

Abschlussbericht

gefördert unter dem Az: 32511/01

von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt

Verbesserung der Energieeffizienz und der Betriebsstabilität von umweltfreundlichen Eisbreianlagen durch den Einsatz von rekristallisationshemmenden Stoffen zur weiteren Verbreitung dieser Technologie

von

Institut für Bio- und Lebensmitteltechnik, Bereich I: Lebensmittelverfahrenstechnik (LVT),
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

Dr. Volker Gaukel & Dipl. Wi.-Ing. Andreas Leiter

Institut für Kälte-, Klima- und Umwelttechnik (IKKU),
Hochschule Karlsruhe - Technik und Wirtschaft (HsKA)

Prof. Dr.-Ing. habil. Michael Kauffeld & Matthias Koffler M. Sc.

Karlsruhe, August 2017

Der Abschlussbericht kann beim Institut für Bio- und Lebensmitteltechnik, Bereich I: Lebensmittelverfahrenstechnik (LVT), Karlsruher Institut für Technologie (KIT) Kaiserstr. 12, 76131 Karlsruhe, bezogen werden.

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	32511/01	Referat	24/0	Fördersumme	99.755 €
----	-----------------	---------	-------------	-------------	-----------------

Antragstitel Verbesserung der Energieeffizienz und der Betriebsstabilität von umweltfreundlichen Eisbreianlagen durch den Einsatz von rekristallisationshemmenden Stoffen zur weiteren Verbreitung dieser Technologie

Stichworte Energie, Energieeffizienz

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
1 Jahr	01.01.2016	31.12.2016	1

Zwischenberichte

Bewilligungsempfänger	Karlsruher Institut für Technologie	Tel	0721 60843612
	Institut für Bio- und Lebensmitteltechnik	Fax	0721 60845967
	Bereich 1: Lebensmittelverfahrenstechnik	Projektleitung	
	Kaiserstr. 12	Dr. Volker Gaukel	
	76131 Karlsruhe	Bearbeiter	
		Andreas Leiter	

Kooperationspartner Hochschule Karlsruhe – Technik und Wirtschaft
Institut für Kälte-, Klima- und Umwelttechnik (IKKU)
Prof. Dr.-Ing. habil. Michael Kauffeld, Bearbeiter: Matthias Koffler
Moltkestr. 30, 76133 Karlsruhe

Hafner-Muschler Kälte- und Klimatechnik GmbH & Co. KG Mühlsteigstrasse 6/1,
72336 Balingen

Zielsetzung und Anlaß des Vorhabens

Durch seine physikalischen Eigenschaften hat Eisbrei ein hohes Potential beim umweltfreundlichen Einsatz als Sekundärkälte-träger in Kälteanlagen. Eine Herausforderung beim Betrieb von Eisbreianlagen ist deren Zuverlässigkeit. Diese wird aufgrund sich im Betrieb bildender großer Eiskristalle, die die Fließeigenschaften des Eisbreis verschlechtern und im schlimmsten Fall zu Verstopfungen der Anlage führen, beeinträchtigt. Das Ziel des Projektes ist es deshalb, durch Zugabe von rekristallisationshemmenden Stoffen zum Sekundärkälte-träger das Wachstum von Eiskristallen im Eisbrei zu hemmen und dadurch dessen Eigenschaften in vielerlei Hinsicht (Betriebssicherheit der Anlage, Fließfähigkeit, Energiedichte, Lagerfähigkeit) zu verbessern.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Der Arbeitsplan ist so strukturiert, dass zunächst Untersuchungen im Kleinstmaßstab mit geringen Zusatzstoffmengen im ruhenden System durchgeführt werden. Der Vorteil hierbei ist, dass viele Stoffkombinationen parallel untersucht werden können. Dies ermöglicht das notwendige Screening von Stoffkombinationen, was im dynamischen System nur mit erheblichem Zeitaufwand und großen Kosten möglich wäre. Hierzu sollen zunächst am KIT verschiedene Zusatzstoffe (Antigefrierproteine, Polyvinylalkohol, κ-Carrageen) auf ihre Tauglichkeit als rekristallisationshemmender Stoff in typischen Kälte-trägergemischen (z. B. Ethanollösung, Propylenglykollösung) überprüft werden. Anschließend werden in Lagerversuchen die vielversprechendsten Kombinationen aus rekristallisationshemmendem Stoff und Kälte-träger bestimmt. Diese Kombinationen werden danach in einer Eisbreiversuchsanlage an der Hochschule Karlsruhe eingesetzt. Hierbei werden die Auswirkungen der Zusatzstoffe auf den Eisbrei einer Standardanlage unter realistischen Betriebsbedingungen getestet. Es wird der Eisbrei sowohl im permanent gerührten Speichertank als auch im ungerührten Speichertank untersucht, um zusätzlich den Einfluss der Zusatzstoffe auf Koaleszenzprozesse zu überprüfen. Messungen von Eiskristallen aus der Lösung ohne Rekristallisationshemmer dienen als Referenz. Parallel hierzu werden auch die Auswirkungen auf die rheologischen Eigenschaften des Eisbreis untersucht.

Ergebnisse und Diskussion

Im ruhenden System konnte mittels Screeningversuchen gezeigt werden, dass das Antigefrierprotein AFGP¹ sowohl in einer Propylenglykollösung als auch in einer Ethanolösung rekristallisationshemmend wirkt. PVA wirkte dagegen nur in der Propylenglykollösung und zeigte in der Ethanolösung keine rekristallisationshemmende Wirkung. Bei einer hohen PVA Konzentration von 5 mg/ml konnte eine Wechselwirkung zwischen dem PVA und dem zur Ethanolösung zugegebenen Korrosionsschutzmittel festgestellt werden. Dies führte zu einer deutlichen Veränderung des Eiskristallgefüges. Das Polysaccharid κ-Carrageen zeigte in keinem der beiden Kälteträger eine rekristallisationshemmende Wirkung.

