ziele werden verschiedene Rührkonzepte getestet und das, für diese Anwendung, geeignetste Rührkonzept für die Versuche verwendet.

Erste Speicherversuche mit schnell drehenden Rührflügeln (von 250 bis 700 min^{-1}) und einem Durchmesser Verhältnis $\frac{d_{SB}}{d_R}$ von 3 bis 7 erweisen sich für den vorliegenden Anwendungsfall als nicht nutzbar. Obgleich bei reiner Flüssigkeit eine augenscheinlich gute Durchmischung vorhanden ist, wird diese bei der veränderten Viskosität von Eisbrei unzureichend. Diese Erkenntnisse sollen hier nur Erwähnung finden. Da keine ausreichende Durchmischung realisiert werden kann, sind keine Messergebnisse vorhanden. Bei Rührern mit zu geringem Durchmesser ergeben sich jedoch, unabhängig von der Position des Rührers zur Tankmitte (Durchmesser und Höhe) und unabhängig vom Einsatz eines Leitrohrs, immer dieselben Ergebnisse. Nach einem Zeitraum von max. acht Stunden Speicherung hat sich an der Oberseite des Tanks ein ruhender Block (Nest) aus Eispartikeln gebildet. In Abbildung 4.1 ist ein Beispiel von aufgeschwommenem Eisbrei trotz kontinuierlichen Rührens zu sehen. Es handelt sich hier um Eisbrei aus $\omega_{Eth} = 10 \%$, TAIPO4, mit einem Eisgehalt von $\omega_{Eis} = 12 \%$.

Die weiterhin in der Flüssigkeit schwebenden Eispartikel werden im Tank weiterhin durchmischt. Der Block aus Eispartikeln lässt sich durch manuelles Eingreifen (Ausüben von leichtem Druck auf die



Abbildung 4.1. Beispiel für typisches Absetzen der Eispartikel durch unzureichende Durchmischung

Nester) zerbrechen. Die einzelnen Stücke zerfallen dann durch die Einwirkung der Strömung weiter. Ein augenscheinlich durchmischter Eisbrei kann somit wieder hergestellt werden. Für die gezeigten Partikeluntersuchungen ist dieses manuelle Eingreifen jedoch nicht praktikabel, der Durchmischungsgrad nicht eindeutig quantifizierbar und der Energieeintrag des Rührers zu hoch. Dieses Verhalten wird auch von Hansen; Radosevic; Kauffeld (2002) beschrieben und ist den niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten im Randbereich geschuldet. In Regionen mit minimierter Strömungsgeschwindigkeit lagern sich Eispartikel an. Diese Anhäufungen neigen dazu, weitere Partikel anzureichern und mit der Zeit bildet sich ein großes, stehendes Volumen an Eispartikel aus. Beim Einsatz von zu kleinen Rührern sind die Strömungsgeschwindigkeiten im Tank sehr inhomogen, was Bereiche mit geringen Strömungsgeschwindigkeiten begünstigt.

4.1.1 Eisverteilung über Tankhöhe

Um die Qualität der Durchmischung bei den Versuchen besser beurteilen zu können, werden die in Abschnitt 3.1.1 beschriebenen Temperaturmessstellen in den Tank eingebracht. Zur Verifizierung der gemessenen Eiskonzentrationsunterschiede wird über die beschriebenen Probenentnahmestellen Eisbrei aus den verschiedenen Höhen

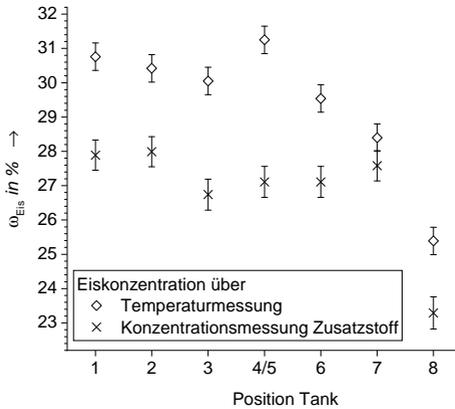


Abbildung 4.2. Vergleich Eiskonzentrationsbestimmung durch Temperatur- und Zusatzstoffkonzentrationsmessung mit Angabe der Fehlerabweichungen

entnommen und die Werte der Eiskonzentration verglichen. Dieses Verfahren ist für eine dauerhafte Messung nicht geeignet, soll aber für eine Plausibilitätsüberprüfung der durch die Temperatursensoren ermittelten Werte dienen. Die aus den Zusatzstoffkonzentrationen der gefilterten Massenströme (vgl. Abbildung 3.2) über Gleichung 3.1 ermittelten Werte werden mit den über die Temperatur ermittelten Werten für die Eiskonzentration verglichen.

In Abbildung 4.2 sind die Ergebnisse der Vergleichsmessungen gezeigt. Zu sehen sind die Eiskonzentrationen in verschiedenen Tankhöhen (Pos. 1: 5 cm unter der Oberfläche, Pos. 4/5: Höhe Rührer und Probenentnahme, Pos. 8: 5 cm über Tankboden) im Vergleich der Messmethoden. Es handelt sich um frisch produzierten Eisbrei mit $\omega_{Eth} = 10,11\%$ und einer angestrebten Eiskonzentration von $\omega_{Eis} = 30\%$.

Im direkten Vergleich der Messergebnisse zeichnet sich eine Übereinstimmung im Trend der Ergebnisse ab. Die Eiskonzentrationen aus den Zusatzstoffkonzentrationen sind um 2,5 % (Masse) geringer als die über die Temperatur ermittelten.

Tabelle 4.1. Energieeintrag und Durchmischung getesteter Rührkonzepte

| Rührer Art und Daten | Rührer- drehzahl in min^{-1} | Energie- eintrag in W m^{-3} | Durch- mischung |
|---|---|---|----------------------|
| Spiralrührer $\varnothing 90$ mm rad. Pos. $\frac{1}{3}$ vom Durchm. | ca. 700 | > 200 | nicht ausreichend |
| Spiralrührer $\varnothing 140$ mm mit Leitrohr, rad. Pos. mittig | ca. 400 | > 300 | nicht ausreichend |
| Propellerrührer $\varnothing 320$ mm Drehzahl man. angepasst | 74 – 56 | 91,3 | ausreichend |
| Becherrührer $\varnothing 320$ mm Drehzahl man. angepasst | 74 – 56 | 94,5 | ausreichend |
| Becherrührer Drehzahl konst. 100% (140 rpm) | 140 | 193,4 | ausreichend |
| Becherrührer Drehzahl konst. 60% (87 rpm) | 87 | 123,9 | ausreichend |

4.1.2 Rührer-Charakteristik

Über die durchgeführten Speicherversuche lässt sich der Energieeintrag in den Speichertank bestimmen. Für die drei untersuchten Rührkonzepte sind die relevanten Daten in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Die in Tabelle 4.1 gezeigten Messungen und zusätzlich alle weiteren Messdaten extrapoliert aus den Speicherversuchen, sind in Abbildung 4.3 zusammengefasst. Der Energieeintrag aus allen Versuchen wird genutzt, um die Charakteristik des Becherrührers abzubilden. Die Kurve der Rührer-Charakteristik (Newtonzahl) ist rein von der Rührergeometrie abhängig. Somit sind die Messdaten hauptsächlich in die eingesetzten Rührer unterteilt. Als Vergleich zum eingesetzten Becherrührer werden Messpunkte von Untersuchungen mit dem Spiralrührer und dem Propellerrührer herangezogen.

Als Fazit dieser Untersuchung wird für die folgenden Speicherversuche der Becherrührer mit auf die Durchmischung angepasster Dreh-

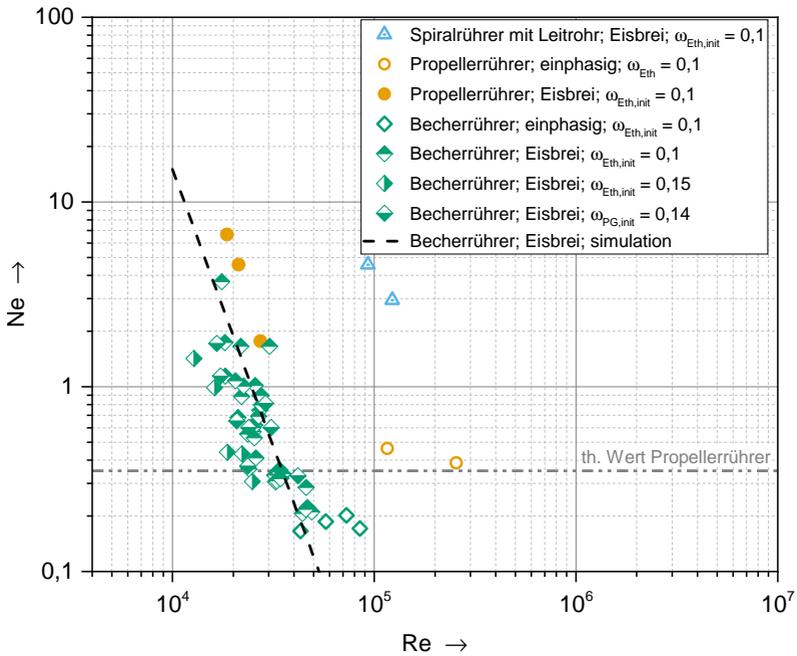


Abbildung 4.3. Newtonzahl über Reynoldszahl zur Bewertung der thermischen Rührerleistung

zahl verwendet. Diese Kombination wurde aufgrund des minimalen Energieeintrags bei gleichzeitig ausreichender Durchmischung gewählt.

4.2 Partikeluntersuchungen

Zur Untersuchung der Partikelgrößenverteilung und Agglomeration alternder Eispartikel wird Eisbrei im beschriebenen System erzeugt und gespeichert. Durch die Variation unterschiedlicher Parameter kann deren Einfluss auf die Partikel untersucht und bewertet werden. Zur Bewertung verschiedener Einflüsse ist eine Versuchsmatrix aufgestellt. Diese Matrix ist in Tabelle 4.2 dargestellt und beinhaltet alle bewerteten Versuche mit Versuchsnummer, Zusatzstoffen, Konzentrationen, initialem Eisanteil und Kurzbeschreibung. In der Kurzbeschreibung sind die Besonderheiten des jeweiligen Versuchs notiert. Nicht angegebene Daten entsprechen den Standardwerten. Wenn nicht anders angegeben, kommt zur Durchmischung der beschriebene Becherrührer mit manueller Anpassung der Geschwindigkeit zugunsten minimalen Energieeintrags zum Einsatz.

Als Grundlage für die Untersuchungen wird, in Anlehnung an die existierende Kälteanlage an der Hauptmensa des Karlsruher Instituts für Technologie, Eisbrei auf Basis von $\omega_{Ad,init} = 10\%$ Ethanol verwendet. Dies entspricht einem anfänglichen Gefrierpunkt von $-4,5\text{ }^\circ\text{C}$. Entsprechend wird für die Vergleichsmessungen mit Propylenglykol bei gleichem Startgefrierpunkt $\omega_{Ad,init} = 15,5\%$ gewählt. Bei den Messungen mit erhöhtem Zusatzstoff wird ein Gefrierpunkt von $-7\text{ }^\circ\text{C}$ angestrebt.

Tabelle 4.2. Bewertete Versuche zur Partikelagglomeration und Größenverteilung während des Speichervorgangs von Eisbreigemischen

| Versuch Nr. | Additiv Art | ω_{Ad} | ω_{Eis} (initial) | Beschreibung |
|----------------|-----------------|---------------|-----------------------------|---|
| MIX01 | Eth642 | 0,1 | 0,3 | Rührerversuch ; homogene Speicherung bis 24 h; Spiralmischer mit Leitrohr, Geschw. konst. 400 min^{-1} |
| MIX02 | Eth642 | 0,1 | 0,3 | Rührerversuch ; homogene Speicherung bis 48 h; Propellerrührer $d_R = 320 \text{ mm}$ |
| MIX03 | Eth642 | 0,1 | 0,3 | Rührerversuch ; homogene Speicherung bis 24 h; Becherrührer, Geschw. konst. 87 min^{-1} |
| MIX04 | Eth642 | 0,1 | 0,3 | Rührerversuch ; homogene Speicherung bis 24 h; Becherrührer, Geschw. konst. 140 min^{-1} |
| E01 | Eth642 | 0,1 | 0,2 | Basisversuch ; homogene Speicherung bis 96 h |
| E02 | Eth642 | 0,1 | 0,2 | Speicherversuch ; heterogene Speicherung bis 96 h |
| E03 | Eth642 | 0,1 | 0,3 | hoher Eisgehalt ; homogene Speicherung bis 96 h |
| E04 | Eth642 Corin | 0,1 0,01 | 0,2 | Korrosionsinhibitor ; homogene Speicherung bis 96 h; Zugabe von Korrosionsinhibitor |
| E05 | Eth642 Corin | 0,15 0,01 | 0,2 | erhöhter Zusatzstoffgehalt ; homogene Speicherung bis 96 h |
| E06 | Eth642 Corin | 0,1 0,01 | 0,1 | niedriger Eisgehalt ; homogene Speicherung bis 96 h |
| E07 | Eth642 | 0,1 | 0,17 | Erzeugungsversuch ; Filter an Ansaugung; nur Messung direkt nach Erzeugung |

| Versuch Nr. | Additiv Art | ω_{Ad} | ω_{Eis} (initial) | Beschreibung |
|----------------|-----------------|---------------|-----------------------------|--|
| OEG01 | Eth642 | 0,1 | 0,2 | Nachproduktion; homogene Speicherung bis 24 h; Nachproduktion von $\omega_{Eis} = 0,13$ auf 0,2 |
| OEG02 | Eth642 | 0,1 | 0,2 | Nachproduktion; homogene Speicherung bis 24 h; Nachproduktion von $\omega_{Eis} = 0,18$ auf 0,2 |
| OEG03 | Eth642 | 0,1 | 0,2 | Nachproduktion; homogene Speicherung bis 24 h; Nachproduktion von $\omega_{Eis} = 0,18$ auf 0,2 |
| OEG04 | Eth642 Corin | 0,1 0,01 | 0,25 | Nachproduktion; homogene Speicherung bis 48 h nach Nachproduktion; Nachproduktion von $\omega_{Eis} = 0,1$ auf 0,25 |
| OEG05 | Eth642 Corin | 0,1 0,01 | 0,2 | Abschmelzen; nur Messung direkt nach teilweise Abschmelzen; gezieltes Abschmelzen von $\omega_{Eis} = 0,2$ auf 0,1 |
| OEG06 | Eth642 Corin | 0,1 0,01 | 0,2 | Nachproduktion; homogene Speicherung bis 48 h nach Nachproduktion; weitere Nachproduktion von $\omega_{Eis} = 0,1$ auf 0,25 |
| PG01 | PG | 0,155 | 0,2 | geändertes Additiv; homogene Speicherung bis 96 h |
| PG02 | PG | 0,225 | 0,2 | geändertes Additiv; homogene Speicherung bis 96 h |

Der ausgewählte Basisversuch für die weiteren Variationen ist in dieser Betrachtung Eisbrei mit dem Zusatzstoff Ethanol 642 in der initialen Konzentration $\omega_{Eth} = 10\%$, ohne weitere Zugabe eines Korrosionsschutzes, mit einem initialen Eisgehalt von $\omega_{Eis} = 20\%$ bei

homogener Speicherung. Dieser Basisversuch ist mit der Nummer E01 bezeichnet.

Anhand des Referenzversuchs soll die Auswertung detaillierter beschrieben werden. Weiterführende Diagramme, im Stil der beschriebenen, sind im Anhang zu finden. Für einen ersten Eindruck von der Veränderung der Partikel und der Agglomerate über die Zeit sind in Abbildung 4.4 repräsentative Bilder aus den Messungen des jeweiligen Zeitschritts ausgewählt und dargestellt. Die Einzelbilder sollen den optischen, speicherzeitabhängigen Unterschied der Partikel aufzeigen. Konkrete Werte für mittlere Partikelgröße,-form oder -verteilung können aus diesen Bildern nicht abgeleitet werden.

Auf den Bildern deutlich erkennbar sind die Agglomerate, die in jedem Zeitschritt vorhanden sind. Auch erkennbar ist, dass die Abmessungen der Agglomerate und deren Bestandteile mit der Zeit größer werden. Die Anzahl der Partikel in den Agglomeraten nimmt über die Speicherdauer ab.

Aussagekräftigere Ergebnisse zu diesen ersten Einschätzungen liefern die folgenden, statistischen Analysen der einzelnen Zeitschritte.

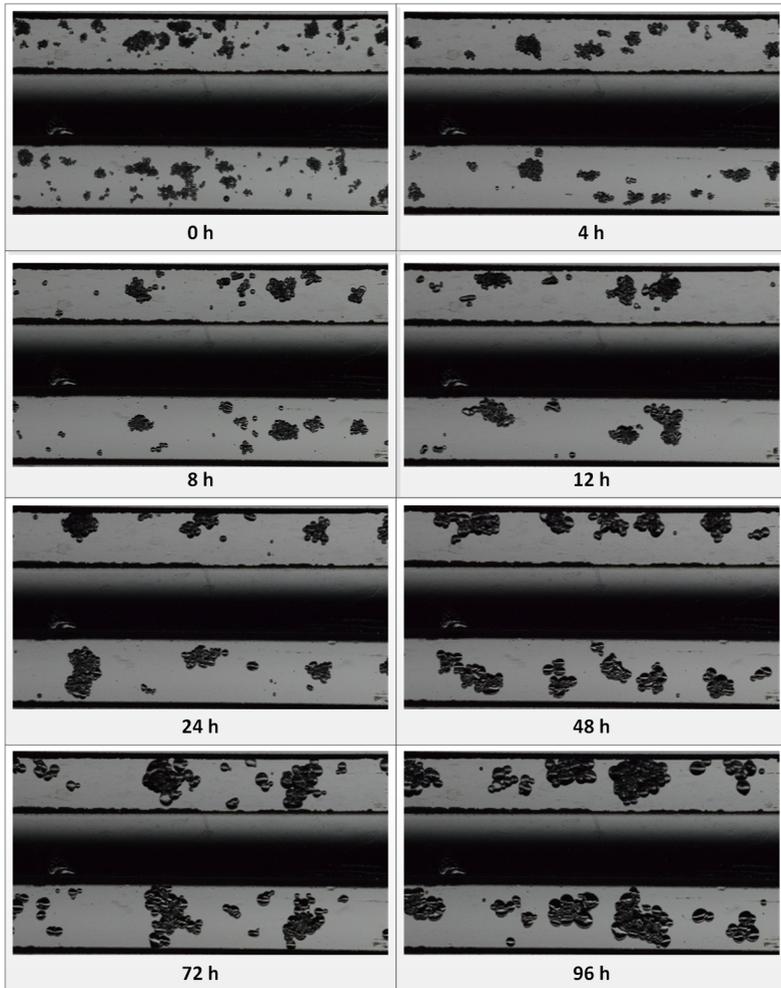


Abbildung 4.4. Beispielbilder alternder Eispartikel aus dem Basisversuch (E01) bei $\omega_{Eth} = 0,1$ und $\omega_{Eis} = 0,2$, Zeitangabe ab initialer Eiszeugung (TAIP)

Reproduzierbarkeit der Methode

Zur Verifizierung der Reproduzierbarkeit der Methode werden zwei gleiche Datenpunkte miteinander verglichen. Hierfür sollen die Daten des Basisversuchs (E01) mit den Daten des Versuchs bei heterogener Speicherung (E02), jeweils zum Zeitpunkt direkt nach initialer Eiserzeugung (TAIP00), miteinander verglichen werden. Der Unterschied der Versuche liegt nur in der Speicherform, homogen und heterogen. Systembedingt muss der Speicherbehälter während der Eiserzeugung für beide Speicherarten gleich gerührt werden. Auch während der laufenden Untersuchung des Datenpunktes muss das Rührwerk betrieben werden. Somit unterscheiden sich die Versuche erst ab Datenpunkten nach dem Zeitpunkt direkt nach initialer Eiserzeugung (TAIP00). Diese beiden Datenpunkte sind somit als identisch zu betrachten.

In Abbildung 4.5 sind die Resultate des Vergleichs gezeigt. Im linken Diagramm ist die Auswertung der relativen Verteilung der Agglomeratklassen aufgetragen. Die Auswertungen der beiden Versuche zeigen nur minimale Unterschiede, die auf die statistische Ungenauigkeit zurückgeführt werden können. Dies gilt für die Auswertung auf Basis der Partikelanzahl genau wie auf Basis der Summe des Partikelumfangs.

Im rechten Diagramm in Abbildung 4.5 sind repräsentativ für die Größe der Feret-Durchmesser und für die Form die Kompaktheit ausgewertet. Es ist auch bei diesen Parametern deutlich erkennbar, dass nur minimale Abweichungen auftreten. Die maximale Dichte des Feret-Durchmessers liegt bei beiden Messungen bei 0,1 mm. Die Abweichungen des Feret-Durchmessers und der Kompaktheit liegen auch innerhalb der Messunsicherheit. Andere Parameter wie z. B. die Fläche zeigen ähnliche Tendenzen und werden daher nicht gesondert gezeigt.

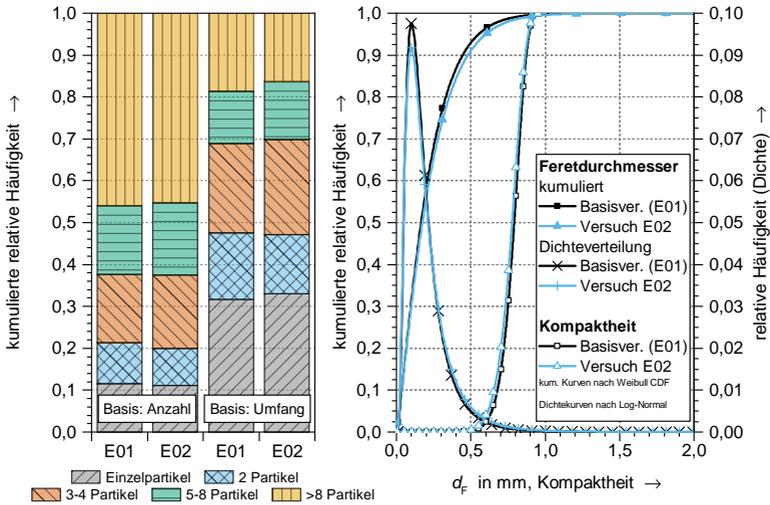


Abbildung 4.5. Vergleich der initialen Datenpunkte des Basisversuchs E01 und des heterogenen Speicherversuchs E02

4.2.1 Agglomerationsstudie

Gemäß der Beschreibung zur Analyse der Agglomerate (vgl. Kapitel 3.3.3) werden die vereinzelt Partikel im Zuge der Auswertung in die 5 Größenklassen (+1 Unterklasse, vgl. Abbildung 3.8) eingeteilt. Von einer festen Verbindung der Einzelpartikel innerhalb der Agglomerate wird ausgegangen, da diese von Beginn der Eisproduktion an bestehen und auch über die Speicherdauer bestehen bleiben. Kollisionen miteinander oder mit anderen Systemteilen (u. a. dem Rührer) haben keinen solch großen Einfluss, als dass die Agglomerate gänzlich aufgelöst werden. Auf den genauen Einfluss verschiedener Rührer mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten wird im Kapitel 4.2.4 noch eingegangen. Bei Videobeobachtungen im Observationskanal und bei der Beobachtung des Live-Bilds der Analysezelle während verschiedener Messungen ist festzustellen, dass sich diese „Partikelnester“, die Agglomerate, als eine Einheit durch den Beobachtungskanal bewegen. Bei beobachtbaren Rotationsbewegungen der Partikel während geringer Strömungsgeschwindigkeiten bewegen sich diese vollständig

synchron. Auch Kollisionen mit den Kanalwänden lassen die Agglomerate nicht zerfallen. Bei Kollisionen von Partikeln oder Agglomeraten miteinander, ist keine synchrone Weiterbewegung der kollidierten Agglomerate zu erkennen. D. h. es konnte bei allen Versuchen keine Neuagglomeration im Strömungskanal beobachtet werden. Versuche mit gezielter Kollision der Partikel mit Störstellen, die in die Strömung eingebracht werden, zeigen keinen beobachtbaren Einfluss auf die Agglomerate.

Die Agglomeration der Partikel beginnt direkt mit der Eiserzeugung. Untersuchungen, bei denen das Messsystem schon während der Erzeugung der Eispartikel misst, zeigen, dass sich bereits unter den ersten Partikeln im System Agglomerate befinden.

Ein allgemein beobachtetes Verhalten der relativen Klassenanteile der Agglomerate über die Speicherdauer ist, dass die Anzahl der Agglomerate sich von den Klassen mit mehr Partikeln pro Agglomerat hin zu Einzelpartikeln verschiebt. In Abbildung 4.6 ist dies anhand des Basisversuchs dargestellt. Das linke Balkendiagramm in Abbildung 4.6 zeigt die relative Verteilung der Anzahl der gemessenen Partikel pro Klasse. Für die Rheologie und den Wärmeübergang ist jedoch die Größe der Partikel entscheidend. Um diesen Faktor bewerten zu können, ist in der rechten Hälfte des Diagramms die Auswertung der Umfangsanteile dargestellt. Diese sind definiert als die Summe des Umfangs aller Partikel einer Klasse zu der Gesamtsumme des Partikelumfangs. Als Partikelumfang dient hierbei der Umfang der projizierten Fläche in der Draufsicht. Aus dem linken Diagramm in Abbildung 4.6 geht hervor, dass die Anzahl der Partikel in den ersten 24 Stunden den statistischen Schwankungen unterliegt. Ab 48 h zeichnet sich der Trend ab, dass die Partikel sich in Richtung niedrigerer Klasse entwickeln. Dasselbe Ergebnis liefert auch die Betrachtung der Summe des Partikelumfangs. Durch die Anpassung auf die geometrische Größe fallen die großen Agglomerate der Klassen 4 und 4b deutlich stärker ins Gewicht. Umgekehrt hat die höhere Anzahl der Einzelpartikel bei deren wesentlich kleinerem Umfang nur noch einen minimalen Einfluss. Die Tendenz ist allerdings gleich, ab TAIP48 ist eine Verringerung der Unterklasse 4b

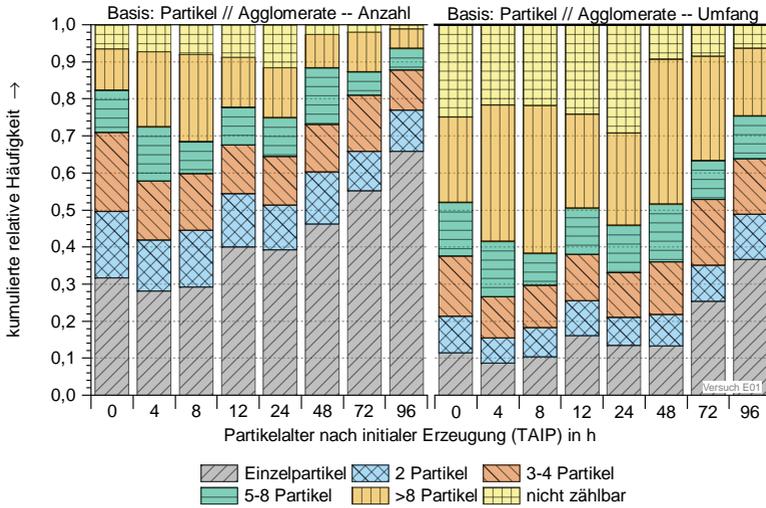


Abbildung 4.6. Agglomerate – Klassenanteile über die Speicherdauer beim Basisversuch (E01)

Anm.: Aufgrund der Darstellbarkeit kann die Zeitachse dieser Diagrammtypen nicht in einem einheitlichen Maßstab gezeigt werden. Es ist bei diesem Diagrammtyp zu beachten, dass die horizontalen Abstände der Balken zueinander daher nicht der zeitlichen Abfolge der Messpunkte entsprechen.

erkennbar. Ab TAIP72 ist ein deutlicher Trend in Richtung kleinerer Partikelklassen abzulesen. Größere Veränderungen der Anteile zeigen nur die Klassen 1 und 4//4b. In den Partikelklassen dazwischen sind wesentlich geringere Veränderungen zu beobachten.

4.2.2 Partikel und Agglomerate – Größenverteilung

Die Größenverteilung der Partikel wird auf Basis des Feret-Durchmessers der Agglomerate bewertet. Bei größeren Agglomeraten wird der Feret-Durchmesser als der Parameter mit höherer Relevanz betrachtet als beispielsweise der Äquivalente Kreisdurchmesser (ECD). In den Diagrammen Abbildung 4.7 und 4.8, sind die Verteilung des Feret-Durchmessers zu den Zeitpunkten TAIP00 und TAIP96 der Ba-

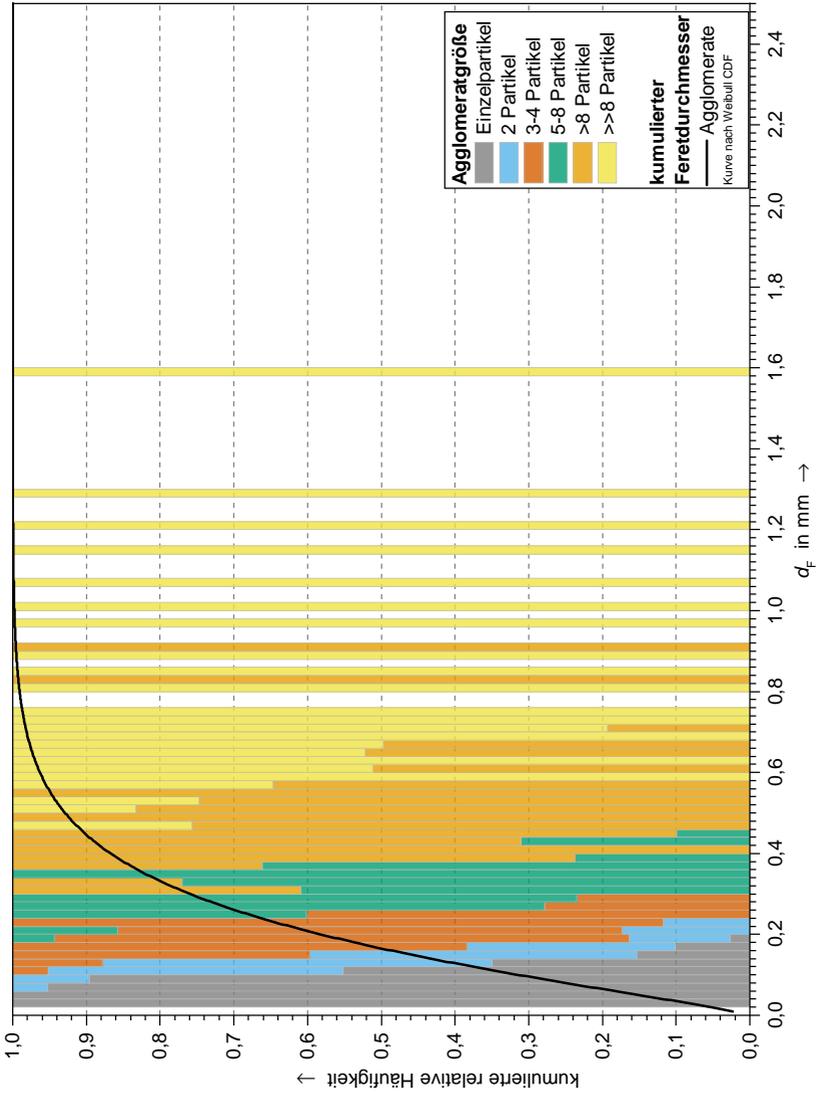


Abbildung 4.7. Größenverteilung Partikel und Agglomerate mit Agglomerat-
klassen beim Basisversuch (E01) direkt nach initialer Erzeugung (TAIP00)

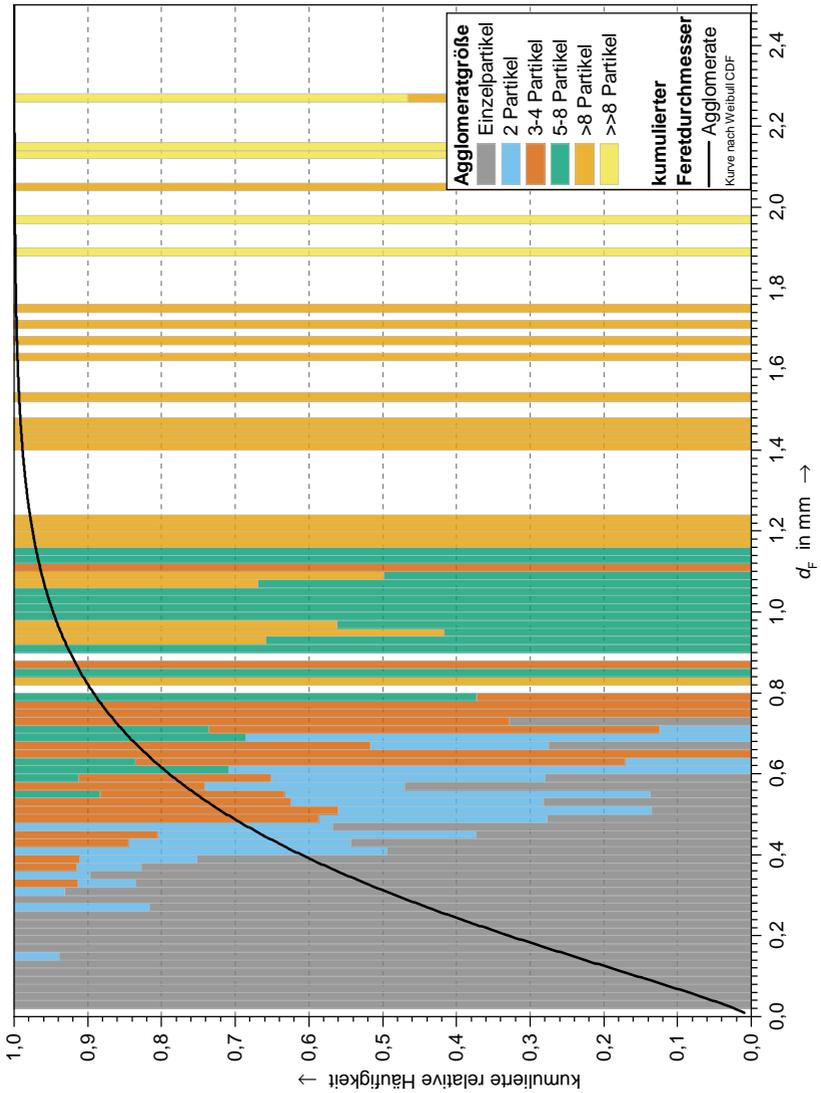


Abbildung 4.8. Größenverteilung Partikel und Agglomerate mit Agglomeratklassen beim Basisversuch (E01) 96 h nach initialer Eiserzeugung (TAIP96)

sisuntersuchung exemplarisch dargestellt. Diese Diagramme zeigen den kumulierten Feret-Durchmesser in Kombination mit der Verteilung der Agglomeratklassen auf Basis des Partikelumfangs. Aus dieser Kombination lässt sich ablesen, dass zum Zeitpunkt TAIPOO 50 % der Partikel größer als $165\ \mu\text{m}$ sind und aus maximal vier Partikeln bestehen. 25 % der Partikel sind größer als $293\ \mu\text{m}$ und bestehen nur aus den Klassen 3 und 4 der Agglomerate. Das größte gemessene Agglomerat dieses Datenpunkts liegt bei $1,6\ \text{mm}$. Nach 96 h Alterung im Speichertank sind die Partikel deutlich angewachsen, sodass 50 % bereits größer als $315\ \mu\text{m}$ sind und fast ausschließlich aus Einzelpartikeln bestehen. 25 % übersteigen die Größe von $546\ \mu\text{m}$. Ab 75 % Feret-Durchmesser beginnen die Klassen 3 und 4 der Agglomerate und beinhalten Partikel bis zu einem maximal gemessenen Feret-Durchmesser von $2,28\ \text{mm}$.

Die initiale Partikelgrößenverteilung des Referenzversuchs (vgl. Abbildung A.29) zeigt ein erwartetes Verhalten. Die meisten Partikel befinden sich im Feret-Durchmesserbereich von $100\ \mu\text{m}$ bis $140\ \mu\text{m}$. Diese Partikel bestehen zum überwiegenden Teil aus Einzelpartikeln. Die Einzelpartikel alleine betrachtet haben ein Größenspektrum bis $180\ \mu\text{m}$ mit 50 % der Partikel in einem Spektrum von $60\ \mu\text{m}$ bis $100\ \mu\text{m}$. Der mittlere Partikeldurchmesser in diesem Stadium liegt, über alle Klassen gesehen, bei $234\ \mu\text{m}$ mit einer Standardabweichung von $\pm 207\ \mu\text{m}$.

Zeitliche Veränderung der Partikelgröße

Zur Bewertung der zeitlichen Veränderung der Partikelgröße im System ist in Abbildung 4.9 der mittlere Feret-Durchmesser über die Zeit, eingeteilt in die verschiedenen Agglomeratklassen, dargestellt. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung des Durchmessers. Der Abszissenabstand der Messpunkte in den Feldern der Agglomeratgröße entspricht dem zeitlichen Abstand der Messpunkte zueinander. Deutlich erkennbar ist das zeitliche Wachstum der Partikel. In jeder Klasse nimmt der mittlere Partikeldurchmesser mit der Zeit zu. Der Mittelwert über alle Klassen sinkt ab der Speicherdauer TAIPT2 leicht.

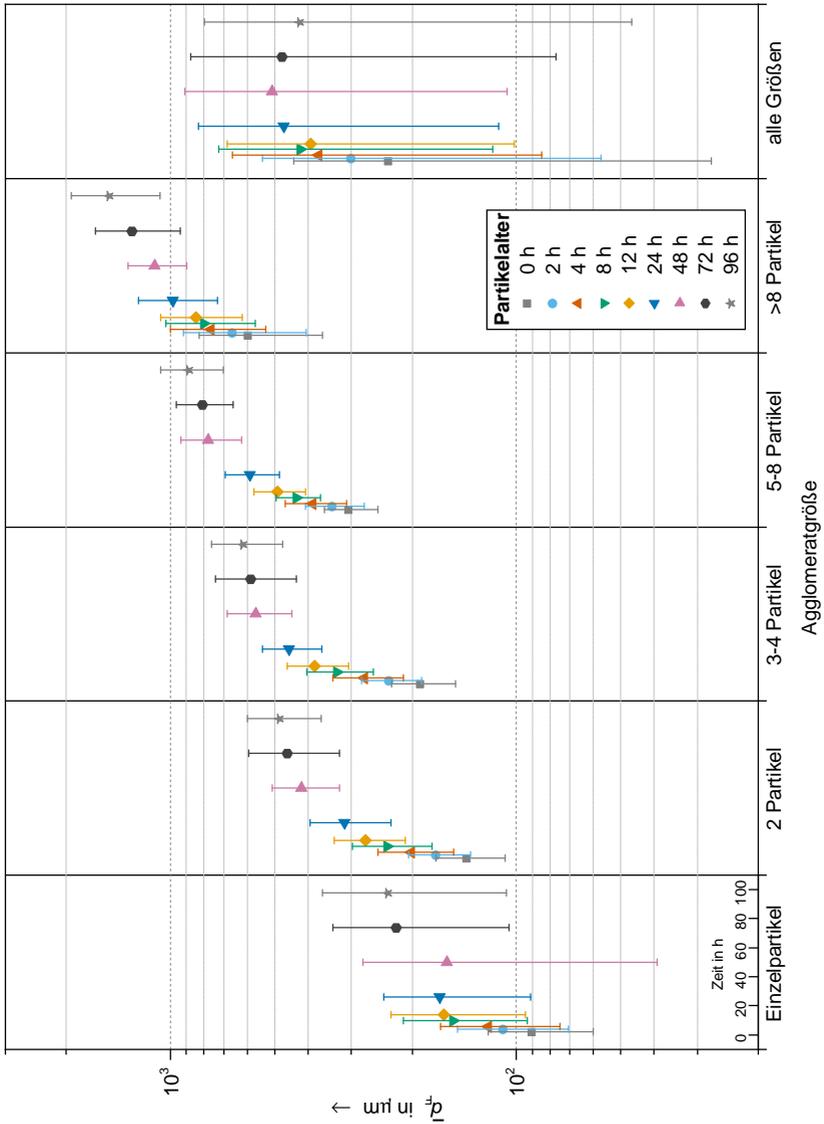


Abbildung 4.9. Mittlerer Feret-Durchmesser der Partikel des Basisversuchs über die Speicherzeit ab initialer Eiserzeugung, eingeteilt in die Agglomeratklassen

Zur Bewertung und zum Vergleich der einzelnen Versuche miteinander werden die Ergebnisse des mittleren Feret-Durchmessers für alle Versuche an Ausgleichskurven angepasst. Es wird versucht diese Anpassung mittels physikalisch begründetem Modell vorzunehmen. Für diesen Anwendungsfall wird das einfache Wachstumsmodell basierend auf der LSW-Theorie (Lifshitz u. a., 1961; Wagner, 1961) gewählt. Über den Zusammenhang

$$d^m - d_{init}^m = k\tau \quad (4.1)$$

wobei d_{init} den initialen Partikeldurchmesser, also den Durchmesser der Partikel nach Abschluss der Primärkristallisation (Gottstein, 2014), und k die Wachstumskonstante darstellen. Der Exponent m nimmt hierbei typischerweise Werte im Bereich $m > 2$ an. Sowohl der Exponent m , als auch der Koeffizient k sind stark vom jeweiligen Anwendungsfall und System abhängig. Der Exponent m wird überwiegend durch den Wachstumsmechanismus (z. B. $m = 3$ für diffusionskontrolliertes Wachstum) kontrolliert. Der Koeffizient k beinhaltet die Geometrie, die Energie der Grenzfläche und die Mobilität. Bei der Einzelbetrachtung der Partikel, unterteilt in die einzelnen Klassen, liefert eine Kurvenbeschreibung nach Gleichung 4.1 für den Basisversuch (E01) die Übereinstimmung, wie in Abbildung 4.10 dargestellt.

