

Untersuchung der Nukleation an Wärmeübertrageroberflächen zur Optimierung der Beladung von Eisspeichern

Vorgelegt von

Ursina Oechsle

Institut für Gebäudeenergetik, Thermotechnik und Energiespeicherung

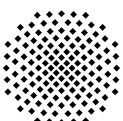
Universität Stuttgart

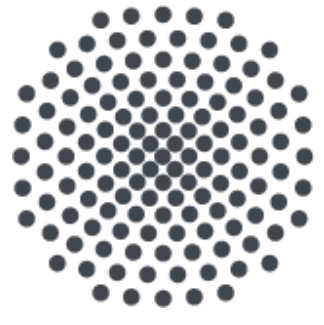
Fachrichtung: Energietechnik

Adresse: Pfaffenwaldring 6, 70569 Stuttgart

Telefon: 071168569443

E-Mail: ursina.oechsle@igte.uni-stuttgart.de





Universität Stuttgart

Institut für
Gebäudeenergetik,
Thermotechnik und
Energiespeicherung

Lehrstuhl für Heiz- und Raumluftechnik

Prof. Dr.-Ing. Konstantinos Stergiaropoulos
Pfaffenwaldring 6, 70569 Stuttgart

Ursina
Oechsle,
M. Sc.

Untersuchung
der Nukleation an
Wärmeübertrager-
oberflächen zur
Optimierung der
Beladung von
Eisspeichern

Motivation

Stand der Technik von Eisspeichern

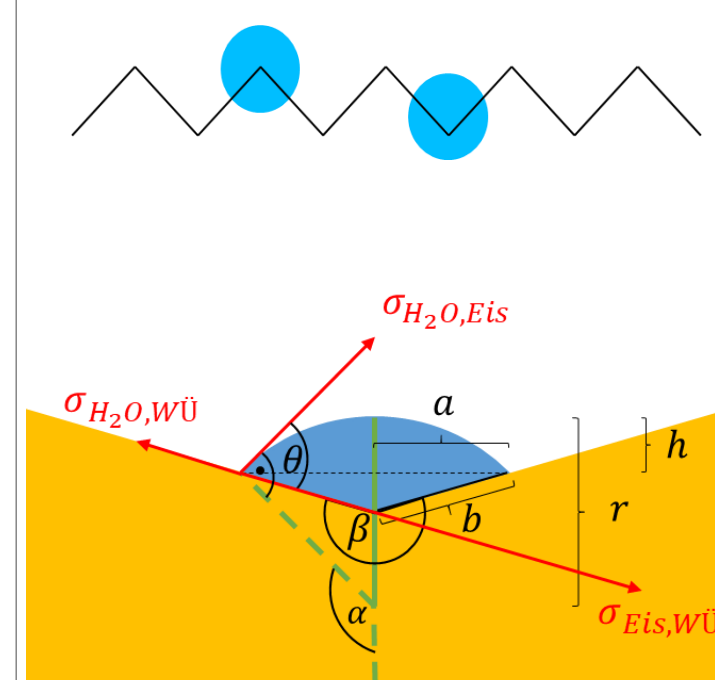
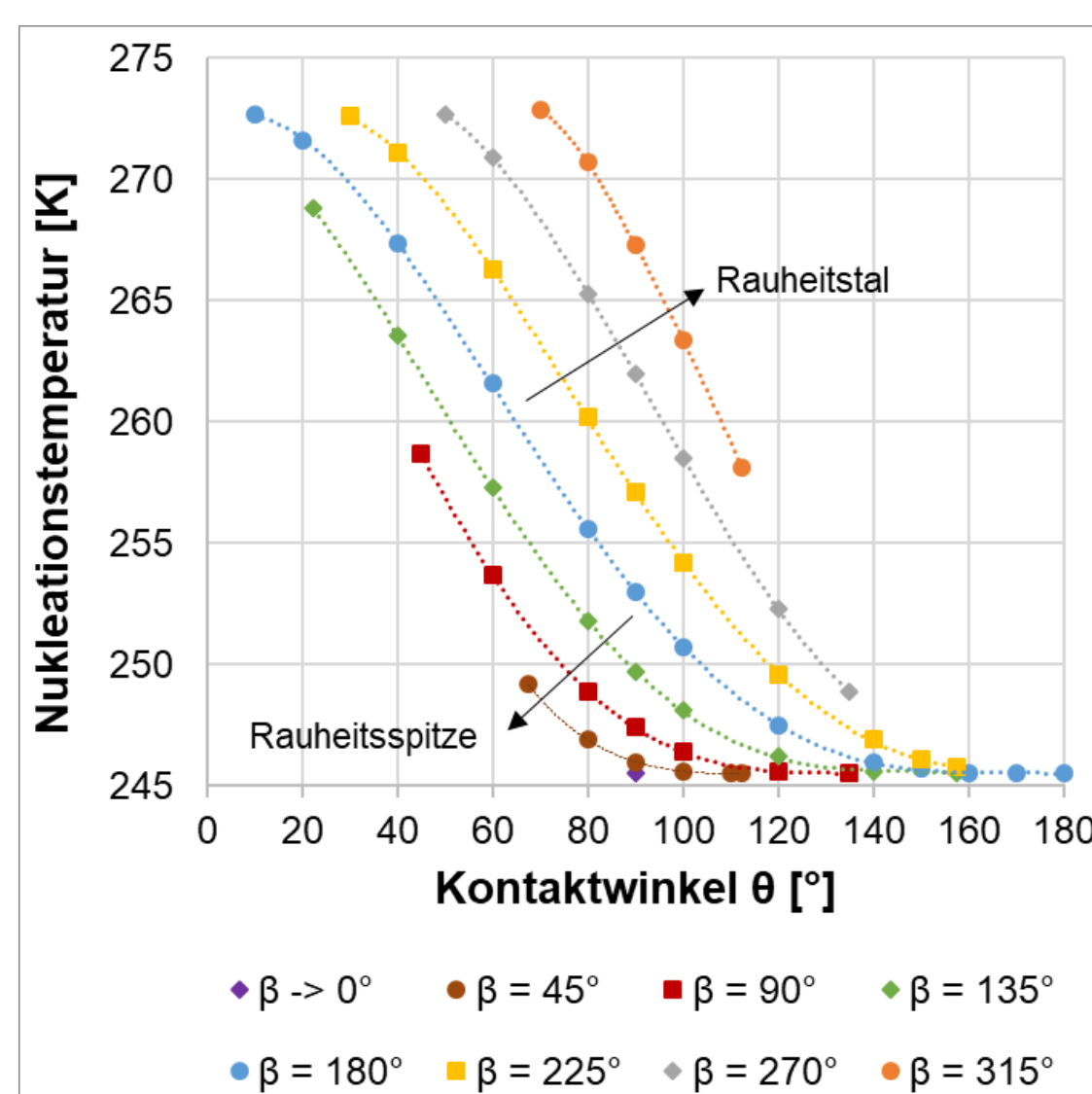
- Eis bildet sich auf Wärmeübertrageroberfläche, wenn Nukleationstemperatur erreicht ist
- wachsende Eisschicht hat Wärmeleitwiderstand, Beladungsleistung nimmt ab