Bei Rekristallisationsversuchen bei konstanter und schwankender Temperatur wurden die Ergebnisse der Screeningversuche quantitativ bestätigt. Es konnte gezeigt werden, dass AFGP bei deutlich geringeren Konzentrationen als PVA rekristallisationshemmend wirkt. Außerdem konnte gezeigt werden, dass die Zugabe von AFGP und PVA keine Veränderung der Eiskristallform erzeugt.

Die Ergebnisse aus dem ruhenden System konnten teilweise auch im dynamischen System bestätigt werden. Es ist auch im dynamischen System eine rekristallisationshemmende Wirkung der untersuchten Stoffe zu beobachten. Auch festgestellt wurde eine sehr ausgeprägte Agglomeration der Eispartikel. Diese wird durch Zugabe der rekristallisationshemmenden Substanzen noch begünstigt.

Die Einzelpartikel und die Einzelteile der Agglomerate verhalten sich hinsichtlich der Größen- und Formänderung vergleichbar mit den Partikeln des ruhenden Systems. Allerdings sind die Partikel im dynamischen System für alle Stoffe und Zeitpunkte größer als im ruhenden System. Die rekristallisationshemmende Wirkung sorgt dafür, dass die Agglomerate auch nach großer Speicherdauer aus vielen kleineren Partikeln bestehen.

Die rheologischen Parameter des Eisbreis wurden für die Basisgemische und für den Eisbrei mit zugegebenem Rekristallisationshemmer untersucht. Hier wurde festgestellt, dass Eisbrei mit vielen großen Agglomeraten für Verblockungen sorgt. Der untersuchte Druckverlust erhöhte sich durch die Zugabe von PVA in Ethanol und in Propylenglykol. Die Werte erhöhten sich durch die Speicherung noch weiter. Schon bei der Untersuchung der Partikel stellten sich die Mischungen mit zugegebenem AFGP oder PVA als schlechter messbar im angewandten Messsystem heraus. Dies ist auf die verschlechterten Fließeigenschaften zurückzuführen. Diese führten auch bis hin zur vollständigen Verblockung des Eisbreis.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Teile der Ergebnisse wurden veröffentlicht in:

Koffler, M. und Kauffeld, M., 2016. Particle size distribution in ice slurry systems - Analysis of dual-view particle images. In: 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. ISBN 978-2-36215-015-9.

Kauffeld, M., M. Koffler, V. Gaukel und A. Leiter, 2017. Partikelgrößenverteilung in Eisbreigemischen – Rekristallisationshemmende Stoffe in Eisbreigemischen. In: Deutsche Kälte- und Klima-Tagung, Hg. Deutsche Kälte- und Klimatagung 2016, Kassel. Hannover: DKV Deutscher Kälte- und Klimatechnischer Verein. ISBN 978-3-932715-91-4.

Fazit

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die rekristallisationshemmenden Stoffe je nach Basisystem einen Einfluss auf die Partikelgrößen der Eispartikel haben. Die Ergebnisse des ruhenden Systems sind auf die Einzelpartikel des dynamischen Systems übertragbar. Die Agglomeration war im dynamischen System jedoch wesentlich stärker, als im ruhenden System, was bis hin zu Verblockungen des Eisbreis führte. Gelingt es, die Agglomerate zu eliminieren, so dienen die Untersuchungen im ruhenden System auch zukünftig als Indikator für die Identifikation vielversprechender Stoffe zur Wachstumshemmung. Eine Empfehlung für die Zugabe der untersuchten, rekristallisationshemmenden Stoffe ohne weitere Modifizierung des Eisbreis kann aus rheologischer Sicht leider nicht gegeben werden.

¹AFGP wurde von der Firma Nichirei Corporation zur Verfügung gestellt

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	1
Verzeichnis von Bildern und Tabellen.....	2
Verzeichnis von Begriffen, Abkürzungen und Definitionen.....	4
Zusammenfassung.....	5
Einleitung.....	6
Hauptteil.....	10
Arbeitspaket 1: Screening: Untersuchung der Wirkung verschiedener rekristallisationshemmender Substanzen im Kälte­träger.....	10
Arbeitspaket 2: Rekristallisationsversuche bei konstanter und schwankender Lagerungstemperatur.....	17
Arbeitspaket 3: Rekristallisationsversuche im dynamischen System.....	20
Arbeitspaket 4: Auswirkungen auf die rheologischen Parameter.....	28
Fazit.....	32
Literatur.....	33