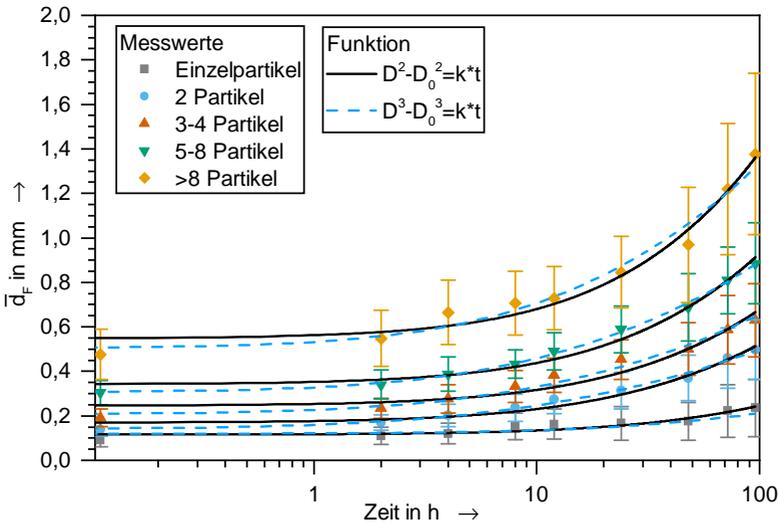


Abbildung 4.10. Simulation des Wachstums des Feret-Durchmessers des Basisversuchs (E01) unterteilt in die Agglomeratklassen

Zur Anpassung der, für den Anwendungsfall relevanten, Gesamtglomeratgröße liefern die Kurven nach Gleichung 4.1 kein ausreichendes Ergebnis. Eine Anpassung von \bar{d}_F über die von Pronk; Infante Ferreira u. a. (2005) verwendete, abgewandelte Version der Gleichung 4.1 (vgl. Gleichung 2.2), liefert für diese Messungen das am meisten zufriedenstellende Ergebnis.

Die Ergebnisse dieser Kurvenanpassungen sind für die Speicherversuche mit Ethanol und Propylenglykol in Abbildung 4.11 dargestellt. Die verwendeten Koeffizienten aller Ausgleichsfunktionen sind in Tabelle A.1 zu finden.

Aus den Kurven in Abbildung 4.11 ist abzulesen, dass homogene Speicherung zu größeren Partikeln führt (Vergleich E01 zu E02). Die Zugabe des Korrosionsschutzes (Corin) führt initial zu einer Erhöhung des mittleren Feret-Durchmessers um ca. den Faktor 2. Der Unterschied bleibt über die Speicherdauer erhalten (Vergleich E04 zu E01). Eine Erhöhung des Zusatzstoffgehalts (Vergleich E04 zu E05 und PG01 zu PG02) führt zu einer Reduktion des mittleren

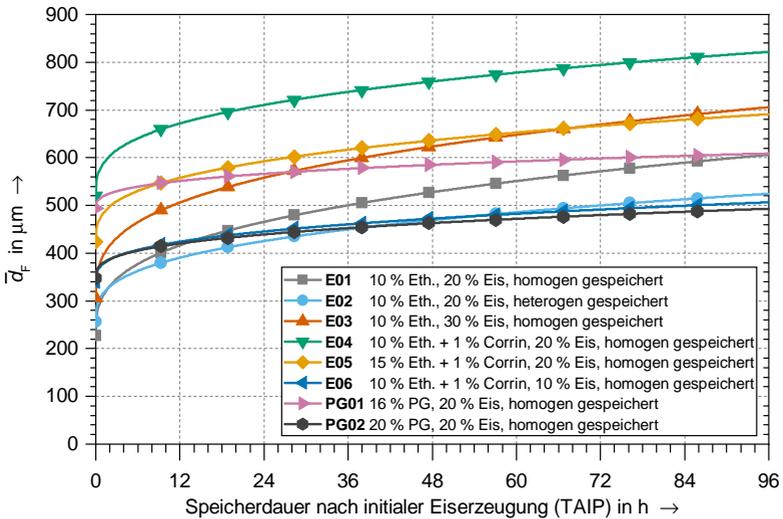


Abbildung 4.11. Zeitliche Entwicklung des Feret-Durchmessers bei Speicher- versuchen mit Ethanol und Propylenglykol, Beschreibung der Versuche siehe Tabelle 4.2, Koeffizienten zur Berechnung der Partikelgröße siehe Tabelle 5.2

Feret-Durchmessers. Eine Erhöhung des Eisgehalts hat größere initiale Partikel und ein stärkeres Wachstum zur Folge.

4.2.3 Partikel und Agglomerate – Form und Gestalt

Eine Bewertung der Partikel und Agglomerate anhand der äußeren Form geschieht über Vergleiche mit strömungsmechanisch optimalen Formen wie Kreis und Ellipse. Der Vergleich mit einem idealen Kreis (Projektionsfläche des Partikels) lässt sich über den Faktor Kompaktheit realisieren. Die Ähnlichkeit mit einer Ellipse wird über die Ausdehnung bewertet. Das Flächenverhältnis R_A wird herangezogen, um über die beiden Beobachtungsebenen eine Asymmetrie zu detektieren.

Exemplarisch wird die zeitliche Veränderung der Partikel beim Basisversuch gezeigt. Im direkten Vergleich sind in Abbildung 4.12 die Kompaktheit der Partikel der Versuchszeitpunkte bis 96 h nach in-

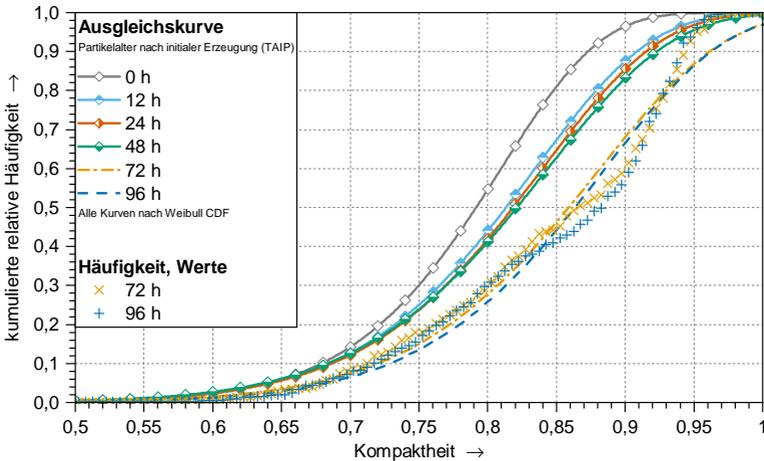


Abbildung 4.12. Vergleich der mittleren Kompaktheit unterschiedlicher Partikelalter

italer Eiserzeugung zusammengefasst aufgetragen.

Die Datensätze 0 h bis 48 h nach initialer Eiserzeugung (TAIP) lassen sich mit ausreichender Genauigkeit über die Funktion Weibull CDF (Gl. A.8) anpassen. Die Datensätze 72 h und 96 h (TAIP) zeigen jedoch in der Anpassung unrealistische Kurvenverläufe, sowohl bei einer Anpassung mit der Verteilungsfunktion nach Weibull (Gl. A.8), wie auch nach der Funktion für die logarithmische Normalverteilung (Gl. A.10). Die Ausgleichskurven erreichen erst bei einem Wert von $R_K > 1$ die maximale und zu erreichende Amplitude von 1,0. Aufgrund der Definition der Kompaktheit R_K sind nur Werte im Bereich $0 \geq R_K \geq 1$ realistisch und damit zulässig. Somit sind zusätzlich die Klassensummen der beiden Messpunkte als Datenpunkte in Abbildung 4.12 aufgetragen.

In Kapitel A.5.2 sind die Verläufe der Kompaktheit aller Versuche zu finden. Die initialen Werte und die Werte nach 12 h Speicherung zeigen im direkten Vergleich jeweils kaum Unterschiede. Erst nach längeren Speicherzeiten werden Unterschiede im Verlauf erkennbar. Auch in der Kompaktheit zeigt sich initial eine generell eher breite und zentrale Verteilung über die Klassen. Mit steigender Speicher-

dauer verändern sich vor allem die Einzelpartikel.

Die Veränderungen der Kompaktheit sind ähnlich über die Versuche, lediglich die Zugabe vom Korrosionsschutz Corin zeigt deutliche Veränderungen. In der sich sonst stark verändernden Klasse der Einzelpartikel wird durch Zugabe von Corin eine Veränderung der Kurve in Richtung Wert 1 mit steiler Steigung unterdrückt. Weitere Unterschiede können nicht gefunden werden.

Zur weiteren Klassifizierung der Veränderung der Partikel wird die Ausdehnung (vgl. Gl. 2.5 und Gl. 2.7) der Partikel für die beiden Zeitpunkte, direkt nach Eiserzeugung und 96 h nach initialer Eiserzeugung über die einzelnen Agglomeratklassen bewertet und verglichen. Die Ergebnisse sind in Form der Dichteverteilung in Abbildung 4.13 gezeigt.

Deutlich zu erkennen ist die initial breite Verteilung der Werte. Die Verteilung wird mit sinkender Agglomeratklasse schmaler. Im zeitlichen Verlauf ist eine weitere Verschmälerung der Kurven in der Klasse der Einzelpartikel zu erkennen. Je größer die Agglomerate, desto weniger Veränderung ist zu erkennen.

Ein Einfluss auf dieses Verhalten durch die untersuchten Änderungen ist nicht erkennbar. Lediglich die Zugabe von Corin bei erhöhtem Eisgehalt liefert eine weniger stark ausgeprägte Veränderung der Ausdehnung bei den Einzelpartikeln.

Eine Auswertung der Faktoren R_A , R_F und R_{HB} aus dem Dual-View-Kanal ergibt keine extremen zeitlichen Veränderungen. Es ist für alle Werte erkennbar, dass der Großteil der Partikel (Maximum, Normalverteilung) im Bereich $0,89 < C_2 < 0,98$ (nach Gl. A.12) liegen. Die Varianz nimmt mit steigendem Partikelalter ab.

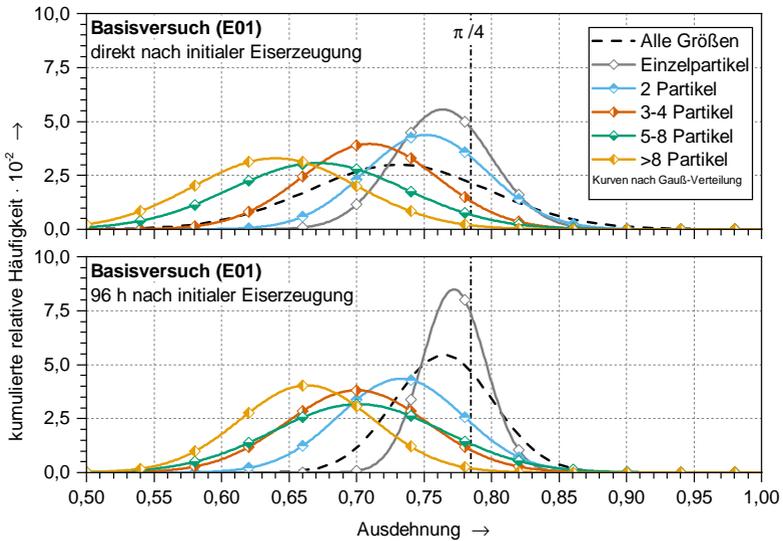


Abbildung 4.13. Vergleich der Ausdehnung der Partikel aus Versuch E01, direkt und 96 h nach initialer Eiserzeugung (TAIP00 und TAIP96), aufgeteilt in die Agglomeratklassen

4.2.4 Einflussfaktoren – Speicherform und Rührer

Zur Bewertung des Einflusses der verschiedenen, bereits in Kapitel 4.1 beschriebenen Rührer, wird Eisbrei mit einem definierten, initialen Eisgehalt erzeugt und über 24 h im Tank unter Anwendung des jeweiligen Rührers gespeichert. Es handelt sich hierbei um die Versuche MIX01, MIX02, MIX04 und MIX03.

Ein weiterer Einfluss des Rührers ist bei einem Vergleich der homogenen mit der heterogenen Speicherung zu erwarten (E01 vs. E02). Hierbei kommt bei der homogenen Speicherung der Becherrührer zum Einsatz.

Röhreinfluss auf die Agglomeration

In Abbildung 4.14 ist ein direkter Vergleich der Agglomeration der Versuche homogene und heterogene Speicherung von Eisbrei mit einem initialen Ethanolgehalt von $\omega_{Eth} = 10\%$ und einer initialen

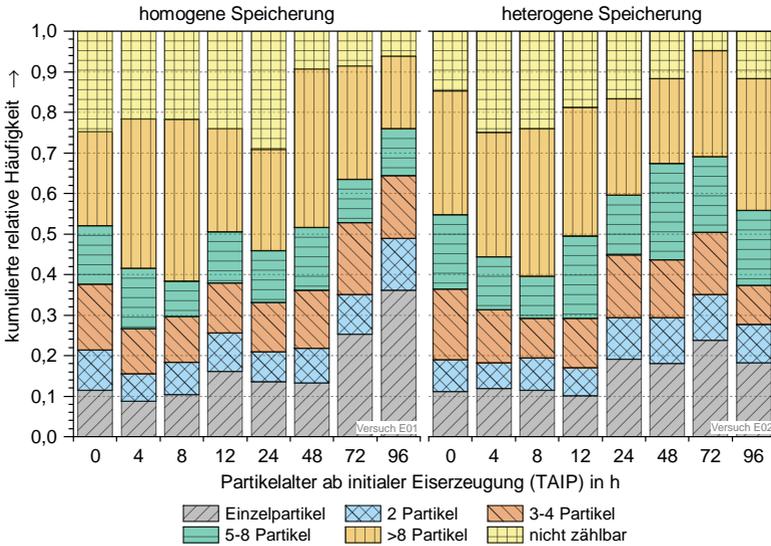


Abbildung 4.14. Vergleich der Agglomeration bei homogener (Versuch E01) und heterogener (Versuch E02) Speicherung (Häufigkeit normiert auf den Partikelumfang)

Eiskonzentration von $\omega_{Eis} = 20\%$ dargestellt. Bei beiden Versuchen sind die Messergebnisse direkt nach Eiserzeugung, wie zu erwarten, innerhalb der statistischen Abweichung gleich. Im weiteren zeitlichen Verlauf sind nur geringe Unterschiede erkennbar. Erst bei einer Speicherdauer von 72 h ist der Trend zu Einzelpartikeln bei homogener Speicherung deutlich erkennbar, bei heterogener Speicherung nicht.

Die Partikelagglomeration unter dem Einsatz verschiedener Durchmischungskonzepte bzw. Drehzahlen zeigt ein zeitliches Verhalten, wie in Abbildung 4.15 dargestellt. Verglichen werden die beiden Versuche bei konstanter Drehzahl des Becherrührers (100 % bzw. 60 % der Maximaldrehzahl) mit dem Versuch des schnell rotierenden Spiralrührers. Initial sind bei den Versuchen mit dem Becherrührer deutliche Unterschiede erkennbar. Beim Versuch mit dem langsam drehenden Rührer sind nahezu alle Partikel agglomeriert unter 4 % der

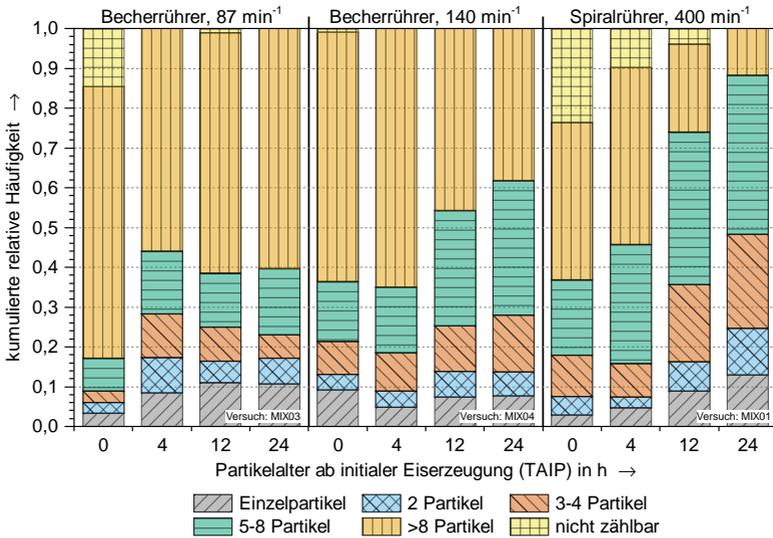


Abbildung 4.15. Vergleich des Agglomerationsverhaltens beim Einsatz verschiedener Rührer (Häufigkeit normiert auf den Partikelumfang)

vorhandenen Partikel befinden sich in der Klasse der unagglomerierten Einzelpartikel. Beim langsamer rotierenden Becherrührer sind tendenziell mehr Partikel in der Klasse 4 vorhanden, die auch in großer Anzahl über die Speicherdauer erhalten bleiben. Deutlich erkennbar ist der Rückgang der großen Agglomeratklasse beim Einsatz des schnelllaufenden Spiralmührers zugunsten der kleineren Klassen.

Rührereinfluss auf die Partikelgröße und Partikelform

Bei der Bemessung des Rührereinflusses auf die Partikel wird zunächst der Grenzfall, homogene/heterogene Speicherung, betrachtet. Wie bereits in Kapitel 4.2 gezeigt, ist die initiale Messung bei den Versuchen E01 (homogene Speicherung) und E02 (heterogene Speicherung) verfahrensbedingt gleich. Im weiteren Verlauf lassen sich jedoch Unterschiede in der Form und Größenentwicklung feststellen. Es ist zu beobachten, dass die Partikel über alle Agglomeratgrößen

Tabelle 4.3. Werte der Untergröße d_F bei Durchmischungsversuchen

| Versuch//Beschreibung | TAIP00 | | TAIP24 | |
|--|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| | $d_{F,10}$ in μm | $d_{F,90}$ in μm | $d_{F,10}$ in μm | $d_{F,90}$ in μm |
| MIX03, Becherrührer 87 min^{-1} | 108 | 1030 | 117 | 1086 |
| MIX04, Becherrührer 140 min^{-1} | 72 | 776 | 201 | 886 |
| MIX01, Spiralrührer 400 min^{-1} | 93 | 676 | 151 | 676 |

am Feret-Durchmesser zulegen (vgl. Abbildung A.37). Die homogen gespeicherten Partikel erreichen nach 48 h eine Größenverteilung, die bei der heterogenen Speichermethode erst nach 96 h erreicht wird. Nach 48 h nehmen die Feret-Durchmesser der homogen gespeicherten Partikel wieder ab, was an einem steileren Anstieg der Kurven und kleinerem $d_{F,90}$ zu erkennen ist. Beim heterogenen Versuch werden die Kurven konstant flacher mit ansteigendem $d_{F,90}$.

Die Formänderung zeigt, dass die Dichtekurven der Ausdehnung (vgl. Abbildung A.19 und Abbildung A.20) bereits nach 4 h Speicherdauer eine engere Verteilung aufweisen, deren Scheitelpunkt zudem näher am Wert des idealen Kreises, $\frac{\pi}{4}$, liegt. Ein Vergleich der Partikelgröße unter Einfluss des Rührers bzw. der Rührerdrehzahl zeigt, dass die initial erzeugten Partikel bei den schneller betriebenen Rührern kleiner ausfallen. Zu erkennen ist dies an den Kurvenverläufen (vgl. Abbildung A.33 bis A.32) und den in Tabelle 4.3 dargestellten Untermaßen für je 10 % und 90 % der Partikel (Agglomerate). Die Kurvenverläufe der beiden Versuche mit schneller drehendem Rührer zeigen einen sehr ähnlichen Verlauf der Verteilungskurven des Feret-Durchmessers mit steilem Anstieg auf $d_{F,90}$ von ca. $700 \mu\text{m}$. Einen deutlich flacheren Verlauf und damit einen höheren $d_{F,90}$ -Wert erreichend zeigen die Partikel bei verringerter Drehzahl. Mit höherer Rührerdrehzahl lassen sich auch Veränderungen der Partikel in der Kompaktheit feststellen (vgl. Abbildung A.13). Je höher die Rührerdrehzahl desto kompakter werden die Agglomerate nach einer

Speicherdauer von 24 h in Summe. Besonders auffällig sind die Unterschiede in der Klasse der Einzelpartikel. Betrachtet man die Ausdehnung der Partikel, so sind die Unterschiede nach 24 h Speicherdauer sehr gering (vgl. Abbildung A.21). Bei allen drei Rührversuchen staffeln sich die Scheitelpunkte der Dichtekurven mit steigender Anzahl an Einzelpartikeln pro Agglomerat vom idealen Wert ab.

4.2.5 Einfluss der Eisbreierzeugung

Bei der typischen Verwendung des eingesetzten Erzeugungsverfahrens mittels Kratzverdampfer stammt der Zustrom zum Eiserzeuger direkt aus dem Speichertank. Auch wenn die Ansaugung an der Unterseite des Speichertanks angebracht ist, werden hier vorhandene Partikel angesaugt. In der Literatur wird berichtet, dass diese Partikel beim erneuten Durchlauf durch den Eiserzeuger anwachsen. Weiter soll überprüft werden, ob die Ursache der Agglomeration in diesem mehrfachen Durchlauf durch den Eiserzeuger zu finden ist. Somit soll festgestellt werden, ob in der Partikelgrößenverteilung und Partikelagglomeration messbare Unterschiede zu erkennen sind, wenn am Eintritt des Eiserzeugers keine Eispartikel vorherrschen. Hierzu wird an der Ansaugung des Eisbreis im Speicherbehälter, hin zum Eiserzeuger, ein Filter, wie in Kapitel 3.1 beschrieben, installiert (siehe Abbildung 3.1, in blau gekennzeichnete Einbauten und Veränderungen). Dieser Feinfilter, mit einer Maschenweite von 15 μm , verhindert gänzlich das Ansaugen von bestehenden Eispartikeln in den Eiserzeuger. Die Durchführung dieser Untersuchung gestaltet sich dahingehend komplex, dass mit steigendem Eisanteil der Filter dazu neigt, sich zuzusetzen und der Betrieb des Eiserzeugers nicht mehr fehlerfrei gewährleistet werden kann.

Der maximal realisierbare Eisgehalt liegt bei dem verwendeten System bei $\omega_{Eis} = 19\%$. Ein höherer Eisgehalt führt zum Ausfall des Eisbreierzeugers aufgrund von zu niedrigem Durchfluss durch den Kratzverdampfer.

Die Unterschiede bei einer Betrachtung der Agglomeration der initialen Versuche (siehe Abbildung 4.16) zeigt nur minimale Unter-

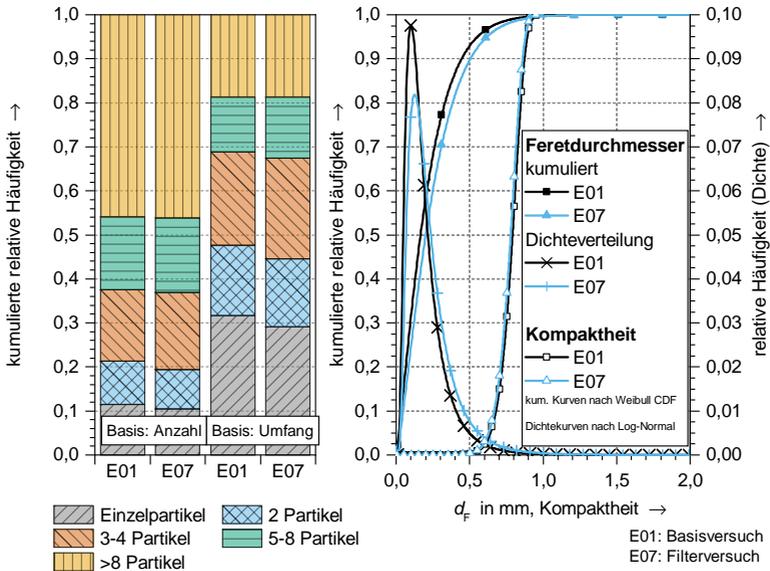


Abbildung 4.16. Vergleich: Versuch mit Filter an Ansaugung zu Basisversuch – Agglomeratverteilung, Feret-Durchmesser und Kompaktheit (Versuchsbeschreibung siehe Tabelle 4.2)

schiede, die statistischen Schwankungen zugeschrieben werden können. Beim Vergleich der Verteilung der Agglomerate, eingeteilt in Feret-Durchmesser mit einer Klassenbreite von 20 µm (vgl. Abbildung 4.7), kann eine minimale Verschiebung der Klassen in Richtung größeren Durchmessern erkannt werden. Es handelt sich um Verschiebungen im Bereich 20-40 µm. Bei der Betrachtung der Partikelgröße über den Feret-Durchmesser sind auch nur kleine Abweichungen bei den Versuchen zueinander erkennbar. Die Häufung des Feret-Durchmessers liegt bei beiden Versuchen ähnlich mit 150 µm (Basisversuch) zu 180 µm (Filterversuch). Der Basisversuch zeigt eine minimal höhere Konzentration an Partikeln in diesem Maximalbereich, was eine verringerte Konzentration an größeren Partikeln mit sich bringt. Der mittlere Feret-Durchmesser ist beim Basisversuch $\bar{d}_F = 234 \mu\text{m} \pm 207 \mu\text{m}$ und beim Versuch mit vorgeschaltetem Filter $\bar{d}_F = 268 \mu\text{m} \pm 211 \mu\text{m}$. Diese Abweichungen können als nicht signifikant beschrieben werden. Bei der Kompaktheit der Partikel lassen

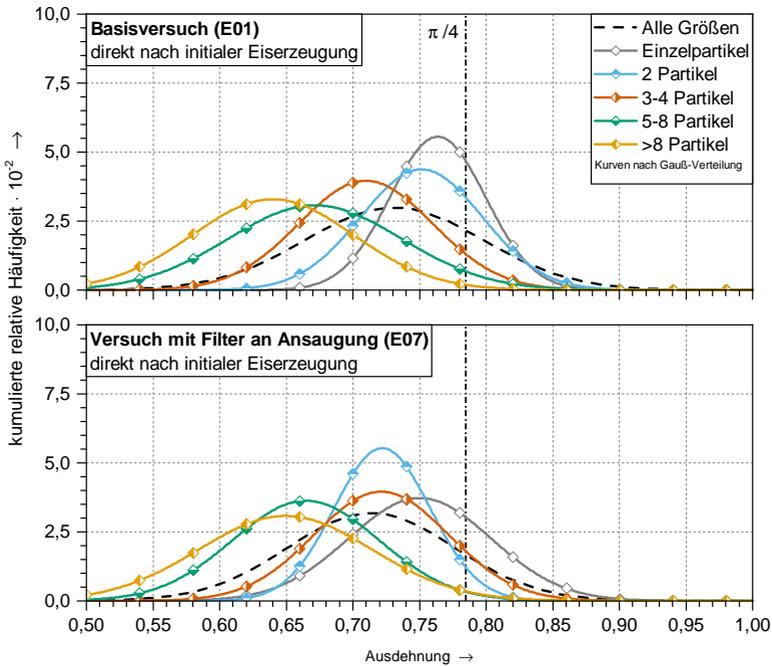


Abbildung 4.17. Vergleich: Versuch mit Filter an Ansaugung Eiserzeuger zu Basisversuch – Ausdehnung, alle Agglomeratklassen

sich kaum Abweichungen in den gezeigten Kurven feststellen.

Eine Betrachtung der Ausdehnung der Partikel der beiden Versuche im Vergleich ist in den Diagrammen in Abbildung 4.17 zu sehen. Die mittlere Ausdehnung aller Agglomeratklassen zeigt kaum Unterschiede im Verlauf mit ähnlichem Maximum von $0,72 \pm 0,01$ bei beiden Versuchen. Unterschiede befinden sich bei der Klasse der Einzelpartikel. Hier weist die Ausdehnung der Partikel in beiden Versuchen einem Maximum von $0,75 \pm 0,01$, allerdings unterscheidet sich die Spreizung der Kurven. Beim Basisversuch ist eine höhere Konzentration um das Maximum vorhanden. In der Agglomeratklasse 1 sind diese Unterschiede gerade umgekehrt. In den weiteren Klassen sind die Unterschiede insignifikant.

4.2.6 Nachproduktion – Verhalten in der Realanwendung

Eisbrei wird in realen Anwendungen nicht produziert und ohne weitere Einflussnahme gespeichert. In der realen Anwendung wird Eisbrei „genutzt“ d. h. abgeschmolzen und wieder nachproduziert. Mit den präsentierten Ergebnissen soll die Anwendung von Eisbrei durch Nachproduktion und externem (in einem Wärmeübertrager) Abschmelzen simuliert und untersucht werden. Somit bilden die folgenden Ergebnisse die Einwirkungen auf die Eisagglomerate während Phasen mit oszillierendem Eisgehalt ab. Zur Realisierung wird Eisbrei auf Basis von $\omega_{Eth} = 0,1$ erzeugt und gespeichert. Nach der definierten Speicherdauer wird der Eisgehalt des gespeicherten Eisbreis durch Nachproduktion wieder erhöht. Es werden zwei unterschiedlich starke Nachproduktionen untersucht. Der Eisbrei wird nach dem Nachproduzieren abermals gespeichert und währenddessen auf die übliche Weise untersucht (Versuche OEG01 und OEG02).

In einer weiteren Versuchsreihe wird konventionell eingesetzter Eisbrei (mit Korrosionsinhibitor *Corin*) nach folgendem Zyklus untersucht:

- Speicherversuch bis 96 h nach initialer Eiserzeugung,
- Nachproduktion von $\omega_{Eis} = 0,1$ auf 0,25,
- homogenes Speichern um weitere 48 h,
- Nutzung; Wärmeübertrager simuliert durch Abschmelzen bei definierter Energiezufuhr,
- homogenes Speichern um 48 h.

Während der einzelnen Phasen des Zyklus finden Untersuchungen der Eispartikel nach dem üblichen Vorgehen statt. Der zeitliche Ablauf im Bereich der Untersuchung mit Abschmelzen ist wie folgt. Messung (Versuch OEG04, 48 h gespeichert nach Nachproduktion), direkt nach Beendigung der Messung beginnt der Abschmelzversuch und die darauf folgende Messung (Versuch OEG05, direkt nach teilweise Abschmelzen). Nach Beendigung dieser Messung erfolgt unverzüglich die Nachproduktion und die weiteren Messungen (Versuch OEG06, 0 h bis 48 h).

Der definierte Abschmelzvorgang findet in einem, an den Speicherbehälter angeschlossenen, Prüfstand statt, mit welchem dem Fluid gezielt über elektrische Heizelemente Wärme zugeführt werden kann. Hiermit wird der Eisbrei aus dem Tank vollständig abgeschmolzen, sodass das Fluid eine Temperatur von 1,5 K über dem aktuellen Schmelzpunkt hat. Diese Sole wird danach zurück in den Speichertank geführt. Auf diese Weise wird der Eisgehalt im Speichertank von $\omega_{Eis} = 0,2$ auf $\omega_{Eis} = 0,1$ abgesenkt.

Auswirkungen der Nachproduktion auf die Agglomeration

Die Verteilung der Agglomerate zeigt mit jedem Eingriff in die Eiskonzentration starke Veränderungen. Die Anzahl der Agglomerate nach dem Vorgang der Nachproduktion erhöht bei allen Versuchen den Anteil der Klassen mit mehr Partikeln, d. h. größere Klassen gewinnen an Anteilen, zu Lasten der Einzelpartikel. Wesentlich deutlicher zeigt sich dieses Verhalten bei Betrachtung der Verteilung auf Basis der Agglomeratgröße. Hier vergrößert sich der Anteil der Klasse 4 bei der Nachproduktion im Vergleich zu den anderen Klassen am stärksten. Im direkten Vergleich der Versuche mit und ohne Korrosionsinhibitor, siehe Abbildung A.11 (ohne Korrosionsinhibitor, OEG01 und OEG02) und Abbildung 4.18 (mit Korrosionsinhibitor, Versuche OEG04 bis OEG06), ist der Anstieg der Klasse 4 bei den Versuchen mit Korrosionsinhibitor stärker, als ohne. Nach der Nachproduktion im Versuch OEG06 beträgt der Anteil der Klasse 4 75 %. Die Einzelpartikel und Klasse 2 stellen bei diesem Messpunkt zusammen nur noch 5 % der Partikel (Größe basierend).

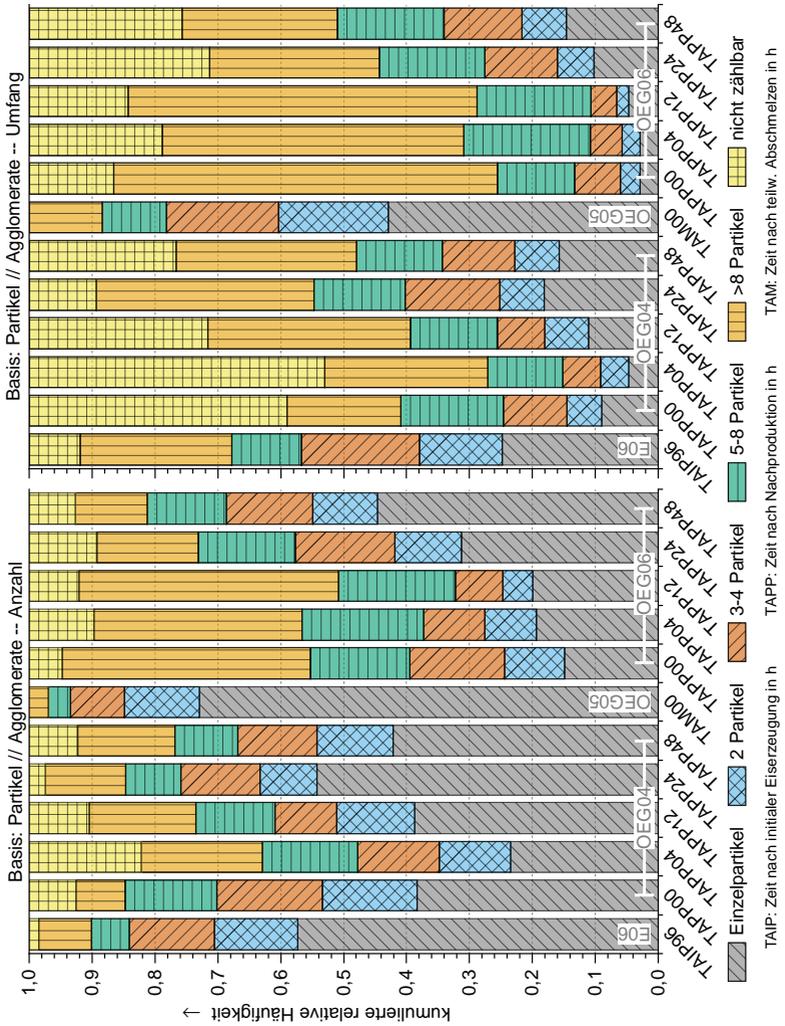


Abbildung 4.18. Anteile der Agglomeratklassen über die Speicherdauer der Nachproduktionsversuche mit Korrosionsinhibitor Versuche OEG04 und OEG06 (Versuchsbeschreibung siehe Tabelle 4.2)

Auswirkungen der Nachproduktion auf das Partikelwachstum

Der Einfluss auf den Partikeldurchmesser d_F einer Nachproduktion (vgl. Abbildung 4.19 und Abbildung 4.20) resultiert in zunächst kleineren Partikeln in den einzelnen Klassen im Vergleich zur Ausgangssituation. Mit Korrosionsinhibitor beträgt der mittlere Feret-Durchmesser \bar{d}_F in der Klasse der Einzelpartikel nach 96 h Speicherung, vor der Nachproduktion, $235 \mu\text{m}$ und $74 \mu\text{m}$ nach der Nachproduktion. Der Vergleich der Nachproduktion beim Eisbrei ohne (OEG01 bis OEG03) und mit Korrosionsinhibitor (OEG04 bis OEG06) zeigt den Unterschied, dass die Partikel innerhalb aller Klassen ohne Korrosionsinhibitor schneller auf größere mittlere Feret-Durchmesser anwachsen. Die Partikeldurchmesser bei den Versuchen mit Korrosionsinhibitor sind in Abbildung 4.20 gezeigt. Die Ergebnisse der Versuche ohne Korrosionsinhibitor sind in Abbildung 4.19 zu finden. Aufgrund der Anzahl an Einflussparametern und der begrenzten Anzahl an Messungen zur Nachproduktion wird in dieser Arbeit auf eine mathematische Beschreibung des Wachstums für die Untersuchungen zur Nachproduktion verzichtet.