Ziel der Forschung:

- Verhindern der Eisbildung an Wärmeübertrageroberfläche durch Absenken Nukleationstemperatur mittels geeigneter Oberflächenbearbeitung
 - ⇒ höhere Beladungsleistung
 - ⇒ kleinerer Wärmeübertrager
 - ⇒ größere Speicherkapazität

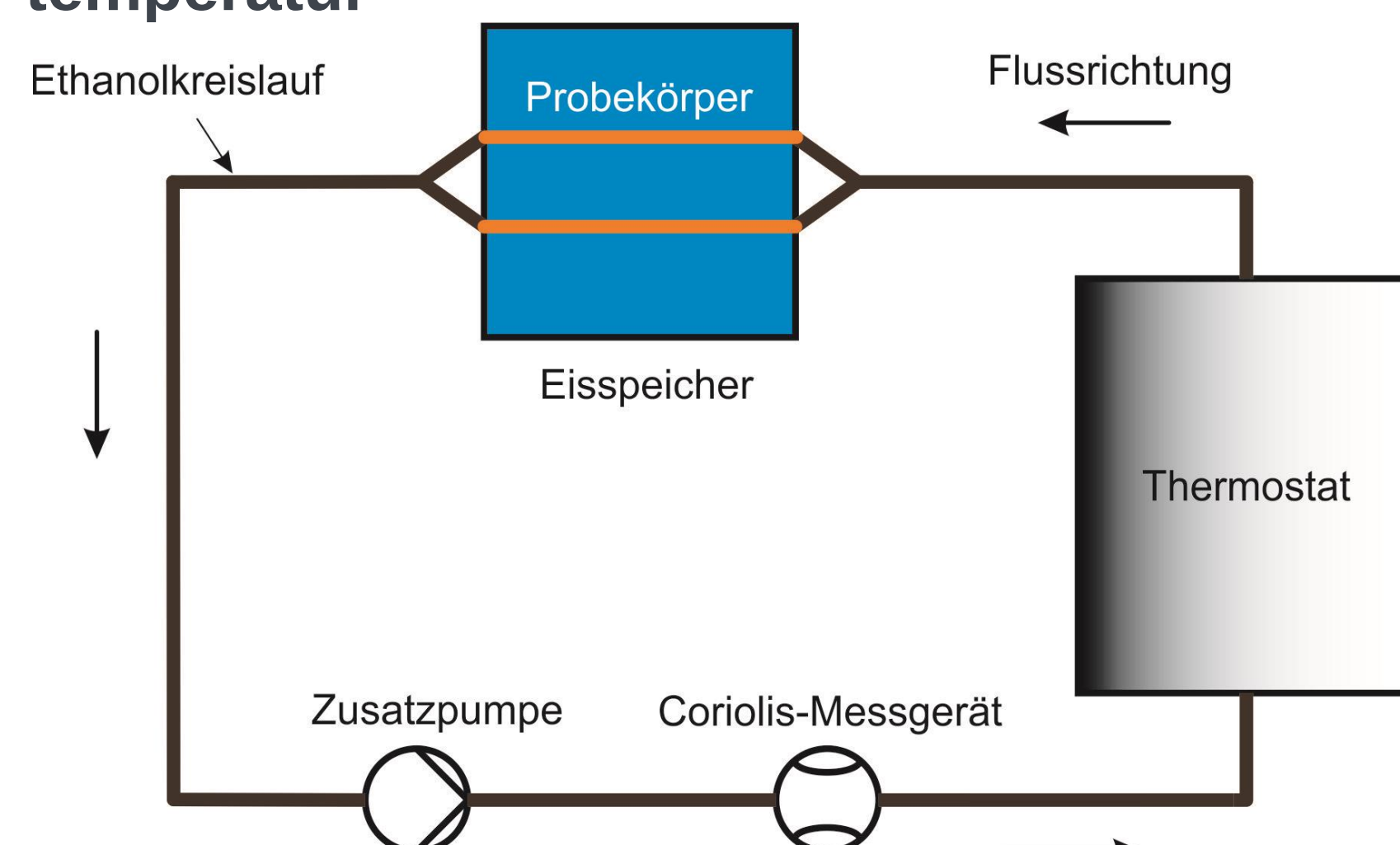
Berechnung der Nukleationstemperatur

...unter Verwendung der klassischen Nukleationstheorie für heterogene Nukleation an beliebig rauen Oberflächen