Verzeichnis von Bildern und Tabellen

- Abbildung 1 Schematische Darstellung einer Kälteanlage mit Sekundärkreislauf
- Abbildung 2 Eiskristallgefüge in den Kälteträgern 14 % Propylenglykol und 10 % Ethanol mit 1 % Korrosionsschutzmittel (Corin) nach 3 h und 48 h Lagerzeit bei -7 °C.
- Abbildung 3 Eiskristallgefüge einer 14 % Propylenglykollösung sowie einer Propylenglykollösung mit den rekristallisationshemmenden Substanzen AFGP, κ -Carrageen und PVA nach 48 h Lagerzeit bei -7 °C.
- Abbildung 4 Eiskristallgefüge einer 10 % Ethanollösung mit 1 % Korrosionsschutzmittel (Corin) sowie einer Ethanollösung mit den rekristallisationshemmenden Substanzen AFGP, κ -Carrageen und PVA nach 48 h Lagerzeit bei -7 °C.
- Abbildung 5 Inhomogenes Eiskristallwachstum bei verschiedenen Proben bei der Lagerung bei -7 °C.
- Abbildung 6 Eiskristallgefüge einer 20 % Propylenglykollösung sowie einer Propylenglykollösung mit verschiedenen Konzentrationen der rekristallisationshemmenden Substanzen AFGP, κ -Carrageen und PVA nach 48 h Lagerzeit bei -12 °C. Die rotmarkierten Kombinationen aus Kälteträger und rekristallisationshemmender Substanz bei der entsprechenden Konzentration wurden in den Arbeitspaketen 2 bis 4 weiter untersucht.
- Abbildung 7 Eiskristallgefüge einer 15 % Ethanollösung mit 0,8 % Korrosionsschutzmittel sowie einer Ethanollösung mit verschiedenen Konzentrationen der rekristallisationshemmenden Substanzen AFGP, κ -Carrageen und PVA nach 48 h Lagerzeit bei -12 °C. Die rotmarkierten Kombinationen aus Kälteträger und rekristallisationshemmender Substanz bei der entsprechenden Konzentration wurden in den Arbeitspaketen 2 bis 4 weiter untersucht.
- Abbildung 8 Eiskristallbilder nach 48 h Lagerzeit bei -12 °C einer 15 % Ethanollösung mit 0,8 % Corin (linkes Bild), 15 % Ethanollösung mit 0,8 % Corin mit 5 mg/ml PVA (mittleres Bild) und einer 15 % Ethanollösung mit 5 mg/ml PVA (rechtes Bild).
- Abbildung 9 Veränderung der Eiskristallgröße (links) und Form (rechts) in einer 20 % Propylenglykollösung mit und ohne rekristallisationshemmenden Substanzen über eine Lagerzeit von 48 h bei -12 °C.
- Abbildung 10 Veränderung der Eiskristallgröße (links) und Form (rechts) in einer 15 % Ethanollösung und 0,8 % Corin mit und ohne AFGP über eine Lagerzeit von 48 h bei -12 °C.
- Abbildung 11 Veränderung der Eiskristallgröße (links) und Form (rechts) in einer 20 % Propylenglykollösung mit und ohne rekristallisationshemmenden Substanzen über eine Lagerzeit von 48 h bei schwankender Lagerungstemperatur.
- Abbildung 12 Veränderung der Eiskristallgröße (links) und Form (rechts) in einer 15 % Ethanollösung und 0,8 % Corin mit und ohne AFGP über eine Lagerzeit von 48 h bei -12 °C.
- Abbildung 13 Eingesetzter Becherrührer zur Minimierung des Energieeintrags bei gleichzeitig homogener Durchmischung des Eisbreis
- Abbildung 14 Bilder der Eispartikel der verschiedenen Versuchsreihen jeweils frisch produziert und 48 h gealtert (Anm.: die vier unteren Bilder wurden aus Gründen der besseren Erkennbarkeit freigestellt und haben daher einen weißen Hintergrund).

-
- Abbildung 15 Partikelagglomeration für ausgewählte Versuche mit ethanolbasierten Lösungen
- Abbildung 16 Feret-Durchmesser und Feret-Verhältnis der Agglomerate über die Speicherdauer
- Abbildung 17 Feret-Durchmesser und Feret-Verhältnis der Klasse „Einzelpartikel“ über die Speicherdauer
- Abbildung 18 Partikelagglomeration bei den Versuche mit propylenglykolbasierten Lösungen
- Abbildung 19 Feret-Durchmesser und Feret-Verhältnis der Agglomerate über die Speicherdauer für die Versuche mit propylenglykolbasierten Lösungen
- Abbildung 20 Feret-Durchmesser und Feret-Verhältnis der Klasse „Einzelpartikel“ über die Speicherdauer für die Versuche mit propylenglykolbasierten Lösungen
- Abbildung 21 Schematischer Aufbau rheologischer Prüfstand
- Abbildung 22 Druckverlust mit steigendem Eisgehalt für Eisbrei mit einer Grundkonzentration von 10 % Ethanol
- Abbildung 23 Normierter Druckverlust der rein flüssigen Kühlsole im Vergleich mit und ohne Zugabe von 0,5 % PVA für die Grundstoffe 10 % Ethanol und 20 % Propylenglykol.
- Abbildung 24 Normierter Druckverlust von ethanolbasierten Eisbreigemischen
- Abbildung 25 Normierter Druckverlust von propylenglykolbasierten Eisbreigemischen

Verzeichnis von Begriffen, Abkürzungen und Definitionen

AFP	Antigefrierproteine
AFGP	Antigefrierglykoprotein
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
DBU	Deutsche Bundesstiftung Umwelt
GWP	global warming potential, Treibhauspotential
HFKW	teilhalogenierte Fluorkohlenwasserstoffe
HsKA	Hochschule Karlsruhe – Technik und Wirtschaft
LVT	Institut für Bio- und Lebensmitteltechnik Bereich 1: Lebensmittelverfahrenstechnik
IKKU	Institut für Kälte-, Klima- und Umwelttechnik
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
PVA	Polyvinylalkohol

Zusammenfassung

Durch seine physikalischen Eigenschaften hat Eisbrei ein hohes Potential beim Einsatz als umweltfreundlicher Sekundärkälte­träger und Kältespeicher in Kälteanlagen. Beispielsweise kann durch den Einsatz der Eisbreitechnologie bei Kälteanwendungen mit deutlichen Einsparungen an elektrischer Energie gerechnet werden (siehe Mensa des KIT in Karlsruhe ca. 40 %). Darüber hinaus eignen sich Eisbreianlagen als thermische Energiespeicher. Eine Herausforderung beim Betrieb von Eisbreianlagen ist jedoch deren Zuverlässigkeit. Diese wird aufgrund sich im Betrieb bildender großer Eiskristalle, die die Fließ­eigenschaften des Eisbreis verschlechtern und im schlimmsten Fall zu Verstopfungen der Anlage führen, beeinträchtigt.

