

Memo

CREATIV D 3.2.10X

PERSON RESPONSIBLE / AUTHOR

Tom Ståle Nordtvedt

FOR YOUR
ATTENTION
COMMENTS ARE
INVITED
FOR YOUR
INFORMATION
AS AGREED

DISTRIBUTION

CREATIV

PROJECT NO / FILE CODE

16X89703

DATE

2012-11-27

CLASSIFICATION

Unrestricted

This memo contains deliverable D 3.2.10X that was presented at DKV-Tagung 2012. The paper is in german.

Title:

Ice slurry production process without scraping elements - Influence of the additive content on the achievable wall supercooling

Abstract:

The advantages of ice slurry as an environmentally friendly refrigerant and cold storage medium are recognized across industries and the number of ice slurry production plants are increasing worldwide and in Germany as well. The increase in ice slurry production plants in the broader application of ice slurry is still inhibited, primarily due to the high investment costs. The ice slurry generator (usually as an evaporator with ice-scraping elements) in the ice slurry plant is still the most expensive component. Therefore, an ice slurry generator shall be developed without scraping elements, without ice adhesion or ice nucleation on the cooled heat transfer surface.

This new process of ice slurry production is based on the right combination of fluid flow conditions, ethanol content, ice content, heat exchanger surface and temperature difference between the heat exchanger surface and the ice slurry. This is to achieve crystal growth of existing ice particles in the ice slurry without adhesion or nucleation at the cooled heat exchanger surface. The allowable wall supercooling, i.e. the temperature difference between the heat exchanger surface and the ice slurry is so high that heat can be removed, but yet so small that the existing ice particles do not adhere on the cooled

surface and that there is no nucleation on the heat exchanger surface. The surface will remain permanently free of ice.

The results of the investigation of the influence of the ethanol content (6, 9, 12% (w / w)) on the allowable wall supercooling in an ice slurry mixture (ice content $x_{ice} > 0$) investigated and compared with the results of the same tests without ice particles in the fluid at the beginning of the measurement ($x_{ice} = 0$). It was found that the maximum wall supercooling in the measurements with ice content $x_{ice} > 0$ is significantly lower than that for those without ice particles, ie $x_{ice} = 0$. Furthermore, no significant dependence of the achievable wall supercooling by the ethanol content is detected.

Eisbreierzeugung ohne Kratzkühler Einflüsse des Zusatzstoffgehalts auf die zulässige Wandunterkühlung

Susanne Frank^{1*}, Matthias Kind²,
Tom Ståle Nordtvedt³, Michael Kauffeld⁴

¹ NTNU, Institut für Energie und Prozesstechnik, 7465 Trondheim, Norwegen
susanne.g.frank@ntnu.no

² KIT, Institut für Thermische Verfahrenstechnik, 76133 Karlsruhe, Deutschland
matthias.kind@kit.edu

³ SINTEF Energi AS, 7465 Trondheim, Norwegen
Tom.S.Nordtvedt@sintef.no

⁴ Hochschule Karlsruhe – Technik und Wirtschaft, Institut für Kälte-, Klima- und
Umwelttechnik (IKKU), 76133 Karlsruhe, Deutschland
michael.kauffeld@hs-karlsruhe.de

* Korrespondenzautorin

Kurzfassung

Die Vorteile von Eisbrei (Ice Slurry) als umweltfreundlichem Kälteüberträger und Kältespeichermedium werden branchenübergreifend erkannt und die Anzahl der Eisbreianlagen steigt weltweit und auch in Deutschland stetig an. Der Zuwachs an Eisbreianlagen in der breiteren Anwendung von Eisbrei ist jedoch noch gehemmt, in erster Linie aufgrund der hohen Investitionskosten. Der Eisbreierzeuger - in der Regel als Verdampfer mit Eisabschabenden Elementen ausgeführt, welcher auch als Kratzkühler bezeichnet wird - ist in der Eisbreianlage noch immer das teuerste Bauteil. Daher soll ein Eisbreierzeuger ohne Kratzkühler entwickelt werden, an dessen Wärmeübertrageroberfläche kein Eis entsteht bzw. anhaftet.

Dieser neue Prozess der Eisbreierzeugung basiert auf der passenden Kombination aus Strömungsform, Ethanolgehalt, Eisanteil, Wärmeübertrageroberfläche und Temperaturdifferenz zwischen Wärmeübertrageroberfläche und Fluid. Damit soll Kristallwachstum an vorhandenen Eispartikeln im Kälteüberträger ohne Anhaften bzw. Keimbildung an der gekühlten Oberfläche möglich sein. Die zulässige Wandunterkühlung, d. h. die Temperaturdifferenz zwischen Wärmeübertrageroberfläche und Fluid, ist dabei so hoch, dass Wärme entzogen werden kann, aber gleichzeitig so gering, dass sich die vorhandenen Eispartikel nicht an die gekühlte Oberfläche anlagern und keine Keimbildung an der Wärmeübertrageroberfläche auftritt. Die Oberfläche bleibt so dauerhaft frei von Eis.

Es werden die Ergebnisse der Untersuchung des Einflusses des Ethanolgehalts (6, 9, 12 % (w/w)) auf die zulässige Wandunterkühlung in einer Eisbreimischung bei Eisbreivorlage untersucht und mit den Ergebnissen derselben Versuche mit Startbedingung Flüssigphase verglichen. Es wurde festgestellt, dass die zulässige Wandunterkühlung bei Eisbreivorlage deutlich niedriger ist als bei Startbedingung Flüssigphase. Weiterhin konnte keine deutliche Abhängigkeit der zulässigen Wandunterkühlung vom Ethanolgehalt erkannt werden.

Stichwörter:

Eisbrei, Kristallisation, Eisbreierzeugung, Unterkühlung, Wärmeübertrager

1 Einleitung

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

Ein Schema des zu entwickelnden Eisbreierzeugers mit verschiedenen Einsatzgebieten von Eisbrei ist in Abbildung 1 dargestellt. Bereiche, deren Einsatz einen geschlossenen Kreislauf erlauben sind auf der waagrechten Achse dargestellt, Einsatzgebiete mit offenem Kreislauf auf der senkrechten Achse.

Das Prinzip des Eisbreierzeugers basiert auf der dauerhaften Anwesenheit von Eispartikeln oder anderen geeigneten Eiskeimen im System. Das Eisbreierzeugungssystem hat einen Tank in dem sich zu jeder Zeit Eisbrei befindet. Der Eisanteil im Eisbrei reduziert sich durch dessen Anwendung. In geschlossenen Systemen wird aus dem Tank Eisbrei entnommen und nach der Anwendung mit reduziertem Eisgehalt in den Tank zurückgeführt. In offenen Systemen wird der aus dem Tank entnommene Eisbrei nach der Anwendung entsorgt. Wird ein gewisser Eisanteil im Vorrattank unterschritten, wird der Eisbrei parallel zur Anwendung über einen Eisbreierzeuger geleitet. In offenen Systemen wird dem Eisbrei Flüssigkeit bestehend aus Frischwasser und Zusatzstoff (hier Ethanol) beigemischt. Im Eisbreierzeuger wachsen die vorhandenen Eispartikel durch Wärmeentzug. Dadurch wird der Eisanteil erhöht. Es ist davon auszugehen, dass sekundäre Keimbildung durch die vorhandenen Eiskristalle, z.B. durch Abrieb in der Pumpe oder im gerührten Speicherbehälter, vorkommt. Dadurch entstehen neue Eiskeime. Diese Keime wachsen. Dadurch wird die Anzahl der Eiskristalle im System erhöht und der Eisanteil steigt. Die Temperaturdifferenz zwischen Wärmeübertrageroberfläche und Eisbrei wird dabei so hoch eingestellt, dass Wärme entzogen werden kann, aber die vorhandenen Eispartikel nicht an der gekühlten Oberfläche anhaften und keine Keimbildung an der Wärmeübertrageroberfläche auftritt. Diese Temperaturdifferenz ist geringer zu wählen als die in den hier vorgestellten Versuchen ermittelte zulässige Wandunterkühlung bei der die Wärmeübertrageroberfläche dauerhaft eisfrei bleibt.