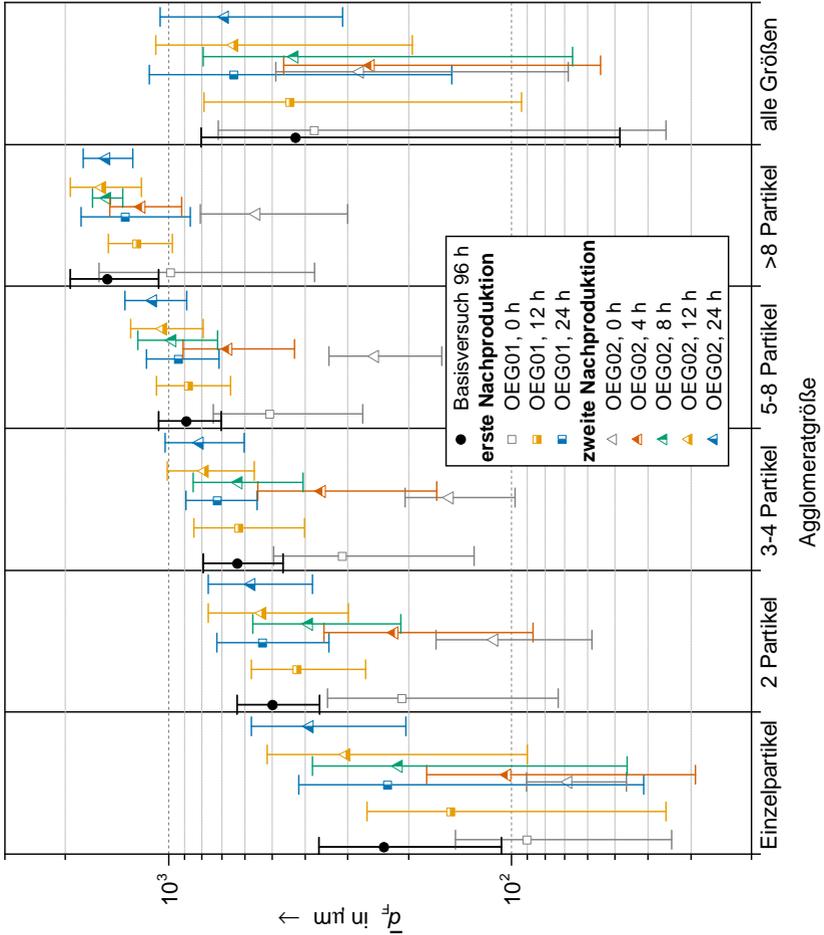


Abbildung 4.19. Mittlerer Feret-Durchmesser der Partikel und Agglomerate über Nachproduktionszyklus, eingeteilt in die Agglomeratklassen

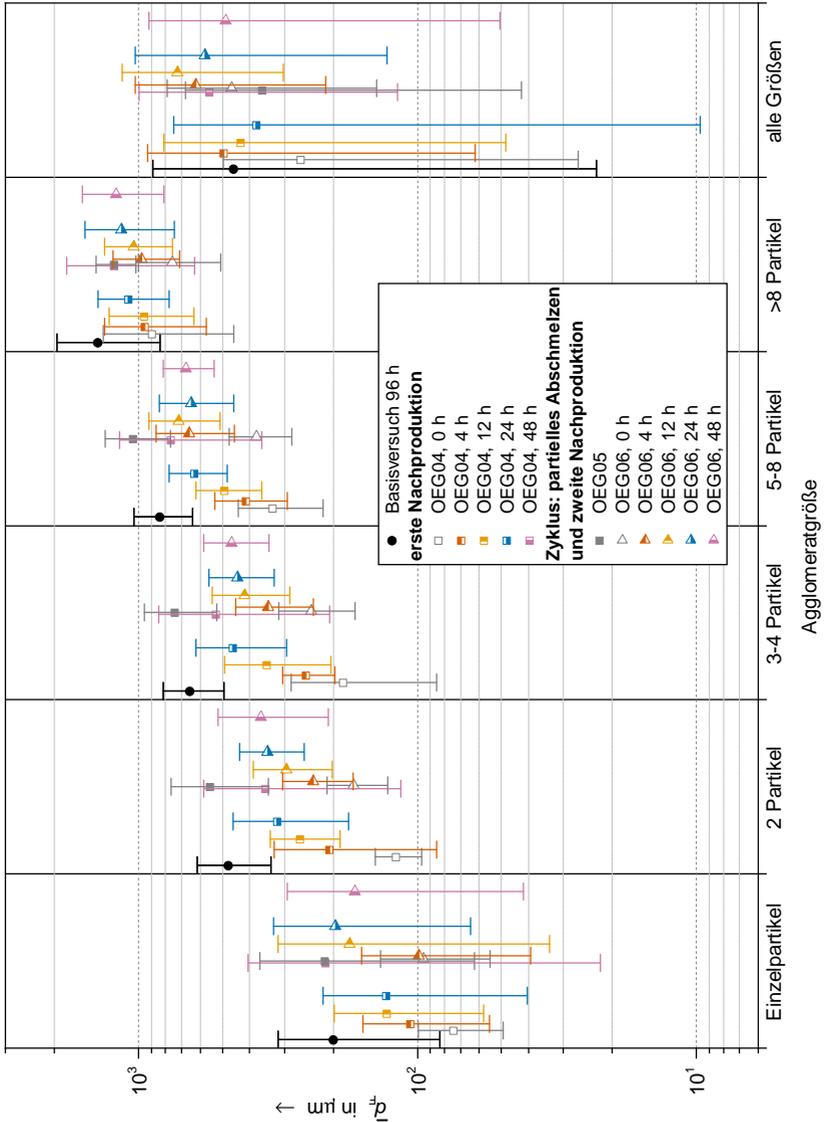


Abbildung 4.20. Mittlerer Feret-Durchmesser der Partikel und Agglomerate über Nachproduktions- und Abschmelzyklus, eingeteilt in die Agglomeratklassen

Auswirkungen der Nachproduktion auf die Partikelform

Nach erfolgter Nachproduktion (Versuch OEG06) verändern sich die Ausdehnungen der Agglomerate vom Messpunkt 0 h zu 4 h nur unmerklich. Sowohl Form wie auch Lage der Kurven sind nahezu identisch. Ein deutlicherer Unterschied lässt sich zu 48 h feststellen. Im direkten Vergleich verschieben sich die Maxima der Kurven der Agglomeratklassen 0 bis 2 von 4 h zu 48 h deutlich hin zu höheren Werten, was mit einer Verjüngung der Kurven einhergeht (vgl. Abbildung 4.21).

Bei geringerer Nachproduktion (Versuch OEG02, vgl. Abbildung A.24) $\omega_{Eis} = 0,18$ auf 0,2, ist das Verhalten der Ausdehnung ähnlich, mit der Ausnahme, dass die Änderung kontinuierlicher abläuft und bereits von 0 h zu 4 h deutlichere Veränderungen erkennbar sind. Die Kurvenmaxima der Ausdehnung verändern sich für alle Klassen in Richtung $\frac{\pi}{4}$ mit gleichzeitiger Verjüngung der Verteilungskurven. Sehr ausgeprägt ist die Änderung der Einzelpartikel. Nach 24 h erstreckt sich die Ausdehnungskurve der Einzelpartikel über einen sehr schmalen Bereich um den Wert $\frac{\pi}{4}$ bei einem Bestimmtheitsmaß von 0,97 für die dargestellte Kurvenanpassung. Eine so enge Streuung der Werte kann bei keinem anderen Versuch beobachtet werden.

Im Vergleich der beiden Nachproduktionsversuche, Versuche OEG04 und OEG06, ist in der Ausdehnung der Partikel ein deutlicher Unterschied zu erkennen. Die Kurven der Ausdehnung des Versuchs OEG04 sind zu den anfänglichen Zeitpunkten deutlich flacher und breiter als die der Versuche OEG06. In der Klasse der Einzelpartikel ist bei TAIP48 kein Unterschied mehr zu erkennen. In den größeren Klassen sind die Ausdehnungen der Agglomerate des Versuchs OEG06 deutlich konzentrierter verteilt (vgl. Abbildung A.25 und Abbildung 4.21). Auch die Auswertung der Kompaktheit zeigt Abweichungen der Kurven zu den Zeitpunkten 0 h und 4 h der beiden Versuche. Die Partikel der zweiten Nachproduktion (Versuch OEG06) ergeben in der Kompaktheit Kurven, die den Steigungsbeginn und den Wendepunkt deutlich näher am Wert 1 haben. Auch die Steigung der Kurven ist beim Versuch OEG06 deutlich steiler als bei

Versuch OEG04 (vgl. Abbildung A.15 und Abbildung A.16).

Eine Betrachtung des partiellen Abschmelz- und Nachproduktionszyklus hinsichtlich der Ausdehnung (vgl. Abbildung A.26) zeigt, dass in der Klasse der Einzelpartikel nach dem partiellen Abschmelzen keine Unterschiede der Verteilung zum Ausgangszustand vor dem Abschmelzen erkennbar sind. Die höheren Klassen zeigen eine wesentlich konzentriertere Verteilung. Auch die gemittelte Verteilung über alle Klassen ist deutlich konzentrierter um den Wert $\frac{\pi}{4}$.

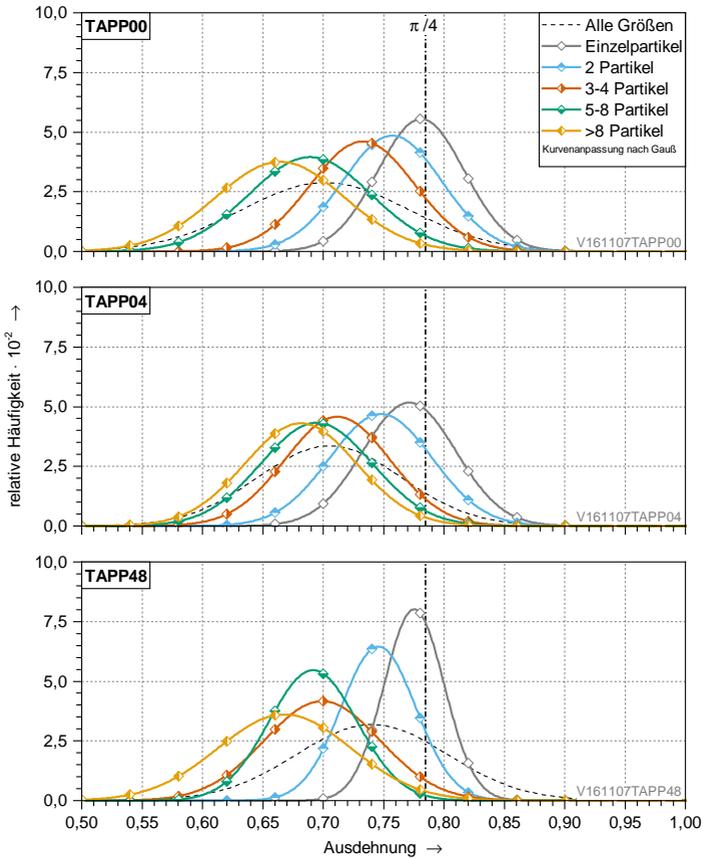


Abbildung 4.21. Ausdehnung Versuch OEG06-TAPP00//04//48 aufgeteilt in Agglomeratklassen

4.2.7 Einflussfaktor – Zusatzstoff

In diesem Unterkapitel sind die Ergebnisse der Untersuchungen verschiedener Zusatzstoffe, Konzentrationen und Additive zusammengefasst. Die bisher beschriebenen Versuche mit Ethanol sind mit üblichem Industrie-Ethanol (mit 1 % MEK vergällte) durchgeführt. Für den dauerhaften Betrieb in einer Anlage sollte jedoch ein Korrosionsschutz zugegeben werden. In diesen Untersuchungen wird hierfür der Stoff *Corin* der Firma Cooltech verwendet. Der Korrosionsschutz *Corin* wird in der vom Hersteller vorgegebenen Massenkonzentration $\omega_{Corin} = 0,01$ zugesetzt.

Für Anwendungen, die niedrigere Temperaturen des Sekundärmediums erfordern, wird der Zusatzstoff Ethanol auf eine Konzentration von $\omega_{Eth} = 0,15$ erhöht und bei einer Eiskonzentration von $\omega_{Eis} = 0,2$ über 96 h homogen gespeichert.

Als Alternative zum Zusatzstoff Ethanol wird Propylenglykol untersucht. Hierbei kommt der Kälte­träger *Antifrogen*[®] L der Firma Clariant zum Einsatz. Dies ist ein kommerziell genutzter Kälte­träger, der bereits Biozid und Korrosionsschutz enthält.

Auswirkung auf die Agglomeration

Die Zugabe von geringen Mengen Korrosionsschutzes zur Basismischung Ethanol zeigt deutliche Auswirkungen auf das Agglomerationsverhalten des Eisbreis. Beim Vergleich der Versuche mit $\omega_{Eth} = 0,1$ mit und ohne Korrosionsschutz (E01 und E04, vgl. Abbildung 4.6 und Abbildung A.7) sind deutliche Unterschiede im Agglomerationsverhalten erkennbar. Schon bei der Eisbreierzeugung besteht der Eisbrei mit Korrosionsschutz zu 80 % (auf Basis der Partikelgröße) aus Agglomeraten der Klasse 4. Im Vergleich dazu sind es bei einem Eisbrei ohne Korrosionsschutz nur ca. 50 %. Ähnlich verhalten sich die Versuche in der Veränderung der Agglomerate über die Speicherdauer. Die Veränderung der Verteilung ist bis zu einer Speicherdauer von 48 h annähernd konstant und verändert sich dann in Richtung weniger Einzelpartikel pro Agglomerat.

Wird zusätzlich die Zusatzstoffkonzentration erhöht, so ergibt sich im Falle der Agglomerate die, in Abbildung A.8 gezeigte, zeitliche Verteilung. Die Agglomeration wird nochmals verstärkt, was in >80 % Agglomeraten in der Klasse 4 in den ersten 48 h Speicherzeit resultiert. Danach ist, wie auch in den anderen Versuchen, eine deutliche Verlagerung in kleinere Agglomeratklassen erkennbar. Nach der maximalen Speicherdauer von 96 h sind über die Hälfte der Partikel (größenbasierend) in der Agglomeratklasse 4.

Ein Wechsel des Zusatzstoffs auf Propylenglykol liefert das in den Abbildungen A.9 und A.10 gezeigte Agglomerationsverhalten.

Auswirkung auf das Partikelwachstum

Eine Auswertung der Größenverteilung der Partikel bei den Versuchen mit verändertem Zusatzstoff liefert folgende Ergebnisse:

Im Vergleich zum Basisversuch sind die mittleren Feret-Durchmesser nach der Zugabe des Korrosionsschutzes in den einzelnen Agglomeratklassen sowohl im Startwert als auch in der zeitlichen Betrachtung nahezu identisch (vgl. Abbildungen 4.9 und A.40).

Ein Vergleich der Versuche mit $\omega_{Eth} = 0,1$ ($t_f = -4,47^\circ\text{C}$)¹ und $\omega_{Eth} = 0,15$ ($t_f = -7,37^\circ\text{C}$)¹ (vgl. Abbildungen 4.9 und A.41) zeigt in der Klasse der Einzelpartikel deutliche Abweichungen des Feret-Durchmessers. Bei 10 % Ethanol liegt der mittlere Feret-Durchmesser der Einzelpartikel bei $\bar{d}_F(0\text{h}) = 90\ \mu\text{m}$ und bei 15 % Ethanol bei $\bar{d}_F(0\text{h}) = 54\ \mu\text{m}$. Dieser Unterschied um circa den Faktor 2 bleibt bis zur maximal untersuchten Speicherdauer von 96 h erhalten und konstant. Bei den Agglomeratklassen 1 bis 4 ist initial kein Unterschied im Feret-Durchmesser erkennbar. Im zeitlichen Verlauf vergrößert sich der Feret-Durchmesser beim Versuch mit 10 % Ethanol stärker, als beim Versuch mit 15 % Ethanol.

Bei den Versuchen mit Propylenglykol liefert der Versuch mit 15,5 % ($t_f = -4,85^\circ\text{C}$)² Propylenglykol in der Klasse der Einzelpartikel minimal kleinere Feret-Durchmesser im Vergleich zum Basisversuch

¹ nach Haynes u. a. (2010)

² nach Gleichung 2.10

(E01). In den anderen Klassen sind die Unterschiede nicht eindeutig. Über alle Agglomeratklassen gemittelt bleibt bei dem Versuch (PG01) der Feret-Durchmesser in der zeitlichen Betrachtung nahezu konstant.

Die beiden Versuche mit unterschiedlichen Konzentrationen an Propylenglykol (PG01 und PG02) zeigen ein ähnliches Verhalten, wie auch die Versuche unterschiedlicher Ethanolkonzentrationen, mit höherer Konzentration nimmt der Feretdurchmesser über alle Klassen betrachtet ab (vgl. Abbildung A.42 und Abbildung A.43).

Auswirkung auf die Partikelform

Die Zugabe des Korrosionsinhibitors zum Grundgemisch mit $\omega_{Eth} = 0,1$ zeigt in den einzelnen Agglomeratklassen keine nennenswerte Veränderung. Die Klasse der Einzelpartikel erreicht bei Analyse der Ausdehnung bereits ab 4 h eine sehr enge Verteilungskurve mit einem Maximum bei $\frac{\pi}{4}$. Bei den anderen Klassen verändern sich über die Speicherzeit sowohl die Form, wie auch die Lage der Kurvenscheitelpunkte kaum. Der Mittelwert über alle Klassen zeigt nach Zugabe des Korrosionsinhibitors kaum Veränderungen in der Kurvenform, lediglich der Scheitelpunkt verschiebt sich in Richtung $\frac{\pi}{4}$ (vgl. Abbildung A.19 und Abbildung A.23).

Bei zusätzlicher Erhöhung des Ethanolgehalts auf $\omega_{Eth} = 0,15$ (E05) sind deutliche Unterschiede zu den Versuchen mit $\omega_{Eth} = 0,1$ mit und ohne Korrosionsinhibitor (E04 und E01) erkennbar. Die Kurven der einzelnen Klassen und die gemittelte Ausdehnung verändern die Form und Lage nur minimal über die Speicherdauer. Eine Konzentration der Ausdehnung der Einzelpartikel um $\frac{\pi}{4}$ ist wesentlich schwächer vorhanden (vgl. Abbildung A.22).

Dies spiegelt sich auch in der Kompaktheit wieder. Die kumulierten Kurven der Kompaktheit aller Agglomeratklassen des Versuchs E05, Abbildung 4.22, zeigen eine nur sehr geringfügige Veränderung der mittleren Kompaktheit aller Agglomerate über die Speicherdauer. Mit Erhöhung des Ethanolgehalts verringert sich die Kompaktheit der Partikel ab Erzeugung und liefert vor allem in der Klasse der Einzelpartikel wesentlich unkompaktere Partikel.

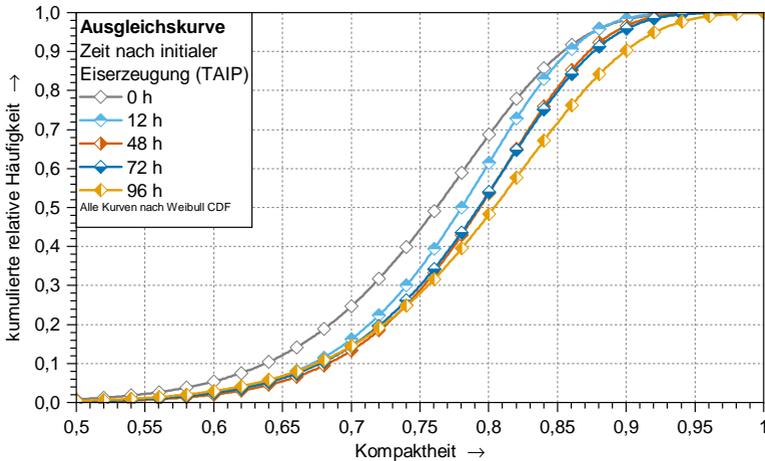


Abbildung 4.22. Kompaktheit der Agglomerate des Versuchs mit erhöhtem Ethanolgehalt (Versuch E05), direkt nach initialer Eiserzeugung bis 96 h Speicherdauer

Der Vergleich der Partikel aus den Ethanolversuchen mit dem Zusatzstoff Propylenglykol zeigt, dass vor allem die Einzelpartikel eine konzentriertere Ausdehnung mit Mittelwert nahe $\frac{\pi}{4}$ (vgl. Kapitel 2.4.1) liefern. Bei der Speicherung der Partikel konzentriert sich die Ausdehnung der Einzelpartikel sehr schnell. Bereits beim Versuch mit einer Propylenglykolkonzentration von $\omega_{PG} = 0,225$ (PG01, vgl. Abbildung A.27), nach 4 h Speicherung, ist der Maximalwert der Gauß-Kurve der Ausdehnung auf über 0,1 gestiegen. Bei vergleichbaren Ethanolversuchen ohne Nachproduktion konnte kein Wert über 0,1 festgestellt werden. Bei höherer Propylenglykolkonzentration, $\omega_{PG} = 0,225$ (PG02, vgl. Abbildung A.28), ist der Anstieg des Maximums der Einzelpartikel deutlich langsamer, jedoch auch auf Werte $> 0,1$. Beim Versuch PG02 ist nach 12 h noch keine Veränderung der Kurve zum initialen Zustand zu erkennen. In den weiteren Agglomeratklassen sind keine relevanten Unterschiede der Propylenglykolversuche zueinander oder zu den Ethanolversuchen erkennbar.

Wie aus den Werten der Ausdehnung abgeleitet werden kann, lie-

fert die Auswertung der Kompaktheit (vgl. Abbildung A.17 und Abbildung A.18) in der Klasse der Einzelpartikel kompaktere Partikel bei Propylenglykol im Vergleich zu Ethanol. Die Kompaktheit steigt beim geringeren Propylenglykolgehalt schneller an, der höhere Zusatzstoffgehalt liefert nach 96 h allerdings die kompakteren Partikel. Der Mittelwert der Kompaktheit über alle Agglomeratklassen ist bei beiden Konzentrationen nahezu identisch.

5 Diskussion

5.1 Rührerstudie

Aus den Ergebnissen der Rührerstudie kann allgemein gefolgert werden, dass das Verhältnis von Tankdurchmesser zu Rührerdurchmesser einen entscheidenden Einfluss auf die Ablagerung von Eispartikeln und den Energieeintrag in den Eisbreispeicher hat. Die einfach ausgeführten Untersuchungen zeigen, dass bei kleinen Rührern sehr hohe Drehzahlen notwendig sind, um das Fluid im Tank in Bewegung zu halten.

5.1.1 Eisverteilung über Tankhöhe

Die in Kapitel 4.1.1 gezeigten Ergebnisse und die Abweichungen der Eiskonzentration über die beiden Messmethoden sind durch den Messaufbau zu erklären. Die Temperaturwerte werden direkt im Tank ermittelt. Der Eisbrei zur Messung der Zusatzstoffkonzentration in der flüssigen Lösung wird dem Tank entnommen, gefiltert und zur weiteren Analyse in Probenbehälter gefüllt. Aufgrund dieses Setups lässt es sich nicht verhindern, dass dem Eisbrei minimal Energie zugeführt wird und somit eine gewisse Menge Eis aufschmilzt. Dieses verwässert die Probe und führt so zu einer Abweichung in Richtung geringerer Eiskonzentration. Diese Abweichung sollte jedoch bei allen Messungen nahezu konstant sein, was sich auch im Trend der Messergebnisse aus Abbildung 4.2 widerspiegelt. Die notwendige Energiemenge um in diesem Setup 1 % Eis aufzuschmelzen beträgt 5,6 W.

Es soll hier nochmals erwähnt werden, dass diese Manipulation des zu untersuchenden Massenstroms nur für diese eine Zusatzstoffmessung gilt und dem vereinfachten Aufbau geschuldet ist. Bei den folgenden optischen Untersuchungen der Partikel ist das Setup in der Art verändert, dass keine Wärme über das Leitungssystem dem Eisbrei vor

Analyse zu- oder abgeführt wird.

Aus diesen Ergebnissen wird geschlossen, dass die Temperatursensoren als adäquate Methode zur quantitativen Beurteilung der Eisverteilung im Tank und somit zur Durchmischung herangezogen werden können. Die Beurteilung der Durchmischung findet nach Verteilung der Eispartikel im Tank und Erreichen des Zustands gleicher Verteilung bei möglichst geringem Energieeintrag statt.

5.1.2 Rührer-Charakteristik

Wie aus Gleichung 2.15 zu erkennen ist, sind der Rührerdurchmesser und die Drehzahl die maßgeblichen Faktoren für den Energieeintrag in den Speicherbehälter. Diese haben direkten Einfluss auf die Leistung über Gleichung 2.15 und zusätzlichen Einfluss durch die Abhängigkeit der Leistungs-Charakteristik (Newtonzahl) von der Prozess-Kennzahl (Re) (vgl. Gl. 2.16). Der Rührertyp geht durch seine Charakteristik in die Gleichung für den Energieeintrag ein. Sowohl die Charakteristik des Becherrührers wie auch die Charakteristiken in Eisbrei sind nicht bekannt. Werden die Ergebnisse (vgl. Abbildung 4.3) des Propellerrührers im verwendeten System mit den Literaturangaben (vgl. Abbildung 2.11) verglichen, so liefert der Propellerrührer die erwarteten Newtonzahlen. Diese liegen im vorherrschenden, turbulenten Strömungsbereich bei 0,35.

Die Newtonzahl des Becherrührers liegt im vermessenen Bereich etwas niedriger. Aus den vorhandenen Messungen im einphasigen Bereich lässt sich ein Wert von 0,21 für den Becherrührer ermitteln.

Die Ergebnisse des Becherrührers (vgl. Abbildung 4.3) zeigen beim Einsatz in Eisbrei, wie erwartet, keine erkennbare Abhängigkeit vom Zusatzstoff und der Konzentration. Eine Auswertung des Alters der Eispartikel bei den dargestellten Messungen ergibt auch keine erkennbare Abhängigkeit. Eine minimale Erhöhung der Newtonzahl mit steigendem Alter des Eisbreis ist auf die Verringerung der Reynoldszahl zurückzuführen.

Eine Erhöhung der Newtonzahl im Vergleich zu den einphasigen Messungen, bei gleicher Rührerdrehzahl und gleichem Setup ist feststell-

bar. Dies ist auf die Änderung der Viskosität zurückführbar. Die Viskosität ist in diesen Untersuchungen nach dem am weitest verbreiteten Modell, dem von Thomas (vgl. Gl. 2.12), ermittelt. Es wird als wahrscheinlich angenommen, dass die Viskosität nach Thomas die reelle Viskosität etwas unterbewertet.

Das Viskositätsmodell nach Egolf würde hier tendenziell höhere Viskositäten bei frischem Eisbrei liefern. Dies führt zu niedrigeren Reynoldszahlen und verschiebt die Messpunkte in Abbildung 4.3 entlang der Abszisse. Wie schon in der Zusammenfassung der Werte verschiedener Rührertypen (vgl. Abbildung 2.11) zu erkennen ist, befindet sich das Minimum der Newtonzahl im turbulenten Strömungsbereich. Bei Rührern liegt der Übergang laminar-turbulent bei ungefähr $Re > 6 \cdot 10^3$ bis $4 \cdot 10^4$ (Schubert, 2012).

Aufgrund dieser Untersuchungen kann die Newtonzahl für den eingesetzten Becherrührer im Bereich $10^4 < Re < 5 \cdot 10^4$ durch

$$Ne = 1,5 \cdot 10^{13} \cdot Re_R^{-3} \quad (5.1)$$

abgeschätzt werden. Re_R basiert hierbei auf der Annahme eines newtonschen Fluides mit der Viskosität ermittelt über die Thomasgleichung (Gl. 2.12).

Aus den vorhandenen Ergebnissen kann auch ein nicht-newtonsches Fluid nicht ausgeschlossen werden.

Für die Messungen der Partikelgrößenverteilung wird, basierend auf diesen Ergebnissen, der Becherrührer ausgewählt. Dieser hat einen vergleichbaren Energieeintrag wie der Propellerrührer, zeigt jedoch bei subjektiver Beobachtung des Systems eine bessere Durchmischung des Tanks. Die rotatorische Bewegung des Eisbreis an der Fluidoberfläche ist beim Becherrührer geringer als beim Propellerrührer und die Strömung in axialer Richtung scheint bei gleicher Drehzahl optimaler zu sein.

Da die Untersuchung des Durchmischens im Speichertank nicht im Fokus dieser Arbeit steht, kann dieses Ergebnis als ausreichend betrachtet werden. Es ist, im Falle einer genaueren Untersuchung des Rührers, jedoch kein wesentlicher Unterschied zwischen Becherrührer und Propellerrührer zu erwarten.

5.2 Partikeluntersuchungen

5.2.1 Agglomeration

Generell wird bei allen Untersuchungen Agglomeration der Eispartikel beobachtet. Unabhängig vom Setup stellen die Agglomerate nach Eisbreiproduktion, basierend auf der Oberfläche, mit $>88\%$ die Mehrheit der Partikel dar. Auch allgemein gültig ist, dass sich die Verteilung der Agglomerate innerhalb der Klassen mit steigender Speicherdauer in Richtung Anstieg der Anteile der kleineren Klassen verändert. Beide Beobachtungen gelten auch für die Anzahl der Partikel innerhalb der Klassen.

Die Beobachtung, dass sich die Anteile nur für die Klassen 1 und 4(b) (vgl. Abbildung 4.6) über die Speicherdauer merklich ändern ist durch Ostwaldreifung innerhalb der Agglomerate erklärbar. Dies erklärt zwei Beobachtungen aus den Messergebnissen. Bei der Migration der Verteilung der Agglomerate hin zu Einzelpartikeln (vgl. Abbildung 4.6) wird angenommen, dass dies darauf zurückzuführen ist, dass die einzelnen Partikel in den Agglomeraten reifen und somit Anteile mit kleinen Radien über die Zeit verschwinden und größere Radien anwachsen. Dies führt zu den beobachteten Klassenwechseln und somit zum Verschwinden der höchsten Klasse bei gleichzeitigem Anstieg der Einzelpartikel über die Zeit.

Die zweite Beobachtung zeigt, dass gleichzeitig zu dem Klassenwechsel ein Anstieg des Feret-Durchmessers in allen Klassen einhergeht. Dies lässt auf Ostwaldreifung zwischen den Agglomeraten schließen, sodass die Agglomerate aller Klassen eine Vergrößerung erfahren. Die Ostwaldreifung zwischen den Partikeln wird aus den Versuchen als der dominierende Vorgang gesehen.

Zwei Beispiele für gealterte Partikel in der Klasse 1 bei Versuch E01, 96 h nach Eiserzeugung, sind in Abbildung 5.1 gegeben. Die längliche Form der Partikel und die Zeichnungen durch die Beleuchtungsmethode (heller Bereich durch das Partikel) lassen erkennen, dass hier mehrere Partikel zu einem einzelnen verwachsen sind. Die roten Pfeile markieren Inhomogenitäten der Lichtzeichnung. Bei Partikeln mit stetiger Oberfläche ist der mittlere Lichtstreifen gerade

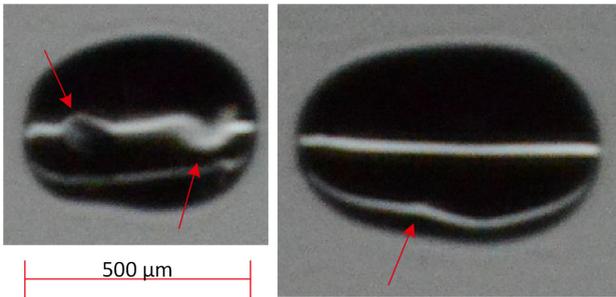


Abbildung 5.1. Beispielbilder für Einzelpartikel bei E01-TAIP90

und homogen. Durch Inhomogenitäten der Partikeloberfläche wird dieser Lichtstreifen verzerrt. Es wird daher beim linken Partikel geschlossen, dass sich an den markierten Stellen zwei mal zwei Partikel im Endstadium des Verwachsens befinden. Beim rechten Partikel ist an der markierten Stelle festzustellen, dass die Krümmung der Lichtzeichnung un stetig ist. Es wird hieraus abgeleitet, dass hier das Endstadium des Verwachsens zweier Partikel erkennbar ist, wobei die markierte Stelle die ursprüngliche Kontaktstelle darstellt.

In der Klasse der Einzelpartikel nimmt der Umfang-basierende Anteil in den hohen Speicherzeiten zu. Gleichzeitig nehmen auch die Anzahl und der Feret-Durchmesser zu (vgl. Abbildung 4.6 und Abbildung 4.9).

5.2.2 Partikel und Agglomerate – Größenverteilung

Im direkten Vergleich sind die Kurven des Feret-Durchmessers und des äquivalenten Kreisdurchmessers beim Basisversuch (Versuch E01) (vgl. Abbildung A.29) von sehr ähnlichem Verlauf. Die Kurvenmaxima befinden sich in gleicher Größenordnung mit $\bar{d}_F = 89 \mu\text{m}$ und $\bar{d}_A = 81 \mu\text{m}$. Bedingt durch die Definition gilt $d_F \geq d_A$, wonach sich die Werte als realistisch zeigen. Der geringe Abstand der Werte zueinander ist mit der Anzahl an Einzelpartikeln erklärbar. Die Partikel der Klasse 1 dominieren in diesem Datenpunkt die Auswer-

tung. Werden nur die Partikel der Klasse 1, in Abbildung A.29 direkt nach Eiserzeugung (TAIP00) ausgewertet, ergeben sich die Werte $\bar{d}_A = 75 \mu\text{m}$ und $\bar{d}_F = 90 \mu\text{m}$. Die Standardabweichungen liegen bei $\pm 26 \mu\text{m}$ und $\pm 30 \mu\text{m}$. Durch die Basis „Fläche“ bei d_A liefern auch die Agglomerate einen wesentlich kleineren Wert als d_F , was die Verschiebung der Kurve rechtfertigt.

Aus den gemessenen Ergebnissen lässt sich folgern, dass diese Einzelpartikel nahezu Kugelform besitzen müssen, damit der Feret-Durchmesser gleich dem äquivalenten Kreisdurchmesser ist. Der deutlich flachere Kurvenverlauf des Feret-Durchmessers verglichen mit dem äquivalenten Kreisdurchmesser, im Bereich ab $200 \mu\text{m}$, lässt auf längliche Agglomerate schließen. Diese liefern einen größeren Feret-Durchmesser im Vergleich zum äquivalenten Kreisdurchmesser und strecken damit die Feret-Durchmesser-Kurve hin zu größeren Durchmessern (vgl. Ergebnisse aus Kapitel 5.2.3).

Als Vergleich wird der Versuch nach der maximalen Speicherdauer von 96 h (vgl. Abbildung A.30) herangezogen. Hier besteht weiterhin ein Unterschied der Maxima des Feret-Durchmessers ($150 \mu\text{m}$) und des äquivalenten Kreisdurchmessers ($144 \mu\text{m}$). Dieser Unterschied hat sich jedoch im Vergleich zum initialen Zeitpunkt (TAIP00) verringert. Gleichmaßen ändert sich auch der Unterschied der beiden Durchmesser in der Klasse der Einzelpartikel. Hier haben die Werte mit $\bar{d}_A = 213 \mu\text{m}$ und $\bar{d}_F = 235 \mu\text{m}$ nur noch 10% Unterschied zueinander (direkt nach initialer Eiserzeugung (TAIP00) 30%). Begründen lässt sich dieser Rückgang durch Verrundung der Partikel mit einer Annäherung der Partikel an die Kugelform.

Dieses, am konkreten Beispiel des Basisversuchs (Versuch E01) dargestellte Verhalten, ist bei allen weiteren durchgeführten Versuchen zu beobachten und kann somit als allgemeingültig für die durchgeführten Versuche betrachtet werden.

Der Anstieg des mittleren Feret-Durchmessers in Abbildung 4.9 in allen Agglomeratklassen ist auf die Ostwald-Reifung in den Agglomeraten zurückzuführen. Der gemittelte Feret-Durchmesser über alle Klassen spiegelt diesen Anstieg auch wieder, allerdings schrumpft der Durchmesser ab einer bestimmten Zeit bei allen untersuchten Spei-

cherversuchen ohne Nachproduktion wieder. Da dieser Trend ebenfalls beim d_A zu beobachten ist, kann daraus geschlossen werden, dass ab diesem Zeitpunkt der Wärmeeintrag in die Partikel größer ist als das Wachstum der Partikel. Die Abrundung der Partikel als Grund kann ausgeschlossen werden. Mit den gewählten Ausgleichskurven in Abbildung 4.11 kann und soll dieser systembedingte Rückgang des Feret-Durchmessers nicht abgebildet werden.

Die einzelnen Klassen separat betrachtet, ergeben sich die mittleren Feret-Durchmesser der Agglomerate nach Tabelle 5.1. Da die Partikel nicht regelmäßig angeordnet sind und die Betrachtungswinkel auf die Agglomerate sich ändern, sind die Durchmesser kleiner als das jeweilige Vielfache (mittlere Partikelanzahl) des Durchmessers der Einzelpartikel.

Tabelle 5.1. Mittlere Feret-Durchmesser der einzelnen Klassen bei Versuch Basisversuch (Versuch E01), direkt nach initialer Eiserzeugung (TAIP00)

| Agglomeratklasse | | mittlerer Feret- Durchmesser | Standard- abweichung |
|------------------|-----------------|------------------------------------|-------------------------|
| | | in μm | \pm in μm |
| (0) | Einzelpartikel | 90 | 30 |
| (1) | 2 Partikel | 139 | 32 |
| (2) | 3... 4 Partikel | 190 | 40 |
| (3) | 5... 8 Partikel | 305 | 54 |
| (4) | > 8 Partikel | 476 | 113 |
| (4b) | nicht zählbar | 799 | 240 |

Ein Vergleich der Ergebnisse von Pronk; Infante Ferreira u. a. (2002) (vgl. Abbildung 2.4) legt nahe, dass es auch in dieser Studie zu Agglomeration gekommen sein muss. Initial konzentriert sich die Verteilung beim Durchmesser $\bar{d}_A = 250 \mu\text{m}$. Mit steigender Speicherzeit kommen weitere Maxima hinzu. Der eingesetzten Messmethode geschuldet, werden nur Einzelpartikel (oder Teile der Agglomerate) ausgewertet. Da es bei der Auswertung immer zu Überlagerungen der Partikel kommt, werden Agglomerate nicht erkannt. Erst nach

vollständigem Verwachsen von Agglomeraten zu einem Einzelpartikel sind diese durch deren Größe in den Ergebnissen erkennbar. Die zusätzlichen, lokalen Maxima liegen im Bereich der Vielfachen des initialen mittleren Partikeldurchmessers, was diese These stützt.

Um die Ergebnisse dieser Studie mit anderen, in der Literatur vorhandenen Ergebnissen zu vergleichen, ist das Partikelwachstum der relevanten Versuche zusammen mit den Literaturergebnissen in Abbildung 5.2 für die Versuche mit Ethanol und in Abbildung 5.3 für den Zusatzstoff Propylenglykol aufgetragen. Im Gegensatz zu den in dieser Studie veröffentlichten Ergebnissen, wachsen die Partikel bei Hansen; Radosevic; Kauffeld (2002) über den Betrachtungszeitraum hinaus an. Die Hauptursache für diesen Unterschied in den Ergebnissen ist damit zu begründen, dass bei der Vergleichsstudie in Intervallen von wenigen Stunden Eisbrei nachproduziert und damit der Eisgehalt im Speicherbehälter auf $\pm 1\%$ konstant gehalten wird. Dies führt zu erhöhtem Wachstum (vgl. folgende Ergebnisse aus 5.2.6). Zur besseren Vergleichbarkeit der Ergebnisse werden zusätzlich zu den Agglomeraten noch die Kurven des Wachstums der Klasse der Einzelpartikel ausgewertet.

In der hier präsentierten Studie unterscheiden sich die mittleren Partikeldurchmesser der Klasse Einzelpartikel initial nicht. Ein minimaler Unterschied bei den Agglomeraten in den Versuchen E01 und E02 ist auf die Genauigkeit der Ausgleichskurve zurückzuführen. Bei der Vergleichsstudie besteht, bei gleichem Zusatzstoffgehalt und gleicher Eiskonzentration, ein Unterschied der initialen Größe von $120\ \mu\text{m}$ zu $200\ \mu\text{m}$. Mit erhöhtem Eisgehalt (Versuch E03) steigt auch der initiale Feret-Durchmesser aller Partikelklassen an. Ein Einfluss durch das Vorhandensein von Agglomeraten im Eiserzeuger auf die initiale Partikelgröße bei Zieleiskonzentration kann durch die Ergebnisse aus Kapitel 4.2.5 nicht erkannt werden. Es wird davon ausgegangen, dass die Partikel stärkerer Berührung ausgesetzt sind und daher stärker agglomerieren. Bestätigt wird diese Annahme durch den Vergleich der initial vorherrschenden Agglomerate (vgl. Abbildung 4.6 und Abbildung A.4 vs. Abbildung A.5). Mit erhöhtem Eisgehalt (Versuch E03) stellen die Agglomerate der Klasse 4 die Mehr-

zahl im Tank dar. Auf die Größe der Einzelpartikel hat ein erhöhter Eisgehalt keinen Einfluss.

Der Einfluss der Speicherform beim Vergleich der hier präsentierten Ergebnisse mit Hansen; Radosevic; Kauffeld (2002) kann von der Tendenz her bestätigt werden. Homogen gespeicherter Eisbrei unterliegt höherem Partikelwachstum, auch ohne Nachproduktion. In der Klasse der Einzelpartikel hat ein erhöhter Eisgehalt keinen Einfluss auf das Wachstum. Ähnliches zeigt auch Hansen; Radosevic; Kauffeld (2002), allerdings bei heterogener Speicherung.

Eine Übereinstimmung der Ergebnisse kann nicht festgestellt werden, lediglich die Tendenz ist ähnlich. Bei Versuchen mit Nachproduktion werden maximale d_A Werte der Einzelpartikel, nach zweimaliger Nachproduktion bei einer Gesamtspeicherdauer von 144 h von 172 μm mit Corin und von 365 μm ohne Corin gemessen. Damit liegen diese Werte der Einzelpartikel immer noch unter den Werten der Vergleichsstudie.