- geringste Nukleationstemperatur mit möglichst glatter Wärmeübertrageroberfläche ($\beta = 180^\circ$) und möglichst großem Kontaktwinkel θ
- größere Unterkühlung an Rauheitsspitze ($\beta \rightarrow 0^\circ$) wird nicht erreicht, da in entsprechendem Rauheitstal ($\beta \rightarrow 360^\circ$) Eisbildung bereits bei geringerer Unterkühlung ausgelöst wird

Experimentelle Bestimmung der Nukleations-temperatur

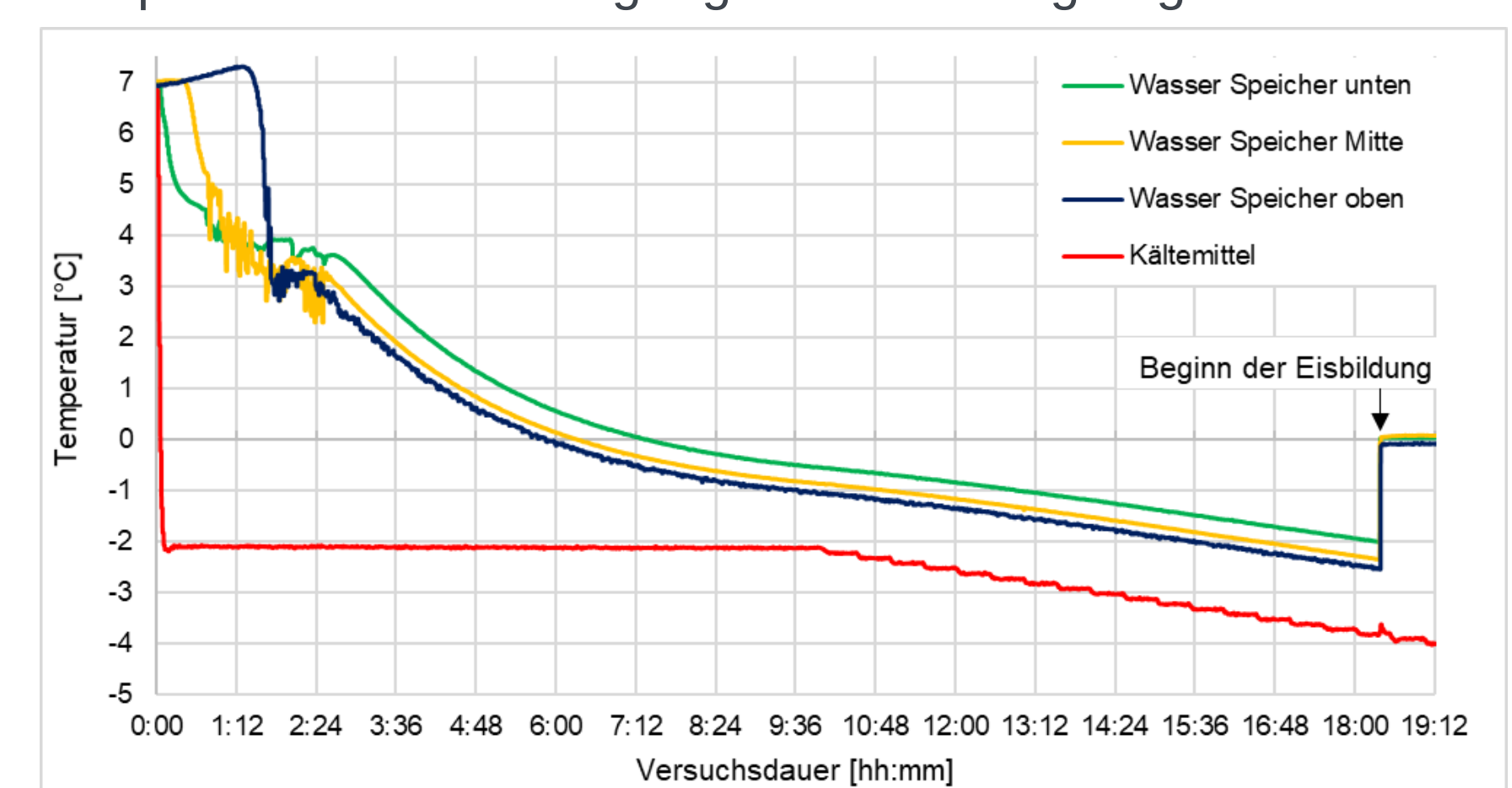


www.igte.uni-stuttgart.de

Untersuchung verschiedener Wärmeübertrageroberflächen

	Kupfer		Aluminium	
	R_a [μm]	R_z [μm]	R_a [μm]	R_z [μm]
elektropoliert	0,2799	1,786	0,2375	1,615
feinsandgestrahlt	0,3	0,72	-	-
hydrophob plasmabeschichtet	0,1023	0,6355	-	-