Ziel dieses Projektes war es deshalb die Eigenschaften des Kälte­trägers Eisbrei durch Zugabe von rekristallisationshemmenden Stoffen in Bezug auf dessen Verstopfungs­neigung und Fließfähigkeit zu verbessern und somit die Verbreitung dieser umweltfreundlichen und energieeffizienten Technologie weiter zu fördern. Im Rahmen des Projektes sollten verschiedene als rekristallisationshemmend bekannte Stoffe (Antigefrierprotein (AFP), Polyvinylalkohol (PVA), κ -Carrageen) auf ihre Wirksamkeit in typischen Kälte­trä­gergemischen (Ethanollösung, Propylenglykollösung) untersucht werden. Es wurde erwartet, dass durch die Zugabe der rekristallisationshemmenden Stoffe auch im System Eisbrei die Vergrößerung der Eiskristalle verlangsamt bzw. verhindert werden kann.

Rekristallisationsversuche im Kleinstmaßstab in einem ruhenden System zeigten, dass das AFP sowohl in dem Kälte­träger Ethanol als auch in Propylenglykol rekristallisationshemmend wirkt. PVA hingegen wirkte nur in Propylenglykol rekristallisationshemmend und κ -Carrageen zeigte in beiden Kälte­trägern keine Wirkung. Die rekristallisationshemmende Wirkung von PVA und AFP konnte sowohl bei konstanter als auch bei schwankender Lagerungstemperatur beobachtet werden. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die Zugabe von AFP und PVA bei den verwendeten Konzentrationen nur zu kleinere Eiskristallgrößen führt, jedoch die Eiskristallform nicht beeinflusst wird.

Die im ruhenden System ausgewählten Stoffkombinationen wurden im dynamischen System weiter untersucht. Die starke Agglomeration der Partikel, die in den untersuchten Basisgemischen bereits vorhanden ist, wurde durch die rekristallisationshemmenden Stoffe noch weiter begünstigt. Eine rekristallisationshemmende Wirkung der Stoffe ist auch im dynamischen System messbar. Diese sorgt für generell kleine Einzelbestandteile der Agglomerate. Bei den untersuchten Einzelpartikeln im dynamischen System wurde eine vergleichbare Wirkung und vergleichbare Werte mit dem ruhenden System festgestellt.

Die starke Agglomeration der Partikel wirkt sich sehr nachteilig auf die Fließfähigkeit des Gemischs aus. Nach Zugabe der rekristallisationshemmenden Stoffe ist die Agglomeration noch begünstigt und der gealterte Eisbrei mit zugegebenem PVA wird teilweise, aufgrund von unlösbarer Verblockung im System, nicht mehr messbar.

Eine rekristallisationshemmende Wirkung wurde im ruhenden und im dynamischen System nachgewiesen. Die Ergebnisse aus dem ruhenden System sind übertragbar auf das dynamische System. Die Agglomeration kann nur im dynamischen System festgestellt bzw. gemessen werden.

Einleitung

Der Energieaufwand für Kühlung ist in Deutschland mit 14,4 % (Preuß, 2011) der gesamten verbrauchten elektrischen Energie ein beachtlicher Anteil. Der Kältebedarf teilt sich hier in die Felder Haushaltskälte (33,5 % des Stromverbrauchs für Kälte), Klimatisierung (15 %), Industrie (13,6 %), Nahrungsmittelhersteller (9,4 %), Gewerbekälte (7,5 %) und etliche kleinere Anwendungsfelder auf. Die eingesetzten Anlagen verursachen indirekte Emissionen (CO₂-Äquivalent) durch ihren Energiebedarf während des Betriebs und direkte Emissionen durch Leckagen der eingesetzten Betriebsstoffe (Kältemittel, überwiegend teilhalogenierte Fluorkohlenwasserstoffe (HFKW)). Diese Emissionen gilt es signifikant zu senken.

Verbindlich festgelegt wurden diese Emissionssenkungen international im Kyoto-Protokoll und dessen Ergänzungen/Verlängerungen. Gesetzlich umgesetzt werden diese Ziele durch die Chemikalien-Klimaschutzverordnung (Deutschland) und die EU F-Gase-Verordnung. Die aktuell europaweit und auch national gültige Verordnung ist die Verordnung (EU) Nr. 517/2014 (Europäisches Parlament und Europäischer Rat, 2014) über fluorierte Treibhausgase (F-Gas-Verordnung), welche seit 01.01.2015 in Kraft ist. Hierbei ist ein sogenannter Phase-Down der in den Verkehr gebrachten Kältemittel bezogen auf das Treibhauspotential (GWP) des Kältemittels beschlossen. Bis zum Jahre 2030 soll die GWP-Menge (Treibhauspotential des jeweiligen Kältemittels multipliziert mit dessen Füllmenge) des neu in den Verkehr gebrachten Kältemittels auf 21 % der mittleren Menge der Jahre 2009-2012 reduziert werden. Dies hat zur Folge, dass ausgehend von einem konstanten Bedarf das durchschnittliche Treibhauspotential der eingesetzten Kältemittel von derzeit ca. 2200 auf ca. 500 im Jahr 2030 sinken muss. Eine Senkung des durchschnittlichen Treibhauspotentials ist nur möglich durch den Einsatz von Kältemittel mit geringem Treibhauspotential und/oder durch die starke Reduzierung der Füllmengen beim Einsatz von Kältemittel mit höherem Treibhauspotential. Kältemittel mit einem Treibhauspotential von weniger als 500 sind jedoch meist giftig (z.B. R717 Ammoniak) oder hoch entzündlich (z.B. R290 Propan).

Zielführend sind daher Anlagen mit einem primären und einem sekundären Kreislauf. Das Schema in Abbildung 1 zeigt eine solche Anordnung.