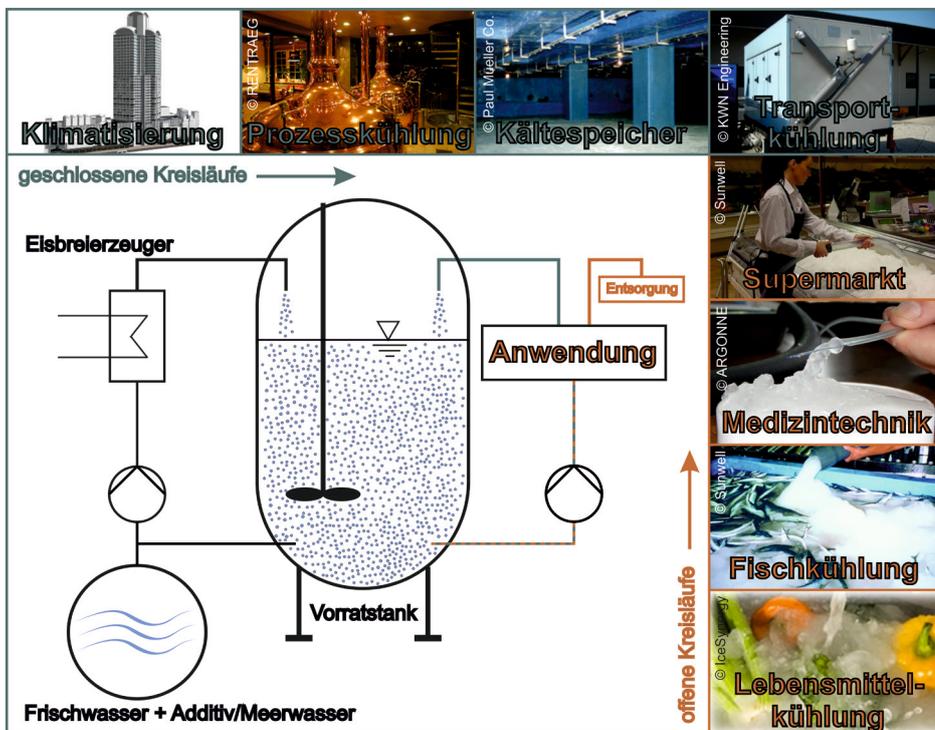


Abbildung 1. Schema des Eisbreierzeugers mit verschiedenen Anwendungen von Eisbrei.

Es werden Untersuchungen durchgeführt, um die zulässige Wandunterkühlung unter Einfluss verschiedener Parameter zu ermitteln. Dabei wird der Einfluss verschiedener Zusatzstoffe und deren Gehalte, verschiedener Eisanteile, Strömungsbedingungen und Wärmeübertrageroberflächen analysiert. In den in dieser Veröffentlichung vorgestellten Versuchen wurde der Einfluss des Gehalts an Ethanol im Eisbrei (Startbedingung Eisbreivorlage) auf die zulässige Wandunterkühlung untersucht.

2 Messmethode

Es wird eine an die von Nývlt [1] entwickelte polytherme Messmethode angelehnte Messmethode verwendet. Dabei wird ein in einer wässrigen Lösung (Fluid) befindlicher Wärmeübertrager soweit abgekühlt bis es an dessen Oberfläche zu Eisbildung bzw. Eisanhaftung kommt. Dieser Abkühlvorgang wird mit verschiedenen Abkühlraten wiederholt. Durch Extrapolation der bei den verschiedenen Abkühlraten erreichten Unterkühlungswerte auf eine Abkühlrate von 0 K/h wird eine theoretische Unterkühlung bestimmt, unterhalb derer keine Vereisung der Wärmeübertrageroberfläche eintritt. Diese Unterkühlung wird als zulässige Wandunterkühlung bezeichnet. Die Messmethode wurde bereits in vorhergehenden Arbeiten ausführlich beschrieben [2, 3].

In vorhergehenden Versuchen mit reiner Flüssigphase als Startbedingung wurden die Versuche zusätzlich zur Beobachtung mittels Temperaturmessung auch mit einer Videokamera aufgezeichnet. Es wurde gezeigt, dass der Zeitpunkt des Beginns des Peaks im Temperaturverlauf (Abbildung 2, „Peak bei Startbedingung Flüssigphase“) mit dem Zeitpunkt der Eisbildung im Film übereinstimmt. Messmethode und –aufbau werden daher für die Untersuchung der zulässigen Wandunterkühlung eines Wärmeübertragers in wässrigen Lösungen geeignet angesehen [2]. Ein Vergleich der vorhergehenden Versuche mit reiner Flüssigphase als Startbedingung und den hier vorgestellten Versuchen mit Startbedingung Eisbreivorlage wurde zur Bewertung der Eignung von Messmethode und Versuchsapparatur für die Messungen mit Eisbreivorlage durchgeführt. In Abbildung 2 sind eine Messung bei Startbedingung Flüssigphase (dunkle gestrichelte Linien) und eine Messung mit Eisbreivorlage (helle Linien) abgebildet. Die blaue Linie zeigt den Verlauf der Wärmeübertrageroberflächentemperatur (T_{KF}) und die grüne Linie den Verlauf der Fluidtemperatur (T_{Fluid}). Die rote gestrichelte/orange Senkrechte markiert den Zeitpunkt der detektierten Eisbildung. Im Falle der Startbedingung Flüssigphase befindet sich nach der Eisbildung Eisbrei im Versuchsbehälter und eine Eisschicht um den Wärmeübertrager. Im Falle der Eisbreivorlage wird die Bildung einer Eisschicht um den Wärmeübertrager angezeigt, der Wärmeübertrager vereist. Beiden Messungen liegt eine wässrige Lösung mit 9 % (w/w) Ethanol zugrunde. Dies entspricht einem Gefrierpunkt der wässrigen Lösung von etwa -4 °C .

Die Kühlfingertemperatur (T_{KF}) wird sowohl bei den Versuchen mit Startbedingung Flüssigphase als auch bei Eisbreivorlage bis zur Kristallisationsdetektion mit Hilfe eines entsprechend geregelten Thermostaten linear reduziert. Der Absolutwert der Steigung der Temperaturkurve in Eisbreivorlage ist dabei geringer als die Steigung in Flüssigphase. Dies ist mit der scheinbar höheren spezifischen Wärmekapazität von Eisbrei gegenüber der von reiner Flüssigkeit zu begründen. Im Eisbrei finden stetig

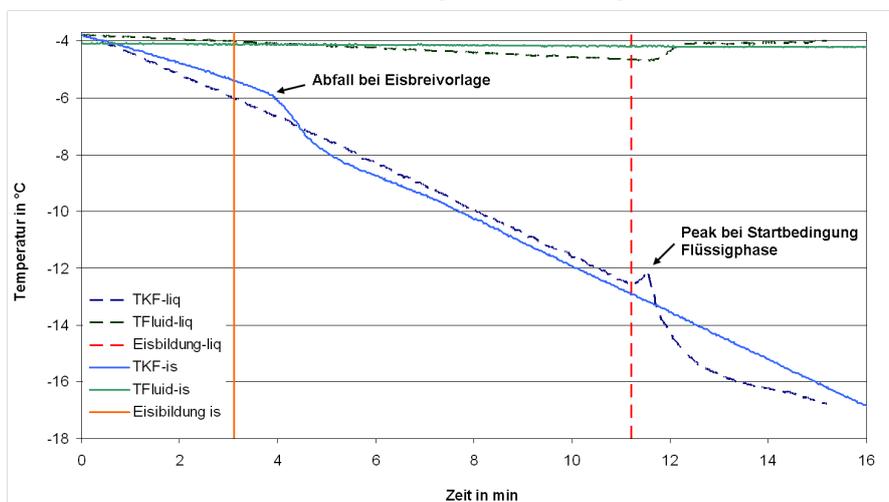


Abbildung 2. Vergleich der Temperaturverläufe einer Messung mit Startbedingung Flüssigphase (liq) und einer Messung mit Eisbreivorlage (is).