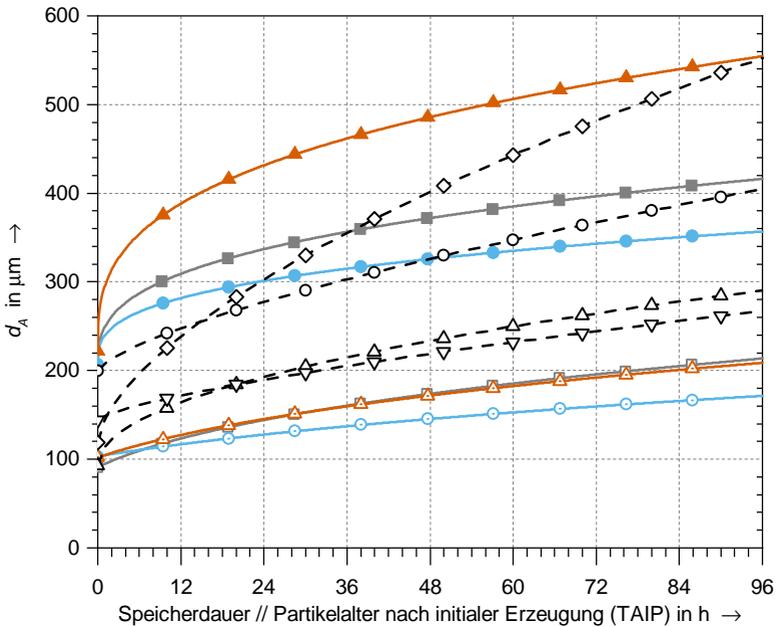


Abbildung 5.2. Zeitliche Entwicklung des flächenäquivalenten Durchmessers (d_A) im Vergleich mit Literaturwerten für den Zusatzstoff Ethanol

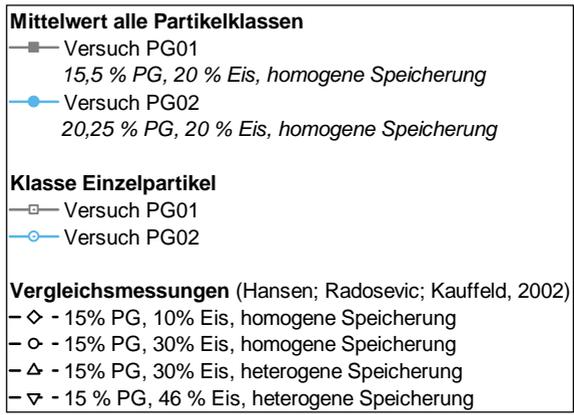
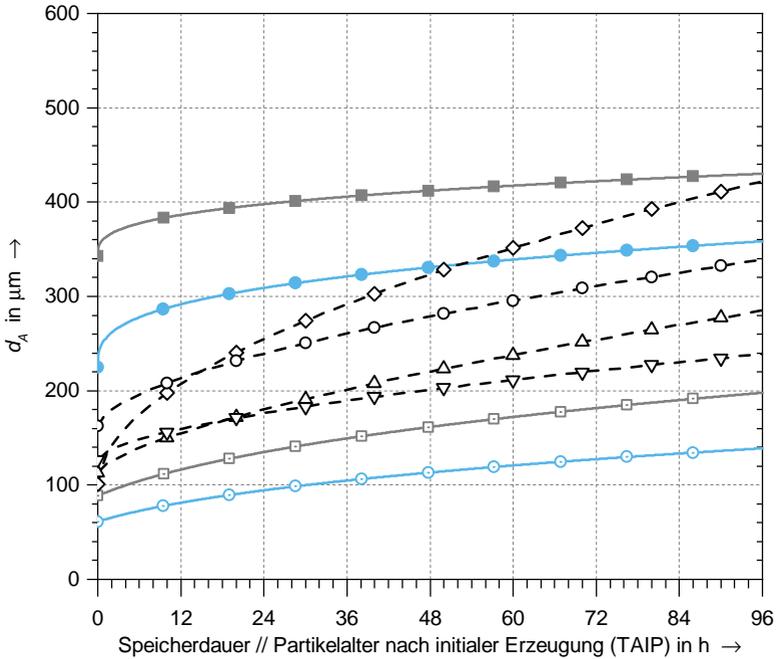


Abbildung 5.3. Zeitliche Entwicklung des flächenäquivalenten Durchmessers (d_A) im Vergleich mit Literaturwerten für den Zusatzstoff Propylenglykol

5.2.3 Partikel und Agglomerate – Form und Gestalt

Wie zu erwarten, lässt sich aus den gezeigten Ergebnissen zusammengefasst ableiten, dass die Partikel sich über alle Untersuchungen hinweg der Form einer Kugel annähern.

Die Agglomerate besitzen direkt nach Produktion eine nicht definierbare Form. Dies ist erkennbar an kleinen Werten für R_{K_o} und breiter Streuung der Ausdehnung bei großem Abstand der Maxima zum Wert $\frac{\pi}{4}$ (vgl. Abbildung 4.12 und Diagramme in A.5.2 und A.5.3). Mit steigender Speicherdauer verändern sich die Partikel hin zu runderen Formen. An den Kurven der Kompaktheit ist zu erkennen, dass vor allem die Einzelpartikel sich deutlich ($K_o \rightarrow 1$) annähern und auch die Steigung der Kurve um den Wendepunkt steiler wird. Die steilere Steigung weist darauf hin, dass die Partikel sich der Kreisform annähern und gleichzeitig die Streuung der Ergebnisse geringer wird. Von einer Annäherung an die Kugelform wird daher ausgegangen, da auch bei der Betrachtung der Verhältnisse (Draufsicht zu Seitenansicht) keine Auffälligkeiten festzustellen sind. Diese befinden sich bei allen Versuchen im Bereich von Wert 1, was diesen Schuss zulässt. In den größeren Agglomeratklassen ist eine wesentlich geringere Veränderung der Kurven in Richtung Kugelform ($K_o \rightarrow 1$) feststellbar. In Abbildung 4.12 können die Ausgleichskurven für 72 h und 96 h nicht realistisch angenähert werden (vgl. Kapitel 4.2.3), was direkt mit diesem Verhalten zusammenhängt. In beiden Messpunkten übernimmt die Klasse der Einzelpartikel einen großen Anteil der Partikel (vgl. Abbildung 4.6) und wird zusätzlich mit steigender Speicherzeit runder (vgl. Kapitel A.5.2). Aus Abbildung 4.6 ist zu erkennen, dass für 72 h und 96 h Speicherdauer die Messwerte einen steileren Anstieg in den zwei Bereichen $0,75 \geq R_K \geq 0,83$ und $0,9 \geq R_K \geq 0,95$ aufweisen, als in den restlichen Bereichen. Alle gemessenen Partikel teilen sich somit in zwei Hauptgruppen auf, die unterschiedlich und gering streuende Maxima besitzen. Die Summe ergibt dann die gezeigten Messpunkte und die Problematik in der Kurvenbildung. Ein Erreichen des Wertes 1 ist in den Klassen der Agglomerate nicht realistisch, da diese durch einen Zusammenschluss mehrerer Einzelpartikel gebildet werden, was ei-

ne Kugelform unwahrscheinlich macht. Es wird allerdings erkannt, dass die Abrundung der Bestandteile der Agglomerate Auswirkungen auf die Kompaktheitskurven zeigt. Die Steigungen der Kurven für die Klassen 3 und 4, um den Wendepunkt, verändern sich in gleicher Weise wie bei den Einzelpartikeln und werden steiler. Eine Verschiebung in Richtung Kugelform ist hieraus nicht erkennbar, nur eine Konzentration auf einen Mittelwert bei geringerer Streuung (vgl. Abbildung A.12). Dieses Ergebnis kann zu einem gewissen Anteil auch der Tatsache zugeschrieben werden, dass die Anzahl der gemessenen Partikel in den Klassen 3 und 4 geringer wird. Bei Betrachtung der Ergebnisse anderer Versuche zeigt sich, dass dieses Verhalten verstärkt bei Ethanol auftritt. Mit Zugabe von Propylenglykol als Additiv oder bei zusätzlichem Einsatz von Corin ist dies nur in wesentlich geringerem Ausmaß zu beobachten. Da auch andere Messreihen (z. B. PG02) einen Rückgang der Partikelzahl in den hohen Klassen aufweisen und gleichzeitig die Steigungen der Kompaktheitskurven unverändert bleiben, wird der statistische Effekt als wenig relevant betrachtet.

Deutliche Abweichungen zeigen die Partikel bei der Zugabe von Corin. Gerade in Kombination mit einem erhöhten Zusatzstoffgehalt (vgl. Abbildung A.14) verändert sich die Kompaktheit der Partikel über die Speicherdauer nur unwesentlich. Besonders auffällig zeigt die Klasse der Einzelpartikel nicht die bei den anderen Versuchen zu beobachtende Tendenz mit sehr steiler Steigung und Annäherung an die Kreisform mit steigender Speicherdauer.

Die Ergebnisse der Ausdehnungen der Agglomerate (vgl. Abbildung 4.13 und Kapitel A.5.3) passen zu den bereits beschriebenen Erkenntnissen der Kompaktheit und bestätigen diese. Die Klasse der Einzelpartikel wird auch nach diesen Ergebnissen runder und zyklischer, was an einer Zentrierung der Ausdehnung bei $\frac{\pi}{4}$ mit geringer Streuung zu erkennen ist. Wie schon bei der Kompaktheit beschrieben, sind auch bei der Ausdehnung Werte von $EX < \frac{\pi}{4}$ für die größeren Agglomeratklassen plausibel. Perfekte Ellipsen sind beim Zusammenschluss mehrerer Partikel nicht zu erwarten. Die deutliche Veränderung des Mittelwertes ist wieder dem hohen Anteil an

Einzelpartikeln zu größeren Speicherzeiten geschuldet.

5.2.4 Einflussfaktoren Speicherform und Rührer

Rührereinfluss auf die Agglomeration

Im Vergleich der homogenen mit der heterogenen Speicherung (vgl. Abbildung 4.14) wird erwartet, dass die Agglomerate durch Kollision mit dem Rührer, miteinander oder mit anderen Anlagenteilen wie z. B. der Behälterwand einem Zerfall unterliegen.

Zu Beginn der Versuchsreihen weisen die Agglomerate eine identische Verteilung auf. Aufgrund der Bauform des Speichers ist es nicht möglich diesen während der Eisbreierzeugung ungerührt zu halten. Eine Durchmischung im Behälter geschieht bereits durch Einpumpen des Massenstroms. Daher ist initial eine gleiche Verteilung der Agglomeratklassen zu erwarten.

Der Einfluss der Rührerdrehzahl auf die initial vorhandenen Agglomerate fällt auch gering aus. Es ist zu erwarten, dass ein schnell drehender Rührer einen wesentlichen Unterschied in der initialen Verteilung der Agglomeratklassen erkennen lässt. Beim langsam drehenden Becherrührer (Versuch MIX03, $n = 0,62 \cdot n_{max}$) ist die Anzahl der Agglomerate der Klasse 4 mit $>80\%$ sichtbar erhöht (vgl. Abbildung 4.15). Bei maximaler Drehzahl des Becherrührers (Versuch MIX04) und beim Einsatz des schnell drehenden Spiralsührers (Versuch MIX01) sind die Anteile der Agglomerate aus Klasse 4 mit ca. 60% deutlich geringer. Dies lässt sich über „Zertrümmern“ der Agglomerate durch den Rührer und die erhöhte Kollisionsgeschwindigkeit erklären.

Eine weitere Theorie ist, dass der Becherrührer durch seine Bauart die Partikel beim Durchströmen der Becher näher aneinander führt und diese dadurch stärker agglomerieren. Im direkten Vergleich der Versuche Becherrührer mit Propellerrührer, Abbildung 5.4 bei gleicher Drehzahl und ähnlichen Umfangsgeschwindigkeiten der Rührkörper kann dies bestätigt werden. Schon initial ist beim Versuch mit dem Becherrührer (Versuch E03) im Vergleich zum Propellerrührer (Versuch MIX02) eine höhere Anzahl der Agglomerate der Klasse 4

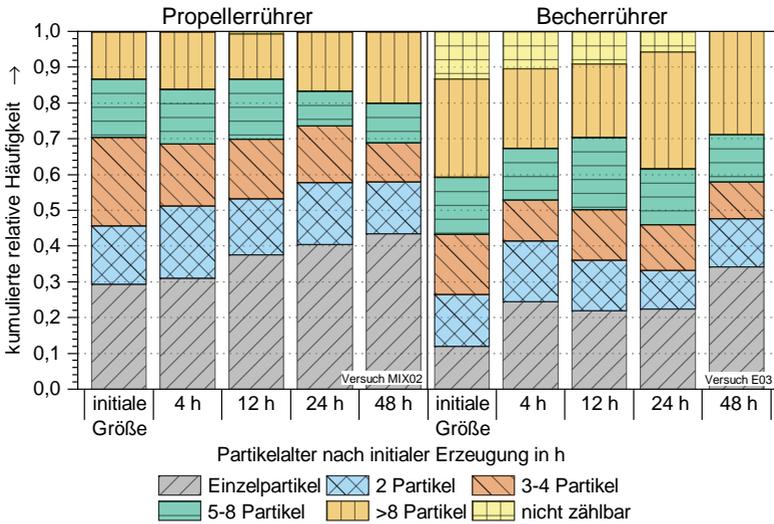


Abbildung 5.4. Vergleich der Agglomeratklassen im zeitlichen Verlauf der Versuche Propellerrührer (Versuch MIX02) und Becherrührer (Versuch E03) bei $\omega_{Eth} = 0, 1$ und $\omega_{Eis} = 0, 3$, Anzahl basierende Werte

zu erkennen. Dieser Unterschied bleibt über die Speicherdauer von 48 h erhalten.

Im zeitlichen Verlauf sind gerade bei den langen Speicherzeiten Unterschiede von der homogenen zur heterogenen Speicherung erkennbar. Der geringe Unterschied in den Speicherzeiten bis 24 h lässt sich durch die eng liegenden Messpunkte begründen, die ein Rühren des Speichers während der Messung notwendig machen. Dies bedeutet, dass die Form der Speicherung keinen nennenswerten Einfluss auf die Agglomerate in den ersten Stunden hat oder der Einfluss des während der Messung notwendigen Rührens überwiegt.

Bei längeren Speicherzeiten wird ein Einfluss der Speicherform deutlicher (vgl. Ergebnisse 4.2.4 und Abbildung 4.14). Wie zu erwarten ist, zeigen sich bei längeren Speicherzeiten nur minimale Änderungen der Klassenverteilung beim heterogenen Speicher. Beim homogenen Speicher ist der Rückgang der großen Agglomeratklassen erkennbar. Dieser Rückgang wird dem Effekt des Zerfalls und der erhöhten Dif-

fusion zugeschrieben. Beides führt zu einem Wechsel der Agglomeratklassen in Richtung kleinerer Klassen.

Rührereinfluss auf die Partikelgröße und Partikelform

Wird zusätzlich zur Agglomeration noch die Größenverteilung betrachtet, dann ist erkennbar, dass die Agglomerate bei homogener Speicherung im Mittel über alle Klassen nach 48 h im Feretdurchmesser stärker anwachsen, als bei heterogener (vgl. Ergebnisse 4.2.4 und Abbildung A.38).

Auch in den einzelnen Klassen ist dieses Verhalten erkennbar. Die Einzelpartikel haben noch ähnliche Größe. Ab Klasse 1 wird die stärkere Vergrößerung sichtbar. Dies lässt darauf schließen, dass eine Zerkleinerung der Agglomerate durch den Rührer oder die Strömung von geringer Relevanz sind. Wesentlicher ist der Effekt der höheren Diffusion durch die Bewegung, was zu einem größeren Wachstum der Partikel, gerade in den Agglomeraten führt. Hier wird die Ostwald-Reifung begünstigt (vgl. Abbildung 4.9 und Abbildung A.39).

Dies ist auch in den Ergebnissen der Ausdehnung erkennbar. Die homogen gespeicherten Partikel werden zügiger rund. Dies lässt sich aus der engeren Verteilung der Ausdehnung und dem Maximum über alle Klassen näher der elliptischen Form erkennen. Auch in der Kompaktheit sind die Partikel nach 96 h Speicherung weiter vom Wert 1 entfernt (vgl. Abbildung A.19 und Abbildung A.20).

5.2.5 Einfluss der Eisbreierzeugung

Die Ergebnisse aus Kapitel 4.2.5 zeigen nur minimale Unterschiede der Versuchsergebnisse, die mit hoher Wahrscheinlichkeit der statistischen Unsicherheit geschuldet sind. Ein direkter Vergleich der Kurven des Feret-Durchmessers d_F lässt eine leichte Verschiebung in Richtung größerer Partikeldurchmesser beim Versuch mit dem Filter, also ohne sekundäre Kristallisationskeime im Fluid, am Eintritt des Eisbreizers, erkennen (vgl. Abbildung 4.16).

Werden nur die Einzelpartikel betrachtet und verglichen, so haben diese beim Versuch mit Filter (Versuch E07) einen mittleren Feret-

Durchmesser von $\bar{d}_F = 102 \mu\text{m}$ und beim Basisversuch (Versuch E01) einen mittleren Feret-Durchmesser von $\bar{d}_F = 90 \mu\text{m}$. Bei beiden Versuchen beträgt die Standardabweichung $\pm 30 \mu\text{m}$ (Werte stammen aus den gemessenen Daten). Sowohl bei den Kurven wie auch beim Feret-Durchmesser würden bei einer Vergrößerung durch den Eiserzeuger ein gegenteiliges Ergebnis erwartet werden. Die geringfügige Verschiebung des Feret-Durchmessers über alle Klassen kann der Verschiebung der Agglomeratklassen zugeschrieben werden. Beim Filterversuch sind geringfügig mehr größere Agglomerate vorhanden, was eine größere Anzahl an Partikeln bei größerem Durchmesser zur Folge hat. Dadurch wird der Maximalwert der Dichteverteilung geringer. Auch auf eine signifikante Auswirkung auf die Agglomeration kann durch diese Ergebnisse nicht geschlossen werden. Die Agglomerate sind nahezu gleich verteilt.

Die Auswertung und der Vergleich der Ausdehnung zeigt, dass ein Mehrfachdurchlauf durch den Eiserzeuger schwache abrundende Effekte auf die Ausdehnung der Partikel hat. Die Einzelpartikel des Basisversuchs zeigen eine geringere Streuung der Ausdehnung, was darauf hindeutet, dass sich mehr Einzelpartikel nahe der ideal elliptischen Form befinden. Umgekehrt bedeutet dies, dass die Einzelpartikel mit einmaligem Durchlauf durch den Eiserzeuger eine unförmigere Oberfläche besitzen müssen.

Es wird daher der Schluss gezogen, dass die Partikel im Eiserzeuger rein durch heterogene Kristallisation an der Wärmeübertragerwand entstehen. In Kombination mit dem Ergebnis, dass schon unter den ersten entstandenen Partikeln bei der initialen Eiserzeugung Agglomerate vorhanden sind, wird davon ausgegangen, dass die Agglomerate beim Erzeugungsprozess entstehen. Es wäre vorstellbar, dass diese eine Folge des schabenden Erzeugungsprozesses sind.

5.2.6 Nachproduktion – Verhalten in der Realanwendung

Die Ergebnisse aus den Nachproduktionsversuchen sollen das Verhalten in einer kommerziell eingesetzten Anlage nachempfinden. Bei ordentlich dimensionierten Anlagen wird vermieden, dass der Eisbrei vollständig abgeschmolzen wird. Eine initiale Produktion ist daher nur selten notwendig. Der Eisgehalt schwankt vielmehr zwischen der minimalen und der maximalen Eiskonzentration im Speicher. Konkret bedeutet dies in der Beispielanlage der Hauptmensa des Karlsruher Institut für Technologie eine Bandbreite von $\omega_{Eis} = 9\%$ bis $\omega_{Eis} = 27\%$. In den Ergebnissen werden Versuche mit oszillierendem Eisgehalt gezeigt.

Für einen Eindruck über die Veränderung der Partikel durch oszillierenden Eisgehalt mit zwischenzeitlichem Speichern, sind in Abbildung 5.5 Bilder repräsentativer Eispartikel gezeigt. Die Bilder wurden so ausgewählt, dass Partikel aus den Klassen Einzelpartikel, Klasse 2 und Klasse 4(b) dargestellt werden. Die Bilder sind repräsentativ für das überwiegend vorherrschende Aussehen der Partikel zum jeweiligen Zeitpunkt. Größe, Größenverteilung und Form müssen den weiteren Messergebnissen und der folgenden Diskussion entnommen werden. Alle gezeigten Abbildungen haben dieselbe Skalierung im gezeigten Maßstab.

Auswirkungen der Nachproduktion auf die Agglomeration

Wie schon bei den Ergebnissen zur Eisbreierzeugung beschrieben, hat ein mehrmaliges Durchlaufen des Eisbreigenerators eine agglomerationsfördernde Wirkung. Aus den Ergebnissen der Agglomeration bei oszillierendem Eisgehalt (vgl. Abbildung 4.18) ist erkennbar, dass mit jeder Nachproduktion die Anzahl der Agglomerate sehr stark ansteigt. Wie auch aus den repräsentativen Aufnahmen erkennbar ist, fungieren die bereits bestehenden Partikel als Basis für neue Agglomerate. Bei der Mehrzahl an Agglomeraten ist zu beobachten, dass viele im Verhältnis sehr kleine Partikel um einen gereiften Bestandspartikel agglomerieren (vgl. Abbildung 5.5, blauer

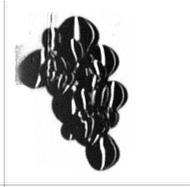
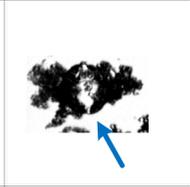
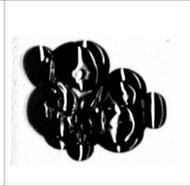
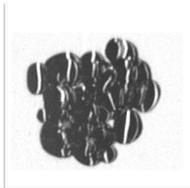
| | | | | | | |
|----------------------------|---|--|---|---|---|---|
| Klasse 0 Einzelpartikel |  | Nachprod. 10 % auf 25 % Eis (OEG04-TAPP00) | 48 h gespeichert nach Nachprod. (OEG04-TAPP48) | Abschmelzen 20 % auf 10 % Eis (OEG05) | Nachprod. 10 % auf 25 % Eis (OEG06-TAPP00) | 48 h gespeichert nach Nachprod. (OEG06-TAPP48) |
| Klasse 2 |  |  |  |  |  |  |
| Klasse 4(b) |  |  |  |  |  |  |

Abbildung 5.5. Beispielbilder der Partikel und Agglomerate bei den Versuchen zu oszillierendem Eisgehalt

Pfeil). Bei etlichen Agglomeraten ist der Bestandspartikel vollständig umschlossen und nur die Größe und Form lässt auf die Bestandspartikel im Inneren schließen. Durch den kleinen Durchmesser der neu hinzukommenden Partikelteile entstehen sehr viele Agglomerate der Klasse 4, d. h. mehr als 8 Partikel.

Im Gegenzug ist beim Abschmelzen des Eisbreis erkennbar, dass vornehmlich die kleineren Teile der Agglomerate verschwinden. Der Einsatz des Korrosionsschutzes hat keinen Einfluss auf dieses Verhalten. Im Vergleich der nachproduzierten Agglomerate mit initialen, sind bei der Nachproduktion deutlich mehr Agglomerate der Klasse 4 vorhanden.

Auswirkungen der Nachproduktion auf das Partikelwachstum

Die zunächst kleineren Agglomerate in den einzelnen Klassen bei der Nachproduktion (vgl. Abbildung 4.20 und Abbildung 4.19) sind durch die Zusammensetzung der Agglomerate erklärbar. Die hohe Anzahl an kleinen Partikeln in den Agglomeraten führt zu einer Reduktion des Feret-Durchmessers in den Klassen. Nach weiterem Speichern steigt der Durchmesser wieder an. Bei einem Abschmelzen der Partikel ist gegenteiliges der Fall. Die kleineren Anteile in den Agglomeraten verschwinden, die Agglomerate wechseln die Klasse und bestehen dann innerhalb der Klassen aus großen Durchmessern. Dies führt zu dem erkennbaren Anstieg des Feret-Durchmessers d_F im Messpunkt direkt nach dem Abschmelzen (TAM00).

Die Auswertung der Verteilung des Feret-Durchmessers der Klasse der Einzelpartikel vor, nach und zwischen der Nachproduktion von Eisbrei zeigt deutliche Ausschläge der angepassten Kurven, in Abbildung 5.6. Aufgrund der Lage der Maxima zu den Zeitpunkten direkt nach initialer Eiserzeugung (TAIP00) und direkt nach Nachproduktion (TAPP00) sind zum überwiegenden Teil kleine Einzelpartikel in der Größenklasse 50-70 μm zu finden sind. Der hohe und gleichzeitig schmale Verlauf der Kurve aus TAPP00 und der Verlauf nahe der Gauß-Verteilung lassen auf eine sehr enge Verteilung der Einzelpartikel nach initialer Erzeugung schließen. Das geringere Maximum und die flacher abfallende Flanke in Richtung größere Durchmes-

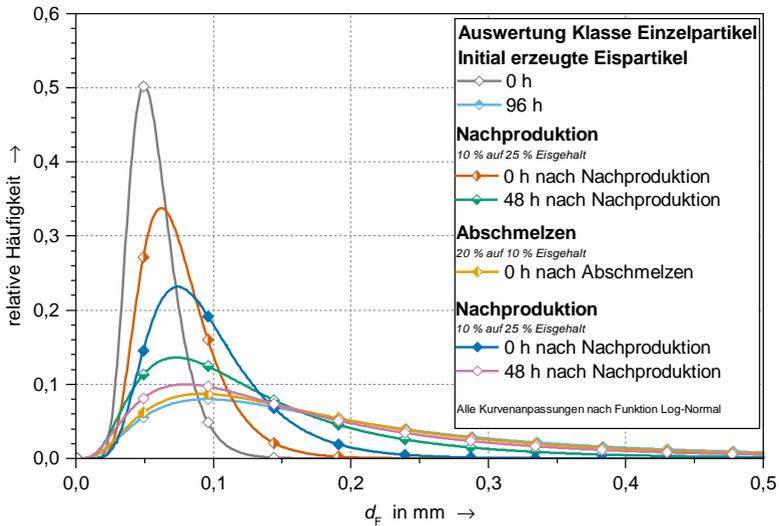


Abbildung 5.6. Verteilung des Feret-Durchmessers in der Klasse der Einzelpartikel

ser der beiden TAPP00 Kurven lässt die Schlussfolgerung zu, dass sich in dieser Klasse im wesentlichen kleine (frische) Einzelpartikel und nur wenige größere, ältere Partikel befinden. Die flachen Kurvenverläufe aller Untersuchungen mit gealterten Partikeln sind auf eine sehr breite Verteilung des Feret-Durchmessers zurückzuführen. Die Maxima der Kurven liegen alle im selben Bereich wie auch die Messungen bei Erzeugung, was bedeutet, dass auch bei gealtertem Eisbrei die Partikel des Größenbereichs 50-70 μm die Mehrheit darstellen. Der langgezogene und flache Auslauf der Kurven in Richtung großer Partikeldurchmesser wird durch die gereiften Partikel hervorgerufen. Hier sind das Anwachsen der bestehenden Einzelpartikel durch Ostwald-Reifung und das Wachstum der Agglomerate zu Einzelpartikeln messbar. Ein Unterschied der Kurvenverläufe der gereiften Partikel zu den Einzelpartikeln nach dem partiellen Abschmelzen ist nicht erkennbar. Hier scheinen keine messbaren Auswirkungen auf die Einzelpartikel aufzutreten.

Auswirkungen der Nachproduktion auf die Partikelform

Die konzentrierte Verteilung der Ausdehnung beim Versuch OEG06, direkt nach Abschmelzen eines Teils der Eispartikel, der Klassen 1 bis 4 im Vergleich zum Ausgangszustand, vor dem partiellen Abschmelzen (vgl. Abbildung A.26), resultiert überwiegend aus der statistischen Verteilung der Agglomerate. Nach dem Abschmelzen ist der Anteil der Einzelpartikel deutlich erhöht (vgl. Abbildung 4.18). Die geringere Anzahl an Agglomeraten in den Klassen 1 bis 4 erklärt die konzentriertere Verteilung. Die Tatsache, dass sich die Maxima der Kurven in Richtung des Werts $\frac{\pi}{4}$ verschieben, lässt jedoch auch den Schluss zu, dass sich die Agglomerate, besonders der Klassen 1 und 2, der Kreisform annähern. Die Kombination aus beiden Änderungen lässt den Schluss zu, dass die Agglomerate durch das partielle Abschmelzen deutlich runder werden. Dies wird durch das Einbringen warmer Flüssigkeit (Temperatur über dem Schmelzpunkt des Eisbreis) in den Speichertank verursacht. Die warme Flüssigkeit schmilzt vorwiegend die „schmalen“ Enden der elliptischen Partikel.

5.2.7 Modellierung der Partikelgröße in Eisbreigemischen

Zur weiteren Anwendung der Erkenntnisse dieser Studie für andere Forschungsarbeiten ist es notwendig, das Wachstum des Eisbreis zu modellieren. Die Kurven des Wachstums der Eispartikel der untersuchten Parameter wurden bereits in den Ergebnissen gezeigt und die Verläufe diskutiert. Schlussendlich werden hier die notwendigen Funktionen mit passenden Koeffizienten präsentiert, mit denen es möglich ist das Wachstum im Eisbrei zu bestimmen. Folgend sind die als hauptsächlich relevanten Kurven des Feret-Durchmessers in Abhängigkeit der Speicherdauer gegeben. Alle statistisch durchgeführten und gezeigten Auswertungen sind im Anhang, in der Tabelle A.1 unter Angabe der verwendeten Funktion und der Koeffizienten gezeigt. Damit ist es möglich in zukünftigen Studien auch speziellere Parameter der Eispartikel zu modellieren.

Die weiteren eingesetzten Funktionen sind im Anhang A.4 beschrieben.

Koeffizienten zur Berechnung des mittleren Feret-Durchmessers \bar{d}_F

Der mittlere Feret-Durchmesser \bar{d}_F der Agglomerate (vgl. Abbildung 2.7) in Abhängigkeit der Speicherdauer kann für die verschiedenen untersuchten Zusatzstoff- und Eiskonzentrationen für die Versuche ohne Nachproduktion über die folgenden Koeffizienten (Tabelle 5.2) ermittelt werden. Die Koeffizienten gelten für die in der Abbildung 4.11 gezeigten Kurven für die Gleichung 2.2 nach Pronk; Infante Ferreira u. a. (2005).

Tabelle 5.2. Koeffizienten zur Modellierung des mittleren Feret-Durchmessers bei der Speicherung von Eisbrei zu den Versuchen aus Abbildung 4.11

| Versuch | Beschreibung | d_{init} | C_1 | C_2 | R^2 |
|---------|--|------------|-------|---------------|-------|
| E01 | $\omega_{Eth} = 0, 1$; $\omega_{Eis} = 0, 2$; homogen gespeichert | 0,227 | 0,365 | $\frac{1}{3}$ | 0,918 |
| E02 | $\omega_{Eth} = 0, 1$; $\omega_{Eis} = 0, 2$; heterogen gespeichert | 0,257 | 0,228 | $\frac{1}{3}$ | 0,875 |
| E03 | $\omega_{Eth} = 0, 1$; $\omega_{Eis} = 0, 3$; homogen gespeichert | 0,306 | 0,285 | $\frac{1}{3}$ | 0,836 |
| E04 | $\omega_{Eth} = 0, 1 +$ $\omega_{Kor} = 0, 01$; $\omega_{Eis} = 0, 2$; homogen gespeichert | 0,520 | 0,126 | $\frac{1}{3}$ | 0,999 |
| E05 | $\omega_{Eth} = 0, 15 +$ $\omega_{Kor} = 0, 01$; $\omega_{Eis} = 0, 2$; homogen gespeichert | 0,424 | 0,138 | $\frac{1}{3}$ | 0,848 |
| E06 | $\omega_{Eth} = 0, 1 +$ $\omega_{Kor} = 0, 01$; $\omega_{Eis} = 0, 1$; homogen gespeichert | 0,341 | 0,106 | $\frac{1}{3}$ | 0,876 |

Literaturverzeichnis

- AG ENERGIEBILANZEN E.V., 2017. *Auswertungstabellen zur Energiebilanz Deutschland 1990 bis 2016: Stand: September 2017*. Auch verfügbar unter: www.umweltbundesamt.de.
- ANH, H. C., 2004. *Modellierung der Partikelagglomeration im Rahmen des Euler/Lagrange-Verfahrens und Anwendung zur Berechnung der Staubabscheidung im Zyklon*. Halle-Wittenberg: Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät. Dissertation. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.
- ATKINS, P. W.; JONES, L., 2010. *Chemical principles: The quest for insight*. 5th ed. New York: W.H. Freeman. ISBN 9781429219556.
- BELLAS, J.; CHAER, I.; TASSOU, S. A., 2002. Heat transfer and pressure drop of ice slurries in plate heat exchangers. *Applied Thermal Engineering*. Jg. 22, Nr. 7, S. 721–732. ISSN 13594311. Abgerufen unter DOI: 10.1016/S1359-4311(01)00126-0.
- BISCANS, B.; GUIRAUD, P.; LAGUÉRIE, C.; MASSARELLI, A.; MAZZAROTTA, B., 1996. Abrasion and breakage phenomena in mechanically stirred crystallizers. *The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal*. Jg. 63, Nr. 2, S. 85–91. ISSN 09230467. Abgerufen unter DOI: 10.1016/0923-0467(96)03082-5.
- BLACKFORD, J. R., 2007. Sintering and microstructure of ice: A review. *Journal of Physics D: Applied Physics*. Jg. 40, Nr. 21, S. R355–R385. ISSN 0022-3727. Abgerufen unter DOI: 10.1088/0022-3727/40/21/R02.
- BRICE, J. C., 1986. *Crystal growth processes*. Glasgow: Blackie. ISBN 021691793x.
- CALLISTER, W. D., 2007. *Materials science and engineering: An introduction*. 7. ed. New York, NY: Wiley. ISBN 978-0-471-73696-7.
- CLARIANT INTERNATIONAL LTD, 2014. *Product Sheet: Heat Transfer Fluids* [online]. Hrsg. von CLARIANT INTERNATIONAL LTD. Muttentz [besucht am 2019-07-20]. Abgerufen unter:

- <https://www.clariant.com/de/Solutions/Products/2014/06/23/15/46/ANTIFROGEN-L>.
- DELAHAYE, A.; FOURNAISON, L.; GUILPART, J., 2010. Characterisation of ice and THF hydrate slurry crystal size distribution by microscopic observation method. *International Journal of Refrigeration*. Jg. 33, Nr. 8, S. 1639–1647. ISSN 01407007. Abgerufen unter DOI: 10.1016/j.ijrefrig.2010.05.001.
- DÖTSCH, C., 2002. *Experimentelle Untersuchung und Modellierung des rheologischen Verhaltens von Ice-Slurries: Zugl.: Dortmund, Univ., Diss., 2001*. Stuttgart: Fraunhofer IRB Verl. UMSICHT-Schriftenreihe. ISBN 978-3-8167-6093-1.
- EGOLF, P. W.; FREI, B., 1999. The Continous-Properties Model for Melting and Freezing applied to Fine-Crystalline Ice Slurries. In: EGOLF, P. W.; SARI, O. (Hrsg.). *Proceedings of the: First Workshop on Ice Slurries of the International Institute of Refrigeration*.
- EGOLF, P. W.; KAUFFELD, M., 2005. From physical properties of ice slurries to industrial ice slurry applications. *International Journal of Refrigeration*. Jg. 28, Nr. 1, S. 4–12. ISSN 01407007. Abgerufen unter DOI: 10.1016/j.ijrefrig.2004.07.014.
- EGOLF, P. W.; KITANOVSKI, A.; ATA-CAESAR, D.; VUARNOZ, D.; MEILI, F., 2008. Cold storage with ice slurries. *International Journal of Energy Research*. Jg. 32, Nr. 3, S. 187–203. ISSN 0363907X. Abgerufen unter DOI: 10.1002/er.1340.
- EGOLF, P. W.; VUARNOZ, D.; SARI, O., 2001. A Model to Calculate Dynamical and Steady-State Behaviour of Ice Particles in Ice Slurry Storage Tanks. In: INTERNATIONAL INSTITUTE OF REFRIGERATION (Hrsg.). *Proceedings of the Fourth Workshop on Ice Slurries of the International Institute of Refrigeration*.
- EILERS, H., 1941. Die Viskosität von Emulsionen hochviskoser Stoffe als Funktion der Konzentration. *Kolloid-Zeitschrift*. Jg. 97, Nr. 3, S. 313–321. Abgerufen unter DOI: 10.1007/BF01503023.
- EINSTEIN, A., 1906. Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen. *Annalen der Physik*. Jg. 1906, Nr. 19, S. 289–306.

- EINSTEIN, A., 1911. Berichtigung zu meiner Arbeit: »Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen«. *Annalen der Physik*. Jg. 1911, Nr. 34, S. 591–592.
- FRANKS, F., 1982. The Properties of Aqueous Solutions at Subzero Temperatures. In: FRANKS, F. (Hrsg.). *Water and Aqueous Solutions at Subzero Temperatures*. Boston, MA und s.l.: Springer US, S. 215–338. Water, A Comprehensive Treatise. ISBN 978-1-4757-6954-8. Abgerufen unter DOI: 10.1007/978-1-4757-6952-4_3.
- FREI, B.; EGOLF, P. W., 2000. Viscosimetry applied to the Bingham Substance Ice Slurry. In: GUILPART, J.; FOURNAISON, L. (Hrsg.). *Proceedings of the Second Workshop on Ice Slurries of the International Institute of Refrigeration*.
- FRIEDRICH SCHARR KG (Hrsg.), 2016. *Sicherheitsdatenblatt: Ethanol 642/99% verg. MEK: gem. Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 (REACH)* [online] [besucht am 2019-07-20]. Abgerufen unter: <https://scharr.de/chemdoxservice/api/rest/document/ID%2000018%20SDS-001>.
- GAUKEL, V.; LEITER, A.; KAUFFELD, M.; KOFFLER, M., 2017. *Verbesserung der Energieeffizienz und der Betriebsstabilität von umweltfreundlichen Eisbreianlagen durch den Einsatz von rekristallisationshemmenden Stoffen zur weiteren Verbreitung dieser Technologie: Abschlussbericht gefördert unter dem Az: 32511/01 von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt* [online]. Karlsruhe [besucht am 2019-07-20]. Abgerufen unter: <https://bibliothek.dbu.de>.
- GIBBS, J. W., 1878. On the equilibrium of heterogeneous substances. *American Journal of Science*. Jg. s3-16, Nr. 96, S. 441–458. ISSN 0002-9599. Abgerufen unter DOI: 10.2475/ajs.s3-16.96.441.
- GOTTSTEIN, G., 2014. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik: Physikalische Grundlagen*. 4., neu bearb. Aufl. 2014. Berlin: Springer Vieweg. Springer-Lehrbuch. ISBN 978-3-642-36602-4. Abgerufen unter DOI: 10.1007/978-3-642-36603-1.
- GRANDUM, S.; YABE, A.; NAKAGOMI, K.; TANAKA, M.; FUMIO TAKEMURA; KOBAYASHI, Y.; FRIVIK, P.-E., 1999. Analysis of ice crystal growth for a crystal surface containing adsorbed

- antifreeze proteins. *Journal of Crystal Growth*. Jg. 205, Nr. 3, S. 382–390. ISSN 00220248. Abgerufen unter DOI: 10.1016/S0022-0248(99)00267-5.
- GREENWOOD, G., 1956. The growth of dispersed precipitates in solutions. *Acta Metallurgica*. Jg. 4, Nr. 3, S. 243–248. ISSN 00016160. Abgerufen unter DOI: 10.1016/0001-6160(56)90060-8.
- GROZDEK, M.; KHODABANDEH, R.; LUNDQVIST, P., 2009. Experimental investigation of ice slurry flow pressure drop in horizontal tubes. *Experimental Thermal and Fluid Science*. Jg. 33, Nr. 2, S. 357–370. ISSN 08941777. Abgerufen unter DOI: 10.1016/j.expthermflusci.2008.10.003.
- GUILPART, J.; FOURNAISON, L.; BEN LAKHDAR, M. A.; FLICK, D.; LALLEMAND, A., 1999. Experimental Study and Calculation Method of Transport Characteristics of Ice Slurries. In: INTERNATIONAL INSTITUTE OF REFRIGERATION (Hrsg.). *Proceedings of the First Workshop on Ice Slurries*.
- HAGIWARA, T.; HARTEL, R. W., 1996. Effect of Sweetener, Stabilizer, and Storage Temperature on Ice Recrystallization in Ice Cream. *Journal of Dairy Science*. Jg. 79, Nr. 5, S. 735–744. ISSN 00220302. Abgerufen unter DOI: 10.3168/jds.S0022-0302(96)76420-2.
- HANSEN, T. M.; KAUFFELD, M.; GROSSER, R.; ZIMMERMANN, R., 2000. Viscosity of Ice Slurry. In: INTERNATIONAL INSTITUTE OF REFRIGERATION (Hrsg.). *Proceedings of the Second Workshop on Ice Slurries*. Paris, France, S. 38–45.
- HANSEN, T. M.; RADOSEVIC, M.; KAUFFELD, M., 2002. Behaviour of Ice Slurry in Thermal Storage Systems: ASHRAE Research Project – RP 1166.
- HANSEN, T. M.; RADOSEVIC, M.; KAUFFELD, M.; ZWIEG, T., 2003. Investigation of Ice Crystal Growth and Geometrical Characteristics in Ice Slurry (RP-1166). *HVAC&R Research*. Jg. 9, Nr. 1, S. 19–32. ISSN 1078-9669. Abgerufen unter DOI: 10.1080/10789669.2003.10391054.