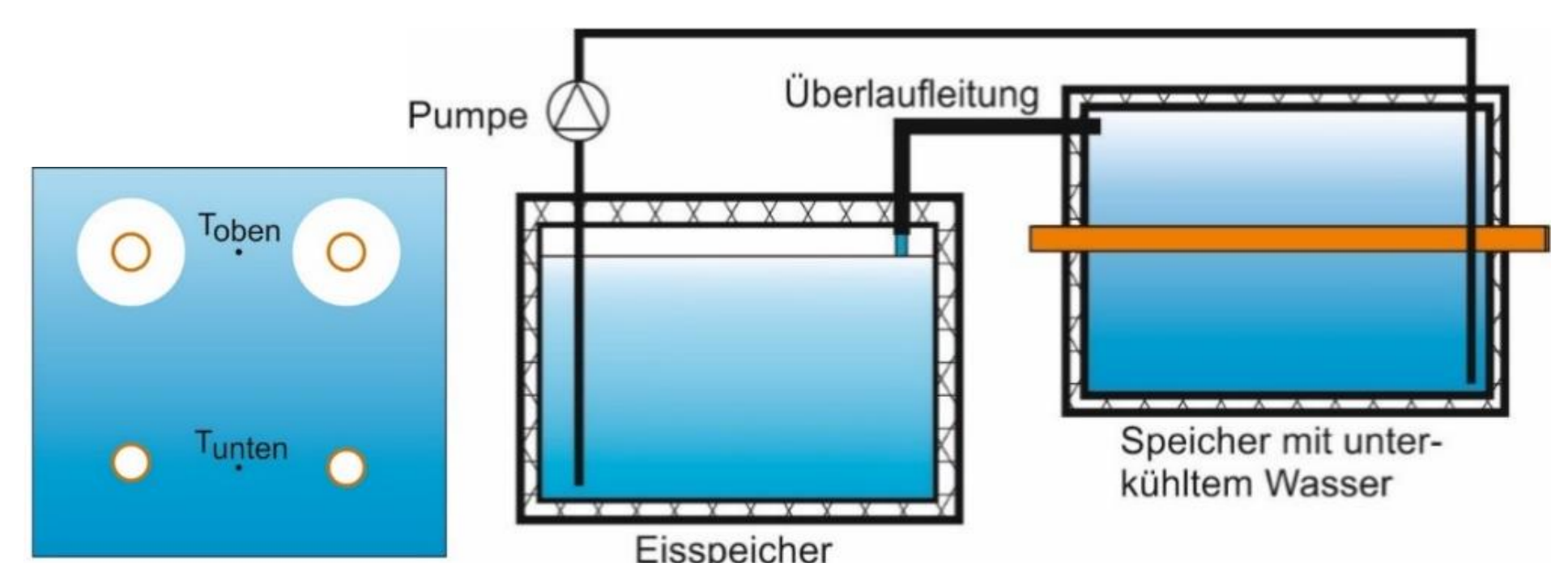
Beispielhafter Abkühlvorgang bis Eisbildung beginnt



Bestimmung der maximal erreichbaren Unterkühlung für die verschiedenen Probekörper

	Reinstwasser	Demin. Wasser	Leitungswasser
Aluminium elektropoliert	$-3,7 \pm 0,6$ °C	-	$-3,5 \pm 0,3$ °C
Kupfer elektropoliert	$-0,9 \pm 1,0$ °C	$-0,3 \pm 0,5$ °C	$-1,3 \pm 0,2$ °C
Kupfer feinsandgestrahlt	$-0,9 \pm 0,4$ °C	-	-
Kupfer plasmabeschichtet	$-1,3 \pm 0,4$ °C	$-1,0 \pm 0,4$ °C	$-2,2 \pm 0,3$ °C

Ideen zur technischen Umsetzung



$$Q_{\text{schmelz}} = Q_{\text{föhl}} \Rightarrow M_{\text{Eis}} = M_{\text{W}} \cdot \frac{c_p}{\Delta h_{\text{schmelz}}} \cdot \Delta T = M_{\text{W}} \cdot 0,0126 \frac{1}{\text{K}} \cdot \Delta T$$



IGTE

Untersuchung der Nukleation an Wärmeübertrageroberflächen zur Optimierung der Beladung von Eisspeichern

1 Einleitung und Motivation

Eisspeicher sind thermische Energiespeicher, die in Kombination mit einer Wärmepumpe (WP) oder einer Kältemaschine (KM) eingesetzt werden können. Als saisonaler Speicher stellt der Eisspeicher für die WP die Wärmequelle zum Heizen im Winter und die Wärmesenke im Sommer dar. Über den Winter wird der Eisspeicher gefroren und liefert der WP eine konstante Vorlauftemperatur und über den Sommer wird er regeneriert und zur Gebäudekühlung genutzt. Oder der Eisspeicher reduziert die Lastspitzen der KM und erhöht die Verfügbarkeit und Sicherheit der Kältebereitstellung. Eisspeicher zeichnen sich durch eine hohe Speicherdichte ($> 40 \text{ kWh/m}^3$) bei kleinem Volumen, sowie durch geringe thermische Verluste aus. Zum Vergleich hat ein Kaltwasserspeicher bei einer Temperaturdifferenz von 6 Kelvin eine Speicherkapazität von 7 kWh/m^3 . Der Eisspeicher hat den Vorteil, dass durch den Phasenwechsel die Schmelzenthalpie von Wasser mit 333 kJ/kg genutzt und dadurch eine große Energiemenge bei kleinem Speichervolumen gespeichert werden kann.

Bei den untersuchten Eisspeichern handelt es sich um wassergefüllte Behälter mit innenliegendem Wärmeübertrager. Beim Wärmeentzug, was im Folgenden als Beladung bezeichnet wird, bildet sich eine Eisschicht auf der Wärmeübertrageroberfläche, sobald lokal die Nukleationstemperatur erreicht bzw. unterschritten wird. Die wachsende Eisschicht hat einen hohen Wärmeleitwiderstand und die Beladungsleistung nimmt ab. Es findet bereits Eisbildung statt während das Wasser im Speicher durch die Eisschicht hindurch auf 0°C abgekühlt wird, da die Wärmeübertrageroberfläche bereits 0°C erreicht hat. Es müssen große Wärmeübertrager verbaut werden, um den kompletten Eisspeicher mit einer gewünschten Mindestbeladungsleistung gefrieren zu können. Der Anteil der Wärmeübertrager am Speichervolumen beträgt bis zu 40 %.