Kristallisationsvorgänge statt. Dies führt zur Abgabe der Kristallisationswärme an das Fluid. Diese wirkt der Abkühlung des Fluids entgegen, ein Teil der über den Wärmeübertrager entzogenen Leistung wird durch die Abführung der Kristallisationswärme „verbraucht“. In Eisbrei kann somit bei gleicher Kälteleistung im gleichen Zeitraum die gleiche Masse nur um eine geringere Temperaturdifferenz abgekühlt werden.

Zum Zeitpunkt der ersten Eisbildung weist der Temperaturverlauf in Flüssigphase (rote gestrichelte Senkrechte in Abbildung 2) einen deutlichen Peak auf, gefolgt von einem Abfall der Steigung. Bei der Vereisung des Kühlfingers bei Eisbreivorlage (orange Senkrechte in Abbildung 2) wird eine Welle ausgebildet oder es tritt direkt ein Abfall der Steigung ein, ohne dass diesem ein ausgeprägter Temperatursprung vorausgeht. Der Eisbildung folgt jeweils ein Abschnitt in dem die Steigung des Temperaturverlaufs einen höheren Absolutwert aufweist als im linearen Rampenbereich, bevor der Regler auf die geänderten Umgebungsbedingungen reagiert und dem Kühlfinger-Wärmeübertrager nach einem Überschwingen erneut eine lineare Rampe aufträgt. Nach der Vereisung des Kühlfinger-Wärmeübertragers verläuft die Kühlfingertemperatur in Eisbreivorlage parallel zur Kühlfingertemperatur in der Flüssigphase, da nun in beiden Fluiden Eis entsteht.

Die Fluidtemperatur (T_{Fluid}) sinkt bei den Messungen mit Startbedingung Flüssigphase (dunkelgrüne gestrichelte Linie) unter den Gefrierpunkt der wässrigen Lösung. Zum Zeitpunkt der Eisbildung liegt somit eine unterkühlte Lösung vor. Nach der Eisbildung springt die Fluidtemperatur auf ein höheres Niveau, die Gleichgewichtstemperatur des dann vorliegenden Eisbreis. Bei den Messungen mit Eisbreivorlage (hellgrüne Linie) befindet sich die Fluidtemperatur von vornherein auf Gleichgewichtstemperatur und ändert sich auch bei der Eisbildung am Kühlfinger nicht. Durch das Vorliegen von Eisbrei im Versuchsbehälter kann die Lösung nicht unterkühlt sein. Die Temperatur sinkt im Verlauf des Versuches leicht. Dies spricht für eine Erhöhung des Eisanteils im Eisbrei. Durch eine Erhöhung des Eisanteils wird die Restlösung aufkonzentriert, der Schmelzpunkt der Restlösung sinkt und somit auch die Gleichgewichtstemperatur des Eisbreis.

Zuletzt ist zu erkennen, dass die zulässige Wandunterkühlung, d.h. die Wandunterkühlung bei der gerade noch kein Kristallwachstum an der gekühlten Oberfläche auftritt, bei den Messungen mit Eisbreivorlage signifikant geringer ist.

Da der Temperaturverlauf in den Versuchen mit Eisbreivorlage und Startbedingung Flüssigphase vergleichbar ist, werden Messmethode und –aufbau auch als geeignet angesehen für die Untersuchung der zulässigen Wandunterkühlung eines Wärmeübertragers in wässrigen Lösungen mit Eisbreivorlage.

3 Experimente

Mit den hier vorgestellten Experimenten wird der Einfluss des Zusatzstoffgehalts in einer Eisbreimischung auf dessen zulässige Wandunterkühlung untersucht. Als Zusatzstoff wurde in diesen Versuchen unvergällter Ethanol der Firma Carl Roth GmbH verwendet (ROTIPURAN >99,8 %, p.a.). Als Wärmeübertrager wird ein Kupfer-Wärmeübertrager (aus dem vollen gedrehtes Teil) verwendet.

Der Prüfstand zur Durchführung der Experimente besteht aus einem Versuchsbehälter mit etwa 2,5 l Inhalt, in dem sich der Wärmeübertrager, eingebaut in den sog. Kühlfinger, ein Rührer und ein Temperatursensor in einer Eisbreimischung befinden. Der Aufbau des Prüfstandes entspricht dem von Frank et al. [2] vorgestellten. Der Versuchsbehälter wird mittels eines Thermostatbades auf einer konstanten Temperatur gehalten, so dass die Temperatur des Eisbreis etwa dem Gefrierpunkt der initialen Wasser-Ethanol-Mischung entspricht. Ein Scheibenrührer sorgt für eine gleichmäßige Durchmischung des Eisbreis. Der Kühlfinger, inkl. Wärmeübertrager, wird durch einen Umwälzthermostaten, Typ Huber petite fleur, (Kälteleistung bei 0 °C: 450 W) temperiert.

In den Experimenten wird der Wärmeübertrager mit einer Temperaturrampe beaufschlagt und soweit abgekühlt, bis eine Eisbildung an der Wärmeübertrageroberfläche durch eine Änderung in der Rampensteigung detektiert wird. Daraus wird die maximale Unterkühlung für jede Messung ΔT_{\max} ermittelt. Weiterhin wird durch Extrapolation (siehe Abbildung 9) die für den jeweiligen Ethanolgehalt zulässige Wandunterkühlung ΔT_{zul} errechnet, bei der die Wärmeübertrageroberfläche dauerhaft eisfrei bleibt. Es werden Versuche mit Ethanolgehalten von $x_{\text{Eth}} = 6, 9$ und 12 % (w/w) durchgeführt.

Der zu untersuchende Wärmeübertrager (WÜ) ist Teil des sogenannten Kühlfingers, einem Rohr-in-Rohr-Wärmeübertrager. Der Kühlfinger ist in Abbildung 3 dargestellt. Im oberen Teil des Kühlfingers sind die Anschlüsse an den Umwälzthermostaten zu sehen, ebenso wie die Einführungen für sechs Temperaturfühler (6x Thermoelement Typ T mit 1 mm Durchmesser), die zur Messung der Temperatur in der Wärmeübertragerwand T_{KFi} dienen.