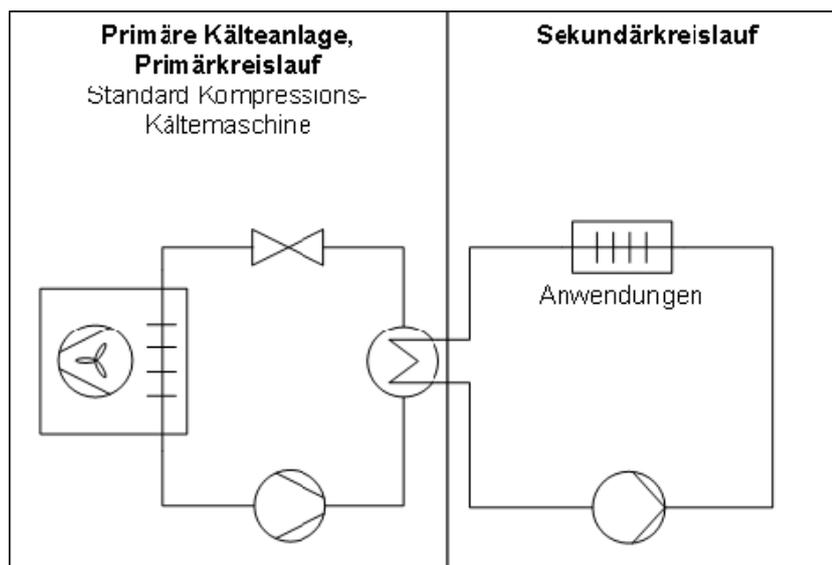


Abbildung 1: Schematische Darstellung einer Kälteanlage mit Sekundärkreislauf

Hierbei wird die primäre Kälteanlage als Standard-Kompressionskältemaschine mit einem möglichst kleinen kältemittelführenden Kreislauf in einem abgetrennten Maschinenraum ausgeführt. Dies verringert das Gefährdungspotential durch das Kältemittel, da sich ein Maschinenraum ein-

fach überwachen lässt und sich die Kältemittelführenden Leitungen und Komponenten nicht im öffentlich zugänglichen Raum befinden. Außerdem kann mit der minimal notwendigen Kältemittelmenge, die zum Erreichen der Kühlleistung notwendig ist, gearbeitet werden. Um die Kälte nun zur Zielanwendung (z.B. Kühltheken in einem Supermarkt) zu befördern, ist ein zweiter Kreislauf, der sogenannte Sekundärkreislauf notwendig. Dieser wird nun mit einem Kälteüberträger mit niedrigem/ohne Gefährdungspotential und ohne GWP betrieben. Nach der EU F-Gase Verordnung sind solche Anlagen mit Sekundärkreisläufen gezielt bevorzugt und auch mit Sonderregelungen versehen.

Üblich als Sekundärkälteüberträger sind einphasige Fluide auf Wasserbasis. Je nach Anwendung wird der Gefrierpunkt durch Zugabe von Zusatzstoffen herabgesetzt. Eine weitere Möglichkeit der Sekundärkälteüberträger ist ein Zweiphasengemisch mit dem Übergang fest-flüssig. Hierfür müssen die festen Anteile jedoch pumpfähig sein. Realisiert wird dies über einen sogenannten Eisbrei. Eisbrei besteht aus einer flüssigen Phase, gemischt mit kleinen Eispartikeln mit einer typischen Größe von 0,1 mm bis 1 mm. Die Grundflüssigkeit ist Wasser mit Zusatz eines gefrierpunktsenkenden Stoffes. Hierfür werden kommerziell überwiegend die Zusatzstoffe Ethanol, Propylenglykol, Ethylenglykol und Natriumchlorid verwendet (Kauffeld et al., 2010). Die Zusatzstoffe sind – mit Ausnahme von Ethylenglykol – in den eingesetzten Konzentrationen weder gefährlich noch bedenklich für die Umwelt und zum Teil sogar lebensmittelecht. Deshalb ist die Versorgung der Kühlstellen mit dem lebensmittelverträglichen Eisbrei im Sekundärkreislauf besonders für die Lebensmittelkühlung geeignet. Bei einer Leckage kommt es hier zu keinen gefährlichen Verunreinigungen.

Durch seine physikalischen Eigenschaften hat Eisbrei ein hohes Potential beim umweltfreundlichen und ressourcenschonenden Einsatz als Sekundärkälteüberträger in Kälteanlagen (Guilpart et al., 2006, Egolf und Kauffeld, 2005) und weist im Vergleich zu herkömmlichen einphasigen sekundären Kälteüberträgern folgende Vorteile auf:

- Eisbrei hat einen höheren spezifischen Wärmehalt
- Eisbrei kann als thermischer Energiespeicher genutzt werden
- Reduzierung der Lastspitzen einer Kälteanlage
- Eisbrei besitzt einen höheren Wärmeübergangskoeffizienten

Eisbrei hat somit ein großes Potential, jedoch ist der industrielle Einsatz noch stark limitiert. Eine Herausforderung für den Betrieb von Eisbreianlagen ist die Fließfähigkeit des Eisbreis. Nach der Herstellung des Eisbreis wird dieser in einen Speichertank gepumpt, von wo er an die gewünschte Kühlstelle weitergeleitet wird. Jedoch kommt es bei der Lagerung im Speichertank zur Vergrößerung der Eiskristalle aufgrund von Rekristallisationsprozessen wie Ostwaldreifung und Koaleszenz. Um die Agglomeration und damit die Koaleszenz der Eispartikel beim Aufschwimmen im Speichertank zu reduzieren, muss der Speichertank während der Lagerung zusätzlich ständig durchmischt werden. Außerdem führt die Vergrößerung der Eiskristalle aufgrund des verkleinerten Oberflächen-Volumenverhältnis zu einer schlechteren Wärmeübertragung (Hansen et al., 2003). Die zusätzliche Rührleistung im Speichertank sowie die schlechtere Wärmeübertragung verringern jedoch die Energieeinsparung durch den Einsatz der Eisbreianlage im Vergleich zu herkömmlichen Sekundärkälteüberträgern. Des Weiteren könne große Eispartikel die Prozesssicherheit und Zuverlässigkeit von Eisbreianlagen gefährden. Durch eine mögliche Verstopfung der Wärmeübertrager durch größere Eispartikel ist die Prozesssicherheit nicht immer gewährleistet, was die industrielle Verwendung der umweltfreundlichen Eisbreikühlung derzeit noch sehr stark hemmt (Kumano et al., 2012).