Im Rahmen dieser Promotion soll die Beladung dieser Eisspeicher optimiert werden. Dazu soll die Eisbildung an der Wärmeübertrageroberfläche verhindert werden, indem die Nukleationstemperatur – die Temperatur der Wärmeübertrageroberfläche bei Eisbildung - gesenkt wird. Die Nukleationstemperatur wird unter anderem beeinflusst durch die Beschaffenheit der Wärmeübertrageroberfläche. Durch die Verwendung verschiedener Wärmeübertragermaterialien und z.B. mittels Elektropolieren, Sandstrahlen oder Plasmabeschichten kann die Oberfläche verändert werden.

Die treibende Temperaturdifferenz für die Beladungsleistung ist die Temperaturdifferenz zwischen der Wärmeübertrageroberfläche und dem Wasser. Durch ein Absenken der Nukleationstemperatur bleibt die Wärmeübertrageroberfläche eisfrei, wenn sie 0°C oder tiefere Temperaturen erreicht. Das Wasser im Speicher kann ohne dämmende Eisschicht bei kleiner Vorlauftemperatur auf 0°C abgekühlt und sogar unterkühlt werden. Um die gleiche Beladungsleistung zu erzielen, kann der Wärmeübertrager kleiner gewählt und die Speicherkapazität von 42 kWh/m^3 auf 76 kWh/m^3 nahezu verdoppelt werden. Durch deutlich kleinere Wärmeübertrager können Materialkosten eingespart, der Ressourcenverbrauch verringert und die Produktionskosten gesenkt werden. Bei gleicher Wärmeübertragerfläche liegt die Beladungsleistung - die rein zur Eisbildung beiträgt - deutlich über der Beladungsleistung klassischer Eisspeicher. Im neu konstruierten Eisspeicher kann die Energiespeicherung effizienter betrieben werden.

Im Rahmen dieser Promotion wird die Nukleationstemperatur verschieden beschaffener Wärmeübertrageroberflächen experimentell und theoretisch untersucht, um zu bestimmen, wie die Beladung von Eisspeichern optimiert werden kann.

2 Grundlagen der Eisbildung

Wasser kann bis zur Schmelztemperatur von 0 °C (=273,15 K) abgekühlt und bis zur Nukleationstemperatur unterkühlt werden. Die Nukleationstemperatur ist die Temperatur der Wärmeübertrageroberfläche, bei der Eisbildung auftritt und entspricht der Wassertemperatur direkt an der Wärmeübertrageroberfläche. Die Unterkühlung entspricht der Differenz zwischen Schmelztemperatur und Nukleationstemperatur. Der Zustand der Unterkühlung ist metastabil. In unterkühltem Wasser bilden sich Kristallisationskeime, eine Ansammlung von Wassermolekülen, sogenannte Cluster. Die Cluster bilden sich spontan und werden wieder aufgebrochen. Mit zunehmender Unterkühlung des Wassers übersteigt die Bildung und das Wachstum von Clustern das Aufbrechen von Clustern. Die Nukleation beginnt, wenn eine kritische Molekülanzahl überschritten wird. Dann bleibt der Kristallkeim stabil und die Aktivierungsenergie der Nukleation wird aufgebracht. Der Keim wächst durch Anlagerung weiterer Moleküle und die freie Enthalpie nimmt ab. Die notwendige Anzahl der Wassermoleküle zur Ausbildung eines Keims und die aufzubringende Aktivierungsenergie der Nukleation sinkt mit größerer Unterkühlung. Im Eisspeicher tritt heterogene Nukleation am Wärmeübertrager auf. Mit dem Vorhandensein des Wärmeübertragers wird die Clusterbildung unterstützt. Die heterogene Nukleation beginnt bei geringerer Unterkühlung als die homogene Nukleation. Mittels einer geeigneten Oberflächenbehandlung des Wärmeübertragers kann die heterogene Nukleationstemperatur abgesenkt werden.

3 Berechnung der Nukleationstemperatur

Unter Verwendung der klassischen Nukleationstheorie wurde die Nukleationstemperatur in Abhängigkeit von den Oberflächeneigenschaften für beliebige raue Wärmeübertrageroberflächen berechnet.

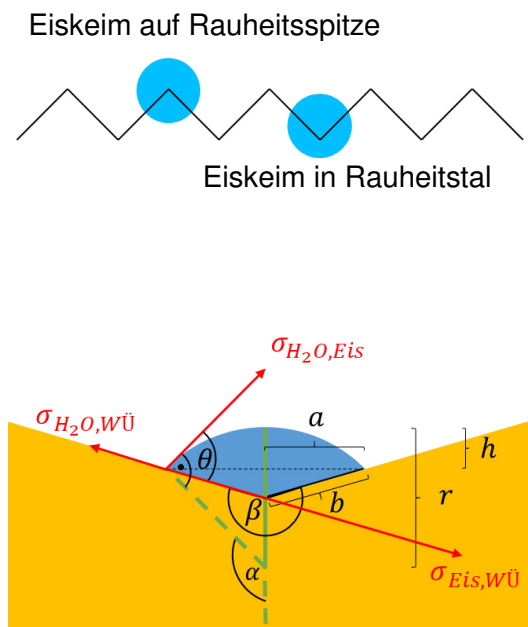
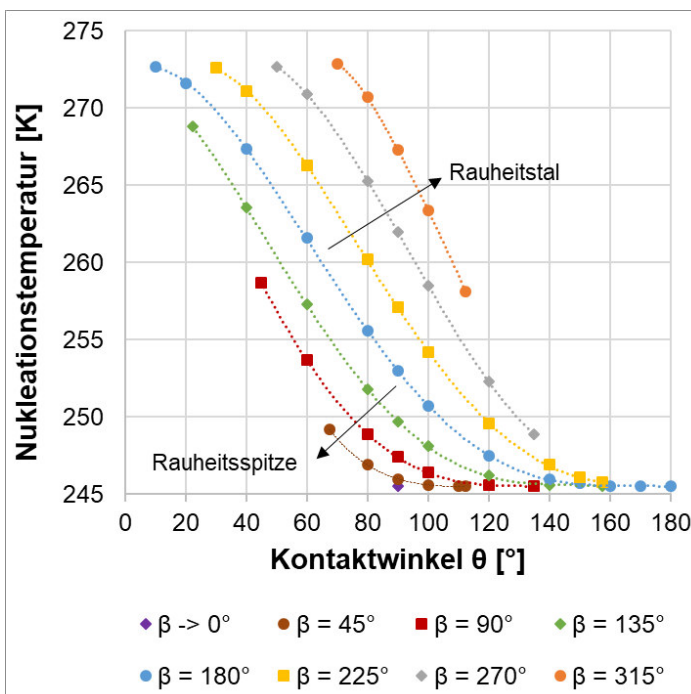