Der zu untersuchende Wärmeübertrager befindet sich im unteren Teil des Kühlfingers. In Abbildung 3 oben ist der Kühlfinger mit einem Kupfer-Wärmeübertrager dargestellt. Ein vergrößerter Wärmeübertrager aus Aluminium ist unterhalb der Abbildung des Kühlfingers zu sehen. Diese Abbildung zeigt drei von sechs Bohrungen mit einem Durchmesser von 1,1 mm, die äquidistant auf einem Kreisbogen verteilt sind. In diese werden die o.g. Temperaturfühler zur Messung der Wärmeübertrager-Wandtemperatur eingebracht. Die Zeichnung direkt darunter zeigt eine Draufsicht des Wärmeübertragers. Der Wärmeübertrager ist auswechselbar. Dadurch lassen sich verschiedene Wärmeübertrager untersuchen, mit z.B. verschiedenen Materialien, Oberflächenstrukturen, -rauheiten und -beschichtungen.

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

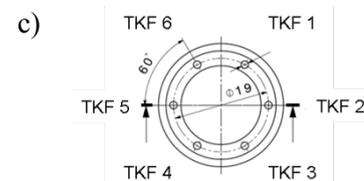
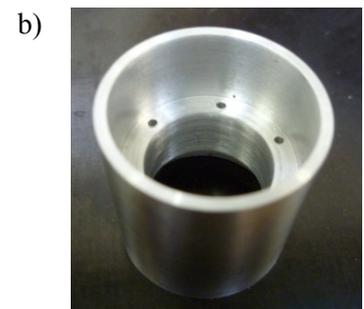
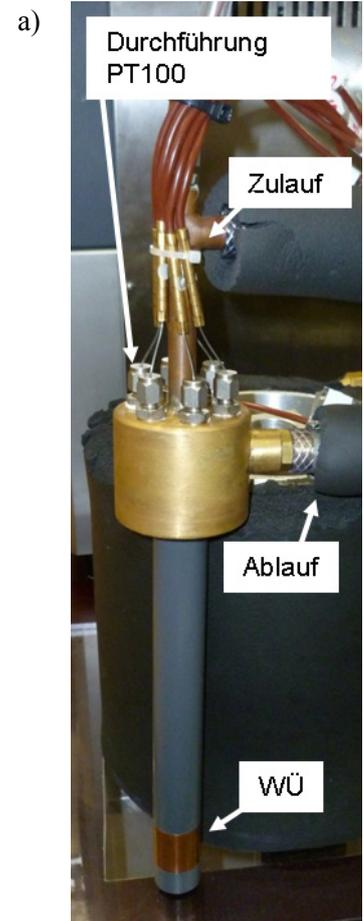


Abbildung 3. Kühlfinger

3.2 Messablauf

Eine Messreihe setzt sich aus insgesamt 25 Einzelmessungen (Abb. 4 rechts) zusammen. Eine Messung umfasst das einmalige Durchfahren einer Temperaturrampe und damit einen Eisbildungsvorgang. Je Messzyklus (Abb. 4 links) werden fünf Messungen mit der gleichen Rampensteigung durchgeführt. Für eine Messreihe werden fünf Messzyklen mit unterschiedlichen Rampensteigungen gefahren.

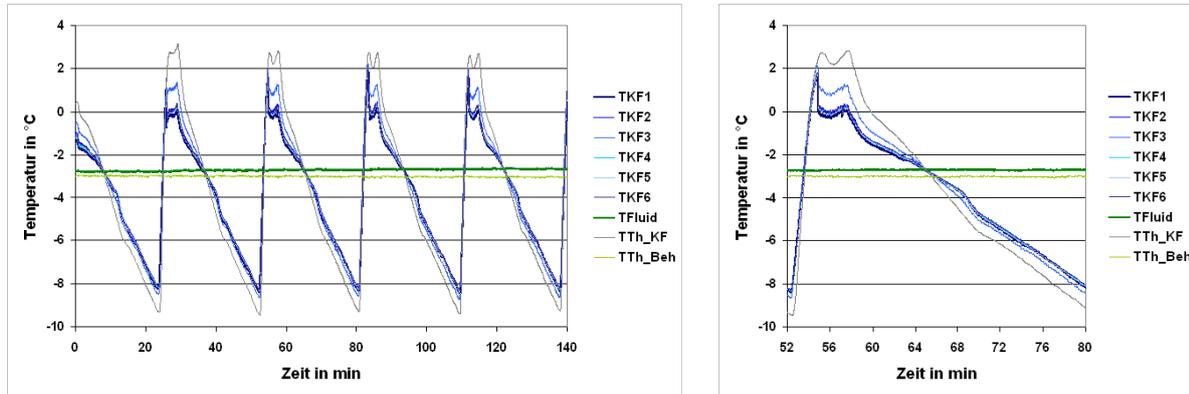


Abbildung 4. Ein Messzyklus (links) und eine Messung (rechts)

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

In Abbildung 4 rechts ist eine Messung dargestellt. Der Messablauf wird in einem LabVIEW-Programm durch Eingabe der Rampendaten und des Abtauvorgangs, geregelt auf die gemittelte Kühlfingertemperatur, vorgegeben. Die Rampendaten umfassen die Starttemperatur der Rampe, die Endtemperatur und die Rampendauer. Für den Abtauvorgang werden eine Temperatur und die Abtaudauer vorgegeben. Jede Messung startet mit einer Kühlfingertemperatur oberhalb der Schmelztemperatur der Ethanolmischung, die dem Eisbrei zugrunde liegt. Nach dem Erreichen der Starttemperatur wird dem Kühlfinger durch den Umwälzthermostaten die im LabVIEW-Programm vorgegebene Temperaturrampe aufgeprägt. Sobald der Temperaturverlauf der Kühlfingertemperatur einen deutlichen Steigungswechsel verzeichnet wird die Messung noch einige Minuten fortgesetzt, bevor der Auftauvorgang eingeleitet wird. Es wird solange abgetaut, bis das am Kühlfinger angelagerte Eis abgeschmolzen ist bzw. sich ein am Kühlfinger gebildeter Eisring von diesem abgelöst hat. Die Abtauphase wird so kurz als möglich gehalten um ein Auftauen der Eisbreivorlage zu vermeiden. Nach dem Abtauen des Kühlfingers wird die nächste Messung gestartet.

3.3 Durchführung der Messungen

Zu Beginn des Experimentes wird eine Wasser-Ethanol-Mischung mit dem gewünschten Ethanolgehalt angerührt. Fünf Liter dieser Mischung werden in eine handelsübliche Slusheisanlage vom Typ Monsterslush zur Speiseeisherstellung gegeben und die Eisbreivorlage wird hergestellt. Der initiale Eisgehalt der Eisbreimischung befand sich bei den Experimenten bei durchschnittlich 3 bis 6,5 % (w/w), bestimmt über eine Temperaturmessung und Auswertung über Stoffdaten von Melinder [4]. Sobald die gewünschte Eisbreizusammensetzung erreicht ist werden etwa 2,5 l des Eisbreis aus der Slusheisanlage entnommen und in den bereits vortemperierten Versuchsbehälter eingefüllt. Der Versuch wird unmittelbar gestartet. Der Eisbrei im Versuchsbehälter wird mittels eines Scheibenrührers gerührt. Die Rührerdrehzahl wird dabei über ein Rührwerk eingestellt. Die Rührerdrehzahl wird für jeden Versuch so gewählt, dass eine Durchmischung des Eisbreis sichtbar ist, sich aber keine Trombe im Versuchsbehälter bildet.