Da mit höherem Eisanteil die Viskosität des Gemisches zunimmt und zusätzlich die Rekristallisationsprozesse beschleunigt werden, ist der Eisanteil somit bisher nach oben beschränkt. Die nutz-

bare Energiemenge im Eisbrei steigt jedoch mit dem Eisanteil im Gemisch an. Daher wäre ein höherer Eisanteil aus energetischer Sicht sehr wünschenswert und würde die energetische Gesamtbilanz von Eisbreianlagen nochmals verbessern.

Letztlich hängt von der Lagerfähigkeit des Gemisches, also von der Verhinderung der Rekristallisationsprozesse, sowie von der Höhe des möglichen Eisanteils die energetisch und technisch sinnvolle Nutzbarkeit der Eisbreianlagen ab. Dies ist die Voraussetzung für einen energieeffizienten Betrieb und eine weitere Verbreitung von Eisbreianlagen.

Ziel dieses Projektes war es deshalb die Eigenschaften des Kälteträgers Eisbrei durch Zugabe von rekristallisationshemmenden Stoffen in Bezug auf dessen Verstopfungsneigung und Fließfähigkeit zu verbessern und somit die Verbreitung dieser umweltfreundlichen und energieeffizienten Technologie weiter zu fördern. Es ist bekannt, dass die Anwesenheit von rekristallisationshemmenden Stoffen in Saccharoselösungen zu kleineren Eiskristallen während der Lagerung führen (Gaukel, Leiter und Spieß, 2014). Im Rahmen des Projektes sollten daher verschiedene als rekristallisationshemmend bekannte Stoffe im System Eisbrei auf ihre Wirksamkeit hin untersucht werden. Es wurde erwartet, dass durch die Zugabe der rekristallisationshemmenden Stoffe auch im System Eisbrei die Vergrößerung der Eiskristalle verlangsamt bzw. verhindert werden kann. Hierdurch kann die Verstopfungsneigung reduziert und somit die Eisbreianlage zuverlässiger betrieben werden. Außerdem verbessert sich durch kleinere Eiskristalle wie oben beschrieben die Wärmeübertragung (Hansen et al., 2003) und die notwendige Pumpleistung kann reduziert werden, weshalb die Kühlanlage wiederum energieeffizienter wird. Des Weiteren sollte sich das rheologische Verhalten der Suspension durch kleinere Eiskristalle verbessern. Es wird erwartet, dass durch die verbesserte Zuverlässigkeit der Anlage sowie durch die Effizienzsteigerung die wirtschaftliche Attraktivität des Einsatzes von Eisbreianlagen in der Kühlung stark erhöht wird. Dies würde die weitere Verbreitung der umweltfreundlichen Eisbreikühlung fördern.

Die Arbeitsschritte zur Realisierung der Projektziele wurden auf zwei Forschungsstellen aufgeteilt. Hierbei wurden Untersuchungen in einem ruhenden System am Institut für Bio- und Lebensmitteltechnik Bereich 1: Lebensmittelverfahrenstechnik (LVT) des Karlsruher Institut für Technologie durchgeführt und Untersuchungen an einer Standardanlage unter realistischen Betriebsbedingungen (dynamisches System) am Institut für Kälte-, Klima- und Umwelttechnik (IKKU) der Hochschule Karlsruhe – Technik und Wirtschaft. Der Arbeitsplan war so strukturiert, dass zunächst Untersuchungen mit Kleinstmengen im ruhenden System an der LVT durchgeführt wurden. Es wurden die Fragen geklärt, ob und wenn ja ab welcher Konzentration die jeweiligen rekristallisationshemmenden Substanzen in den Kälteträgern Ethanol oder Propylenglykol wirken. Hierzu wurden in Screeningversuchen verschiedene Konzentrationen der rekristallisationshemmenden Substanzen in den beiden Kälteträgern auf ihre rekristallisationshemmende Wirkung hin untersucht. Als rekristallisationshemmende Substanzen wurden Polyvinylalkohol (PVA), κ -Carrageen und ein Antieisprotein (AFP) verwendet. Antieisproteine kommen in antarktischen Fischen, in Pflanzen, Insekten, Bakterien, Pilzen und Muscheln vor (Venketesh und Dayananda, 2008). Die Proteine haben die besondere Eigenschaft, dass sie sich an vorhandene Eiskristalle anlagern und somit Rekristallisationsprozesse schon bei sehr geringen Proteinkonzentrationen hemmen. Aufgrund der Anlagerung der Proteine an Eiskristalle kommt es auch zu einer veränderten Eiskristallmorphologie (Davies, 2014). Es konnte gezeigt werden, dass auch PVA die Eiskristallmorphologie verändert, weshalb vermutet wird, dass auch PVA an die Eiskristalloberfläche anlagert (Budke und Koop, 2006). PVA ist ein wasserlösliches synthetisches Polymer, welches in der Industrie in verschiedenen Bereichen wie z. B. zur Herstellung von klaren wasserlöslichen Folien verwendet wird. κ -Carrageen ist ein langkettiges Polysaccharid, welches aus Rotalgen gewonnen wird. Carrageene werden in der Lebensmittelindustrie wegen ihrer gelbildenden Wirkung als Verdickungs- und Gelliermittel eingesetzt. Auch κ -Carrageen wird eine rekristallisationshemmende Wirkung zugeschrie-

ben (Gaukel, Leiter und Spieß, 2014, Leiter, Ludwig und Gaukel, 2017). Zwar sind sowohl PVA als auch κ -Carrageen preiswerter in der Anschaffung als AFP, jedoch zeigen AFP schon bei deutlich geringeren Konzentrationen (Faktor 2500) rekristallisationshemmende Wirkungen, was den höheren Preis kompensieren kann.