Abbildung 1: Nukleationstemperatur der Wärmeübertrageroberfläche in Abhängigkeit vom Kontaktwinkel θ und vom Krümmungswinkel der Wärmeübertrageroberfläche β

Die berechnete Nukleationstemperatur in Abhängigkeit vom Kontaktwinkel θ und Krümmungswinkel der Wärmeübertrageroberfläche β sowie die geometrischen Winkelbeziehungen für die Bildung

eines Eiskeims sind in Abbildung 1 dargestellt. Die geringste Nukleationstemperatur wird mit einer möglichst glatten Wärmeübertrageroberfläche ($\beta = 180^\circ$) und einem möglichst großen Kontaktwinkel θ erreicht. Die größere Unterkühlung an einer Rauheitsspitze ($\beta \rightarrow 0^\circ$) wird nicht erreicht, da auf der Wärmeübertrageroberfläche ein entsprechendes Rauheitstal ($\beta \rightarrow 360^\circ$) liegt, in dem die Eisbildung bereits bei geringerer Unterkühlung ausgelöst wird.

4 Experimentelle Bestimmung der Nukleationstemperatur

Zur experimentellen Bestimmung der Nukleationstemperatur wird ein speziell an die hohen Genauigkeitsanforderungen angepasster Eisspeicherversuchsstand aufgebaut. Der in Abbildung 2 als Prinzipskizze und im Original dargestellte Versuchsstand besteht aus einem Modelleisspeicher, einem Thermostat, einer Zusatzpumpe, einem Coriolis-Massedurchflussmessgerät und Temperatursmesstechnik. Die Bauteile sind durch gedämmte Schläuche miteinander verbunden. Der Modelleisspeicher ist ein mit 22 Liter Wasser gefüllter gedämmter Behälter aus Makrolon, durch den horizontal Wärmeübertragerrohre verlaufen. Die Wärmeübertragerrohre, auch Probekörper genannt, können ausgetauscht werden. Der Thermostat temperiert (mit einer Temperaturkonstanz besser 0,1 K) und fördert das Kältefluido Ethanol, das durch die Wärmeübertragerrohre fließt. Die Zusatzpumpe erhöht den Massenstrom. Das Coriolis-Massedurchflussmessgerät misst Massenstrom und Dichte des Ethanols. Zur Messung der Temperatur kommen kalibrierte Thermoelemente vom Typ K mit isothermen Blöcken und einer Eisvergleichsstelle zum Einsatz. Die Temperatur des Speicherwassers wird in verschiedenen Höhen gemessen werden, um die Temperaturschichtung im Speicher zu erfassen. Außerdem wird die Kältemitteltemperatur am Eintritt in und Austritt aus dem Wärmeübertrager gemessen. Die Kältemittelintrittstemperatur bestimmt die Rohroberflächentemperatur, die bei Beginn der Eisbildung der Nukleationstemperatur entspricht. Das Verhalten der Eisbildung wird zusätzlich optisch mittels einer Kamera erfasst. Das im Speicher eingesetzte Wasser (Reinstwasser, demineralisiertes Wasser und Leitungswasser) wird mit einer Wasseraufbereitungsanlage hergestellt und mit pH- und Leitfähigkeits-Elektroden kontrolliert.