3.4 Auswertung

Zur Analyse der Messdaten werden die folgenden Größen benötigt:

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

Zur Bestimmung des **Zeitpunktes, an dem die Vereisung am Kühlfinger auftritt**, werden die Messdaten der Kühlfingertemperatur auf eine Steigungsänderung hin untersucht. Eine Steigungsänderung zeigt die Vereisung des Kühlfinger-Wärmeübertragers an. Voruntersuchungen haben gezeigt, dass die Vereisung zumeist im Bereich von zwei Temperatursensoren eintritt, darum werden die Daten dieser beiden Temperatursensoren zur Auswertung herangezogen. Der Zeitpunkt des Beginns der Vereisung ist der Zeitpunkt der Steigungsänderung an dem Temperatursensor an welchem sie zuerst detektiert wurde.

Die Vereisung zeigt sich im Temperaturverlauf in verschiedenen Ausprägungen. Diese Ausprägungen lassen sich grob in zwei verschiedene Arten einteilen. Die Steigung ändert sich in einem Abfall (Abb. 5 links) oder in einer Welle (Abb. 5 rechts). Sowohl der Abfall als auch die Welle können verschieden stark ausgeprägt sein. In manchen Fällen ist eine Welle nicht mehr vom Rauschen des Temperaturverlaufs zu unterscheiden.

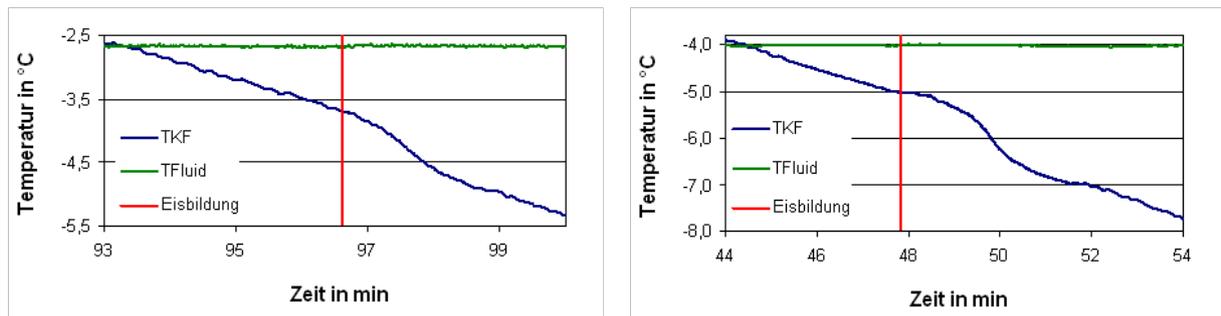


Abbildung 5. *Verschiedene Ausprägungen der Eisbildung: Abfall (links) und Welle (rechts).*

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

Es liegt die Vermutung nahe, dass es zur Ausprägung einer Welle kommt, wenn die Kristallisationsgeschwindigkeit hoch ist. Der Regler ist träge und daher kann die schnell frei gewordene Schmelzwärme nicht sofort durch den Kühlfinger-Wärmeübertrager abgeführt werden. Ist die Kristallisationsgeschwindigkeit gering so kann die Schmelzwärme direkt abgeführt werden, ohne dass eine Erhöhung der Temperatur am Kühlfinger-Temperatursensor registriert wird.

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

Tabelle 1. Berechnung Autokorrelation

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

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

Der Autokorrelationskoeffizient $KOR(X_t; X_{t+k})$ zeigt den über die Standardabweichungen σ_t und σ_{t+k} standardisierten linearen Zusammenhang zwischen einer Datenreihe X_t und derselben um eine Anzahl Messwerte k verschobenen Datenreihe X_{t+k} mit jeweils n einbezogenen Messpunkten [5]. Bei einem perfekten linearen Zusammenhang zwischen den beiden Datenreihen bekommt der Autokorrelationskoeffizient einen Wert von 1. Besteht keinerlei linearer Zusammenhang so wird der Wert des Autokorrelationskoeffizienten 0. Die Berechnung des Autokorrelationskoeffizienten ist in Tabelle 1 dargestellt.

Reddy [6] gibt als Faustformel für die Stärke des linearen Zusammenhangs an:

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

In den Abbildung 6 und Abbildung 7 ist die Anwendung der Autokorrelationsfunktion auf die Analyse einer Steigungsänderung dargestellt. Die untere (blaue) Linie zeigt die Messdaten beginnend bei Messpunkt x (strichpunktierte Senkrechte). Die obere (orange) Linie zeigt dieselben Messdaten verschoben um die Anzahl Messpunkte k , hier $k=2$, beginnend bei Messpunkt $x+k$ (gepunktete Senkrechte). Die Verschiebung (lag) k ist einer der beiden Parameter der Autokorrelationsfunktion. Der zweite Parameter ist die Anzahl der in die Berechnung einbezogenen Messpunkte n . In diesem Beispiel werden jeweils $n=9$ Messpunkte in die Berechnung eines Autokorrelationskoeffizienten mit einbezogen. Der Bereich der einbezogenen Messpunkte ist in Abbildung 6 für den ersten Punkt der Autokorrelation ($KOR(X_{i=1}; X_3)$) durch die gepunktete und die gestrichelte Linie markiert und mit „ $n=9$ “ gekennzeichnet. In diesem Beispiel wird der Autokorrelationskoeffizient jeweils für die 9 vorausgehenden Messpunkte berechnet.

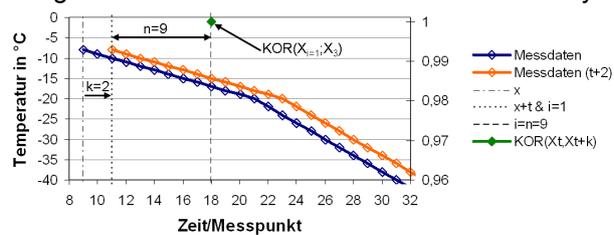


Abbildung 6. Parameter der Autokorrelation.

Zur Detektion einer Steigungsänderung in einem linearen Temperaturverlauf wird der Autokorrelationskoeffizient für jeden n Messpunkte umfassenden Abschnitt der gesamten Messung berechnet und in Abhängigkeit der Zeit aufgetragen.

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

In Abbildung 7 zeigt die grüne Kurve die aus den Datenreihen „Messdaten“ und „Messdaten (t+2)“ errechneten Werte des Autokorrelationskoeffizienten für jeden einzelnen Messpunkt. Wird der Autokorrelationskoeffizient für einen Bereich gebildet, in dem beide Kurven über alle einbezogenen Messpunkte n parallel verlaufen, so besteht ein perfekter linearer Zusammenhang und der Autokorrelationskoeffizient ergibt sich zu 1. Sobald der Zeitpunkt, an dem die Steigungsänderung der Originalkurve (blau) erfolgt, überschritten wird, sinkt der Wert des Autokorrelationskoeffizienten unter 1. Er sinkt immer weiter bis zu dem Zeitpunkt an dem die Datenreihe „Messdaten (t+2)“ die Steigungsänderung erfährt. Dort hat der Verlauf des Autokorrelationskoeffizienten ein Minimum. Von dort an steigt der Wert wieder an, bis beide Kurven erneut parallel verlaufen und alle einbezogenen Messpunkte n die Steigungsänderung passiert haben. Ab diesem Zeitpunkt beträgt der Autokorrelationskoeffizient wieder 1. Da die Autokorrelationsfunktion in diesem Beispiel die Daten der $n-1$ vorhergehenden Messpunkte einschließt, ist das Erreichen des perfekten linearen Zusammenhangs gegenüber der Steigungsänderung der Messung „Messdaten (t+2)“ verzögert. Der Zeitpunkt der Steigungsänderung im hier vorgestellten Temperaturverlauf kann somit über den Zeitpunkt des Minimums im Verlauf des Autokorrelationskoeffizienten abzüglich einer Zeitdauer, entsprechend einer Anzahl von k Messpunkten, errechnet werden.