- HAYASHI, K.; KASZA, K. E., 2000. *Ice slurry cooling research: Microscale study of ice particles characteristics, role of freezing point depressant, and influence on slurry fluidity*. Argonne National Lab., IL (US), Nr. ANL/ET/CP-101792. Auch verfügbar unter: <http://www.osti.gov/scitech/servlets/purl/755863>.
- HAYASHI, K.; KASZA, K. E., 2001. A method for measuring ice slurry particle agglomeration in storage tanks. *ASHRAE Trans.* Jg. 106, S. 117–123.
- HAYNES, W. M.; LIDE, D. R. (Hrsg.), 2010. *CRC handbook of chemistry and physics: A ready-reference book of chemical and physical data*. 91. ed., 2010 - 2011. Boca Raton, Fla.: CRC Press. ISBN 978-1439820773.
- HOBBS, P. V., 1974. *Ice physics*. Oxford: Clarendon Press. ISBN 0-19-851936-2.
- HUIGE, N. J., 1972. *Nucleation and Growth of Ice Crystals from Water and Sugar Solutions in Stirred Tank Crystallizers*. Eindhoven, The Netherlands. Doctoral Thesis. Delft University of Technology.
- HUIGE, N. J.; THIJSSSEN, H., 1972. Production of large crystals by continuous ripening in a stirrer tank. *Journal of Crystal Growth*. Jg. 13-14, S. 483–487. ISSN 00220248. Abgerufen unter DOI: 10.1016/0022-0248(72)90285-0.
- INABA, H.; INADA, T.; HORIBE, A.; SUZUKI, H.; USUI, H., 2005. Preventing agglomeration and growth of ice particles in water with suitable additives. *International Journal of Refrigeration*. Jg. 28, Nr. 1, S. 20–26. ISSN 01407007. Abgerufen unter DOI: 10.1016/j.ijrefrig.2004.07.012.
- INADA, T.; LU, S.-S., 2003. Inhibition of Recrystallization of Ice Grains by Adsorption of Poly(Vinyl Alcohol) onto Ice Surfaces. *Crystal Growth & Design*. Jg. 3, Nr. 5, S. 747–752. ISSN 1528-7483. Abgerufen unter DOI: 10.1021/cg0340300.
- KASZA, K. E.; KANETOSHI, H., 1999. Ice Slurry Cooling Research: Storage Tank Ice Agglomeration and Extraction. In: *Ice Slurry Cooling Research: Storage Tank Ice Agglomeration and Extraction*. *ASHRAE Transactions*. Bd. 105 Part 2, S. 260–276.

- KAUFFELD, M.; WANG, M. J.; GOLDSTEIN, V.; KASZA, K. E., 2010. Ice slurry applications. *International Journal of Refrigeration*. Jg. 33, Nr. 8, S. 1491–1505. ISSN 01407007. Abgerufen unter DOI: 10.1016/j.ijrefrig.2010.07.018.
- KAWAJI, M.; STAMATIOU, E.; FOURNAISON, L.; GUILPART, J., 2007. A two-zone thermal model for predicting the effects of heat transfer on the variation of ice crystal size distribution in ice slurries. In: *A two-zone thermal model for predicting the effects of heat transfer on the variation of ice crystal size distribution in ice slurries*. 22nd International Congress of Refrigeration.
- KINGERY, W. D., 1960. Regelation, Surface Diffusion, and Ice Sintering. *Journal of Applied Physics*. Jg. 31, Nr. 5, S. 833–838. ISSN 0021-8979. Abgerufen unter DOI: 10.1063/1.1735704.
- KITAMOTO, D.; YANAGISHITA, H.; ENDO, A.; NAKAIWA, M.; NAKANE, T.; AKIYA, T., 2001. Remarkable antiagglomeration effect of a yeast biosurfactant, diacylmannosylerythritol, on ice-water slurry for cold thermal storage. *Biotechnology progress*. Jg. 17, Nr. 2, S. 362–365. ISSN 8756-7938. Abgerufen unter DOI: 10.1021/bp000159f.
- KITANOVSKI, A.; POREDOŠ, A., 2002. Concentration distribution and viscosity of ice-slurry in heterogeneous flow. *International Journal of Refrigeration*. Jg. 25, Nr. 6, S. 827–835. ISSN 01407007. Abgerufen unter DOI: 10.1016/S0140-7007(01)00091-3.
- KLEBER, W.; BAUTSCH, H.-J.; BOHM, J., 2010. *Einführung in die Kristallographie*. 19., verb. Aufl. München: Oldenbourg. ISBN 978-3-486-59075-3.
- KOBAYASHI, A.; SHIRAI, Y.; NAKANISHI, K.; MATSUNO, R., 1996. A method for making large agglomerated ice crystals for freeze concentration. *Journal of Food Engineering*. Jg. 27, Nr. 1, S. 1–15. ISSN 02608774. Abgerufen unter DOI: 10.1016/0260-8774(94)00075-K.
- KOFFLER, M.; KAUFFELD, M., 2016. Particle size distribution in ice slurry systems-analysis of dual-view particle images. In: INTERNATIONAL INSTITUTE OF REFRIGERATION (Hrsg.).

- Proceedings of the 11th IIR Conference on Phase Change Materials and Slurries for Refrigeration and Air Conditioning*. Paris: International Institute of Refrigeration, S. 171–179. IIR Conference on Phase Change Materials and Slurries for Refrigeration and Air Conditioning. ISBN 978-2-36215-015-9. Abgerufen unter DOI: 10.18462/iir.pcm.2016.0021.
- KOFFLER, M.; SCHAAF, J.; KAUFFELD, M., 2015. Particle Size Distribution in Ice Slurry Systems - Setup and Analysis. In: INTERNATIONAL INSTITUTE OF REFRIGERATION (Hrsg.). *Proceedings of the 24th IIR International Congress of Refrigeration*. Paris: International Institute of Refrigeration.
- KUMANO, H.; ASAOKA, T.; SAWADA, S., 2014. Effect of initial aqueous solution concentration and heating conditions on heat transfer characteristics of ice slurry. *International Journal of Refrigeration*. Jg. 41, S. 72–81. ISSN 01407007. Abgerufen unter DOI: 10.1016/j.ijrefrig.2014.01.007.
- KUMANO, H.; HIRATA, T.; HAGIWARA, Y.; TAMURA, F., 2012. Effects of storage on flow and heat transfer characteristics of ice slurry. *International Journal of Refrigeration*. Jg. 35, Nr. 1, S. 122–129. ISSN 01407007. Abgerufen unter DOI: 10.1016/j.ijrefrig.2011.09.004.
- KUMANO, H.; HIRATA, T.; SHIRAKAWA, M.; SHOUJI, R.; HAGIWARA, Y., 2010. Flow characteristics of ice slurry in narrow tubes. *International Journal of Refrigeration*. Jg. 33, Nr. 8, S. 1513–1522. ISSN 01407007. Abgerufen unter DOI: 10.1016/j.ijrefrig.2009.12.002.
- KUMANO, H.; YAMANADA, Y.; MAKINO, Y.; ASAOKA, T., 2016. Effect of initial aqueous solution concentration on rheological behavior of ice slurry. *International Journal of Refrigeration*. Jg. 68, S. 218–225. ISSN 01407007. Abgerufen unter DOI: 10.1016/j.ijrefrig.2016.04.022.
- LIFSHTIZ, I. M.; SLYOZOV, V. V., 1961. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. *Journal of Physics*

- and Chemistry of Solids*. Jg. 19, Nr. 1-2, S. 35–50. ISSN 00223697. Abgerufen unter DOI: 10.1016/0022-3697(61)90054-3.
- LOCK, G. S. H., 2005. *The growth and decay of ice*. 1st paperback ed. Cambridge: Cambridge Univ. Press. Studies in polar research. ISBN 978-0-521-02193-7.
- LOUHI-KULTANEN, M., 1996. *Concentration and purification by crystallization: Zugl.: Lappeenranta, Lappeenranta Univ. of Technology, Diss., 1996*. Helsinki: Finnish Acad. of Technology. Acta polytechnica Scandinavica Chemical technology series. ISBN 9525148033.
- MARGOLIS, G.; SHERWOOD, T. K.; BRIAN, P. L. T.; SAROFIM, A. F., 1971. The Performance of a Continuous Well Stirred Ice Crystallizer. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*. Jg. 10, Nr. 3, S. 439–452. ISSN 0196-4313. Abgerufen unter DOI: 10.1021/i160039a017.
- MATSUMOTO, K.; NAMIKI, Y.; OKADA, M.; KAWAGOE, T.; NAKAGAWA, S.; KANG, C., 2004. Continuous ice slurry formation using a functional fluid for ice storage. *International Journal of Refrigeration*. Jg. 27, Nr. 1, S. 73–81. ISSN 01407007. Abgerufen unter DOI: 10.1016/S0140-7007(03)00102-6.
- MAZZAROTTA, B., 1992. Abrasion and breakage phenomena in agitated crystal suspensions. *Chemical Engineering Science*. Jg. 47, Nr. 12, S. 3105–3111. Abgerufen unter DOI: 10.1016/0009-2509(92)87010-N.
- MEILI, F.; SARI, O.; VUARNOZ, D.; EGOLF, P. W., 2001. Storage and Mixing of Ice Slurries in Tanks. In: *Storage and Mixing of Ice Slurries in Tanks. Third Workshop on Ice Slurries of the International Institute of Refrigeration*, S. 97–104.
- MELINDER, °. (Hrsg.), 2010. *Properties of secondary working fluids for indirect systems: Secondary refrigerants or coolants, heat transfer fluids*. Paris: Internat. Inst. of Refrigeration (IIR). IIR publications. ISBN 9782913149830.

- MELLARI, S., 2016. Experimental investigations of ice slurry flows in horizontal pipe based on monopropylene glycol. *International Journal of Refrigeration*. Jg. 65, S. 27–41. ISSN 01407007. Abgerufen unter DOI: 10.1016/j.ijrefrig.2016.01.024.
- MERKUS, H. G., 2009. *Particle Size Measurements: Fundamentals, Practice, Quality*. Dordrecht: Springer Netherlands. Particle Technology Series. ISBN 9781402090158. Abgerufen unter DOI: 10.1007/978-1-4020-9016-5.
- MICHAEL KAUFFELD; MASAHIRO KAWAJI; PETER W EGOLF, 2005. *Handbook on ice slurries: Fundamentals and engineering*. Paris: International Institute of Refrigeration. IIR guides. ISBN 9782913149427.
- MOLLET, H.; GRUBENMANN, A., 2001. *Formulation technology: Emulsions, suspensions, solid forms*. Weinheim und New York: Wiley-VCH. ISBN 3-527-30201-8.
- MÜCKE, K., 2002. Quickly mixed - Schnell gemixt: Rührorgane für hohe flexibilität und geringen energiebedarf. *Farbe und Lack*. Jg. 108, Nr. 5, S. 30–31+8.
- MYERSON, A. S. (Hrsg.), 2002. *Handbook of industrial crystallization*. 2. ed. Boston Mass. u.a.: Butterworth-Heinemann. ISBN 9780123908049.
- NIEZGODA-ŻELASKO, B.; ŻELASKO, J., 2014. Ice slurry flow and heat transfer during flow through tubes of rectangular and slit cross-sections. *Archives of Thermodynamics*. Jg. 35, Nr. 3. ISSN 2083-6023. Abgerufen unter DOI: 10.2478/aoter-2014-0028.
- NIEZGODA-ŻELASKO, B., 2006. Heat transfer of ice slurry flows in tubes. *International Journal of Refrigeration*. Jg. 29, Nr. 3, S. 437–450. ISSN 01407007. Abgerufen unter DOI: 10.1016/j.ijrefrig.2005.09.017.
- NIEZGODA-ŻELASKO, B.; ZALEWSKI, W., 2006. Momentum transfer of ice slurry flows in tubes, modeling. *International Journal of Refrigeration*. Jg. 29, Nr. 3, S. 429–436. ISSN 01407007. Abgerufen unter DOI: 10.1016/j.ijrefrig.2005.09.006.

- NIEZGODA-ŽELASKO, B.; ŽELASKO, J., 2008. Melting of ice slurry under forced convection conditions in tubes. *Experimental Thermal and Fluid Science*. Jg. 32, Nr. 8, S. 1597–1608. ISSN 08941777. Abgerufen unter DOI: 10.1016/j.expthermflusci.2008.05.002.
- NIEZGODA-ŽELASKO, B.; ŽELASKO, J., 2010. Generalized non-Newtonian flow of ice slurry through bends. *TRANSACTIONS OF THE INSTITUTE OF FLUID-FLOW MACHINERY*. Nr. 122, S. 45–60.
- NØRGAARD, E.; SØRENSEN, T. A.; HANSEN, T. M.; KAUFELD, M., 2005. Performance of components of ice slurry systems: Pumps, plate heat exchangers, and fittings. *International Journal of Refrigeration*. Jg. 28, Nr. 1, S. 83–91. ISSN 01407007. Abgerufen unter DOI: 10.1016/j.ijrefrig.2004.07.018.
- NÝVLT, J., 1985. *The kinetics of industrial crystallization*. Amsterdam: Elsevier. Chemical engineering monographs. ISBN 0444996109.
- OSTWALD, W., 1900. Über die vermeintliche Isomerie des roten und gelben Quecksilberoxyds und die Oberflächenspannung fester Körper. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. Jg. 34U, Nr. 1. ISSN 2196-7156. Abgerufen unter DOI: 10.1515/zpch-1900-3431.
- PFEILER, W., 2017. *Experimentalphysik: Band 6: Statistik, Festkörper, Materialien*. Berlin, Boston: De Gruyter. De Gruyter Studium. ISBN 978-3-11-044566-4. Abgerufen unter DOI: 10.1515/9783110445725.
- PREUSS, G., 2011. *Energiebedarf für Kältetechnik in Deutschland: Eine Abschätzung des Energiebedarfs von Kältetechnik in Deutschland nach Einsatzgebieten*. Hrsg. von VDMA ALLGEMEINE LUFT-TECHNIK. Frankfurt am Main.
- PRONK, P.; HANSEN, T. M.; INFANTE FERREIRA, C. A.; WITKAMP, G., 2005. Time-dependent behavior of different ice slurries during storage. *International Journal of Refrigeration*. Jg. 28, Nr. 1, S. 27–36. ISSN 01407007. Abgerufen unter DOI: 10.1016/j.ijrefrig.2004.07.011.

- PRONK, P.; INFANTE FERREIRA, C. A.; WITKAMP, G. ., 2002. Effects of long-term ice slurry storage on crystal size distribution. In: INTERNATIONAL INSTITUTE OF REFRIGERATION (Hrsg.). *Proceedings of the 5th Workshop on Ice Slurries of the IIR*. Paris.
- PRONK, P.; INFANTE FERREIRA, C. A.; WITKAMP, G. ., 2005. A dynamic model of Ostwald ripening in ice suspensions. *Journal of Crystal Growth*. Jg. 275, Nr. 1-2, S. e1355–e1361. ISSN 00220248. Abgerufen unter DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2004.11.173.
- PRONK, P.; INFANTE FERREIRA, C. A.; WITKAMP, G. ., 2008. Superheating of ice slurry in melting heat exchangers. *International Journal of Refrigeration*. Jg. 31, Nr. 5, S. 911–920. ISSN 01407007. Abgerufen unter DOI: 10.1016/j.ijrefrig.2007.09.008.
- RASBAND, W., 2015. *ImageJ* [online]. Bethesda, Maryland, USA: National Institutes of Health [besucht am 2019-07-20]. Abgerufen unter: <http://imagej.nih.gov/ij/>.
- SCHUBERT, H., 2012. *Handbuch der Mechanischen Verfahrenstechnik*. Hoboken: John Wiley & Sons. ISBN 9783527305773.
- SHIRAI, Y.; NAKANISHI, K.; MATSUNO, R.; KAMIKUBO, T., 1985. Effects of Polymers on Secondary Nucleation of Ice Crystals. *Journal of Food Science*. Jg. 50, Nr. 2, S. 401–406. ISSN 1750-3841. Abgerufen unter DOI: 10.1111/j.1365-2621.1985.tb13412.x.
- SHIRAI, Y.; SUGIMOTO, T.; HASHIMOTO, M.; NAKANISHI, K.; MATSUNO, R.; SUGIMOTO, T., 1987. Mechanism of ice growth in a batch crystallizer with an external cooler for freeze concentration. *Agricultural and Biological Chemistry*. Jg. 51, Nr. 9, S. 2359–2366. ISSN 0002-1369. Abgerufen unter DOI: 10.1271/bbb1961.51.2359.
- SMITH, C. E.; SCHWARTZBERG, H. G., 1985. Ice Crystal Size Changes During Ripening in Freeze Concentration. *Biotechnology Progress*. Jg. 1, Nr. 2, S. 111–120. ISSN 8756-7938. Abgerufen unter DOI: 10.1002/btpr.5420010208.

- STAMATIOU, E.; FOURNAISON, L.; GUILPART, J., 2005. A microscopic study of the ice slurry crystal growth process. In: INTERNATIONAL INSTITUTE OF REFRIGERATION (Hrsg.). *Proceedings of the 6th Workshop on Ice Slurries of the IIR/Proceedings of the Second Conference on Phase Change Material and Slurry (PCM 2005)*. Paris.
- STAMATIOU, E.; MEEWISSE, J. W.; KAWAJI, M., 2005. Ice slurry generation involving moving parts. *International Journal of Refrigeration*. Jg. 28, Nr. 1, S. 60–72. ISSN 01407007. Abgerufen unter DOI: 10.1016/j.ijrefrig.2004.07.016.
- STOKES, J. R.; TELFORD, J. H.; WILLIAMSON, A.-M., 2005. The flowability of ice suspensions. *Journal of Rheology*. Jg. 49, Nr. 1, S. 139. ISSN 01486055. Abgerufen unter DOI: 10.1122/1.1835339.
- SWENNE, D. A., 1983. *The eutectic crystallization of NaCl.2H₂O and ice*. Abgerufen unter DOI: 10.6100/IR50645. Dissertation.
- THOMAS, D. G., 1965. Transport characteristics of suspension: VIII. A note on the viscosity of Newtonian suspensions of uniform spherical particles. *Journal of Colloid Science*. Jg. 20, Nr. 3, S. 267–277. ISSN 00958522. Abgerufen unter DOI: 10.1016/0095-8522(65)90016-4.
- TRABELSI, S.; HAFID, M.; PONCET, S.; POIRIER, M.; LACROIX, M., 2017. Rheology of ethylene- and propylene-glycol ice slurries: Experiments and ANN model. *International Journal of Refrigeration*. Jg. 82, S. 447–460. ISSN 01407007. Abgerufen unter DOI: 10.1016/j.ijrefrig.2017.06.035.
- TRABELSI, S.; PONCET, S.; POIRIER, M., 2017. Rheological Characteristics of Ice Slurries Based on Propylene- and Ethylene-glycol at High Ice Fractions. Jg. 11, S. 177–181.
- VISCO JET, R. G., 2017. *Firmanhomepage* [online] [besucht am 2019-07-20]. Abgerufen unter: <http://www.viscojet.com/>.
- WAGNER, C., 1961. Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen (Ostwald-Reifung). *Berichte der Bunsengesellschaft für*

- physikalische Chemie*. Jg. Vol. 65, Nr. 7-8, S. 581–591. Abgerufen unter DOI: 10.1002/bbpc.19610650704.
- WILLIAMSON, A.-M.; LIPS, A.; CLARK, A.; HALL, D., 1999. Late stage coarsening in concentrated ice systems. *Faraday Discussions*. Jg. 112, S. 31–49. ISSN 1359-6640. Abgerufen unter DOI: 10.1039/A900710E.
- ZLOKARNIK, M., 1967. Eignung von Rührern zum Homogenisieren von Flüssigkeitsgemischen. *Chemie Ingenieur Technik*. Jg. 39, Nr. 9-10, S. 539–548. Abgerufen unter DOI: 10.1002/cite.330390909.
- ZLOKARNIK, M., 1999. *Rührtechnik: Theorie und Praxis*. Berlin: Springer. Chemische Technik, Verfahrenstechnik. ISBN 3-540-64639-6.

Normen

- ASTM D1177-16. *Test Method for Freezing Point of Aqueous Engine Coolants*. West Conshohocken, PA. D1177-16. Abgerufen unter DOI: 10.1520/D1177-16.
- DIN 1310:1984-02. *Zusammensetzung von Mischphasen (Gasgemische, Lösungen, Mischkristalle)*. Berlin. 1310.
- DIN ISO 18451-1:2016-06. *Pigmente, Farbstoffe und Füllstoffe – Begriffe – Teil 1: Allgemeine Begriffe*. Berlin. 18451-1.
- DIN ISO 9276-6:2012-01. *Ergebnisse von Partikelgrößenanalysen – Teil 6: Deskriptive und quantitative Darstellung der Form und Morphologie von Partikeln (ISO 9276-6:2008)*. Berlin. 9276-6.
- ISO 13322-1:2014-05. *Particle size analysis – Image analysis methods – Part 1: Static image analysis methods*. Geneva, Switzerland. 13322-1.

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|------|---|----|
| 2.1 | Repräsentative Partikelverteilungen in Saccharoselösung | 13 |
| 2.2 | Fotografische Abbildungen von Eispartikeln für $\omega_{NaCl} = 4,9\%$ und $\omega_{Eis} \approx 14\%$ | 14 |
| 2.3 | Fotografische Abbildungen der Eispartikel für $\omega_{Eth} = 5\%$ und $\omega_{Eis,init} = 5\%$ | 15 |
| 2.4 | Wachstum Eispartikel, Agglomeration | 18 |
| 2.5 | Theorie der Wachstumshemmung durch Antifrierproteine | 19 |
| 2.6 | Typischer Messaufbau zur Eispartikeluntersuchung | 27 |
| 2.7 | Vergleich Ausdehnung ideal elliptische Form mit realistischem Agglomerat | 30 |
| 2.8 | Vergleich der Viskositätsmessungen aus Untersuchungen div. Forschergruppen | 35 |
| 2.9 | Viskositätsmodelle im Vergleich | 37 |
| 2.10 | Röhrelement vom Typ Becherrührer | 40 |
| 2.11 | Newton-Kennzahl über der Reynoldszahl für verschiedene Rührer | 41 |
| 3.1 | Schematische Darstellung des Prüfstands | 44 |
| 3.2 | Speicherbehälter mit Temperaturmessstellen, Probenentnahme und Rührwerk | 46 |
| 3.3 | Schematische Schnitt-Darstellung der Analysezelle | 49 |
| 3.4 | Vergleich verschiedener Beleuchtungsmethoden zur Veranschaulichung des angewandten Beleuchtungskonzepts (Eisbrei aus 10%-iger Ethanol-Lösung zwischen 2 und 4 h nach Erzeugung) | 50 |
| 3.5 | Draufsicht und Seitenansicht der Eisagglomerate in der Dual-View-Zelle | 52 |
| 3.6 | Temperaturverteilung im Eisspeicher während eines Versuchs | 55 |
| 3.7 | Beispiele der Auswertung über Dual-View-Zelle | 59 |

| | | |
|------|--|----|
| 3.8 | Beschreibung der Agglomeratklassen | 61 |
| 4.1 | Beispiel für typisches Absetzen der Eispartikel durch unzureichende Durchmischung | 65 |
| 4.2 | Vergleich Eiskonzentrationsbestimmung durch Temperatur- und Zusatzstoffkonzentrationsmessung mit Angabe der Fehlerabweichungen | 66 |
| 4.3 | Newtonzahl über Reynoldszahl zur Bewertung der thermischen Rührerleistung | 68 |
| 4.4 | Beispielbilder alternde Eispartikel aus dem Basisversuch | 73 |
| 4.5 | Vergleich der initialen Datenpunkte des Basisversuchs E01 und des heterogenen Speicherversuchs E02 | 75 |
| 4.6 | Agglomerate – Klassenanteile über die Speicherdauer beim Basisversuch (E01) | 77 |
| 4.7 | Größenverteilung Partikel und Agglomerate mit Agglomeratklassen – Basisversuch (E01-TAIP00) | 78 |
| 4.8 | Größenverteilung Partikel und Agglomerate mit Agglomeratklassen – Basisversuch (E01-TAIP96) | 79 |
| 4.9 | Mittlerer Feret-Durchmesser der Partikel des Basisversuchs über die Speicherzeit, eingeteilt in die Agglomeratklassen | 81 |
| 4.10 | Simulation des Wachstums des Feret-Durchmessers des Basisversuchs (E01) unterteilt in die Agglomeratklassen | 83 |
| 4.11 | Zeitliche Entwicklung des Feret-Durchmessers bei Speicherversuchen mit Ethanol und Propylenglykol | 84 |
| 4.12 | Vergleich der mittleren Kompaktheit unterschiedlicher Partikelalter | 85 |
| 4.13 | Vergleich der Ausdehnung der Partikel aus Versuch E01 | 87 |
| 4.14 | Vergleich der Agglomeration bei homogener und heterogener Speicherung | 88 |
| 4.15 | Vergleich des Agglomerationsverhaltens beim Einsatz verschiedener Rührer | 89 |
| 4.16 | Vergleich: Versuch mit Filter an Ansaugung zu Basisversuch – Agglomeratverteilung, Feret-Durchmesser und Kompaktheit | 92 |

| | | |
|------|---|-----|
| 4.17 | Vergleich: Versuch mit Filter an Ansaugung Eiserzeuger zu Basisversuch – Ausdehnung, alle Agglomeratklassen | 93 |
| 4.18 | Anteile der Agglomeratklassen über die Speicherdauer der Nachproduktionsversuche mit Korrosionsinhibitor | 96 |
| 4.19 | Mittlerer Feret-Durchmesser der Partikel und Agglomerate über Nachproduktions- und Abschmelzzyklus . | 98 |
| 4.20 | Mittlerer Feret-Durchmesser der Partikel und Agglomerate über Nachproduktions- und Abschmelzzyklus . | 99 |
| 4.21 | Ausdehnung Versuch OEG06 bei TAPP00//04//48 aufgeteilt in Agglomeratklassen | 102 |
| 4.22 | Kompaktheit der Agglomerate des Versuchs mit erhöhtem Ethanolgehalt (Versuch E05) bis 96 h Speicherdauer | 106 |
| 5.1 | Beispiel Bilder für Einzelpartikel bei E01-TAIP90 . . . | 112 |
| 5.2 | Zeitliche Entwicklung des flächenäquivalenten Durchmessers (d_A) im Vergleich mit Literaturwerten für den Zusatzstoff Ethanol | 117 |
| 5.3 | Zeitliche Entwicklung des flächenäquivalenten Durchmessers im Vergleich mit Literaturwerten für den Zusatzstoff Propylenglykol | 118 |
| 5.4 | Vergleich der Agglomeratklassen im zeitlichen Verlauf der Versuche Propellerrührer (MIX02) und Becherührer (E03) | 122 |
| 5.5 | Beispielbilder der Partikel und Agglomerate bei den Versuchen zu oszillierendem Eisgehalt | 126 |
| 5.6 | Verteilung des Feret-Durchmessers in der Klasse der Einzelpartikel | 128 |
| A.1 | Verteilung der Agglomerate beim Einsatz rekristallisationshemmender Zusatzstoffe | 156 |
| A.2 | Eisgehalt in Abhängigkeit der Temperatur bei Ethanolösungen mit unterschiedlichem Zusatzstoffgehalt . | 162 |
| A.3 | Gefrierpunkt des eingesetzten Propylenglykols | 163 |

| | | |
|------|--|-----|
| A.4 | Anteile der Agglomeratklassen über die Speicherdauer bei Versuch E02 | 176 |
| A.5 | Anteile der Agglomeratklassen über die Speicherdauer bei Versuch E03 | 177 |
| A.6 | Anteile der Agglomeratklassen über die Speicherdauer bei Versuch E06 | 177 |
| A.7 | Anteile der Agglomeratklassen über die Speicherdauer bei Versuch E04 | 178 |
| A.8 | Anteile der Agglomeratklassen über die Speicherdauer bei Versuch E05 | 178 |
| A.9 | Anteile der Agglomeratklassen über die Speicherdauer bei Versuch PG01 | 179 |
| A.10 | Anteile der Agglomeratklassen über die Speicherdauer bei Versuch PG02 | 179 |
| A.11 | Anteile der Agglomeratklassen über die Speicherdauer der Nachproduktionsversuche OEG01 und OEG02 | 180 |
| A.12 | Kompaktheit Basisversuch (E01), 0 h//12 h//96 h nach initialer Eiserzeugung (TAIP), aufgeteilt in die Agglomeratklassen | 181 |
| A.13 | Kompaktheit Versuche »Rührervergleich und Rührgeschwindigkeit«, 24 h nach initialer Eiserzeugung (TAIP), aufgeteilt in die Agglomeratklassen | 182 |
| A.14 | Kompaktheit Versuch E05, 0 h//12 h//96 h nach initialer Eiserzeugung (TAIP), aufgeteilt in die Agglomeratklassen | 183 |
| A.15 | Kompaktheit Versuch OEG04, 0 h//4 h//48 h nach initialer Eiserzeugung (TAIP), aufgeteilt in die Agglomeratklassen | 184 |
| A.16 | Kompaktheit Versuch OEG06, 0 h//4 h//48 h nach initialer Eiserzeugung (TAIP), aufgeteilt in die Agglomeratklassen | 185 |
| A.17 | Kompaktheit Versuch PG01, 0 h//12 h//96 h nach initialer Eiserzeugung (TAIP), aufgeteilt in die Agglomeratklassen | 186 |

| | |
|--|-----|
| A.18 Kompaktheit Versuch PG02, 0 h//12 h//96 h nach initialer Eiserzeugung (TAIP), aufgeteilt in die Agglomeratklassen | 187 |
| A.19 Ausdehnung Versuch E01 bei TAIP00//04//96 aufgeteilt in Agglomeratklassen | 188 |
| A.20 Ausdehnung Versuch E02 bei TAIP00//04//96 aufgeteilt in Agglomeratklassen | 189 |
| A.21 Ausdehnung Versuche »Rührervergleich und Rührgeschwindigkeit«, aufgeteilt in die Agglomeratklassen . . | 190 |
| A.22 Ausdehnung Versuch E05 bei TAIP00//12//96 aufgeteilt in Agglomeratklassen | 191 |
| A.23 Ausdehnung Versuch E04 bei TAIP00//04//96 aufgeteilt in Agglomeratklassen | 192 |
| A.24 Ausdehnung Versuch OEG02 bei TAPP00//04//24 aufgeteilt in Agglomeratklassen | 193 |
| A.25 Ausdehnung Versuch OEG04 bei TAPP00//04//48 aufgeteilt in Agglomeratklassen | 194 |
| A.26 Ausdehnung Versuche OEG04, OEG05 und OEG06 Abschmelz- und Nachproduktionszyklus aufgeteilt in Agglomeratklassen | 195 |
| A.27 Ausdehnung Versuch PG01 bei TAIP00//04//96 aufgeteilt in Agglomeratklassen | 196 |
| A.28 Ausdehnung Versuch PG02 bei TAIP00//12//96 aufgeteilt in Agglomeratklassen | 197 |
| A.29 E01-TAIP00: Feret-Durchmesser und ECD im Vergleich | 199 |
| A.30 E01-TAIP96: Feret-Durchmesser und ECD im Vergleich | 199 |
| A.31 Verteilung Feret-Durchmesser und Agglomerate MIX01 TAIP00 | 200 |
| A.32 Verteilung Feret-Durchmesser und Agglomerate MIX01 TAIP24 | 200 |
| A.33 Verteilung Feret-Durchmesser und Agglomerate MIX03 TAIP00 | 201 |
| A.34 MIX03-TAIP24: Verteilung Feret-Durchmesser und Agglomerate | 201 |
| A.35 Verteilung Feret-Durchmesser und Agglomerate MIX04 TAIP00 | 202 |

| | | |
|------|--|-----|
| A.36 | Verteilung Feret-Durchmesser und Agglomerate MIX04 TAIP24 | 202 |
| A.37 | Kumulierter Feret-Durchmesser aller Agglomeratgrößen bei homogener und heterogener Speicherung im Vergleich von Erzeugung bis TAIP96 | 203 |
| A.38 | Kumulierter Feret-Durchmesser der Einzelpartikel bei homogener und heterogener Speicherung im Vergleich von Erzeugung bis TAIP96 | 203 |
| A.39 | Mittlerer Feret-Durchmesser der Agglomeratklassen im zeitlichen Verlauf beim Versuch E02 | 204 |
| A.40 | Mittlerer Feret-Durchmesser der Agglomeratklassen im zeitlichen Verlauf beim Versuch E04 | 205 |
| A.41 | Mittlerer Feret-Durchmesser der Agglomeratklassen im zeitlichen Verlauf beim Versuch E05 | 205 |
| A.42 | Mittlerer Feret-Durchmesser der Agglomeratklassen im zeitlichen Verlauf beim Versuch PG01 | 206 |
| A.43 | Mittlerer Feret-Durchmesser der Agglomeratklassen im zeitlichen Verlauf beim Versuch PG02 | 206 |

Tabellenverzeichnis

| | | |
|-----|--|-----|
| 2.1 | Wachstumsparameter gemäß Gleichung 2.8 (Hansen.2002) | 32 |
| 3.1 | Beschreibung der Agglomeratklassen | 62 |
| 4.1 | Energieeintrag und Durchmischung getesteter Rühr- konzepte | 67 |
| 4.2 | Bewertete Versuche zur Partikelagglomeration und Grö- ßenverteilung während des Speichervorgangs von Eis- breigemischen | 70 |
| 4.3 | Werte der Untergröße d_F bei Durchmischungsversu- chen | 90 |
| 5.1 | Mittlere Feret-Durchmesser der einzelnen Klassen bei Versuch Basisversuch, direkt nach initialer Eiserzeugung | 114 |
| 5.2 | Koeffizienten zur Modellierung des mittleren Feret- Durchmessers bei der Speicherung von Eisbrei zu den Versuchen aus Abbildung 4.11 | 130 |
| A.1 | Koeffizienten der Ausgleichsfunktionen – Hauptteil . . | 166 |
| A.2 | Koeffizienten der Ausgleichsfunktionen – Anhang . . . | 168 |

Nomenklatur

Lateinische Formelzeichen

| | | |
|---|------------|-------------------------------------|
| d | m | Durchmesser |
| f | Hz | Frequenz |
| l | m | Länge |
| m | kg | Masse |
| n | s^{-1} | Drehzahl |
| r | m | Radius |
| t | s, h | Zeit |
| v | $m s^{-1}$ | mittlere Strömungsgeschwindigkeit |
| x | px | horizontale Position im Bild |
| x | m | Durchmesser (bei Partikelbewertung) |

| | | |
|-----------|--------------------|--------------------------------|
| A | m^2 | Flächeninhalt |
| C | – | Koeffizient |
| G | J | freie Enthalpie, Gibbs-Energie |
| Ne | - | Newtonzahl |
| P | W | Leistung |
| R | 1 | Verhältnis |
| Re | – | Reynoldszahl |
| T | $^{\circ}C$ | Temperatur |
| V | m^3, l | Volumen |
| \dot{V} | $m^3 \cdot s^{-1}$ | Volumenstrom |

Griechische Formelzeichen

| | | |
|-----------|-------------|-----------------------------|
| η | Pa s | Dynamische Viskosität |
| λ | – | Rohrreibungszahl |
| ν | $m s^{-1}$ | Kinematische Viskosität |
| π | – | Kreiszahl $\approx 3,14159$ |
| ρ | $kg m^{-3}$ | Dichte |
| τ | | Schubspannung |
| φ | % | Volumenanteil |
| ω | % | Massenanteil |

Δ – Differenz / Unterschied

Abkürzungen und Indizes

| | |
|-----------------|---|
| 0, 1, 2, 3, ... | Nummerierung |
| cr | Kritischer Wert |
| eff | effektiv, zusammengefasst |
| f | Gefrierpunkt |
| fl | flüssig, Aggregatzustand |
| fst | fest, Aggregatzustand |
| ges | gesamt |
| het | heterogen |
| hom | homogen |
| i | innen |
| init | initial |
| inpt | eingebracht |
| kPh | kontinuierliche Phase |
| lat | Latent |
| max | Maximum |
| melt | Schmelzen, Schmelzpunkt |
| min | Minimalwert |
| mtl | Mittelwert |
| op | dauerhaft eingesetzt, operating |
| ps | Partikelgröße/ -durchmesser |
| uk | Unterkühlung |
| .wt% | Massenanteil (engl. Bezeichnung) |
| A | Fläche (Area); Kreisflächenäquivalent |
| Ad | Additiv, Zusatzstoff |
| AFP | Antigefrierprotein (A nti F reezing P rotein) |
| C | Koeffizient |
| CDF | Cumulative Distribution Function |
| DTI | Danish Technological Institute |
| ECD | Äquivalenter Kreisdurchmesser (Equal Cycle Diameter) |

| | |
|--------|--|
| Eis | reines Wasser im festen Aggregatzustand |
| Ell | Ellipse; elliptisch |
| Eth | Ethanol (in dieser Arbeit durchgängig die Sorte 642) |
| Ex | Ausdehnung |
| F | Feret |
| Fld | Fluid, (strömendes) Medium |
| FP | Gefrierpunkt |
| H | Höhe (des Partikels) |
| HB | Höhe zu Breite |
| H_2O | (reines) Wasser |
| IS | Eisbrei, Ice Slurry |
| K | Kristall, Keim |
| Ko | Kompaktheit |
| Kor | Korrosionsschutzinhibitor |
| MEK | Methylethylketon |
| NaCl | Natriumchlorid, Kochsalz |
| P | Umfang (Perimeter) |
| PC | Phasenwechsel (Phase Change) |
| PCM | Phasenwechselmaterial (Phase Change Material) |
| PG | Propylenglykol, (in dieser Arbeit durchgängig die Sorte <i>Antifrogen</i> [®] L) |
| PK | Partikelklasse |
| PVA | Polyvinylalkohol |
| Rohr | Kreisrohr, Leitung, konstanter Querschnitt |
| R | Rührer, Rührwerk |
| Sacc | Saccharose |
| SB | (Eisbrei) Speicherbehälter, Speichertank |
| SV | Seitenansicht |
| TAIP | Zeitpunkt nach initialer Eisproduktion (T ime A fter I nitial P roduktion), Angabe zweistellig in h |
| TAPP | Zeitpunkt nach Nachproduktion (T ime A fter P ost P roduktion), Angabe zweistellig in h |
| TAM | Zeitpunkt nach gezieltem Abschmelzen (T ime A fter M elt, Angabe zweistellig in h |

| | |
|-----------|--|
| TV | Draufsicht |
| V, Vol | Volumen |
| σ | Grenzfläche |
| φ | Volumenanteil |
| ∞ | in sehr großem Abstand, im Unendlichen |

Definitionen

Für die gesamte Arbeit gelten folgende Definitionen:

Ethanol 642 (Eth642): Alkohol für technische Zwecke, entwässert, mit 1 % Methylethylketon (MEK) vergällt
 Bezeichnung: Ethanol 642/99 % verg. MEK Friedrich Scharr KG, 2016

Corin: Korrosionsinhibitor der Firma Cooltech GmbH zur Anwendung in Anlagen mit Ethanol-Wasser Gemisch. Die Zusammensetzung des Inhibitors ist nicht veröffentlicht.

Draufsicht: im Bezug auf die Dual-View-Zelle die horizontale Abbildungsebene des Kanals

Seitenansicht: im Bezug auf die Dual-View-Zelle die vertikale Abbildungsebene des Kanals

A Anhang

A.1 Einsatz rekristallisationshemmender Stoffe in Eisbrei

In einem weiteren Teilprojekt werden rekristallisationshemmende Stoffe, Antifrierprotein und Polyvinylalkohol als Zugabe zu den Gefrierpunktsenkenden Stoffen untersucht. Diese sind bekannt dafür das Wachstum der Eispartikel zu hemmen.

In den durchgeführten Untersuchungen wird Eisbrei auf der Basis von $\omega_{Ad} = 10\%$ Ethanol und dem Korrosionsschutz verwendet. Das Polyvinylalkohol (PVA) wird in der Konzentration $\omega_{PVA} = 0,5\%$ zugesetzt, Antifrierprotein (AFGP) wird in zwei unterschiedlichen Konzentrationen, $\omega_{AFGP} = 0,5 \text{ mg L}^{-1}$ und $\omega_{AFGP} = 3 \text{ mg L}^{-1}$.

Werden diese Stoffe dem Eisbrei zugesetzt, zeigen sich nur in den Untersuchungen des minimierten Systems Vorteile (Gaukel u. a., 2017). Beim Einsatz dieser Stoffe im in dieser Arbeit beschriebenen System wird festgestellt, dass diese keinen positiven Einfluss auf den Eisbrei haben. In Abbildung A.1 sind die Verteilung der Agglomerate direkt nach initialer Produktion und nach 48 h Speicherdauer dargestellt. Hieraus wird erkennbar, dass die Verteilung der Agglomerate maßgeblich durch den Korrosionsschutz beeinflusst wird. Bei zusätzlicher Betrachtung des mittleren Feret-Durchmessers der Agglomerate zeigt sich, dass beim Einsatz von Polyvinylalkohol dieser noch ansteigt. Aus dem Ablauf der Messungen kann geschlossen werden, dass die Zugabe von Polyvinylalkohol und Antifrierprotein zu Problemen durch Verblockung im System geführt hat. Auch parallel durchgeführte Druckverlustmessungen zeigten eine starke Tendenz zum Verblocken des Systems beim Einsatz von Polyvinylalkohol und Antifrierprotein (Gaukel u. a., 2017).