Der Vorteil der Untersuchungen mit Kleinstmengen im ruhenden System war, dass viele Stoffkombinationen parallel untersucht werden konnten, was im dynamischen System nur mit erheblichem zeitlichen Aufwand und großen Kosten möglich gewesen wäre. Die vielversprechendsten Kombinationen aus rekristallisationshemmendem Stoff und Kälteträger wurden dann sowohl im ruhenden (LVT) als auch im dynamischen System (IKKU) weiter untersucht und mit Ergebnissen der reinen Kälteträger ohne rekristallisationshemmender Substanz verglichen.

An der LVT wurden die Eiskristallgrößen und -formen während Lagerungsversuchen bei konstanter und schwankender Temperatur quantitativ bestimmt. Die Lagerung bei schwankender Temperatur wurde durchgeführt, um die reale Lagerung des Eisbreis im Speichertank besser abzubilden. Am IKKU wurden die Auswirkungen der rekristallisationshemmenden Substanzen auf den Eisbrei einer Standardanlage unter realistischen Betriebsbedingungen getestet. Hierfür wurde der Eisbrei mit den rekristallisationshemmenden Substanzen in einem Standard-Kratzverdampfer erzeugt und in einer speziell entwickelten Lager- und Analyseeinheit bei längerer Lagerdauer untersucht. Die Eiskristallgröße und Form wurde auch hierbei quantitativ bestimmt. Parallel wurden auch die Auswirkungen auf die rheologischen Eigenschaften untersucht. Im Speziellen der Druckverlust als Messgrößen mit den Werten der reinen Kälteträger ohne rekristallisationshemmender Substanz verglichen.

Das Projekt wurde mit Bezug auf den Projektantrag in einzelnen Arbeitsschritten realisiert. Im folgenden Hauptteil werden die durchgeführten Untersuchungen und deren Ergebnisse in den einzelnen Arbeitsschritten geschildert. Es folgt eine Gegenüberstellung der Ergebnisse des ruhenden und dynamischen Systems. Abschließend wird das Potential rekristallisationshemmender Stoffe in Eisbreianlagen bewertet und beurteilt.

Hauptteil

Arbeitspaket 1: Screening: Untersuchung der Wirkung verschiedener rekristallisationshemmender Substanzen im Kälte­träger

Die Rekristallisationsuntersuchungen im ruhenden System sollten für beide Kälte­träger Ethanol+Korrosionsschutzmittel und Propylenglykol bei einer konstanten Lagertemperatur von $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$ über einen Zeitraum von 48 h durchgeführt werden. Die Konzentrationen der Kälte­träger sollten so ausgewählt werden, dass sich bei $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$ Lagerungstemperatur ein Eisanteil von 30 % ergibt, was einem in Eisbreianlagen typischen Eisanteil entspricht. Die Untersuchungen wurden auf Objekt­trägern durchgeführt. Eine Beschreibung der Präparation findet sich in Leiter et al. (2016).

Im ersten Schritt musste in Voruntersuchungen geprüft werden, ob die gewählte Lagerungstemperatur und der Eisanteil zu einer auswertbaren Erkennbarkeit der Eiskristalle in den jeweiligen Kälte­trägern führt. Mögliche Probleme könnten zu viele kleine und somit nicht auswertbare Eiskristalle zu Beginn der Lagerzeit oder zu wenige, sehr große Eiskristalle am Ende der Lagerzeit sein, so dass eine statistische Auswertung der Eiskristallgröße nicht mehr möglich gewesen wäre. Gegebenenfalls sollte die vor Projektbeginn ausgewählten Parameter angepasst werden.

In Abbildung 2 ist zu erkennen, dass bei einem Eisanteil von 30 % die Eiskristallgrößen nach 3 h groß genug sind und somit eine Auswertung der Eiskristallgrößen in Arbeitspaket 2 möglich ist. Des Weiteren sind nach 48 h Lagerzeit genügend Eiskristalle auf dem Objekt­träger vorhanden (> 300 Eiskristalle), damit war auch eine statistisch sinnvolle Auswertung über die gesamte Lagerzeit möglich.

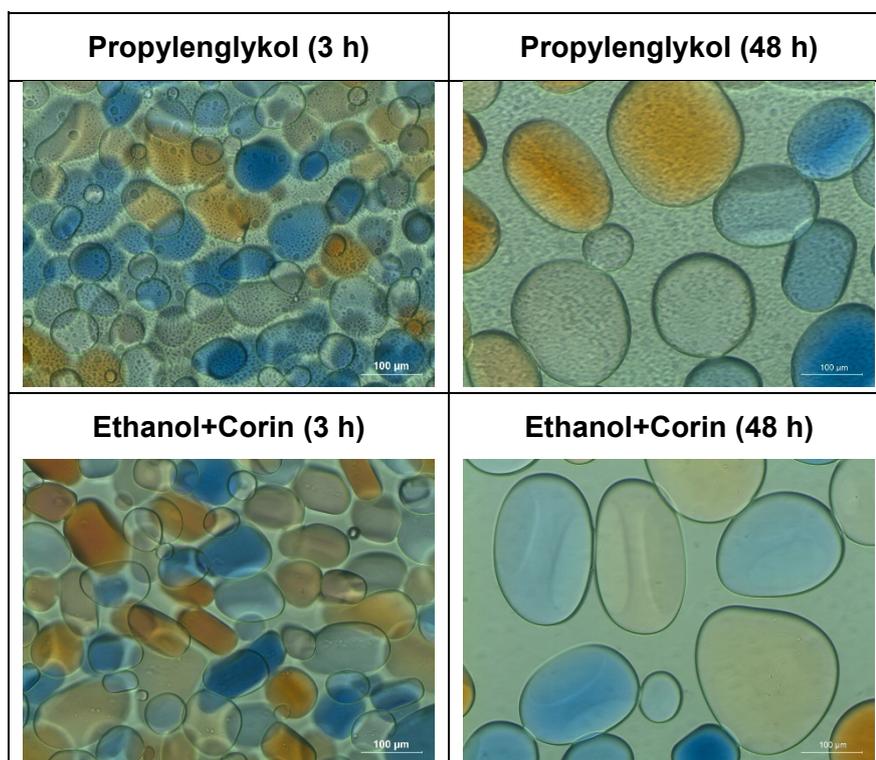


Abbildung 2: Eiskristallgefüge in den Kälte­trägern 14 % Propylenglykol und 10 % Ethanol mit 1 % Korrosionsschutzmittel (Corin) nach 3 h und 48 h Lagerzeit bei $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Abbildung 3 zeigt Bilder von Eiskristallen in einer 14 % Propylenglykollösung nach 48 h Lagerzeit bei $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$. Zusätzlich sind Eiskristallbilder von der Propylenglykollösung mit Zugabe verschiedener rekristallisationshemmender Substanzen dargestellt. Als Substanzen wurden das Antifrierprotein