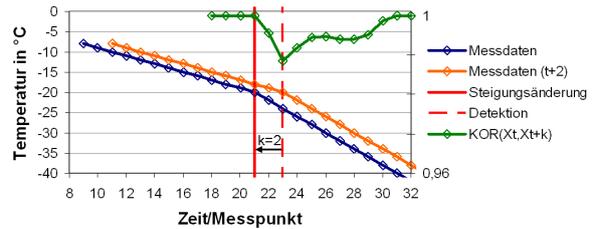


Abbildung 7. Anwendung der Autokorrelation auf die Detektion einer Steigungsänderung.

In der Realität verläuft allerdings keine Temperaturkurve so linear wie die in Abbildung 7 dargestellte. In Abbildung 8 oben ist beispielhaft das Messdiagramm einer Messung dargestellt. Die abfallende (blaue) Linie zeigt die Temperatur, gemessen am Kühlfingersensor T_{KF1} , geglättet mit dem arithmetischen Gleitmittelwert (Moving Average) über fünf Messpunkte (MA5). Die nahezu waagerechte (grüne) Linie zeigt den geglätteten Fluidtemperaturverlauf. Die schwarzen gestrichelten Linien markieren Start- und Endzeitpunkt des Bereiches in dem es zur Eisbildung kommen kann. Eine Minute umfasst hierbei 50 Messpunkte. In Abbildung 8 unten ist in grün der Verlauf der Autokorrelation mit der Zeit dargestellt. Da die Messungen einem Rauschen unterliegen, bleibt der Autokorrelationskoeffizient, auch in dem Bereich, in dem die Messungen parallel verlaufen, unterhalb von eins. Dennoch entspricht der Verlauf des Autokorrelationskoeffizienten weiterhin dem vorgestellten, nur weniger eindeutig.

In realen Messungen kann es, abhängig von der Ausprägung der Eisbildung am Kühlfinger im Verlauf der Temperaturmessung und der Variation der Parameter k und n zur Berechnung des Autokorrelationskoeffizienten, zu Abweichungen zwischen dem Minimum im Verlauf des Autokorrelationskoeffizienten und dem Zeitpunkt der Steigungsänderung (=Vereisung) kommen. Zur eindeutigen Detektion der Steigungsänderung im Temperaturverlauf mit Hilfe der Autokorrelationsfunktion sind Autokorrelationsverläufe mit eindeutigen Minima erforderlich. Eine Voruntersuchung hat ergeben, dass die Steigungsänderungen der meisten Ausprägungen des Temperaturverlaufes während der Eisbildung am Kühlfinger-Wärmeübertrager in den hier vorgestellten Messungen mit einer Parameterkombination von Verschiebung lag $k=5$ und einbezogener Messpunktezahl von $n=29$ detektiert werden konnten. Daher wurde diese Parameterkombination für alle Messungen angewendet. War bei einer Messung für den Autokorrelationsverlauf bei diesen Einstellungen kein eindeutiges Minimum zu erkennen, wurden diese Parameter variiert

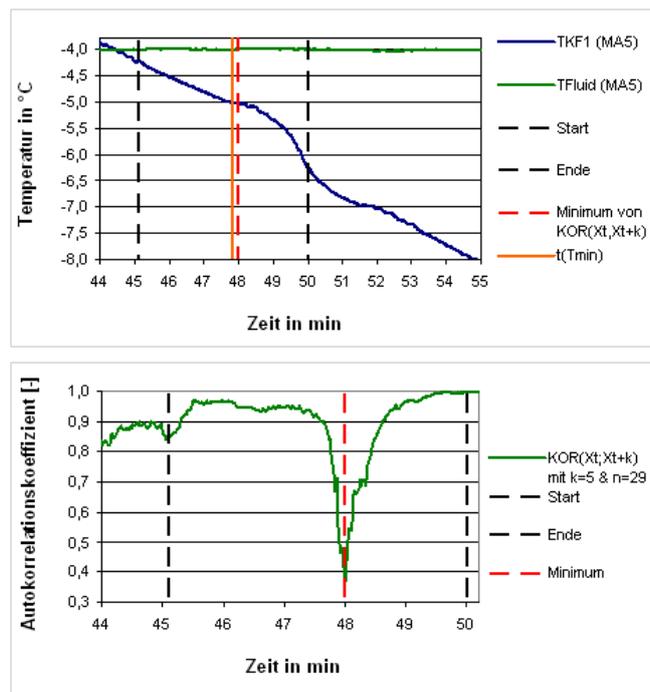


Abbildung 8. Beispiel der Detektion der Eisbildung mittels Autokorrelation; oben: Temperaturverlauf, unten: Verlauf der Autokorrelation mit der Zeit.

und es wurde das Ergebnis einer Parameterkombination, die einen Autokorrelationsverlauf mit eindeutigen Minimum aufwies, herangezogen. Als Eisbildungszeitpunkt wird der Zeitpunkt der minimalen Kühlfingertemperatur vor dem Zeitpunkt des Korrelationsminimums $t(T_{\min})$ definiert. Ist der Temperaturverlauf gemäß einer Welle ausgeprägt, wie z.B. in Abbildung 8, so wird ein Zeitpunkt kurz vor dem des Korrelationsminimums gefunden. Durchläuft die Kühlfingertemperatur nur einen Abfall (vgl. Abbildung 5 links), so entspricht der Zeitpunkt der minimalen Temperatur dem Zeitpunkt des Korrelationsminimums.

In Abbildung 8 unten ist in rot gestrichelt der Zeitpunkt des Minimums der Autokorrelation in dem Bereich, in dem die Eisbildung möglich ist, eingetragen. Dieser Zeitpunkt ist auch in Abbildung 8 oben mit einer senkrechten rot gestrichelten Linie markiert. Die linke (orange) Linie markiert den Zeitpunkt der Minimaltemperatur kurz vor dem Korrelationsminimum und somit den Punkt der Eisbildung.

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

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

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

Die **Rampensteigung** wird im linear verlaufenden Teil der Temperaturrampe anhand der Originaldaten (ungeglättet) ermittelt. Dazu wird ein Zeitraum herangezogen, der 50 Messpunkte nach dem Schnittpunkt (SP) der Fluidtemperatur mit der Kühlfingertemperatur startet und 10 Messpunkte vor der Detektion der Vereisung endet. Ist der dadurch abgebildete Bereich zu kurz (z.B. < 20 Messpunkte) können Start- und Endzeitpunkt verschoben werden. Der Startpunkt kann in Richtung Schnittpunkt Fluid-/Kühlfingertemperatur verschoben werden, wenn keine sichtbaren Schwankungen im Verlauf der Kühlfingertemperatur zu erkennen sind. Der Endzeitpunkt für die Berechnung der Rampensteigung kann zu späteren Zeiten hin verschoben werden, wenn die Vereisung eindeutig detektiert wurde und der Verlauf der Kühlfingertemperatur bis hin zum Zeitpunkt der Eisbildung detektion linear verläuft. Der Zeitraum ist in Abbildung 9 beispielhaft dargestellt.

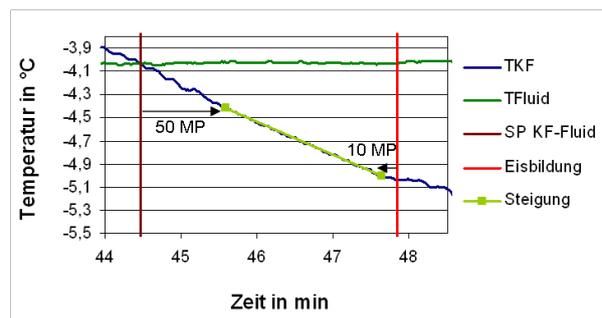


Abbildung 9. Zeitraum zur Bestimmung der Rampensteigung.