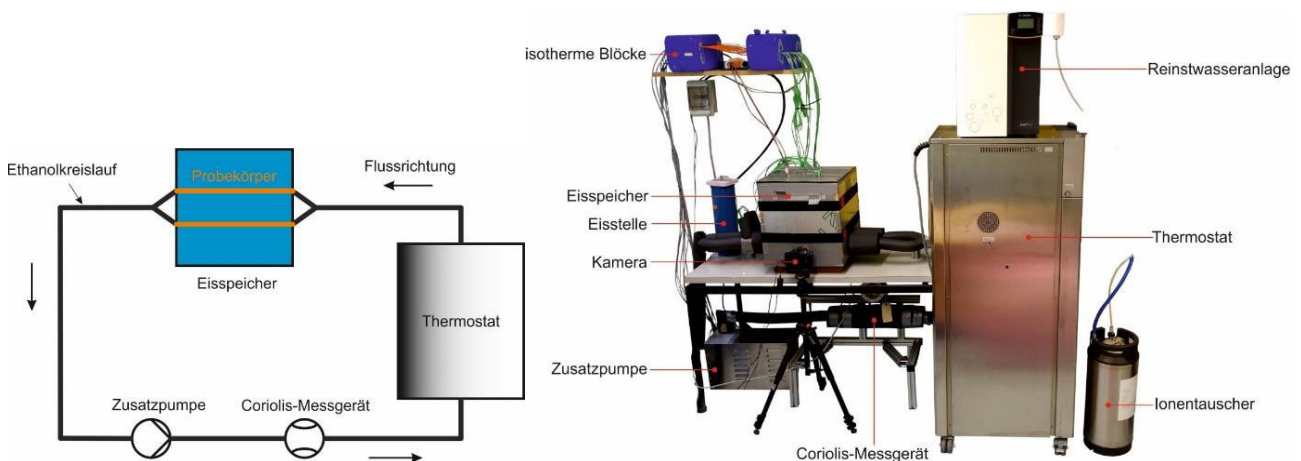


Abbildung 2: Prinzipskizze und Bild des Versuchstandes

Für die Messungen kommen verschiedene Probekörper zum Einsatz. Es werden elektropolierte, sandgestrahlte und plasmabeschichtete Rohre aus Kupfer, Aluminium und V2A-Edelstahl verwendet. Die Beschichtung wird durch eine chemische Gasphasenabscheidung mit der CVD-Dünnschichttechnik hergestellt. Dabei handelt es sich um eine keramische Siliziumoxid-Beschichtung (SiO_2), die mit Fluoranteilen konditioniert ist. Dadurch ergibt sich eine leicht hydrophobe Beschichtung mit wasserabweisendem Charakter. Der Kontaktwinkel liegt zwischen 90° und 95° . In folgender Tabelle finden sich die Rauheitswerte der Probekörper:

	Kupfer		Aluminium		Edelstahl	
	R_a [μm]	R_z [μm]	R_a [μm]	R_z [μm]	R_a [μm]	R_z [μm]
elektropoliert	0,2799	1,786	0,2375	1,615	1,07	6,56
feinsandgestrahlt	0,3	0,72	-	-	-	-
mittelsandgestrahlt	0,97	1,95	-	-	-	-
Plasmabeschichtet hydrophob	0,1023	0,6355	-	-	-	-

Zur experimentellen Bestimmung der Nukleationstemperatur wird mit den versch. Probekörpern ein Abkühlvorgang durchgeführt. Ein Kühlprogramm senkt die Vorlauftemperatur schrittweise ab bis Eisbildung entsteht. In Abbildung 3 ist eine typische Abkühlkurve dargestellt. Zu Versuchsbeginn wird eine homogene Wassertemperatur von 7 °C im Speicher erzeugt. Bei einer zunächst konstanten Kältemiteleintrittstemperatur von -2 °C zeigt sich eine Abnahme der Wassertemperatur, lediglich die Wassertemperatur im oberen Bereich des Speichers steigt aufgrund freier Konvektion zwischen Wasseroberfläche und Luft zunächst kurz an. Wenn bei 4 °C Wassertemperatur aufgrund der Dichteanomalie die höchste Dichte des Wassers erreicht wird, kommt es zu einer Umkehr der Temperaturschichtung im Speicher. Nach ca. 6 bis 7 Stunden ist das Wasser im Speicher unterkühlt. Ab 10 Stunden wird die Vorlauftemperatur alle 30 min um 0,1 K abgesenkt, um die maximal mögliche Unterkühlung vor Eisbildung der verschiedenen Probekörper zu bestimmen. Mit abnehmender Kältemiteleintrittstemperatur sinkt die Wassertemperatur. In diesem Fall werden minimal -2,5 °C erreicht. Der Beginn der Eisbildung nach 18 Stunden und 23 Minuten ist durch den sprunghaften Anstieg der Wassertemperatur auf 0 °C durch Freisetzen der Kristallisationswärme gekennzeichnet.