Der Einsatz von Propylenglykol in Kombination mit Polyvinylalkohol und Antifrierprotein führt zu noch schlechteren Ergebnissen

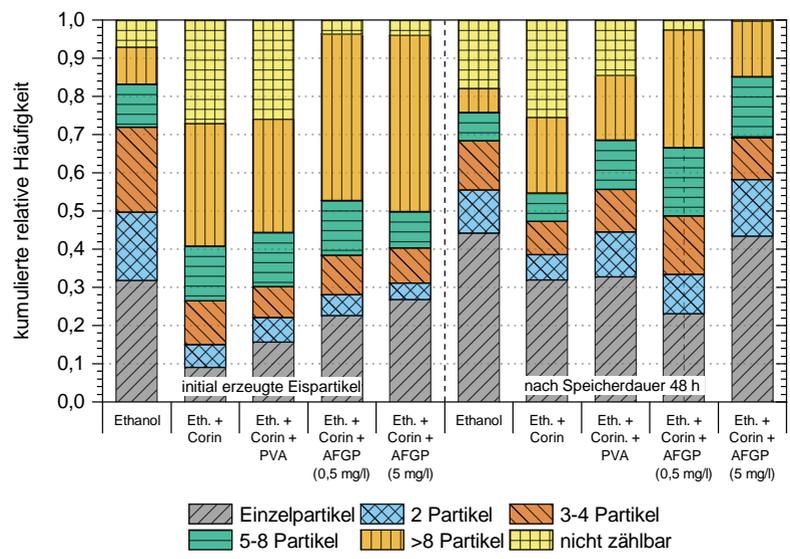


Abbildung A.1. Verteilung der Agglomerate beim Einsatz rekristallisationshemmender Zusatzstoffe (Gaukel u. a., 2017)

als bei Ethanol. Die Verteilung der Agglomerate steigt auf Basis der Anzahl für große Klassen an. Auch hier traten Probleme während der Messung beim Einsatz von $\omega_{AFGP} = 3 \text{ mg L}^{-1}$ auf, sodass aufgrund von Verblockungen im System nach 24 h keine Messungen mehr durchführbar waren.

Schlussfolgernd muss vom Einsatz dieser zusätzlichen Stoffe abgeraten werden. In bester Konstellation hat der Einsatz keine Wirkung, bei beträchtlichem Kostenaufwand (mehrere Tausend Euro pro mg im Falle von Antiegefrierprotein). Im schlimmsten Fall verschlechtert der Einsatz die Eigenschaften des Eisbreis.

A.2 Messgeräte und Messunsicherheiten

Die eingesetzten Messverfahren und Geräte sind alle mit einer gewissen Ungenauigkeit behaftet.

Temperaturmesstechnik

Als Temperaturfühler kommen PT 100- und PT 1000-Widerstandsthermometer zum Einsatz. Durch die kurzen Leitungslängen von max. 3 m kann bei den PT 1000 auf Zweileitertechnik zurückgegriffen werden. Der angenommene, maximale Fehler durch Temperaturunterschiede an den Messleitungen wird für dieses Setup mit $\pm 2,1 \times 10^{-4}$ K bei den PT 1000 beziffert werden und ist vernachlässigbar. Die PT 100-Fühler sind über Vierleitertechnik angeschlossen. Nach Kalibrierung sind die Messunsicherheiten der Messkette, nach Angaben des Herstellers der Messdatenerfassung, 0,01 % (des Messwerts) + 0,001 % des Messbereichs. Auf die hier vorliegende Messkette angewandt, entspricht dies einer maximalen Temperaturabweichung $\pm 0,05$ K pro Jahr ab letzter Kalibrierung.

Die komplette Messkette der Temperaturmesstechnik wird min. jährlich im angewandten Messbereich kalibriert. Zum Einsatz kommt ein Blockkalibrator mit präziser Temperierung und kalibriertem PT 1000-Sensor. Die Kalibrierung findet im Temperaturbereich 0 bis 20 °C in 5 K Schritten, im Bereich 0 bis -16 °C in 2 K Schritten statt. Für alle Temperatursensoren beträgt das Bestimmtheitsmaß nach linearer Regression min. 0,999. Der größte Standardfehler der Kalibriergeraden liegt bei 0,02 K.

Zusatzstoffkonzentration

Die Zusatzstoffkonzentration wird über das spektroskopische Messgerät *ALCOQUICK 4000* der Firma *UNISENSOR* gemessen. Nach Herstellerangaben hat das Messgerät eine Messungenauigkeit von besser $\pm 0,1\%_{Vol}$ und eine Reproduzierbarkeit von $\pm 0,05\%_{Vol}$. Eine Überprüfung über Einwiegen verschiedener Konzentrationen und Durchführung von 5 Messungen pro Konzentration ergibt eine Ab-

weichung von $\pm 0,05\%_{Masse}$ und eine Wiederholgenauigkeit von $\pm 0,02\%_{Masse}$, wobei die Anzeigegenauigkeit des Messgeräts bei 0,01 liegt. Für die Eisbreimessungen wird eine Messungenauigkeit von $\pm 0,05\%_{Masse}$ angenommen.

Bei einer Überprüfung des Messgeräts hinsichtlich Messabweichungen durch Zusatzstoffe (Corin oder MEK) konnte kein Einfluss der Zugabe dieser Stoffe, in den in dieser Studie zum Einsatz kommenden niedrigen Konzentrationen, festgestellt werden.

Optisches Messsystem

Die Partikelmessung basiert auf einem optischen Messsystem mit einer variablen Vergrößerung. Für die Messungen wird diese fixiert und ist somit als konstant anzusehen. Die Kalibrierung des optischen Messsystems geschieht über Vergleichsnormale. Die aufgedruckten Markierungen der Vergleichsnormale haben eine maximale Abweichung von $\pm 1,5\ \mu\text{m}$. Über Kalibrierungsmessungen wird eine Skalierung für den verwendeten Zoom von $2,254\ \mu\text{m}/\text{Pixel}$ ermittelt. Aufgrund quadratischer Pixel kann kein Unterschied in der Richtung festgestellt werden. Als auswertbar werden Flächen mit mindestens 100 Pixeln betrachtet. Dies entspricht einer Mindestfläche von $0,508\ \mu\text{m}^2$ und d_{Feret} von $28,71\ \mu\text{m}$. Empfehlungen siehe auch (Merkus, 2009).

A.3 Eiskonzentration

Gemäß DIN 1310:1984-02, o.D. wird die Additivkonzentration ω_{Ad} für das flüssige Grundgemisch, bestehend aus der Masse am Additiv m_{Ad} und der Masse an Wasser $m_{H_2O,fl}$ definiert durch

$$\omega_{Ad} = \frac{m_{Ad}}{m_{Ad} + m_{H_2O,fl}}. \quad (A.1)$$

Im Falle von vorhandenem Eis muss zur Bestimmung der Additivkonzentration die Gesamtwassermasse $m_{H_2O,fl}$ aufgeteilt werden in die Bestandteile Wasser in flüssiger Phase $m_{H_2O,fl}$ und Eis m_{Eis} . Aus der Annahme, dass bei Eisbreigemischen das Additiv nur in der flüssigen Phase gelöst wird und die feste Phase, die Eispartikel, aus reinem Wasser bestehen, ist die Rest-Additivkonzentration in der kontinuierlichen (flüssigen) Phase $m_{Ad,kPh}$ definiert durch

$$\omega_{Ad,KontPh} = \frac{m_{Ad}}{m_{Ad} + m_{H_2O,fl} - m_{Eis}}. \quad (A.2)$$

Daraus ist erkennbar, dass sich die Zusatzstoffkonzentration in der flüssigen Phase mit steigendem Eisgehalt erhöht und der Gefrierpunkt der Restflüssigkeit abgesenkt wird.

Der Massenanteil an Eis lässt sich über die Bilanz

$$\omega_{Eis} = \frac{m_{Eis}}{m_{Ad} + m_{H_2O,fl} + m_{Eis}} \quad (A.3)$$

beschreiben. Die Gleichungen A.1 und A.3 lassen sich zu der Funktion des Eisgehalts in Abhängigkeit des initialen Additivanteils und des Additivanteils in der flüssigen Phase

$$\omega_{Eis} = 1 - \frac{\omega_{Ad,ini}}{\omega_{Ad,kPh}} \quad (A.4)$$

zusammenfassen.

Aus diesen Zusammenhängen kann, ausgegangen vom thermodynamischen Gleichgewicht des Eisbreis, der Additivanteil der kontinuierlichen Phase als Funktion der Temperatur des Eisbreis

$$T_{Fluid} = T_{kri,kPh} \quad (A.5)$$

$$\omega_{Ad,kPh} = f(Ad, T_{krist.knotPh}) \quad (A.6)$$

beschrieben werden. Somit lässt sich bei bekanntem Additivanteil des Systems ohne Eis $\omega_{Ad,initial}$ und durch Messung der Temperatur des Eisbreis der Eisanteil im System bestimmen.

Für weiterführende Berechnungen wird auch der Volumenanteil des Eises φ_{Eis} im Eisbreigemisch benötigt. Dieser lässt sich, in Abhängigkeit der Massenkonzentration Eis und der Dichten von Eis ρ_{Eis} und kontinuierlicher Phase $\rho_{kont.Phase}$, durch die Korrelation

$$\varphi_{Eis} = \frac{\omega_{Eis}}{\left(\omega_{Eis} + (1 - \omega_{Eis}) \cdot \frac{\rho_{Eis}}{\rho_{kPh}}\right)} \quad (A.7)$$

bestimmen.

A.3.1 Messfehler und Unsicherheit der Eiskonzentrationsmessung

Die Bestimmung des Massenanteils Eis über die Temperatur birgt die Gefahr einer hohen Abweichung des Eisgehalts bei relativ geringem Messfehler der Temperaturmessung (Hansen; Radosevic; Kauffeld, 2002). Die Messergebnisse, die in dieser Arbeit beschrieben werden, wurden über PT 100 und PT 1000 Widerstandsthermometer gewonnen. Die vollständige Messkette ist kalibriert und weist eine Messunsicherheit der Temperatur von $< 0,05 \text{ K}$ auf. Der Massengehalt an Additiv wird regelmäßig, vor Durchführung einer Messung, mit einem optischen Messgerät¹ mit einer überprüften Messunsicherheit von $< 0,05 \frac{\text{g}}{\text{g}}$ ermittelt.

Die Messunsicherheit der Eiskonzentration ist in Abbildung A.2 für Ethanol visualisiert. Die Fehlerbalken gelten für die in dieser Studie angenommene Messunsicherheit der Temperatur von $0,05 \text{ K}$.

Deutlich erkennbar ist der Anstieg der Abweichung mit sinkendem Additiv- und Eisgehalt. Dies lässt sich durch die Steigung der Gefrierpunktkurve erklären. Mit steigendem Additivgehalt wird die Steigung der Gefrierpunktkurve steiler und somit verringert sich die Auswirkung des Temperaturfehlers. Durch einen Anstieg des Messgehalts an Eis konzentriert sich die Restflüssigkeit auf und somit sinkt auch hier der Fehler.

In dieser Arbeit wird mit den Ethanolkonzentrationen 10 % und 15 % gearbeitet. Der Fehler der Eiskonzentration beträgt hier $< \pm 1 \%$ (bei $\omega_{Eth} = 10 \%$) und $< \pm 0,5 \%$ (bei $\omega_{Eth} = 15 \%$), Angaben in Massenanteil Eis. Für die Versuchsanlage sind dies hinreichend genaue Messwerte.

Für eine kommerziell installierte Anlage muss diese Art der Konzentrationsmessung sehr kritisch betrachtet werden. Die Sensorik ist meist aus Kostengründen einfacher ausgeführt womit von einer Messunsicherheit der Temperatur² von $\pm 0,3 \text{ K}$ ausgegangen werden kann. Dies erhöht den Fehler bei $\omega_{Eth} = 10 \%$ auf bis zu $\pm 5 \%$

¹ ALCOQUIC 4000 der Firma Unisensor Sensorsysteme GmbH

² EN 60751 Klasse B

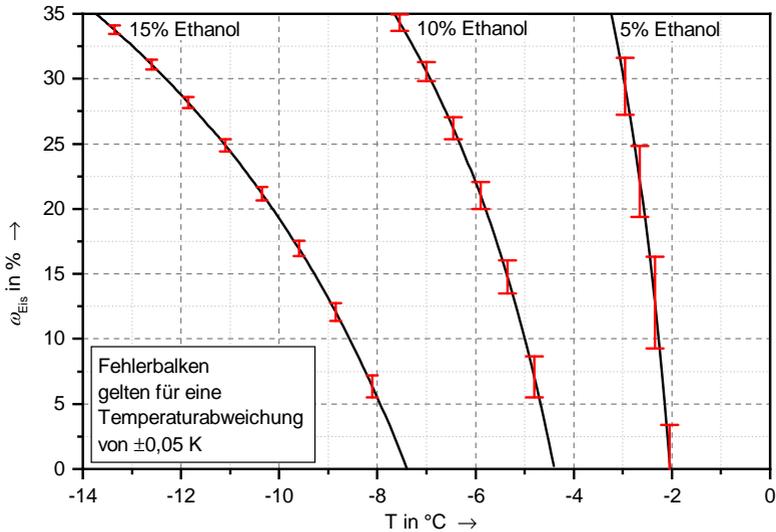


Abbildung A.2. Eisgehalt in Abhängigkeit der Temperatur bei Ethanollösungen mit unterschiedlichem Zusatzstoffgehalt

(Massenanteil Eis). Beim Massengehalt an Zusatzstoff muss in kommerziellen Anlagen zusätzlich mit einer zeitlichen Änderung durch Verdunstung gerechnet werden. In der hier beschriebenen Versuchsanlage stellt dies kein Problem dar, die Zusatzstoffkonzentration wird engmaschig überwacht.

Gefrierpunkt Propylenglykol

Das eingesetzte Additiv Propylenglykol, *Antifrogen*[®] *L* der Firma Clariant³, zeigt bei den Untersuchungen deutliche Abweichungen (bis zu $+1,2 \text{ K}$) des vorhandenen Gefrierpunktes zum theoretisch ermittelten. Als Basis der Berechnung dienen die Stoffdaten aus Melinder (2010). Diese Abweichungen konnten durch Untersuchungen verschiedener Produktions-Chargen bestätigt werden. Als Konsequenz musste der Gefrierpunkt des eingesetzten Additivs über Messungen ermittelt werden. In Anlehnung an die standardisierte Messmethode

³ technische Daten siehe Clariant International LTD, 2014

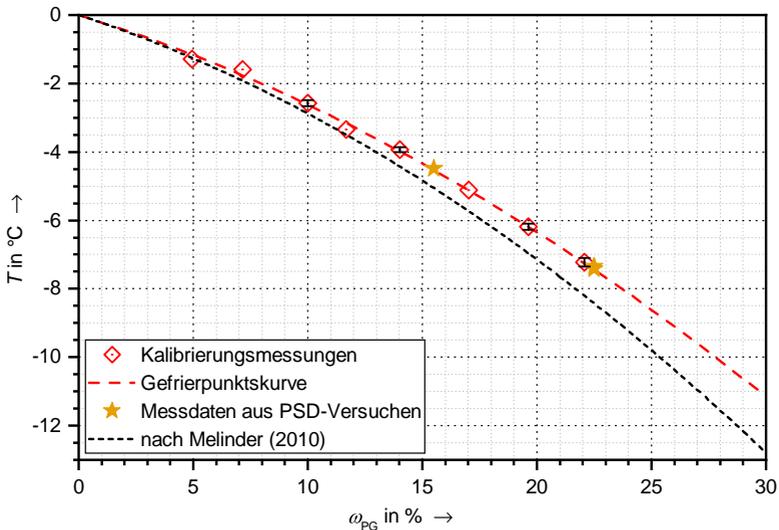


Abbildung A.3. Gefrierpunkt des eingesetzten Antifrogen[®] L (Propylenglykol)

ASTM D1177-16 (ASTM D1177-16, 2016) konnte die Gefrierpunktkurve ermittelt werden. Das Diagramm in Abbildung A.3 zeigt die Ergebnisse der Gefrierpunktmessungen und den Vergleich zu den publizierten Werten. Die Kurve wurde über 5 Stützstellen mit je 10 Messungen (Standardabweichung siehe Fehlerbalken) plus zusätzlich vier Einzelmesspunkten bei Zwischengrößen ermittelt. Die „Sterne“ zeigen die Werte aus den durchgeführten Partikelgrößen-Messreihen, die jedoch nicht zur Ermittlung der Gefrierpunktkurve verwendet wurden. Der Gefrierpunkt von *Antifrogen*[®] L für diese Studie lässt sich über Gl. 2.10 ermitteln.

A.4 Kurven-Fitting, Funktionen und Parameter

Die, in dieser Arbeit zur Anwendung kommende weiteren Ausgleichsfunktionen und die Parameter für die Diagramme sind in diesem Kapitel zu finden. Diese Funktionen dienen zur Kurvenanpassung der statistischen Daten.

Die Parameter der Variablen sind in Tabelle A.1 aufgelistet. Die Funktionen sind mit einheitlichen Koeffizienten C_0 bis C_3 angegeben.

Ausgleichsfunktion: Weibull (Cumulative Distribution Function – CDF)

Die Verteilungsfunktion nach Weibull

$$y(t) = C_0 + C_1 \int_0^x C_3 \cdot C_2^{-C_3} \cdot t^{C_3-1} \exp\left(-\left(\frac{t}{C_2}\right)^{C_3}\right) dt \quad (\text{A.8})$$

ergibt in den Grenzen 0 bis x

$$y(x) = \begin{cases} C_0 + C_1 \left(1 - \exp\left(-\left(\frac{x}{C_2}\right)^{C_3}\right)\right) & x > 0 \\ C_0 & x \leq 0 \end{cases} \quad (\text{A.9})$$

wird, wenn nicht anders angegeben, mit den Randbedingungen $C_0 = 0$ und $C_1 = 1$ angewendet.

Ausgleichsfunktion: Logarithmische Normalverteilung (Cumulative Distribution Function – CDF)

$$f(x) = \int_0^x \frac{\exp\left(-\frac{(\ln(t)-C_1)^2}{2 \cdot C_2^2}\right)}{\sqrt{2\pi} \cdot t \cdot C_2} dt \quad (\text{A.10})$$

**Ausgleichsfunktion: Logarithmische Normalverteilung
(Dichtefunktion)**

$$f(x) = C_0 + \frac{C_1}{\sqrt{2\pi} \cdot C_3 \cdot x} \cdot \exp\left(-\frac{\left(\ln\left(\frac{x}{C_2}\right)\right)^2}{2 \cdot C_3^2}\right) \quad (\text{A.11})$$

Ausgleichsfunktion: Gauß-Verteilung (Dichtefunktion)

$$f(x) = C_0 + \frac{C_1}{\sqrt{\pi/2} \cdot C_3} \cdot \exp\left(-2 \left(\frac{x - C_2}{C_3}\right)^2\right) \quad (\text{A.12})$$

A.4.1 Koeffizienten der verwendeten Ausgleichskurven

In den folgenden Tabellen sind alle verwendeten Ausgleichsfunktionen mit zugehörigen Koeffizienten aufgeführt. Die Auflistung ist unterteilt in Ausgleichskurven aus dem Hauptteil der Arbeit (Tabelle Tabelle A.1) und Ausgleichskurven aus dem Anhang (Tabelle A.2). Zur einfachen Zuordnung sind in der Tabelle für jeden Koeffizientensatz die zugehörige Abbildung referenziert.

Alle gezeigten Funktionen gelten bis maximal zur Speicherdauer von 96 h.

Tabelle A.1. Koeffizienten der Ausgleichsfunktionen für Abbildungen aus dem Hauptteil der Arbeit

| Referenz | Funktion | C_0 | C_1 | C_2 | C_3 |
|-----------------------------|----------|-------|-------|--------|--------|
| Abbildung 4.5 , S. 75: | | | | | |
| E01, d_F , CDF | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,224 | 1,216 |
| E02, d_F , CDF | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,238 | 1,183 |
| E01, d_F , Dichtefunktion | Gl. A.11 | 0,000 | 0,155 | 0,652 | 0,020 |
| E02, d_F , Dichtefunktion | Gl. A.11 | 0,000 | 0,160 | 0,688 | 0,020 |
| E01, K_0 , CDF | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,816 | 12,260 |
| E02, K_0 , CDF | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,803 | 11,139 |
| Abbildung 4.7 , S. 78: | | | | | |
| 0 h, d_F , CDF | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,224 | 1,216 |
| Abbildung 4.8 , S. 79: | | | | | |
| 96 h, d_F , CDF | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,424 | 1,234 |
| Abbildung 4.11 , S. 84: | | | | | |
| E01 | Gl. A.8 | 0,233 | 0,237 | 5,882 | 0,809 |
| E02 | Gl. A.8 | 0,252 | 0,172 | 4,639 | 0,779 |
| E03 | Gl. A.8 | 0,356 | 0,279 | 14,649 | 1,229 |
| E04 | Gl. A.8 | 0,521 | 0,166 | 4,139 | 0,994 |
| E05 | Gl. A.8 | 0,424 | 0,173 | 6,136 | 0,637 |
| E06 | Gl. A.8 | 0,367 | 0,124 | 25,234 | 1,598 |
| PG01 | Gl. A.8 | 0,503 | 0,060 | 6,847 | 1,427 |
| PG02 | Gl. A.8 | 0,331 | 0,141 | 7,456 | 0,669 |
| Abbildung 4.12 , S. 85: | | | | | |
| 0 h | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,816 | 12,260 |
| 12 h | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,841 | 10,851 |
| 24 h | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,847 | 10,746 |
| 48 h | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,851 | 10,270 |
| 72 h | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,889 | 10,647 |
| 96 h | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,893 | 11,061 |
| Abbildung 4.13 , S. 87: | | | | | |
| 0 h, Alle Größen | Gl. A.12 | 0,000 | 0,005 | 0,731 | 0,134 |
| 0 h, Einzelpartikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,005 | 0,764 | 0,072 |
| 0 h, 2 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,005 | 0,752 | 0,091 |
| 0 h, 3-4 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,005 | 0,710 | 0,101 |

^a Koeffizienten siehe: Abbildung 4.11

^b Koeffizienten siehe: Abbildung 4.5

| Referenz | Funktion | C_0 | C_1 | C_2 | C_3 |
|--|----------|-------|-------|-------|--------|
| 0 h, 5-8 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,005 | 0,672 | 0,130 |
| 0 h, >8 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,005 | 0,640 | 0,121 |
| 96 h, Alle Größen | Gl. A.12 | 0,000 | 0,005 | 0,765 | 0,073 |
| 96 h, Einzelpartikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,005 | 0,772 | 0,047 |
| 96 h, 2 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,005 | 0,733 | 0,092 |
| 96 h, 3-4 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,005 | 0,700 | 0,105 |
| 96 h, 5-8 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,005 | 0,702 | 0,126 |
| 96 h, >8 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,005 | 0,663 | 0,099 |
| Abbildung 4.16 , S. 92: | | | | | |
| E01, d_F , CDF ^b | Gl. A.8 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| E07, d_F , CDF | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,266 | 1,304 |
| E01, d_F , Dichtefunktion ^b | Gl. A.11 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| E07, d_F , Dichtefunktion | Gl. A.11 | 0,000 | 0,188 | 0,634 | 0,020 |
| E01, K_o , CDF ^b | Gl. A.8 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| E07, K_o , CDF | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,816 | 12,260 |
| Abbildung 4.17 , S. 93: | | | | | |
| Basisversuch, Alle Größen | Gl. A.12 | 0,000 | 0,005 | 0,731 | 0,134 |
| Basisversuch, Einzelpartikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,005 | 0,764 | 0,072 |
| Basisversuch, 2 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,005 | 0,752 | 0,091 |
| Basisversuch, 3-4 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,005 | 0,710 | 0,101 |
| Basisversuch, 5-8 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,005 | 0,672 | 0,130 |
| Basisversuch, >8 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,005 | 0,640 | 0,121 |
| Filterversuch, Alle Größen | Gl. A.12 | 0,000 | 0,005 | 0,714 | 0,126 |
| Filterversuch, Einzelpartikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,005 | 0,750 | 0,107 |
| Filterversuch, 2 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,005 | 0,722 | 0,072 |
| Filterversuch, 3-4 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,005 | 0,721 | 0,101 |
| Filterversuch, 5-8 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,005 | 0,665 | 0,110 |
| Filterversuch, >8 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,005 | 0,649 | 0,130 |
| Abbildung 4.21 , S. 102 | | | | | |
| TAIP00, Alle Größen | Gl. A.12 | 0,000 | 0,702 | 0,138 | 0,005 |
| TAIP00, Einzelpartikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,781 | 0,072 | 0,005 |
| TAIP00, 2 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,757 | 0,082 | 0,005 |
| TAIP00, 3-4 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,733 | 0,087 | 0,005 |
| TAIP00, 5-8 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,689 | 0,101 | 0,005 |
| TAIP00, >8 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,664 | 0,106 | 0,005 |
| TAIP04, Alle Größen | Gl. A.12 | 0,000 | 0,705 | 0,119 | 0,005 |
| TAIP04, Einzelpartikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,771 | 0,077 | 0,005 |
| TAIP04, 2 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,748 | 0,085 | 0,005 |
| TAIP04, 3-4 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,712 | 0,087 | 0,005 |
| TAIP04, 5-8 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,695 | 0,092 | 0,005 |
| TAIP04, >8 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,681 | 0,093 | 0,005 |
| TAIP48, Alle Größen | Gl. A.12 | 0,000 | 0,740 | 0,125 | 0,005 |
| TAIP48, Einzelpartikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,775 | 0,050 | 0,005 |
| TAIP48, 2 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,746 | 0,062 | 0,005 |
| TAIP48, 3-4 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,699 | 0,096 | 0,005 |
| TAIP48, 5-8 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,692 | 0,073 | 0,005 |
| TAIP48, >8 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,668 | 0,111 | 0,005 |
| Abbildung 4.22 , S. 106: | | | | | |
| 0 h, Alle Größen | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,789 | 10,548 |
| 12 h, Alle Größen | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,803 | 12,600 |

^a Koeffizienten siehe: Abbildung 4.11^b Koeffizienten siehe: Abbildung 4.5

| Referenz | Funktion | C_0 | C_1 | C_2 | C_3 |
|---|----------|-------|-------|-------|--------|
| 48 h, Alle Größen | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,817 | 12,592 |
| 72 h, Alle Größen | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,817 | 11,984 |
| 96 h, Alle Größen | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,832 | 10,756 |
| Abbildung 5.6 , S. 128: | | | | | |
| initial erzeugte Partikel, 0 h gespeichert | Gl. A.11 | 0,000 | 0,020 | 0,055 | 0,305 |
| initial erzeugte Partikel, 96 h gespeichert | Gl. A.11 | 0,000 | 0,020 | 0,174 | 0,776 |
| 1. Nachproduktion, 0 h gespeichert | Gl. A.11 | 0,000 | 0,020 | 0,071 | 0,357 |
| 1. Nachproduktion, 48 h gespeichert | Gl. A.11 | 0,000 | 0,020 | 0,111 | 0,651 |
| Abschmelzen, 0 h gespeichert | Gl. A.11 | 0,000 | 0,020 | 0,162 | 0,752 |
| 2. Nachproduktion, 0 h gespeichert | Gl. A.11 | 0,000 | 0,020 | 0,089 | 0,421 |
| 2. Nachproduktion, 48 h gespeichert | Gl. A.11 | 0,000 | 0,020 | 0,141 | 0,752 |

^a Koeffizienten siehe: Abbildung 4.11

^b Koeffizienten siehe: Abbildung 4.5

Tabelle A.2. Koeffizienten der Ausgleichsfunktionen für Abbildungen aus dem Anhang der Arbeit

| Referenz | Funktion | C_0 | C_1 | C_2 | C_3 |
|--|----------|-------|-------|-------|--------|
| Abbildung A.12 , S. 181 | | | | | |
| TAIP00, Alle Größen | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,816 | 12,260 |
| TAIP00, Einzelpartikel | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,859 | 16,750 |
| TAIP00, 2 Partikel | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,815 | 14,524 |
| TAIP00, 3-4 Partikel | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,803 | 17,212 |
| TAIP00, 5-8 Partikel | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,769 | 12,840 |
| TAIP00, >8 Partikel | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,755 | 12,392 |
| TAIP12, Alle Größen | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,841 | 10,851 |
| TAIP12, Einzelpartikel | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,894 | 19,271 |
| TAIP12, 2 Partikel | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,817 | 15,637 |
| TAIP12, 3-4 Partikel | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,805 | 13,049 |
| TAIP12, 5-8 Partikel | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,786 | 14,698 |
| TAIP12, >8 Partikel | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,770 | 12,356 |
| TAIP96, Alle Größen | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,893 | 11,061 |
| TAIP96, Einzelpartikel | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,922 | 23,630 |
| TAIP96, 2 Partikel | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,802 | 14,789 |
| TAIP96, 3-4 Partikel | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,797 | 12,476 |
| TAIP96, 5-8 Partikel | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,771 | 10,859 |
| TAIP96, >8 Partikel | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,776 | 16,505 |
| Abbildung A.13 , S. 182 | | | | | |
| Becherrührer bei 87 min^{-1} | | | | | |
| Alle Größen | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,795 | 12,028 |
| Einzelpartikel | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,838 | 23,227 |
| 2 Partikel | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,818 | 13,718 |

^a Koeffizienten siehe: Abbildung 4.11

^b Koeffizienten siehe: Abbildung 4.5

| Referenz | Funktion | C_0 | C_1 | C_2 | C_3 |
|---|----------|-------|-------|-------|--------|
| 3-4 Partikel | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,768 | 14,507 |
| 5-8 Partikel | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,798 | 12,125 |
| >8 Partikel | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,775 | 12,328 |
| Becherrührer bei 140 min^{-1} | | | | | |
| Alle Größen | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,840 | 12,067 |
| Einzelpartikel | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,913 | 27,708 |
| 2 Partikel | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,835 | 12,183 |
| 3-4 Partikel | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,820 | 15,045 |
| 5-8 Partikel | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,817 | 14,517 |
| >8 Partikel | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,800 | 13,567 |
| Spiralrührer bei 400 min^{-1} | | | | | |
| Alle Größen | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,855 | 10,545 |
| Einzelpartikel | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,912 | 25,969 |
| 2 Partikel | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,802 | 16,262 |
| 3-4 Partikel | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,801 | 14,841 |
| 5-8 Partikel | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,785 | 13,165 |
| >8 Partikel | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,779 | 13,193 |
| Abbildung A.14 , S. 183 | | | | | |
| TAIP00, Alle Größen | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,789 | 10,548 |
| TAIP00, Einzelpartikel | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,835 | 10,762 |
| TAIP00, 2 Partikel | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,817 | 8,955 |
| TAIP00, 3-4 Partikel | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,806 | 10,344 |
| TAIP00, 5-8 Partikel | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,790 | 10,758 |
| TAIP00, >8 Partikel | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,765 | 11,898 |
| TAIP12, Alle Größen | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,803 | 12,600 |
| TAIP12, Einzelpartikel | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,847 | 13,578 |
| TAIP12, 2 Partikel | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,818 | 14,812 |
| TAIP12, 3-4 Partikel | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,793 | 11,654 |
| TAIP12, 5-8 Partikel | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,807 | 14,440 |
| TAIP12, >8 Partikel | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,784 | 13,313 |
| TAIP96, Alle Größen | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,832 | 10,756 |
| TAIP96, Einzelpartikel | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,871 | 10,949 |
| TAIP96, 2 Partikel | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,824 | 14,296 |
| TAIP96, 3-4 Partikel | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,789 | 12,365 |
| TAIP96, 5-8 Partikel | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,808 | 15,144 |
| TAIP96, >8 Partikel | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,782 | 14,109 |
| Abbildung A.15 , S. 184 | | | | | |
| TAIP00, Alle Größen | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,769 | 10,612 |
| TAIP00, Einzelpartikel | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,798 | 16,992 |
| TAIP00, 2 Partikel | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,768 | 14,119 |
| TAIP00, 3-4 Partikel | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,759 | 10,324 |
| TAIP00, 5-8 Partikel | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,733 | 10,124 |
| TAIP00, >8 Partikel | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,687 | 8,343 |
| TAIP04, Alle Größen | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,813 | 10,522 |
| TAIP04, Einzelpartikel | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,882 | 23,349 |
| TAIP04, 2 Partikel | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,815 | 15,759 |
| TAIP04, 3-4 Partikel | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,804 | 13,191 |
| TAIP04, 5-8 Partikel | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,788 | 13,845 |
| TAIP04, >8 Partikel | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,756 | 10,638 |
| TAIP48, Alle Größen | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,851 | 10,332 |
| TAIP48, Einzelpartikel | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,902 | 16,483 |

^a Koeffizienten siehe: Abbildung 4.11

^b Koeffizienten siehe: Abbildung 4.5

| Referenz | Funktion | C_0 | C_1 | C_2 | C_3 |
|-------------------------|----------|-------|-------|-------|--------|
| TAIP48, 2 Partikel | Gl. A. 8 | 0,000 | 1,000 | 0,815 | 15,177 |
| TAIP48, 3-4 Partikel | Gl. A. 8 | 0,000 | 1,000 | 0,818 | 14,356 |
| TAIP48, 5-8 Partikel | Gl. A. 8 | 0,000 | 1,000 | 0,812 | 13,463 |
| TAIP48, >8 Partikel | Gl. A. 8 | 0,000 | 1,000 | 0,778 | 10,639 |
| Abbildung A.16 , S. 185 | | | | | |
| TAIP00, Alle Größen | Gl. A. 8 | 0,000 | 1,000 | 0,804 | 12,078 |
| TAIP00, Einzelpartikel | Gl. A. 8 | 0,000 | 1,000 | 0,862 | 18,307 |
| TAIP00, 2 Partikel | Gl. A. 8 | 0,000 | 1,000 | 0,811 | 14,608 |
| TAIP00, 3-4 Partikel | Gl. A. 8 | 0,000 | 1,000 | 0,820 | 12,537 |
| TAIP00, 5-8 Partikel | Gl. A. 8 | 0,000 | 1,000 | 0,796 | 13,050 |
| TAIP00, >8 Partikel | Gl. A. 8 | 0,000 | 1,000 | 0,775 | 13,020 |
| TAIP04, Alle Größen | Gl. A. 8 | 0,000 | 1,000 | 0,811 | 12,591 |
| TAIP04, Einzelpartikel | Gl. A. 8 | 0,000 | 1,000 | 0,868 | 13,041 |
| TAIP04, 2 Partikel | Gl. A. 8 | 0,000 | 1,000 | 0,822 | 22,705 |
| TAIP04, 3-4 Partikel | Gl. A. 8 | 0,000 | 1,000 | 0,820 | 14,465 |
| TAIP04, 5-8 Partikel | Gl. A. 8 | 0,000 | 1,000 | 0,794 | 13,354 |
| TAIP04, >8 Partikel | Gl. A. 8 | 0,000 | 1,000 | 0,786 | 13,794 |
| TAIP96, Alle Größen | Gl. A. 8 | 0,000 | 1,000 | 0,844 | 10,258 |
| TAIP96, Einzelpartikel | Gl. A. 8 | 0,000 | 1,000 | 0,892 | 17,601 |
| TAIP96, 2 Partikel | Gl. A. 8 | 0,000 | 1,000 | 0,798 | 17,188 |
| TAIP96, 3-4 Partikel | Gl. A. 8 | 0,000 | 1,000 | 0,793 | 13,265 |
| TAIP96, 5-8 Partikel | Gl. A. 8 | 0,000 | 1,000 | 0,787 | 13,258 |
| TAIP96, >8 Partikel | Gl. A. 8 | 0,000 | 1,000 | 0,780 | 10,663 |
| Abbildung A.17 , S. 186 | | | | | |
| TAIP00, Alle Größen | Gl. A. 8 | 0,000 | 1,000 | 0,806 | 11,435 |
| TAIP00, Einzelpartikel | Gl. A. 8 | 0,000 | 1,000 | 0,884 | 18,972 |
| TAIP00, 2 Partikel | Gl. A. 8 | 0,000 | 1,000 | 0,828 | 16,334 |
| TAIP00, 3-4 Partikel | Gl. A. 8 | 0,000 | 1,000 | 0,812 | 11,613 |
| TAIP00, 5-8 Partikel | Gl. A. 8 | 0,000 | 1,000 | 0,796 | 15,485 |
| TAIP00, >8 Partikel | Gl. A. 8 | 0,000 | 1,000 | 0,783 | 13,403 |
| TAIP12, Alle Größen | Gl. A. 8 | 0,000 | 1,000 | 0,845 | 10,119 |
| TAIP12, Einzelpartikel | Gl. A. 8 | 0,000 | 1,000 | 0,912 | 26,721 |
| TAIP12, 2 Partikel | Gl. A. 8 | 0,000 | 1,000 | 0,821 | 15,579 |
| TAIP12, 3-4 Partikel | Gl. A. 8 | 0,000 | 1,000 | 0,801 | 12,537 |
| TAIP12, 5-8 Partikel | Gl. A. 8 | 0,000 | 1,000 | 0,767 | 11,731 |
| TAIP12, >8 Partikel | Gl. A. 8 | 0,000 | 1,000 | 0,795 | 10,958 |
| TAIP96, Alle Größen | Gl. A. 8 | 0,000 | 1,000 | 0,871 | 10,099 |
| TAIP96, Einzelpartikel | Gl. A. 8 | 0,000 | 1,000 | 0,905 | 19,390 |
| TAIP96, 2 Partikel | Gl. A. 8 | 0,000 | 1,000 | 0,795 | 16,680 |
| TAIP96, 3-4 Partikel | Gl. A. 8 | 0,000 | 1,000 | 0,781 | 12,823 |
| TAIP96, 5-8 Partikel | Gl. A. 8 | 0,000 | 1,000 | 0,762 | 9,959 |
| TAIP96, >8 Partikel | Gl. A. 8 | 0,000 | 1,000 | 0,737 | 14,807 |
| Abbildung A.18 , S. 187 | | | | | |
| TAIP00, Alle Größen | Gl. A. 8 | 0,000 | 1,000 | 0,823 | 10,999 |
| TAIP00, Einzelpartikel | Gl. A. 8 | 0,000 | 1,000 | 0,879 | 19,720 |
| TAIP00, 2 Partikel | Gl. A. 8 | 0,000 | 1,000 | 0,826 | 16,360 |
| TAIP00, 3-4 Partikel | Gl. A. 8 | 0,000 | 1,000 | 0,831 | 13,054 |
| TAIP00, 5-8 Partikel | Gl. A. 8 | 0,000 | 1,000 | 0,792 | 12,281 |
| TAIP00, >8 Partikel | Gl. A. 8 | 0,000 | 1,000 | 0,773 | 11,815 |
| TAIP12, Alle Größen | Gl. A. 8 | 0,000 | 1,000 | 0,841 | 10,851 |
| TAIP12, Einzelpartikel | Gl. A. 8 | 0,000 | 1,000 | 0,894 | 19,271 |