Der **Schmelzpunkt des Eisbreis** wird rechnerisch aus dem Mischungsverhältnis von Wasser zu Ethanol mit Hilfe von Stoffdaten nach Melinder [4] bestimmt.

3.5 Zulässige Wandunterkühlung

Es wurden Eisbrei-Mischungen mit Ethanolgehalten von 6, 9 und 12 % (w/w) untersucht. Die Experimente wurden mit Abkühlraten zwischen 8 K/h und 39 K/h durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 10 in Anlehnung an Nývlt [1] dargestellt. Die Abszisse der Diagramme (a) bis (c) zeigt die Abkühlrate, während die Ordinaten die an der Innenseite des Kühlfinger-Wärmeübertragers gemessene maximale Wandunterkühlung $\Delta T_{\max} = T_{KF} - T_F$ mit Referenz auf die gemessene Fluidtemperatur darstellen. Jeder blaue Punkt entspricht einer Messung. Der jeweils bei Abkühlrate 0 K/h markierte Punkt zeigt den Wert für die zulässige Wandunterkühlung ΔT_{zul} unter welcher es nicht zur Eisanhaftung bzw. Eisbildung an der kalten Wärmeübertrageroberfläche kommen sollte und die Wärmeübertrageroberfläche somit dauerhaft eisfrei bleiben sollte.

Auffällig ist beim Vergleich der Graphen a) bis c), dass die Abhängigkeit der maximalen Unterkühlung von der Rampensteigung für einen Eisbrei mit 6 % Ethanolgehalt deutlich geringer ist als bei 9 % und 12 %. Eine Erklärung dafür konnte bisher noch nicht gefunden werden.

Das Diagramm (d) zeigt die Abhängigkeit der zulässigen Wandunterkühlung ΔT_{zul} vom Ethanolgehalt. Auf der Ordinate ist die zulässige Wandunterkühlung, auf Basis der im Kühlfinger gemessenen Temperatur, dargestellt, während die Abszisse die Ethanolgehalte in Massenprozent zeigt. Die ermittelten zulässigen Wandunterkühlungen sind mit Werten zwischen 0,48 K und 0,89 K sehr gering. Diese Werte können gemäß der quadratischen Fehlerfortpflanzung nach Gauß unter der Einbeziehung der Messgenauigkeiten der kalibrierten Thermoelemente mit einer Genauigkeit von 0,21 K angegeben werden. Eine ausführliche Fehlerbetrachtung des Gesamtsystems, inkl. Auswertemethoden, scheint aufgrund der geringen zulässigen Wandunterkühlungen sehr wichtig zu sein. Diese ist in Arbeit. In früheren Messungen ohne Eispartikel im Fluid konnte gezeigt werden, dass die zulässige Wandunterkühlung bei Startbedingung mit Flüssigphase bei Ethanolgehalten von drei bis sechs Prozent etwa bei 5 K liegt. Die Werte mit Eisbreivorlage liegen somit etwa 4 K niedriger.

Bei Eisbreivorlage ist keine eindeutige Abhängigkeit der zulässigen Wandunterkühlung vom Ethanolgehalt zu erkennen. Zum gleichen Ergebnis kamen auch Kousksou et al. [7].

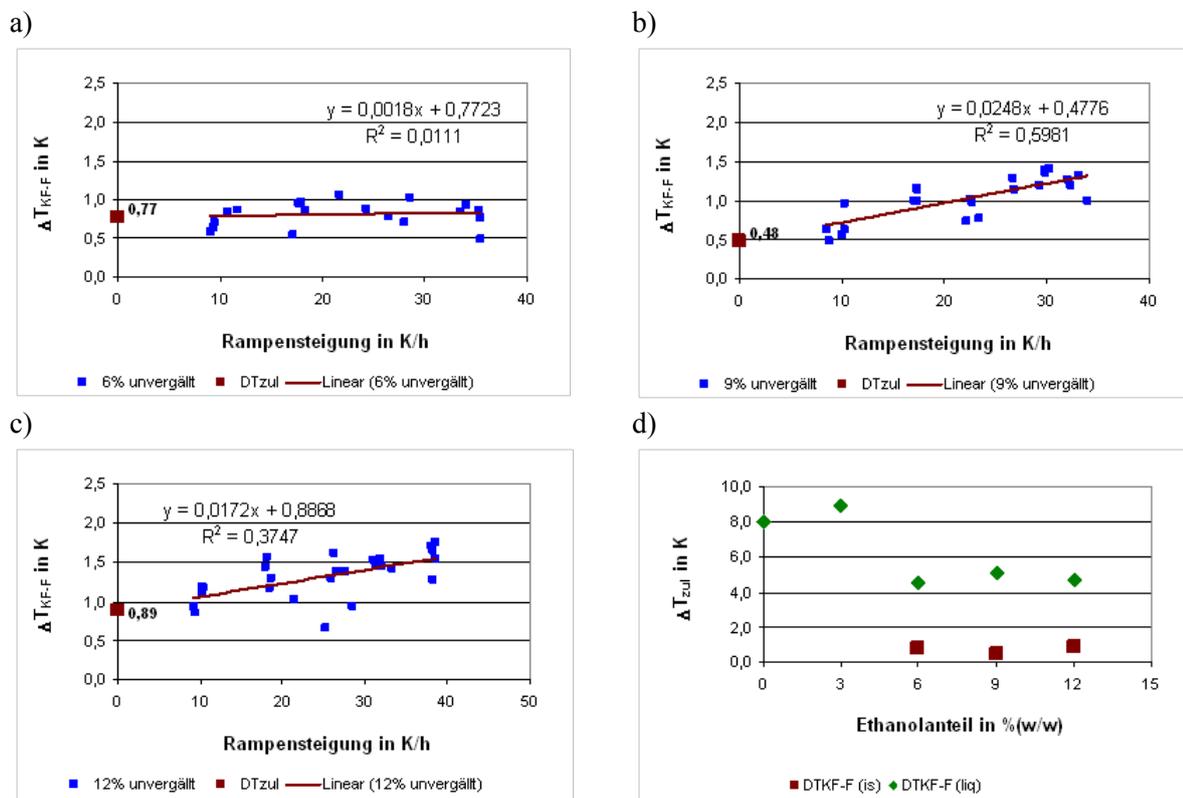


Abbildung 10. a) bis c) Maximale Wandunterkühlung ΔT_{max} , gemessen im Kühlfinger, bezogen auf die Fluidtemperatur von ethanolhaltigem Eisbrei mit einem Ethanolgehalt von a) 6 %(w/w) b) 9 %(w/w) und c) 12 %(w/w) (blaue Quadrate) und die durch Extrapolation ermittelte zulässige Wandunterkühlung ΔT_{zul} bei der Abkühlrate 0 K/h (rote Quadrate). d) Zulässige Wandunterkühlung in Abhängigkeit des Ethanolanteils für Messungen mit Eisbreivorlage (rote Quadrate) und zum Vergleich für Messungen mit Startbedingung Flüssigphase (grüne Rauten).