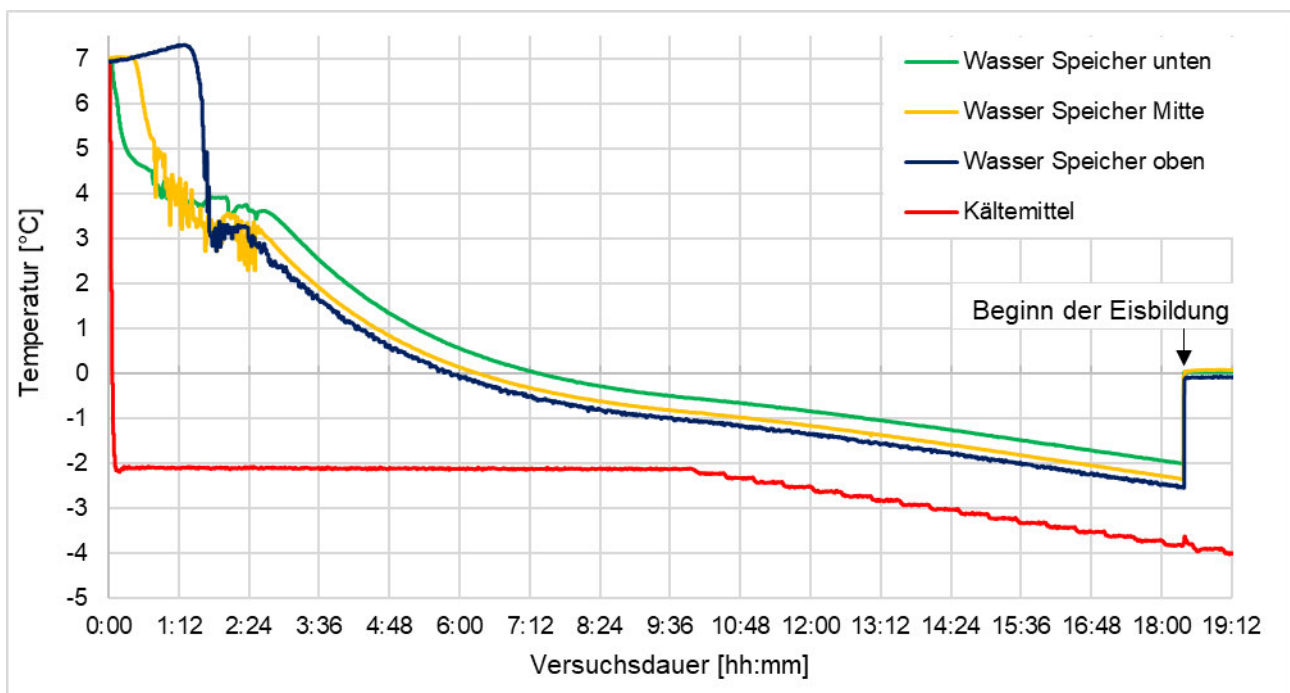


Abbildung 3: typische Abkühlkurve des Modelleisspeichers

Zum Nachweis der Reproduzierbarkeit aufgrund der Metastabilität des unterkühlten Wassers wird jeder Probekörper 10-fach unter den gleichen Bedingungen vermessen. Zusätzlich zu den Probekörpern wird die Wasserqualität variiert. Die durchschnittlich minimal erreichte Wassertemperatur

bei Eisbildung (= Nukleationstemperatur) für die bereits vermessenen Probekörper und Wasserqualitäten ist in folgender Tabelle aufgeführt:

	Reinstwasser	Demin. Wasser	Leitungswasser
Aluminium elektropoliert	$-3,7 \pm 0,6 \text{ °C}$	-	$-3,5 \pm 0,3 \text{ °C}$
Kupfer elektropoliert	$-0,9 \pm 1,0 \text{ °C}$	$-0,3 \pm 0,5 \text{ °C}$	$-1,3 \pm 0,2 \text{ °C}$
Kupfer feinsandgestrahlt	$-0,9 \pm 0,4 \text{ °C}$	-	-
Kupfer plasmabeschichtet	$-1,3 \pm 0,4 \text{ °C}$	$-1,0 \pm 0,4 \text{ °C}$	$-2,2 \pm 0,3 \text{ °C}$

Im Rahmen der Promotion wird eine detaillierte Auswertung der gemessenen Werte und eine Verifizierung der berechneten Nukleationstemperaturen mit experimentellen Daten erfolgen. Schon jetzt wurde bestätigt, dass mittels geeigneter Oberflächenbehandlung der Wärmeübertrager die Nukleationstemperatur deutlich erniedrigt werden kann.

5 Technische Umsetzung der Forschungsergebnisse

Eine Möglichkeit zur technischen Umsetzung der Forschungsergebnisse ist die Einbringung zweier Wärmeübertrager mit verschiedener Oberflächenbeschaffenheit und separaten Kältekreisläufen auf unterschiedlichen Höhen in einem Eisspeicher. Der Wärmeübertrager im oberen Speicherbereich muss eine möglichst hohe Nukleationstemperatur aufweisen, sodass sich früh während der Beladung Eis bildet. Dazu muss eine niedrige Vorlauftemperatur eingestellt werden. Im unteren Speicherbereich soll ein Wärmeübertrager mit möglichst geringer Nukleationstemperatur eingesetzt werden, der während der gesamten Beladung eisfrei bleibt und eine hohe Beladungsleistung in den Speicher einbringt. Ein Eispanzer wächst am unbeschichteten Rohr und die beschichteten Rohre kühlen den Speicher weiter ab. Durch die gewählte geometrische Anordnung wird die Temperatschichtung genutzt. Zum Zeitpunkt der Eisbildung ist die Wassertemperatur von 4 °C mit dem Dichtemaximum unterschritten, wodurch das Wasser mit zunehmender Höhe im Speicher kälter wird.

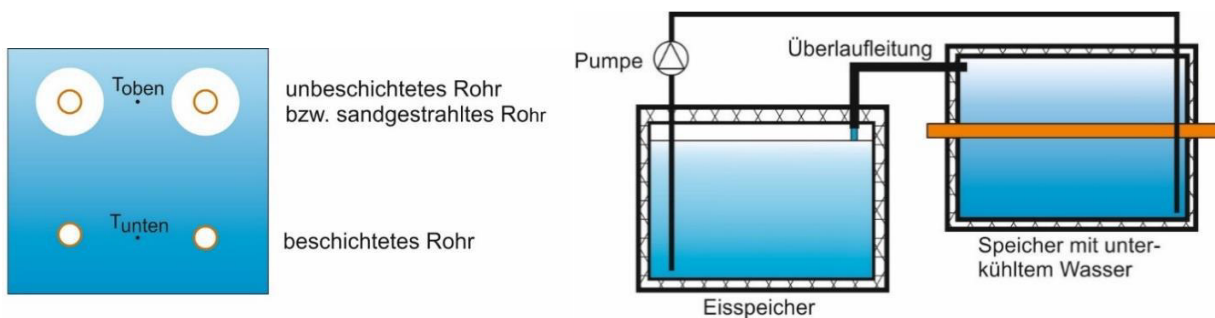


Abbildung 4: zwei Möglichkeiten der technischen Umsetzung der Forschungsergebnisse

Eine weitere Möglichkeit der technischen Umsetzung ist ein Zwei-Speicher-System mit getrennter Wärmeübertragung und Eisbildung, das in einem Kreislauf miteinander verbunden ist. Im Speicher mit Wärmeübertrager wird das Wasser ohne dämmende Eisschicht mit hoher Beladungsleistung unterkühlt und in einen zweiten Speicher transportiert. Im zweiten Speicher ist bereits etwas Eis vorhanden, wenn das unterkühlte Wasser darauf trifft findet weiteres Eiswachstum statt. Bei einer angenommenen möglichen Unterkühlung des Wassers von 4 K ohne Eisbildung auf dem Wärmeübertrager können 5% des unterkühlten Wassers in Eis gewandelt werden. Wenn das Wasser dauerhaft im Kreislauf geführt wird kann so der gesamte Speicher mit Eis gefüllt werden.