^a Koeffizienten siehe: Abbildung 4.11

^b Koeffizienten siehe: Abbildung 4.5

| Referenz | Funktion | C_0 | C_1 | C_2 | C_3 |
|--|----------|-------|-------|-------|--------|
| TAIP12, 2 Partikel | Gl. A. 8 | 0,000 | 1,000 | 0,817 | 15,637 |
| TAIP12, 3-4 Partikel | Gl. A. 8 | 0,000 | 1,000 | 0,805 | 13,049 |
| TAIP12, 5-8 Partikel | Gl. A. 8 | 0,000 | 1,000 | 0,786 | 14,698 |
| TAIP12, >8 Partikel | Gl. A. 8 | 0,000 | 1,000 | 0,770 | 12,356 |
| TAIP96, Alle Größen | Gl. A. 8 | 0,000 | 1,000 | 0,874 | 10,775 |
| TAIP96, Einzelpartikel | Gl. A. 8 | 0,000 | 1,000 | 0,911 | 30,907 |
| TAIP96, 2 Partikel | Gl. A. 8 | 0,000 | 1,000 | 0,779 | 16,472 |
| TAIP96, 3-4 Partikel | Gl. A. 8 | 0,000 | 1,000 | 0,791 | 12,308 |
| TAIP96, 5-8 Partikel | Gl. A. 8 | 0,000 | 1,000 | 0,780 | 11,588 |
| TAIP96, >8 Partikel | Gl. A. 8 | 0,000 | 1,000 | 0,765 | 13,366 |
| Abbildung A.19 , S. 188 | | | | | |
| TAIP00, Alle Größen | Gl. A.12 | 0,000 | 0,731 | 0,134 | 0,005 |
| TAIP00, Einzelpartikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,764 | 0,072 | 0,005 |
| TAIP00, 2 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,752 | 0,091 | 0,005 |
| TAIP00, 3-4 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,710 | 0,101 | 0,005 |
| TAIP00, 5-8 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,672 | 0,130 | 0,005 |
| TAIP00, >8 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,640 | 0,121 | 0,005 |
| TAIP04, Alle Größen | Gl. A.12 | 0,000 | 0,730 | 0,126 | 0,005 |
| TAIP04, Einzelpartikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,774 | 0,048 | 0,005 |
| TAIP04, 2 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,741 | 0,079 | 0,005 |
| TAIP04, 3-4 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,729 | 0,088 | 0,005 |
| TAIP04, 5-8 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,695 | 0,089 | 0,005 |
| TAIP04, >8 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,660 | 0,114 | 0,005 |
| TAIP96, Alle Größen | Gl. A.12 | 0,000 | 0,765 | 0,073 | 0,005 |
| TAIP96, Einzelpartikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,772 | 0,047 | 0,005 |
| TAIP96, 2 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,733 | 0,092 | 0,005 |
| TAIP96, 3-4 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,700 | 0,105 | 0,005 |
| TAIP96, 5-8 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,702 | 0,126 | 0,005 |
| TAIP96, >8 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,663 | 0,099 | 0,005 |
| Abbildung A.20 , S. 189 | | | | | |
| TAIP00, Alle Größen | Gl. A.12 | 0,000 | 0,727 | 0,129 | 0,005 |
| TAIP00, Einzelpartikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,758 | 0,090 | 0,005 |
| TAIP00, 2 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,745 | 0,082 | 0,005 |
| TAIP00, 3-4 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,717 | 0,097 | 0,005 |
| TAIP00, 5-8 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,668 | 0,138 | 0,005 |
| TAIP00, >8 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,639 | 0,154 | 0,005 |
| TAIP04, Alle Größen | Gl. A.12 | 0,000 | 0,723 | 0,153 | 0,005 |
| TAIP04, Einzelpartikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,777 | 0,057 | 0,005 |
| TAIP04, 2 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,734 | 0,088 | 0,005 |
| TAIP04, 3-4 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,700 | 0,134 | 0,005 |
| TAIP04, 5-8 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,676 | 0,102 | 0,005 |
| TAIP04, >8 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,641 | 0,138 | 0,005 |
| TAIP96, Alle Größen | Gl. A.12 | 0,000 | 0,748 | 0,117 | 0,005 |
| TAIP96, Einzelpartikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,777 | 0,051 | 0,005 |
| TAIP96, 2 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,724 | 0,070 | 0,005 |
| TAIP96, 3-4 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,708 | 0,102 | 0,005 |
| TAIP96, 5-8 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,680 | 0,093 | 0,005 |
| TAIP96, >8 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,674 | 0,109 | 0,005 |
| Abbildung A.21 , S. 190 | | | | | |
| Becherrührer bei 87 min^{-1} | Gl. A.12 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| Alle Größen | Gl. A.12 | 0,000 | 0,734 | 0,117 | 0,005 |

^a Koeffizienten siehe: Abbildung 4.11

^b Koeffizienten siehe: Abbildung 4.5

| Referenz | Funktion | C_0 | C_1 | C_2 | C_3 |
|---|----------|-------|-------|-------|-------|
| Einzelpartikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,773 | 0,048 | 0,005 |
| 2 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,753 | 0,065 | 0,005 |
| 3-4 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,722 | 0,106 | 0,005 |
| 5-8 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,704 | 0,095 | 0,005 |
| >8 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,681 | 0,104 | 0,005 |
| Becherrührer bei 140 min^{-1} | Gl. A.12 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| Alle Größen | Gl. A.12 | 0,000 | 0,727 | 0,101 | 0,005 |
| Einzelpartikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,770 | 0,054 | 0,005 |
| 2 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,742 | 0,070 | 0,005 |
| 3-4 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,727 | 0,085 | 0,005 |
| 5-8 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,712 | 0,090 | 0,005 |
| >8 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,693 | 0,085 | 0,005 |
| Spiralrührer bei 400 min^{-1} | Gl. A.12 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| Alle Größen | Gl. A.12 | 0,000 | 0,733 | 0,124 | 0,005 |
| Einzelpartikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,778 | 0,061 | 0,005 |
| 2 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,747 | 0,092 | 0,005 |
| 3-4 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,722 | 0,095 | 0,005 |
| 5-8 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,690 | 0,096 | 0,005 |
| >8 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,645 | 0,129 | 0,005 |
| Abbildung A.22 , S. 191 | | | | | |
| TAIP00, Alle Größen | Gl. A.12 | 0,000 | 0,692 | 0,159 | 0,005 |
| TAIP00, Einzelpartikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,776 | 0,110 | 0,005 |
| TAIP00, 2 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,754 | 0,073 | 0,005 |
| TAIP00, 3-4 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,741 | 0,075 | 0,005 |
| TAIP00, 5-8 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,718 | 0,107 | 0,005 |
| TAIP00, >8 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,654 | 0,114 | 0,005 |
| TAIP12, Alle Größen | Gl. A.12 | 0,000 | 0,694 | 0,130 | 0,005 |
| TAIP12, Einzelpartikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,771 | 0,079 | 0,005 |
| TAIP12, 2 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,722 | 0,082 | 0,005 |
| TAIP12, 3-4 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,722 | 0,105 | 0,005 |
| TAIP12, 5-8 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,697 | 0,104 | 0,005 |
| TAIP12, >8 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,670 | 0,096 | 0,005 |
| TAIP96, Alle Größen | Gl. A.12 | 0,000 | 0,736 | 0,138 | 0,005 |
| TAIP96, Einzelpartikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,777 | 0,072 | 0,005 |
| TAIP96, 2 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,740 | 0,063 | 0,005 |
| TAIP96, 3-4 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,717 | 0,084 | 0,005 |
| TAIP96, 5-8 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,695 | 0,093 | 0,005 |
| TAIP96, >8 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,668 | 0,097 | 0,005 |
| Abbildung A.23 , S. 192 | | | | | |
| TAIP00, Alle Größen | Gl. A.12 | 0,000 | 0,680 | 0,136 | 0,005 |
| TAIP00, Einzelpartikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,761 | 0,073 | 0,005 |
| TAIP00, 2 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,738 | 0,094 | 0,005 |
| TAIP00, 3-4 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,727 | 0,090 | 0,005 |
| TAIP00, 5-8 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,691 | 0,088 | 0,005 |
| TAIP00, >8 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,653 | 0,109 | 0,005 |
| TAIP04, Alle Größen | Gl. A.12 | 0,000 | 0,682 | 0,130 | 0,005 |
| TAIP04, Einzelpartikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,778 | 0,051 | 0,005 |
| TAIP04, 2 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,758 | 0,089 | 0,005 |
| TAIP04, 3-4 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,721 | 0,088 | 0,005 |
| TAIP04, 5-8 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,674 | 0,097 | 0,005 |
| TAIP04, >8 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,663 | 0,100 | 0,005 |

^a Koeffizienten siehe: Abbildung 4.11^b Koeffizienten siehe: Abbildung 4.5

| Referenz | Funktion | C_0 | C_1 | C_2 | C_3 |
|-------------------------|----------|-------|-------|-------|-------|
| TAIP96, Alle Größen | Gl. A.12 | 0,000 | 0,733 | 0,128 | 0,005 |
| TAIP96, Einzelpartikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,778 | 0,052 | 0,005 |
| TAIP96, 2 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,729 | 0,087 | 0,005 |
| TAIP96, 3-4 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,713 | 0,089 | 0,005 |
| TAIP96, 5-8 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,683 | 0,099 | 0,005 |
| TAIP96, >8 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,677 | 0,116 | 0,005 |
| Abbildung A.24 , S. 193 | | | | | |
| TAIP00, Alle Größen | Gl. A.12 | 0,000 | 0,713 | 0,144 | 0,005 |
| TAIP00, Einzelpartikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,757 | 0,109 | 0,005 |
| TAIP00, 2 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,746 | 0,114 | 0,005 |
| TAIP00, 3-4 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,730 | 0,074 | 0,005 |
| TAIP00, 5-8 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,709 | 0,103 | 0,005 |
| TAIP00, >8 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,647 | 0,137 | 0,005 |
| TAIP04, Alle Größen | Gl. A.12 | 0,000 | 0,759 | 0,090 | 0,005 |
| TAIP04, Einzelpartikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,777 | 0,062 | 0,005 |
| TAIP04, 2 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,750 | 0,073 | 0,005 |
| TAIP04, 3-4 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,720 | 0,083 | 0,005 |
| TAIP04, 5-8 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,710 | 0,092 | 0,005 |
| TAIP04, >8 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,715 | 0,118 | 0,005 |
| TAIP24, Alle Größen | Gl. A.12 | 0,000 | 0,768 | 0,072 | 0,005 |
| TAIP24, Einzelpartikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,781 | 0,025 | 0,005 |
| TAIP24, 2 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,758 | 0,073 | 0,005 |
| TAIP24, 3-4 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,743 | 0,084 | 0,005 |
| TAIP24, 5-8 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,714 | 0,079 | 0,005 |
| TAIP24, >8 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,698 | 0,117 | 0,005 |
| Abbildung A.25 , S. 194 | | | | | |
| TAIP00, Alle Größen | Gl. A.12 | 0,000 | 0,702 | 0,172 | 0,005 |
| TAIP00, Einzelpartikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,736 | 0,119 | 0,005 |
| TAIP00, 2 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,730 | 0,124 | 0,005 |
| TAIP00, 3-4 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,685 | 0,123 | 0,005 |
| TAIP00, 5-8 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,643 | 0,142 | 0,005 |
| TAIP00, >8 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,554 | 0,137 | 0,005 |
| TAIP04, Alle Größen | Gl. A.12 | 0,000 | 0,709 | 0,138 | 0,005 |
| TAIP04, Einzelpartikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,768 | 0,055 | 0,005 |
| TAIP04, 2 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,734 | 0,078 | 0,005 |
| TAIP04, 3-4 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,708 | 0,079 | 0,005 |
| TAIP04, 5-8 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,690 | 0,100 | 0,005 |
| TAIP04, >8 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,653 | 0,110 | 0,005 |
| TAIP96, Alle Größen | Gl. A.12 | 0,000 | 0,743 | 0,126 | 0,005 |
| TAIP96, Einzelpartikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,778 | 0,052 | 0,005 |
| TAIP96, 2 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,729 | 0,089 | 0,005 |
| TAIP96, 3-4 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,718 | 0,101 | 0,005 |
| TAIP96, 5-8 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,691 | 0,126 | 0,005 |
| TAIP96, >8 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,673 | 0,132 | 0,005 |
| Abbildung A.26 , S. 195 | | | | | |
| TAPP48, Alle Größen | Gl. A.12 | 0,000 | 0,743 | 0,126 | 0,005 |
| TAPP48, Einzelpartikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,778 | 0,052 | 0,005 |
| TAPP48, 2 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,729 | 0,089 | 0,005 |
| TAPP48, 3-4 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,718 | 0,101 | 0,005 |
| TAPP48, 5-8 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,691 | 0,126 | 0,005 |
| TAPP48, >8 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,673 | 0,132 | 0,005 |

^a Koeffizienten siehe: Abbildung 4.11

^b Koeffizienten siehe: Abbildung 4.5

| Referenz | Funktion | C_0 | C_1 | C_2 | C_3 |
|-------------------------|----------|-------|-------|-------|-------|
| TAM00, Alle Größen | Gl. A.12 | 0,000 | 0,770 | 0,075 | 0,005 |
| TAM00, Einzelpartikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,775 | 0,050 | 0,005 |
| TAM00, 2 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,746 | 0,062 | 0,005 |
| TAM00, 3-4 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,699 | 0,096 | 0,005 |
| TAM00, 5-8 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,692 | 0,073 | 0,005 |
| TAM00, >8 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,668 | 0,111 | 0,005 |
| TAPP00, Alle Größen | Gl. A.12 | 0,000 | 0,702 | 0,138 | 0,005 |
| TAPP00, Einzelpartikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,781 | 0,072 | 0,005 |
| TAPP00, 2 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,757 | 0,082 | 0,005 |
| TAPP00, 3-4 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,733 | 0,087 | 0,005 |
| TAPP00, 5-8 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,689 | 0,101 | 0,005 |
| TAPP00, >8 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,664 | 0,106 | 0,005 |
| Abbildung A.27 , S. 196 | | | | | |
| TAIP00, Alle Größen | Gl. A.12 | 0,000 | 0,704 | 0,127 | 0,005 |
| TAIP00, Einzelpartikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,767 | 0,054 | 0,005 |
| TAIP00, 2 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,759 | 0,063 | 0,005 |
| TAIP00, 3-4 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,721 | 0,086 | 0,005 |
| TAIP00, 5-8 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,699 | 0,085 | 0,005 |
| TAIP00, >8 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,682 | 0,106 | 0,005 |
| TAIP04, Alle Größen | Gl. A.12 | 0,000 | 0,711 | 0,146 | 0,005 |
| TAIP04, Einzelpartikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,779 | 0,038 | 0,005 |
| TAIP04, 2 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,754 | 0,083 | 0,005 |
| TAIP04, 3-4 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,718 | 0,095 | 0,005 |
| TAIP04, 5-8 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,678 | 0,098 | 0,005 |
| TAIP04, >8 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,661 | 0,130 | 0,005 |
| TAIP96, Alle Größen | Gl. A.12 | 0,000 | 0,769 | 0,068 | 0,005 |
| TAIP96, Einzelpartikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,776 | 0,042 | 0,005 |
| TAIP96, 2 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,739 | 0,089 | 0,005 |
| TAIP96, 3-4 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,706 | 0,087 | 0,005 |
| TAIP96, 5-8 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,708 | 0,130 | 0,005 |
| TAIP96, >8 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,652 | 0,120 | 0,005 |
| Abbildung A.28 , S. 197 | | | | | |
| TAIP00, Alle Größen | Gl. A.12 | 0,000 | 0,726 | 0,145 | 0,005 |
| TAIP00, Einzelpartikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,775 | 0,051 | 0,005 |
| TAIP00, 2 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,750 | 0,069 | 0,005 |
| TAIP00, 3-4 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,749 | 0,080 | 0,005 |
| TAIP00, 5-8 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,698 | 0,110 | 0,005 |
| TAIP00, >8 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,666 | 0,126 | 0,005 |
| TAIP12, Alle Größen | Gl. A.12 | 0,000 | 0,742 | 0,121 | 0,005 |
| TAIP12, Einzelpartikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,774 | 0,056 | 0,005 |
| TAIP12, 2 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,737 | 0,089 | 0,005 |
| TAIP12, 3-4 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,708 | 0,106 | 0,005 |
| TAIP12, 5-8 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,695 | 0,088 | 0,005 |
| TAIP12, >8 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,663 | 0,104 | 0,005 |
| TAIP96, Alle Größen | Gl. A.12 | 0,000 | 0,766 | 0,075 | 0,005 |
| TAIP96, Einzelpartikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,775 | 0,034 | 0,005 |
| TAIP96, 2 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,735 | 0,079 | 0,005 |
| TAIP96, 3-4 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,690 | 0,106 | 0,005 |
| TAIP96, 5-8 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,692 | 0,099 | 0,005 |
| TAIP96, >8 Partikel | Gl. A.12 | 0,000 | 0,652 | 0,104 | 0,005 |
| Abbildung A.29 , S. 199 | | | | | |

^a Koeffizienten siehe: Abbildung 4.11^b Koeffizienten siehe: Abbildung 4.5

| Referenz | Funktion | C_0 | C_1 | C_2 | C_3 |
|-------------------------|----------|-------|-------|-------|-------|
| Feret-Durchmesser | Gl. A.11 | 0,000 | 0,155 | 0,652 | 0,020 |
| ECD | Gl. A.11 | 0,000 | 0,123 | 0,593 | 0,020 |
| Abbildung A.30 , S. 199 | | | | | |
| Feret-Durchmesser | Gl. A.11 | 0,000 | 0,332 | 0,885 | 0,021 |
| ECD | Gl. A.11 | 0,000 | 0,301 | 0,891 | 0,020 |
| Abbildung A.31 , S. 200 | | | | | |
| Abbildung A.32 , S. 200 | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,395 | 1,553 |
| Abbildung A.33 , S. 201 | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,451 | 2,060 |
| Abbildung A.34 , S. 201 | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,560 | 1,369 |
| Abbildung A.35 , S. 202 | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,594 | 1,381 |
| Abbildung A.36 , S. 202 | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,409 | 1,300 |
| Abbildung A.36 , S. 202 | Gl. A.8 | 0,000 | 1,000 | 0,593 | 2,077 |

^a Koeffizienten siehe: Abbildung 4.11

^b Koeffizienten siehe: Abbildung 4.5

A.5 Ergänzende Diagramme

Die detaillierte Auswertung der einzelnen Versuche in Form der bereits in den Ergebnissen beschriebenen Diagrammen ist hier als zusätzliche Information zur Beschreibung gezeigt.

In allen Diagrammen gelten die Versuchsbeschreibungen nach Tabelle 4.2 und die bekannte Nomenklatur:

TAIP: Zeit nach initialer Eiserzeugung in h

TAPP: Zeit nach Nachproduktion in h

TAM: Zeit nach Aufschmelzvorgang in h

Beispiel: TAIP04 $\hat{=}$ Messpunkt liegt 4 h nach initialer Eiserzeugung.

A.5.1 Agglomeration

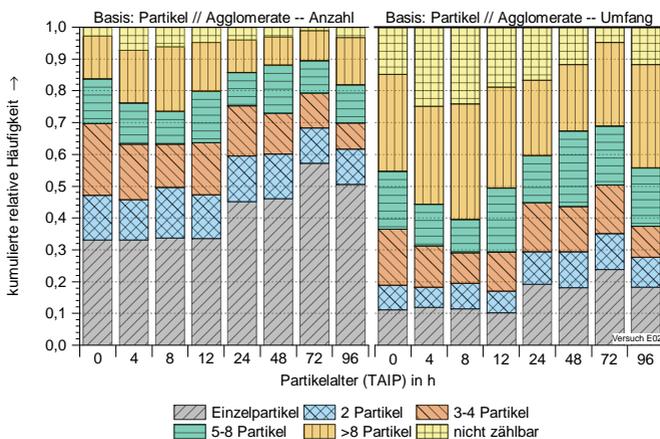


Abbildung A.4. Anteile der Agglomeratklassen über die Speicherdauer bei Versuch E02

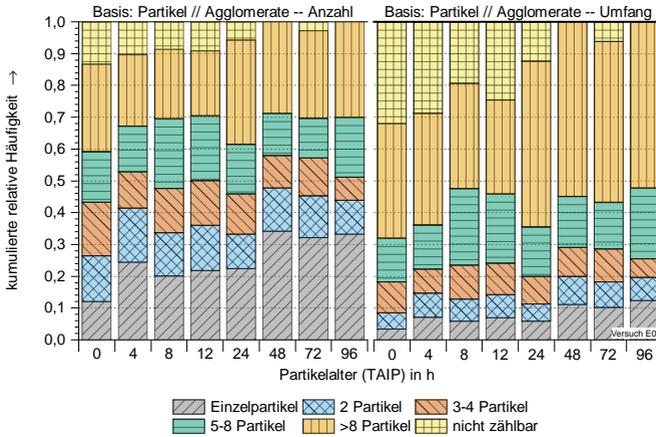


Abbildung A.5. Anteile der Agglomeratklassen über die Speicherdauer bei Versuch E03

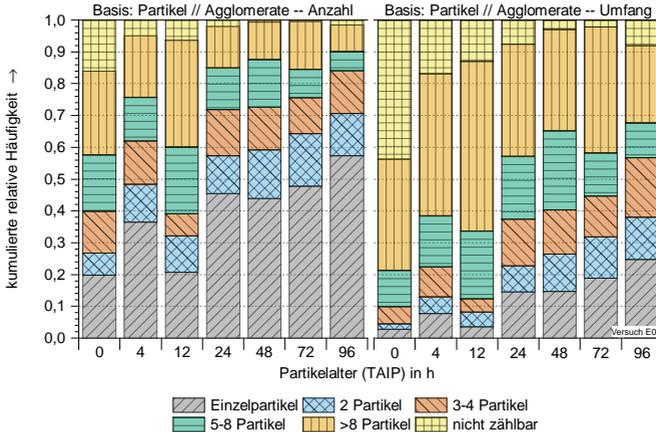


Abbildung A.6. Anteile der Agglomeratklassen über die Speicherdauer bei Versuch E06

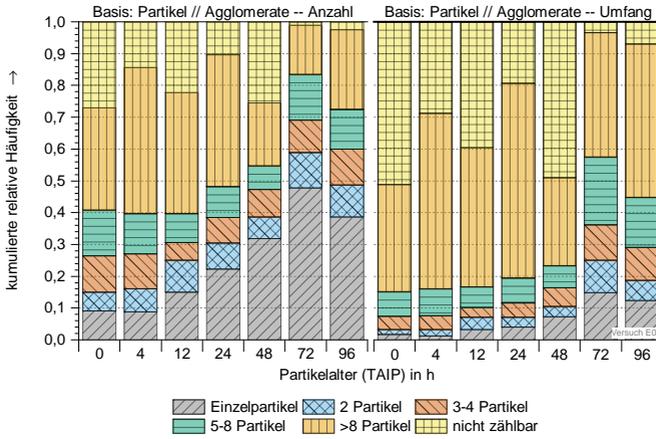


Abbildung A.7. Anteile der Agglomeratklassen über die Speicherdauer bei Versuch E04

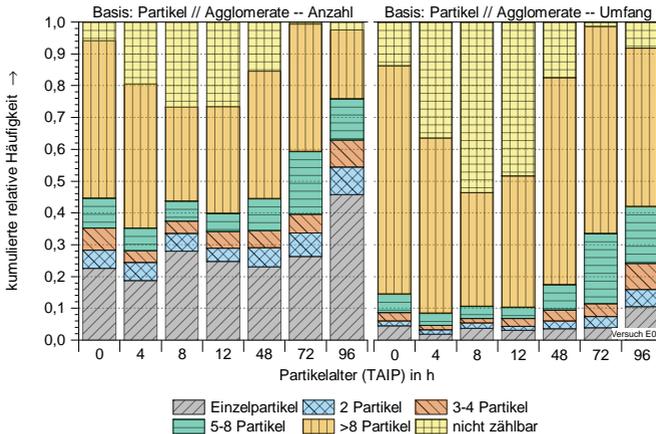


Abbildung A.8. Anteile der Agglomeratklassen über die Speicherdauer bei Versuch E05

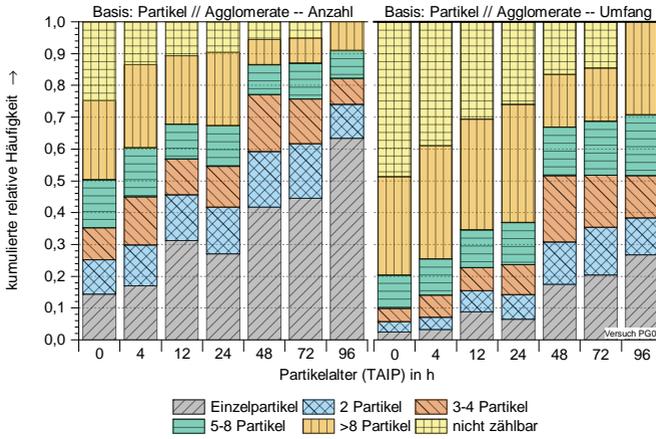


Abbildung A.9. Anteile der Agglomeratklassen über die Speicherdauer bei Versuch PG01

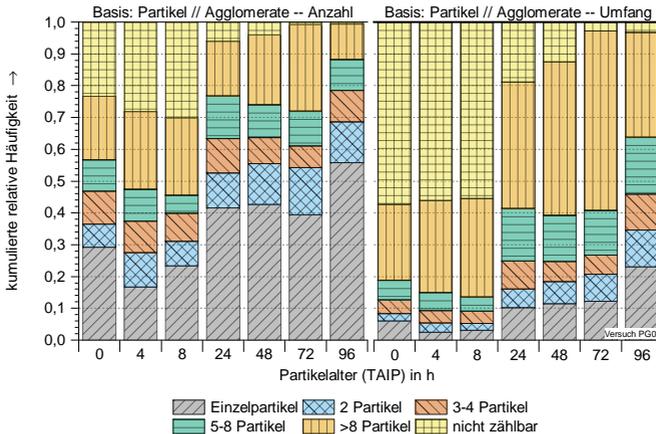


Abbildung A.10. Anteile der Agglomeratklassen über die Speicherdauer bei Versuch PG02

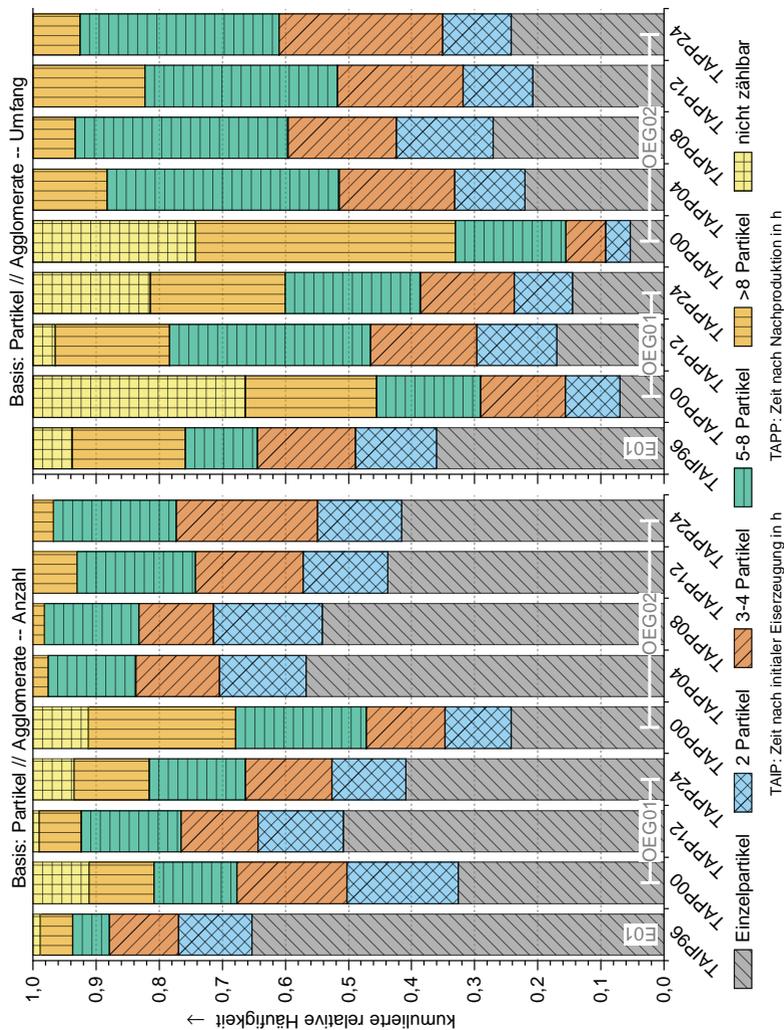


Abbildung A.11. Anteile der Agglomeratklassen über die Speicherdauer der Nachproduktionsversuche OEG01 und OEG02

A.5.2 Partikelform – Kompaktheit

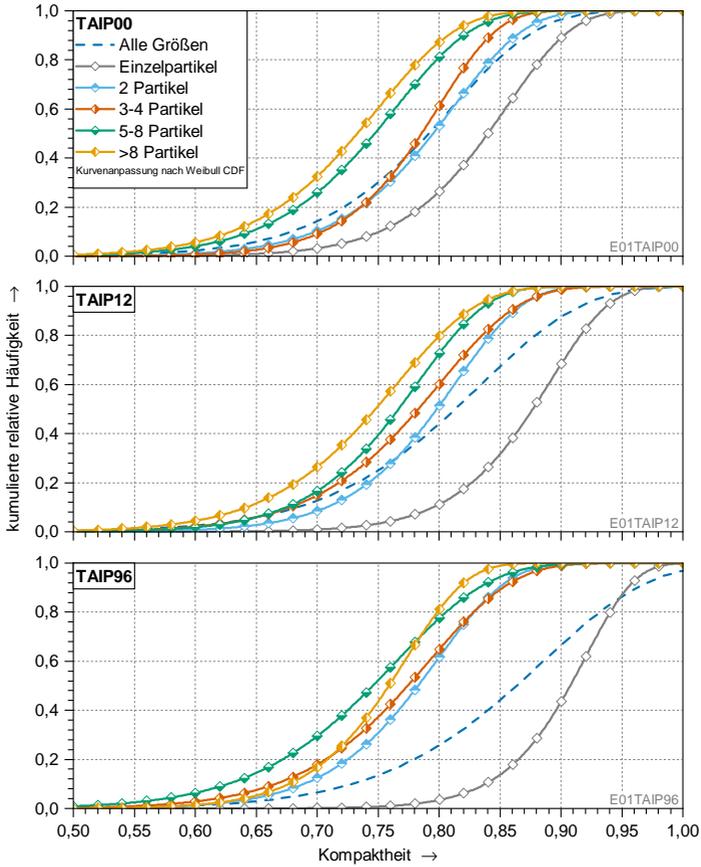


Abbildung A.12. Kompaktheit Basisversuch (E01), 0 h//12 h//96 h nach initialer Eiszeugung (TAIP), aufgeteilt in die Agglomeratklassen

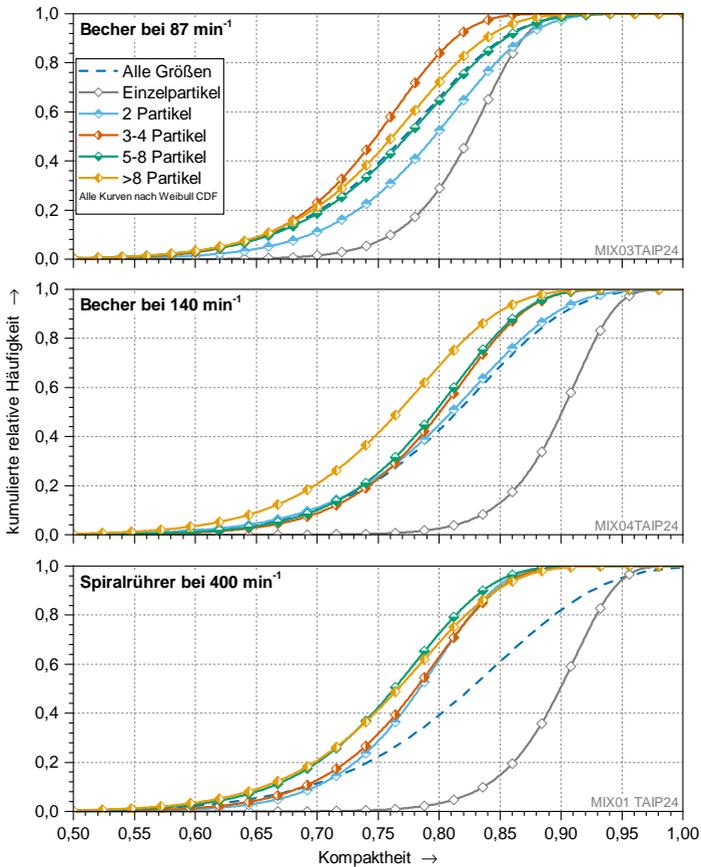


Abbildung A.13. Kompaktheit Versuche »Rührervergleich und Rührgeschwindigkeit« (MIX03, MIX04 und MIX01), 24 h nach initialer Eiserzeugung (TAIP), aufgeteilt in die Agglomeratklassen

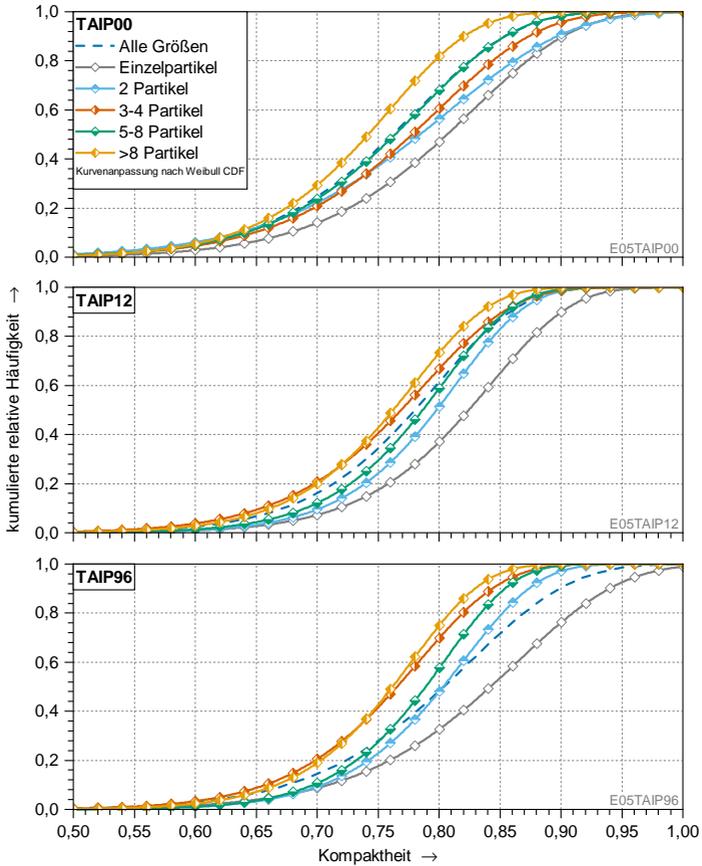


Abbildung A.14. Kompaktheit Versuch E05, 0 h//12 h//96 h nach initialer Eiserzeugung (TAIP), aufgeteilt in die Agglomeratklassen

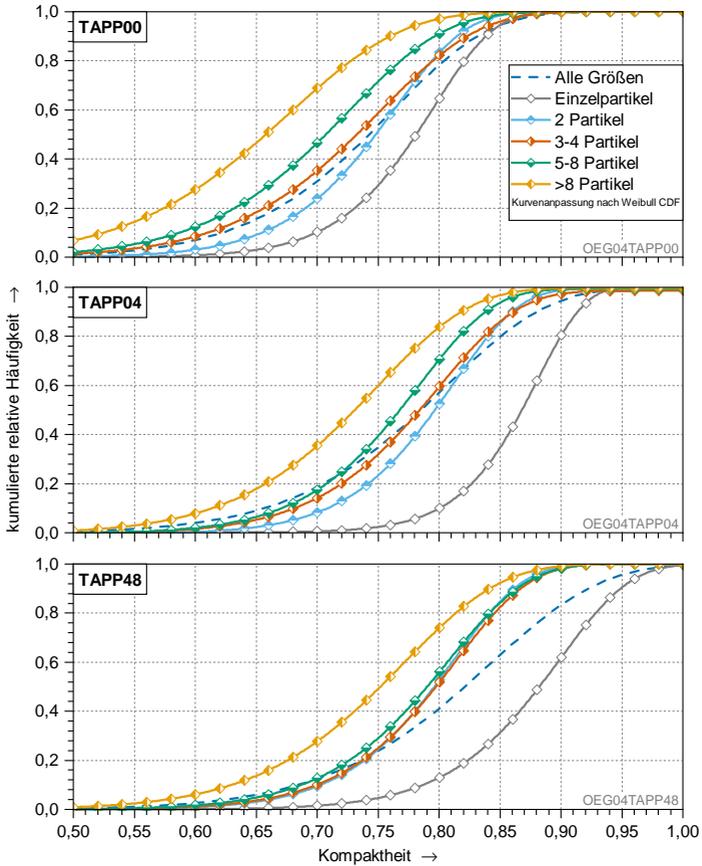


Abbildung A.15. Kompaktheit Versuch OEG04, 0 h//4 h//48 h nach initialer Eiserzeugung (TAIP), aufgeteilt in die Agglomeratklassen

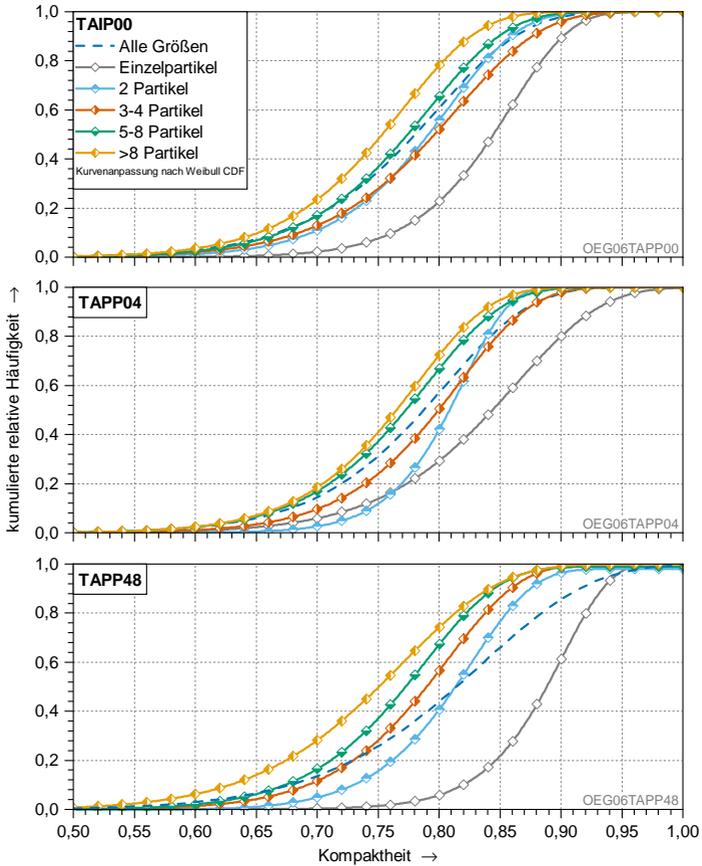


Abbildung A.16. Kompaktheit Versuch OEG06, 0 h//4 h//48 h nach initialer Eiserzeugung (TAIP), aufgeteilt in die Agglomeratklassen

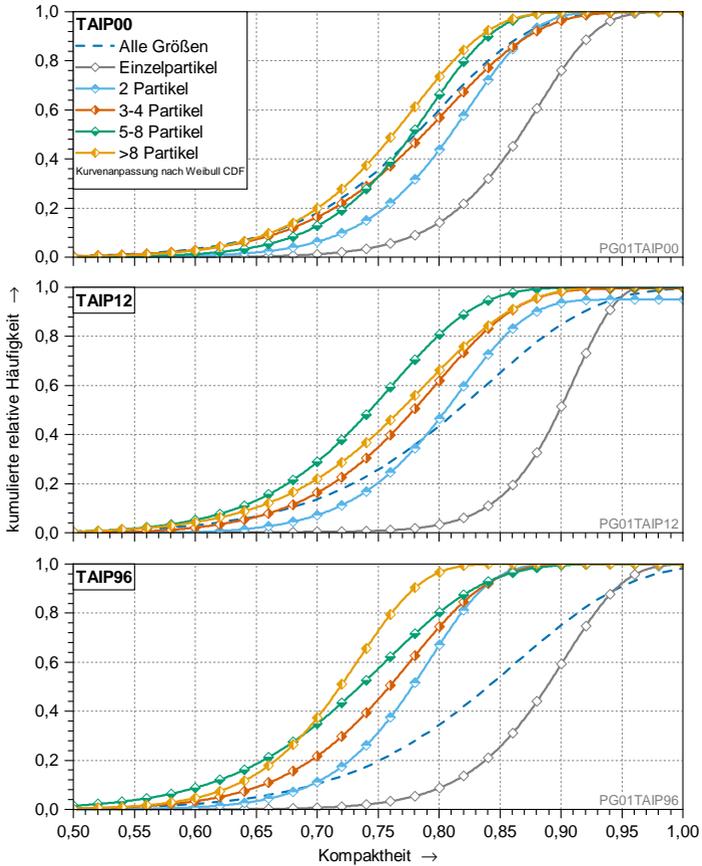


Abbildung A.17. Kompaktheit Versuch PG01, 0 h//12 h//96 h nach initialer Eiserzeugung (TAIP), aufgeteilt in die Agglomeratklassen