4 Ausblick

Die zulässige Wandunterkühlung ΔT_{zul} wird bisher als Differenz zwischen der Kühlfingertemperatur, gemessen an der Innenwand des Wärmeübertragers, und der Eisbreitemperatur angegeben. Für die heterogene Oberflächenkeimbildung ist jedoch die Temperaturdifferenz vom Eisbrei zur Außenwand des Wärmeübertragers von Interesse. Diese Temperatur muss rechnerisch bestimmt werden. Dafür ist die Kenntnis des Wärmeübergangskoeffizienten für die jeweiligen Versuchsbedingungen notwendig. Kalorimetrische Versuche zur Bestimmung des Wärmeübergangskoeffizienten bei verschiedenen Zusatzstoffen, Zusatzstoffgehalten und Eisanteilen werden durchgeführt werden.

Die aktuelle Untersuchung zum Einfluss des Ethanolgehalts auf die zulässige Wandunterkühlung soll durch eine Untersuchung eines Eisbreis mit 0 % Ethanolgehalt ergänzt werden. Der Eisbrei für diese Versuche muss anders hergestellt werden als in dieser Veröffentlichung vorgestellt, da die zur Herstellung der Eisbreivorlage verwendete Slusheisanlage mit einem Mindestzusatzstoffgehalt betrieben werden muss. Dieser Mindestzusatzstoffgehalt entspricht einem Ethanolgehalt von 6 % (w/w).

Die Analyse des Einflusses des Eisanteils, der Eispartikelform und -größe ist in Bearbeitung. Weiterhin folgen die Analyse des Einflusses verschiedener Strömungsgeschwindigkeiten und Wärmeübertrageroberflächen auf die zulässige Wandunterkühlung.

5 Zusammenfassung

Es soll ein Eisbreierzeuger ohne bewegte Teile entwickelt werden. Dafür ist die Kenntnis des Einflusses von Zusatzstoff, Zusatzstoffgehalt, Eisanteil, Strömungsform und Wärmeübertrageroberfläche auf die zulässige Wandunterkühlung, bei der die Wärmeübertrageroberfläche dauerhaft eisfrei bleibt, erforderlich. In den hier vorgestellten Untersuchungen wurde der Einfluss des Ethanolgehaltes auf die zulässige Wandunterkühlung in einer Eisbreimischung bei Eisbreivorlage untersucht und mit den Ergebnissen derselben Versuche mit Startbedingung Flüssigphase verglichen.

Es konnte festgestellt werden, dass der Temperaturverlauf der Kühlfingertemperatur in Versuchen mit Eisbreivorlage dem der Versuche mit Startbedingung Flüssigphase, bis auf zwei Unterschiede, entsprechen. Zum einen zeigt sich die während der Eisbildung am Wärmeübertrager frei werdende Erstarrungswärme bei Messungen mit Flüssigphase durch einen starken Sprung der Kühlfingertemperatur, während die Eisbildung bei Messungen mit Eisbreivorlage nur durch eine Welle oder einen Abfall im Temperaturverlauf zu erkennen ist. Zum anderen findet die Vereisung des Wärmeübertragers in Eisbrei bei deutlich geringeren Unterkühlungen statt als in reiner Flüssigphase. Mit Werten unter 1 K liegt die zulässige Wandunterkühlung bei Eisbreivorlage etwa 4 K unterhalb der bei Startbedingung Flüssigphase erreichten Werte. Eine deutliche Abhängigkeit des Einflusses des Ethanolgehalts auf die zulässige Wandunterkühlung ist nicht zu erkennen.

6 Danksagung

Dieses Projekt wird finanziell unterstützt durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung, das Ministerium für Wissenschaft, Forschung und Kunst in Baden-Württemberg, die Valerius-Füner-Stiftung und durch das europäische Programm für Lebenslanges Lernen, der Heinrich-Hertz-Stiftung, sowie SINTEF Energy Research. Die Autoren bedanken sich außerdem bei der Firma Huber für die Spende von zwei Hochleistungsthermostaten. Dieser Beitrag wurde im Rahmen des CREATIV-Projekts erstellt, das finanziell vom Research Council of Norway (Norwegischer Forschungsrat) und einigen Industriepartnern unterstützt wird.

7 Formel- und Abkürzungsverzeichnis

	Bedeutung	Einheit	Bemerkung
abs	Absolutwert		
is	Eisbrei = Startbedingung Eisbreivorlage		ice slurry
k	Verschiebung der Temperaturkurve bei der Autokorrelation	MP	MP = Messpunkte
KOR(X_t, X_{t+k})	Autokorrelationsfunktion	-	
liq	liquid = Startbedingung Flüssigphase		
MA5	Arithmetischer Gleitmittelwert (Moving Average) über fünf Messwerte		
n	Anzahl einbezogener Messpunkte bei der Autokorrelation	-	
t	Zeitdauer	min	
T_{Fluid}	Fluidtemperatur	°C	
T_{KFi}	Kühlfingertemperatur, gemessen auf der Innenseite des Kühlfinger-Wärmeübertragers an der Position i	°C	vgl. Abbildung 3
T_{min}	Minimale Kühlfingertemperatur während der Eisbildung	°C	
T_{m}	Schmelztemperatur	°C	
$T_{\text{Th_Beh}}$	Temperatur im Thermostatbad zur Temperierung des Versuchsbehälters	°C	
$T_{\text{Th_KF}}$	Temperatur im Umlaufthermostaten zur Temperierung des Kühlfingers	°C	
$t(T_{\text{min}})$	Zeitpunkt der im Verlauf der Kühlfingertemperatur niedrigsten vorliegenden Temperatur	min	
x_{Eth}	Ethanolgehalt in Massenprozent	%(w/w)	
X_t, X_{t+k}	Messwert zum Zeitpunkt t bzw. t+k		
ΔT	Unterkühlung	K	
$\Delta T_{\text{KF-F}}$	Unterkühlung als Differenz zwischen Kühlfinger- und Fluidtemperatur	K	
ΔT_{max}	Maximale Wandunterkühlung einer Messung, gemessen an der Innenwand des Wärmeübertragers	K	
ΔT_{zul}	Zulässige Wandunterkühlung für eine Messreihe.	K	durch Extrapolation bestimmt auf Basis von $\Delta T_{\text{max}} = T_{\text{KF}} - T_{\text{F}}$
σ_t, σ_{t+k}	Standardabweichung der bewerteten Messreihe t bzw. t+k	°C	

8 Literaturverzeichnis

- [1] Nývlt, J., The Kinetics of industrial crystallization, *Chemical engineering monographs*, 19 (1985)
- [2] Frank, S., Kind, M., Kauffeld, M., Zulässige Wandunterkühlung bei der Eisbreierzeugung ohne Kratzkühler, *Deutscher Kälte und Klimatechnischer Verein. Annual Meeting. 2011. Deutsche Kälte-Klima-Tagung 2011*, Aachen, 2011.
- [3] Frank, S., Álvarez Pardiñas, Á., Kind, M., Kauffeld, M., Ice Adhesion on the Ice Slurry Production Process, *Proc. Int. Congr. Refrigeration*, Prag, 2011
- [4] Melinder, Å., *Properties of secondary working fluids for indirect systems*, IIR, Paris, 2009.
- [5] Dettling, M., Skript zur Vorlesung Angewandte Zeitreihenanalyse, Züricher Hochschule für Angewandte Wissenschaften, Zürich, 2008
- [6] Reddy, T. A., *Applied data analysis and modeling for energy engineers and scientists*, Springer, New York, 2011
- [7] Kousksou, T., Jamil, A., Arid, A., Jegadheeswaran, S., Zeraouli, Y., Crystallisation kinetics with nucleation phenomenon: Ice slurry system, *International Journal of Refrigeration* 35 (2012), Vol. 7, 1921–1930.