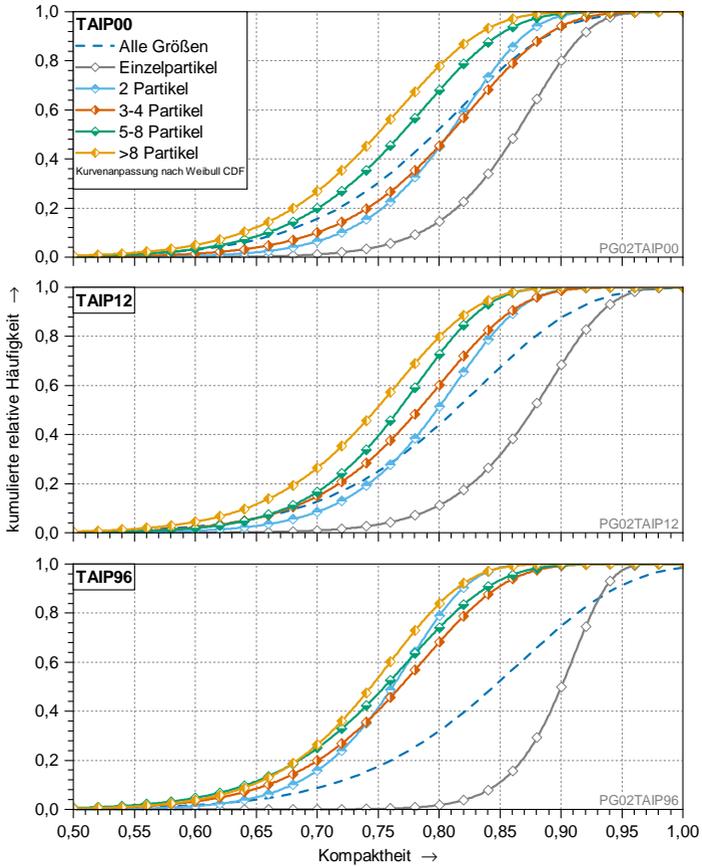


Abbildung A.18. Kompaktheit Versuch PG02, 0 h//12 h//96 h nach initialer Eiserzeugung (TAIP), aufgeteilt in die Agglomeratklassen

A.5.3 Partikelform – Ausdehnung

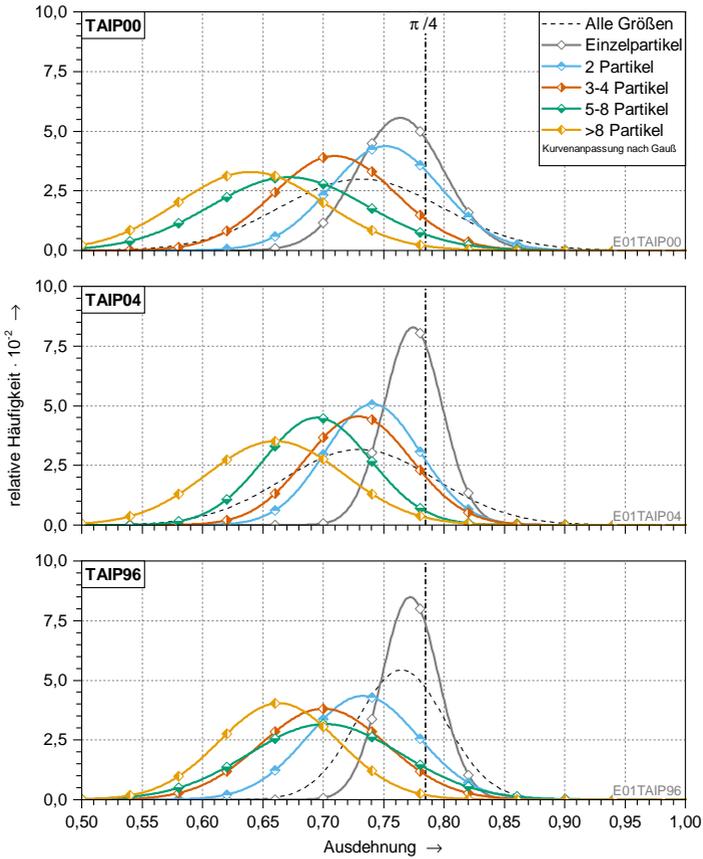


Abbildung A.19. Ausdehnung Versuch E01-TAIP00//04//96 aufgeteilt in Agglomeratklassen

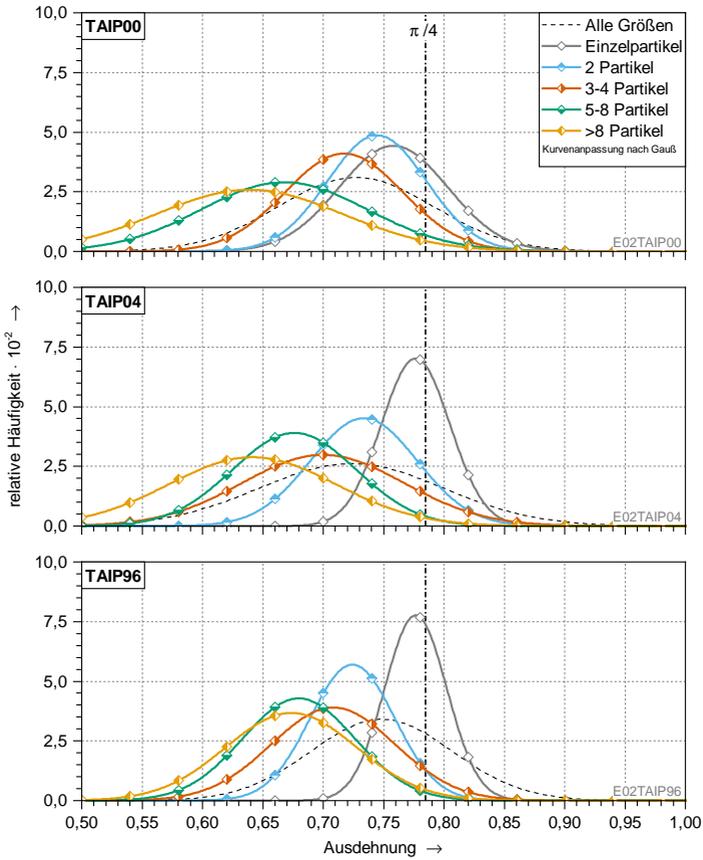


Abbildung A.20. Ausdehnung Versuch E02-TAIP00//04//96 aufgeteilt in Agglomeratklassen

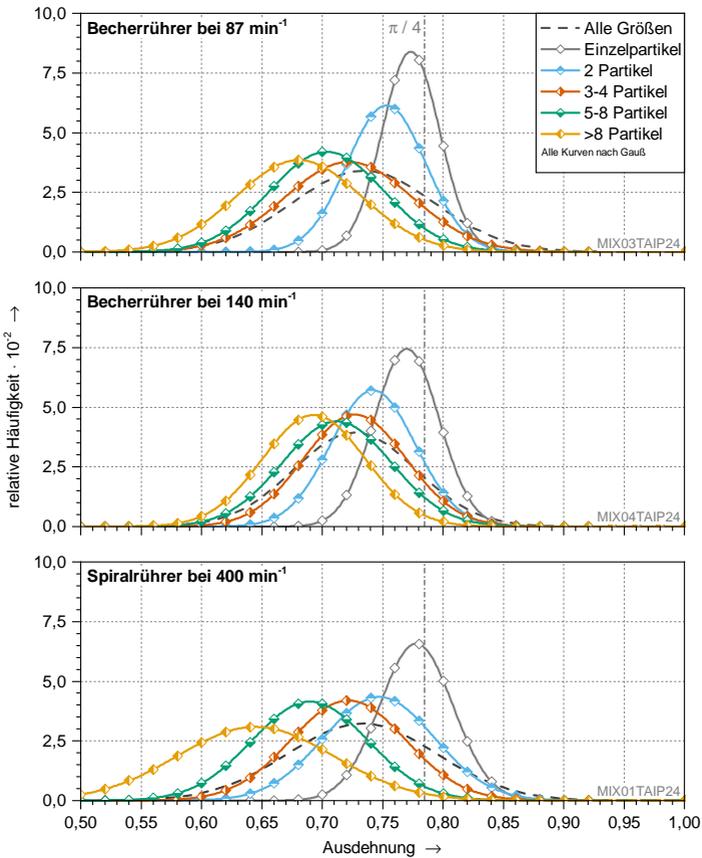


Abbildung A.21. Ausdehnung Versuche »Rührervergleich und Rührgeschwindigkeit« (MIX03, MIX04 und MIX01), aufgeteilt in die Agglomeratklassen

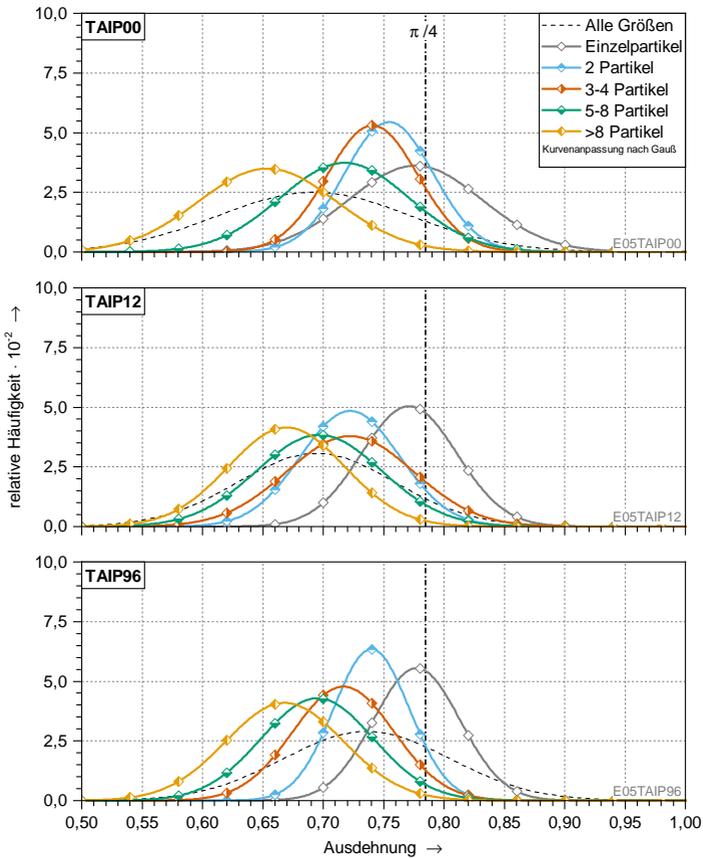


Abbildung A.22. Ausdehnung Versuch E05-TAIP00//12//96 aufgeteilt in Agglomeratklassen

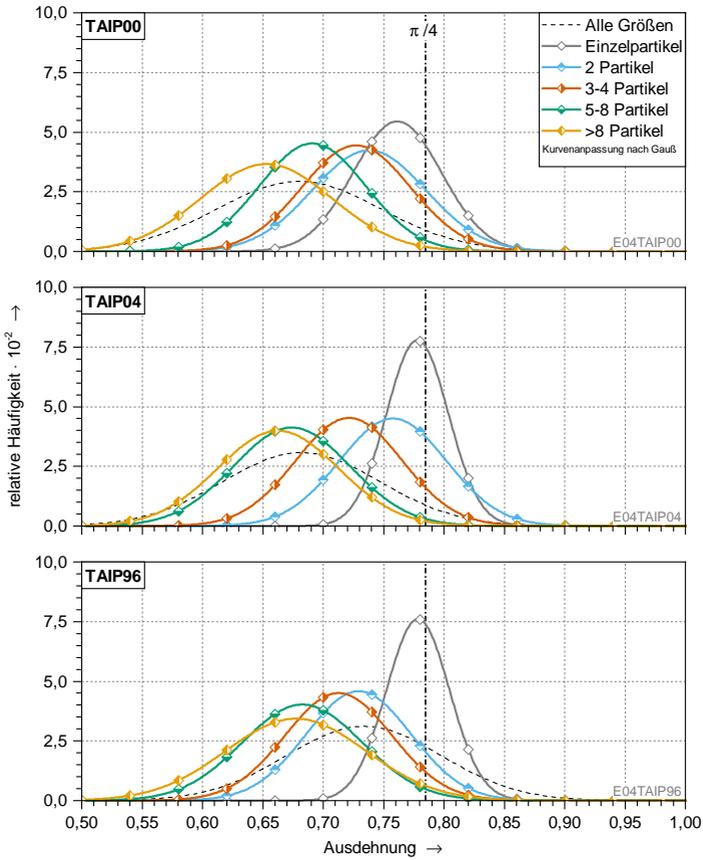


Abbildung A.23. Ausdehnung Versuch E04-TAIP00//04//96 aufgeteilt in Agglomeratklassen

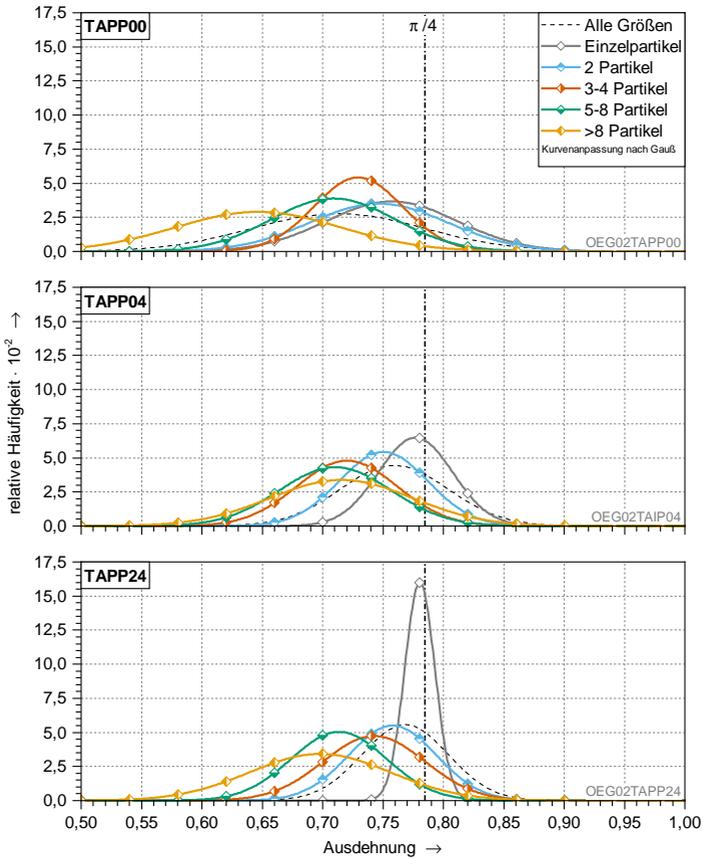


Abbildung A.24. Ausdehnung Versuch OEG02-TAPP00//04//24 aufgeteilt in Agglomeratklassen

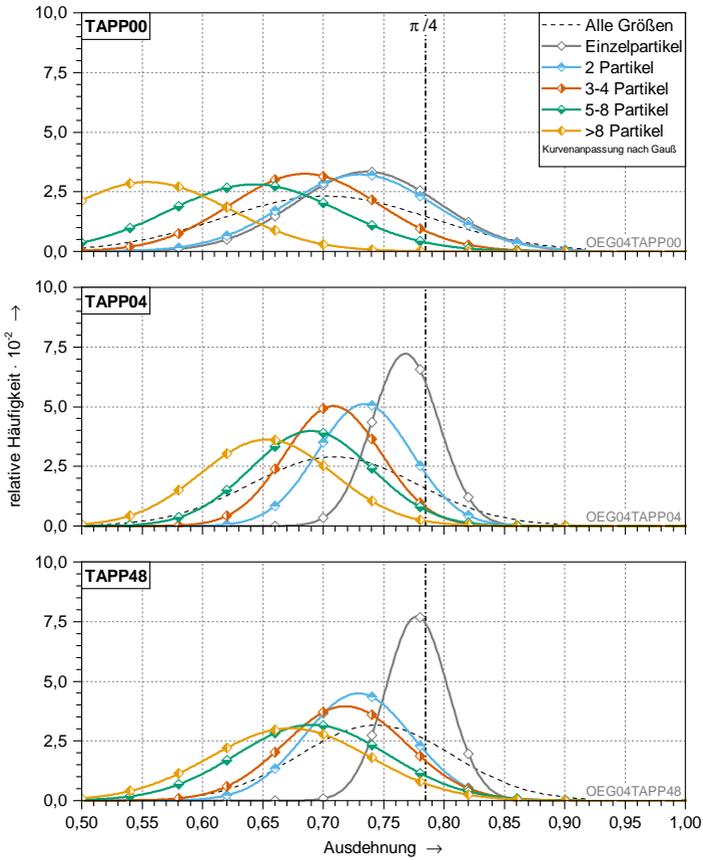


Abbildung A.25. Ausdehnung Versuch OEG04-TAPP00//04//48 aufgeteilt in Agglomeratklassen

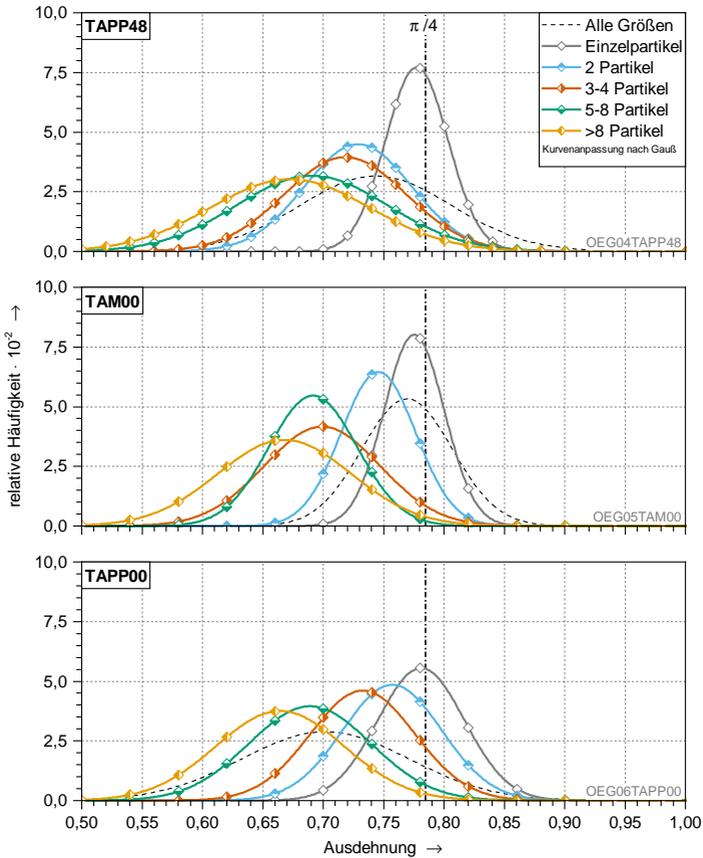


Abbildung A.26. Ausdehnung Versuche OEG04, OEG05 und OEG06 Abschmelz- und Nachproduktionszyklus aufgeteilt in Agglomeratklassen

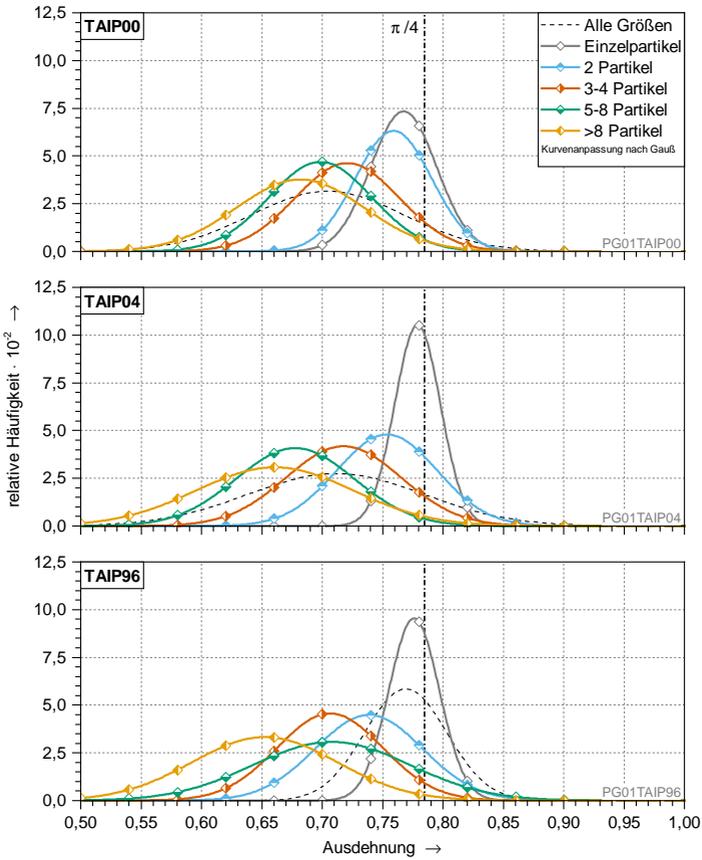


Abbildung A.27. Ausdehnung Versuch PG01-TAIP00//04//96 aufgeteilt in Agglomeratklassen

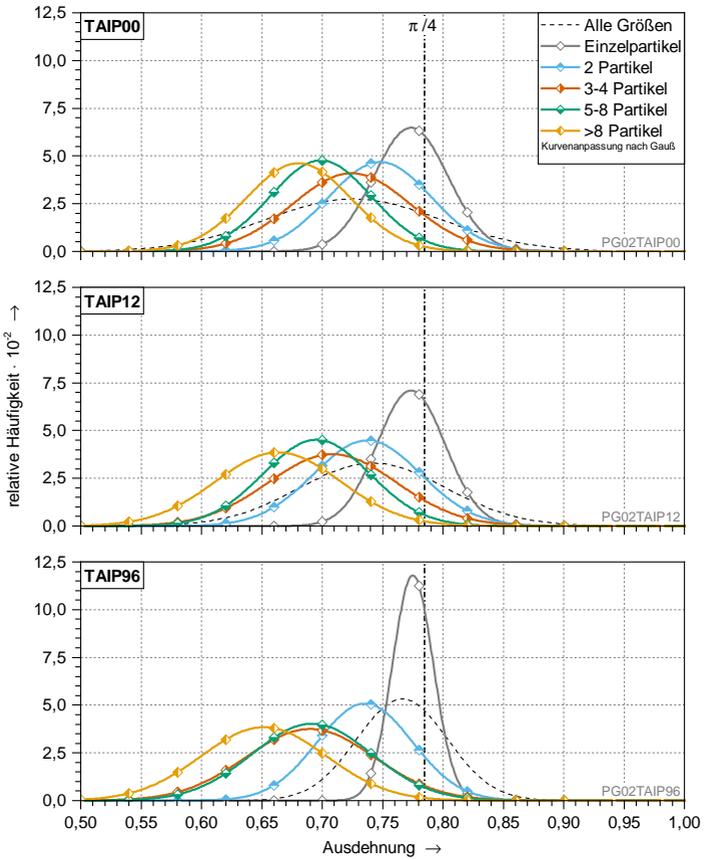


Abbildung A.28. Ausdehnung Versuch PG02-TAIP00//12//96 aufgeteilt in Agglomeratklassen

Größenverteilung und Agglomeration

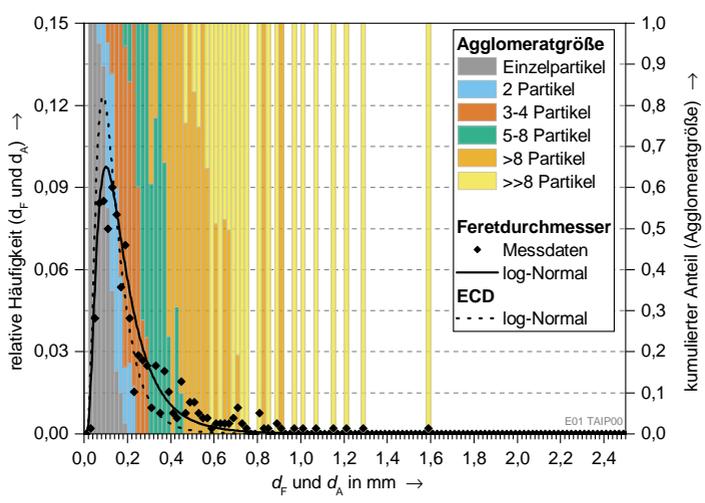


Abbildung A.29. E01-TAIP00: Feret-Durchmesser und ECD im Vergleich

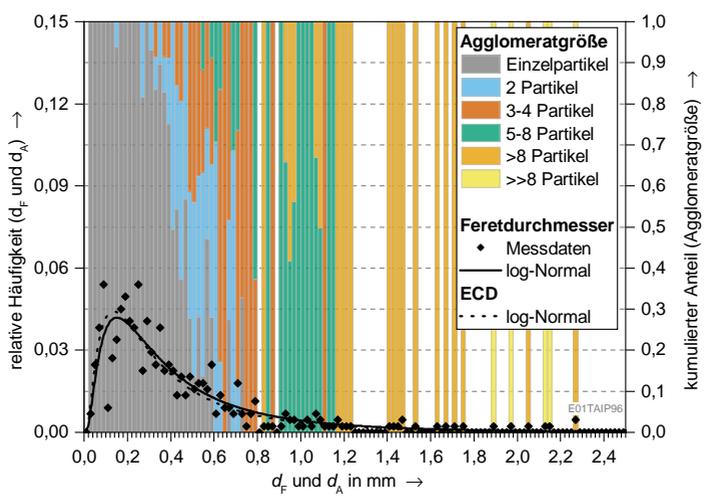


Abbildung A.30. E01-TAIP96: Feret-Durchmesser und ECD im Vergleich

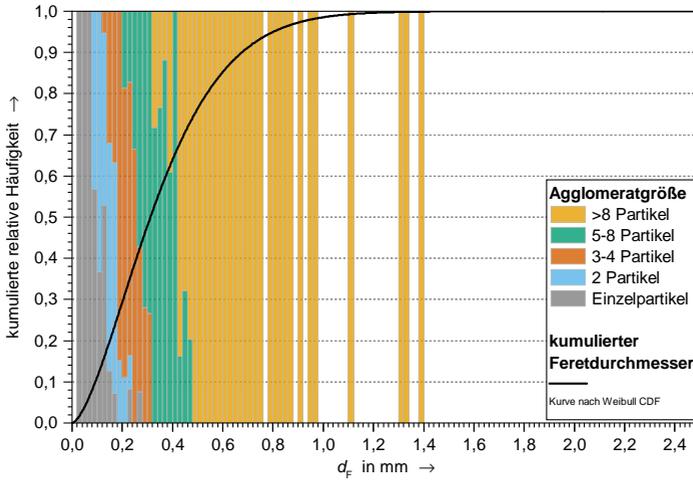


Abbildung A.31. Verteilung Feret-Durchmesser und Agglomerate MIX01-TAIP00

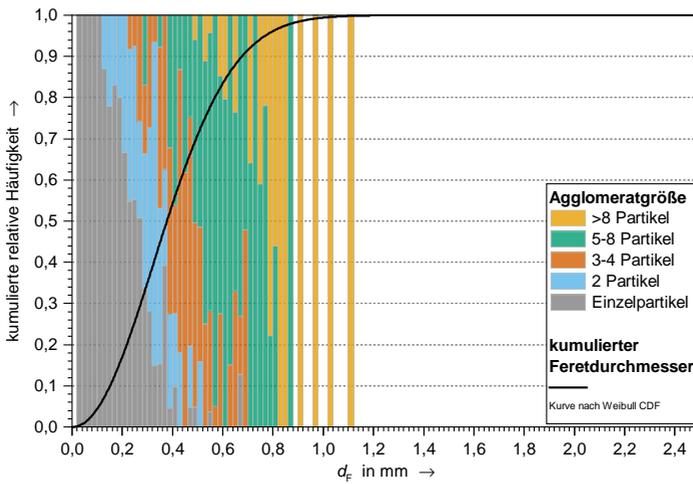


Abbildung A.32. Verteilung Feret-Durchmesser und Agglomerate MIX01-TAIP24

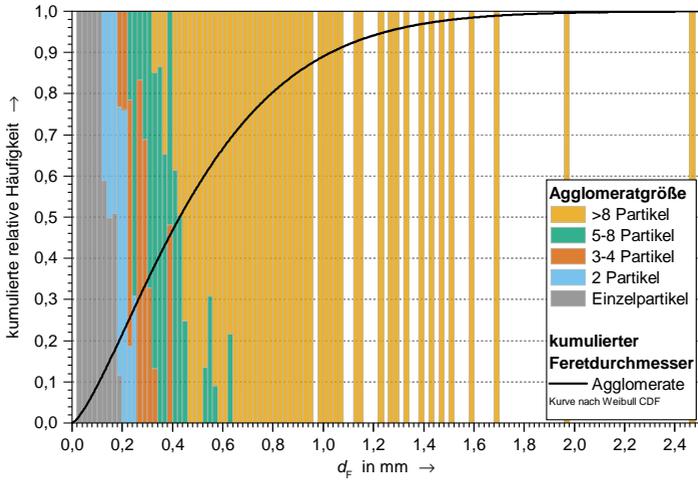


Abbildung A.33. Verteilung Feret-Durchmesser und Agglomerate MIX03-TAIP00

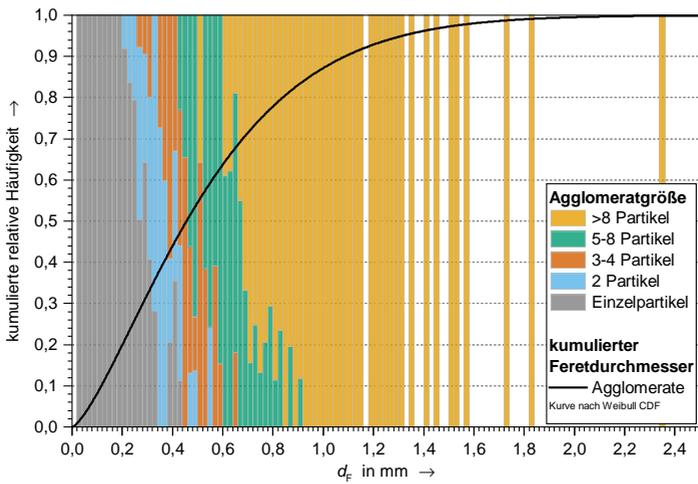


Abbildung A.34. MIX03-TAIP24: Verteilung Feret-Durchmesser und Agglomerate

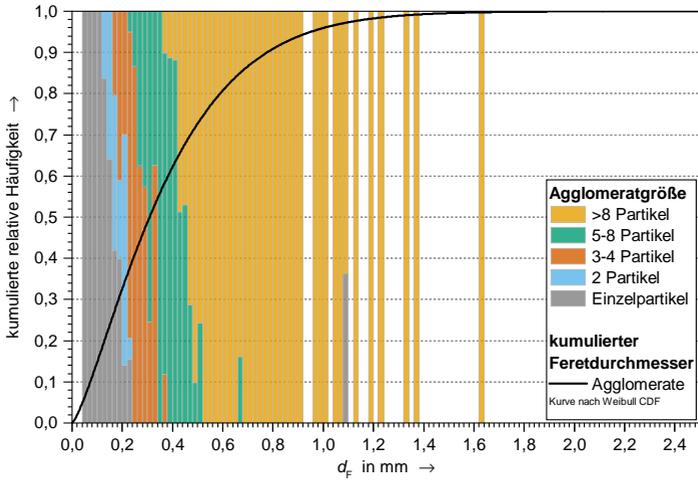


Abbildung A.35. Verteilung Feret-Durchmesser und Agglomerate MIX04-TAIP00

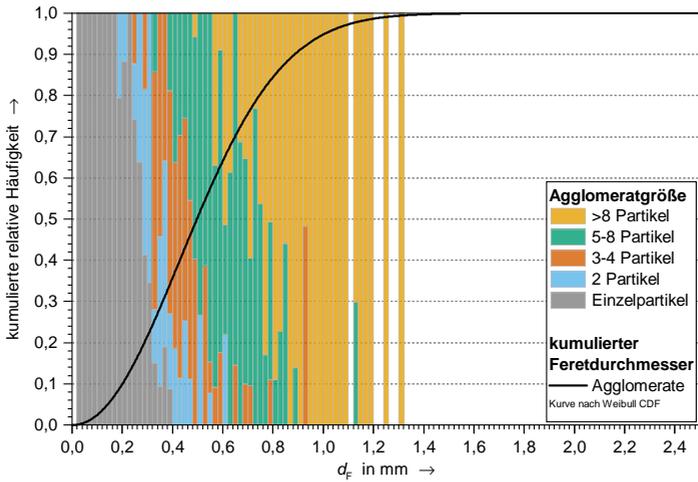


Abbildung A.36. Verteilung Feret-Durchmesser und Agglomerate MIX04-TAIP24

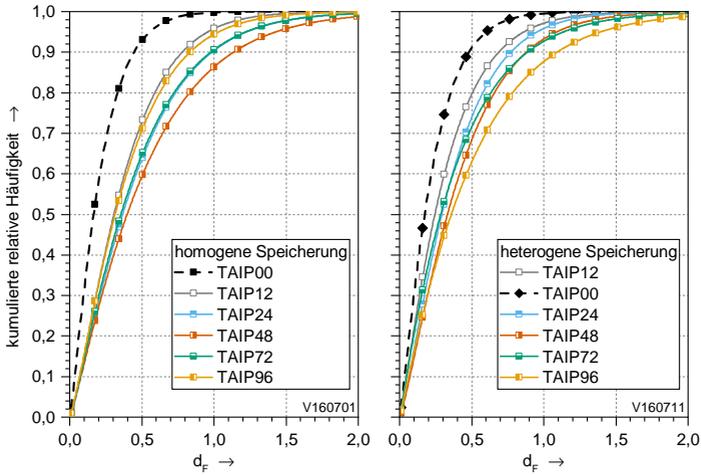


Abbildung A.37. Kumulierter Feret-Durchmesser aller Agglomeratgrößen bei homogener und heterogener Speicherung im Vergleich von Erzeugung bis TAIPTAIP96

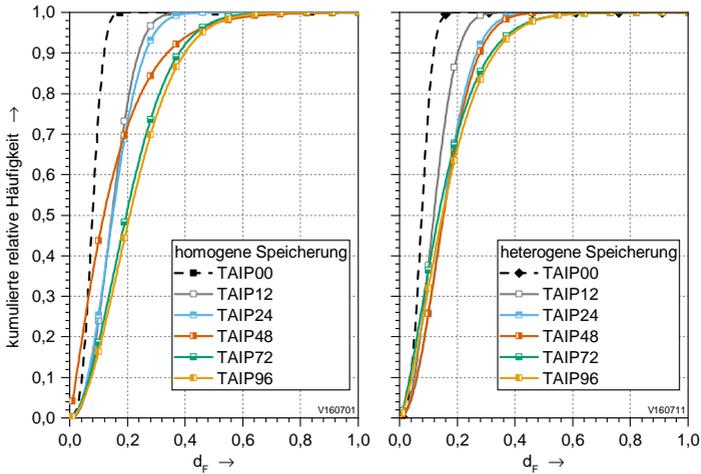


Abbildung A.38. Kumulierter Feret-Durchmesser der Einzelpartikel bei homogener und heterogener Speicherung im Vergleich von Erzeugung bis TAIPTAIP96

Mittlerer Feret-Durchmesser

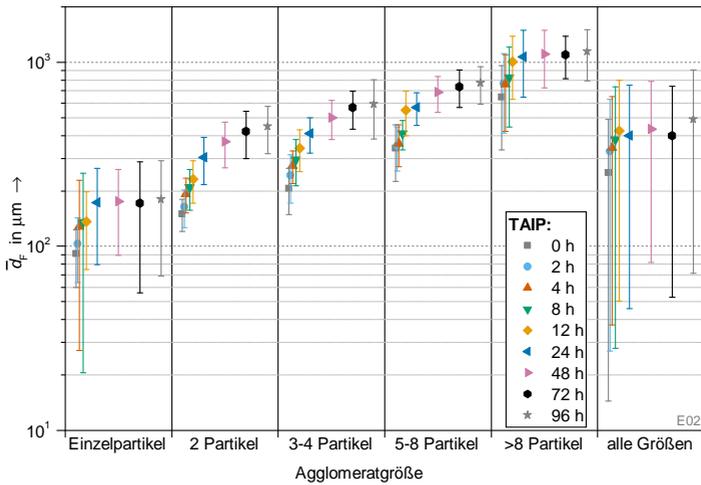


Abbildung A.39. Mittlerer Feret-Durchmesser der Agglomeratklassen im zeitlichen Verlauf beim Versuch E02

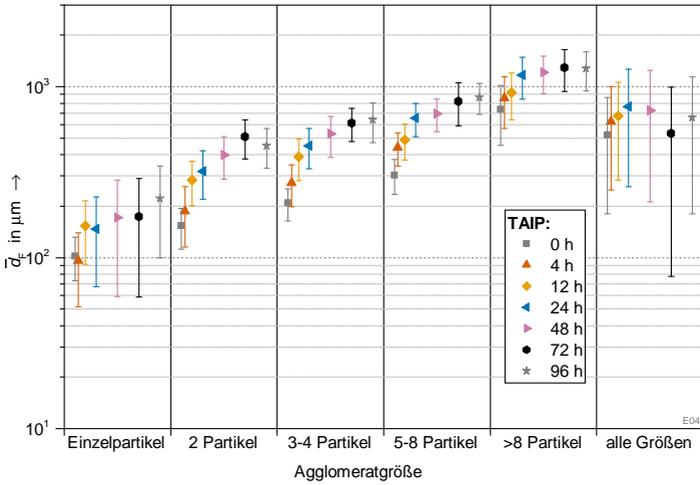


Abbildung A.40. Mittlerer Feret-Durchmesser der Agglomeratklassen im zeitlichen Verlauf beim Versuch E04

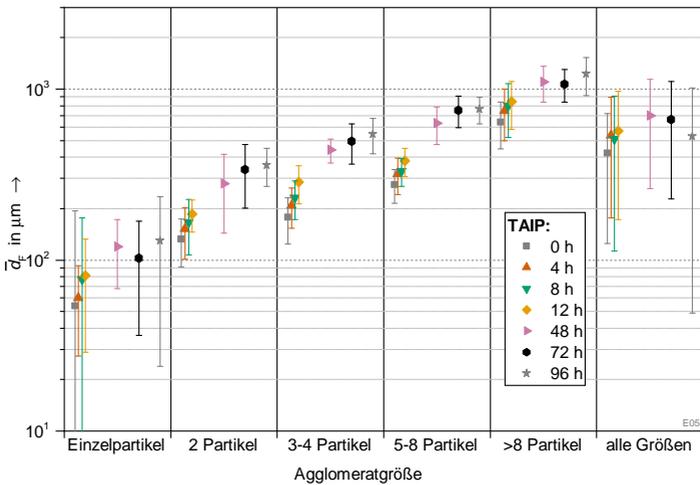


Abbildung A.41. Mittlerer Feret-Durchmesser der Agglomeratklassen im zeitlichen Verlauf beim Versuch E05

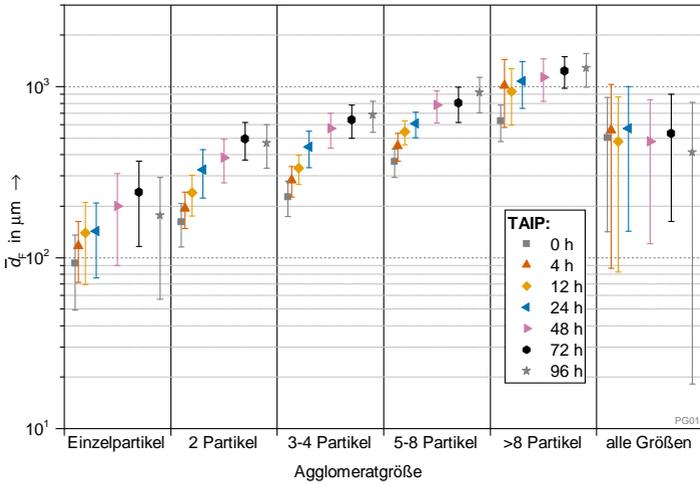


Abbildung A.42. Mittlerer Feret-Durchmesser der Agglomeratklassen im zeitlichen Verlauf beim Versuch PG01

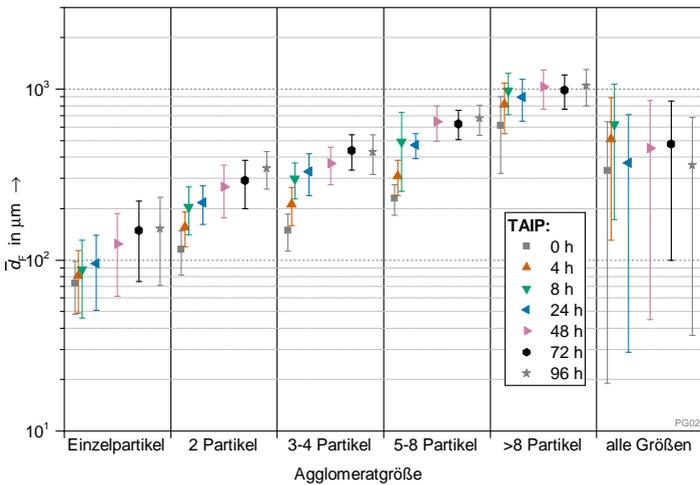


Abbildung A.43. Mittlerer Feret-Durchmesser der Agglomeratklassen im zeitlichen Verlauf beim Versuch PG02