AFGP (Antigefrierglykoprotein, wurde von der Firma Nichirei Corporation zur Verfügung gestellt, Japan), welches aus Fischen isoliert wurde, PVA (Firma VWR, Molekulargewicht ca. 145000 g/mol, vollhydrolysiert, USA) und κ -Carrageen (nicht standardisiert, Eurogum A/S, Dänemark) verwendet. Es ist zu erkennen, dass die Zugabe von AFGP mit einer Konzentration von 3 $\mu\text{g/ml}$ und PVA mit einer Konzentration 5 mg/ml zu deutlich kleineren Eiskristallen führt. Somit hemmen die Substanzen signifikant die Rekristallisation im Kälteträger Propylenglykol. Im Gegensatz dazu ist kein Unterschied zwischen der Eiskristallgröße in der reinen Propylenglykollösung und dem Kälteträger mit Zugabe von κ -Carrageen (Konzentration 2 mg/ml) zu erkennen. Somit wirkt κ -Carrageen bei der gewählten Konzentration nicht rekristallisationshemmend im Kälteträger Propylenglykol.

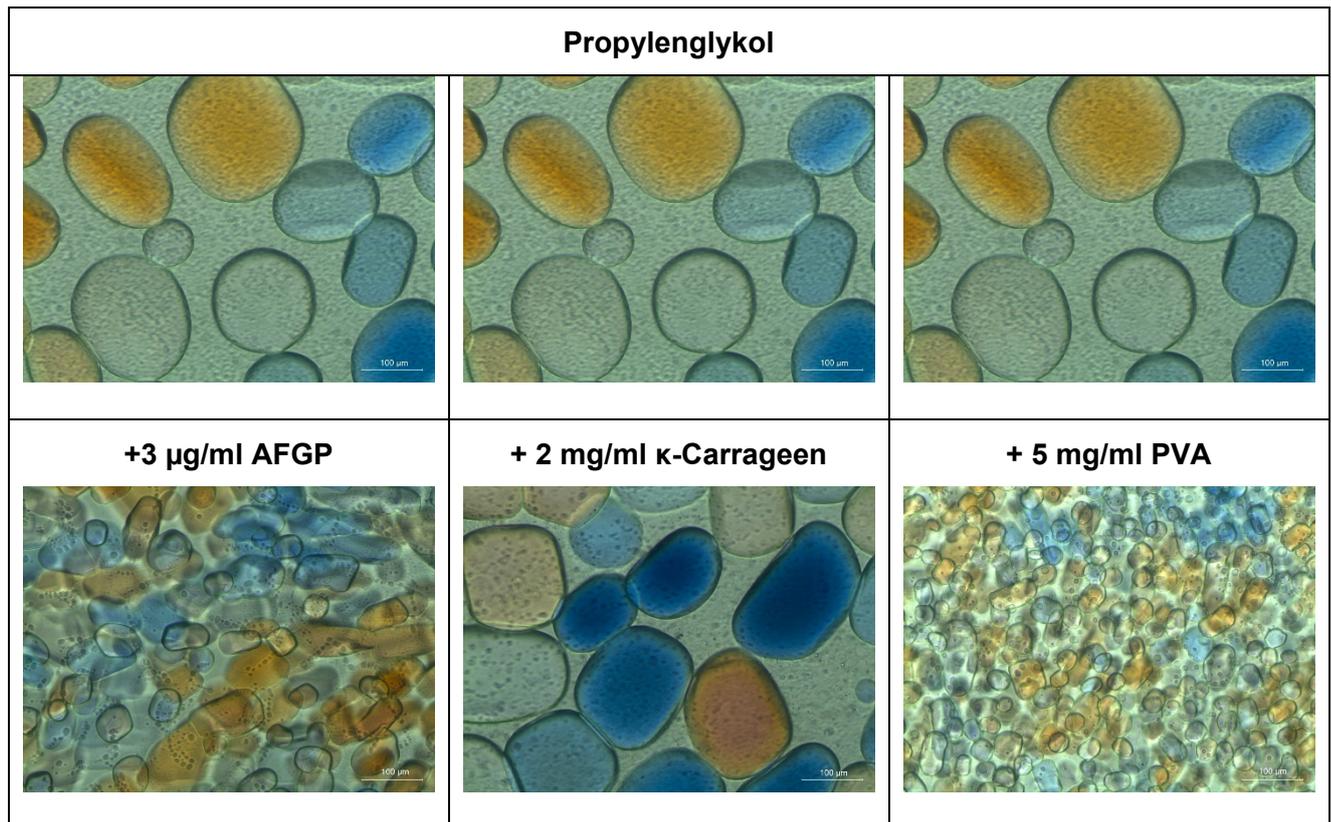


Abbildung 3: Eiskristallgefüge einer 14 % Propylenglykollösung sowie einer Propylenglykollösung mit den rekristallisationshemmenden Substanzen AFGP, κ -Carrageen und PVA nach 48 h Lagerzeit bei $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$.

In Abbildung 4 sind Bilder von Eiskristallen in einer 10 % Ethanollösung mit 1 % Korrosionsschutzmittel (Corin, Cooltech GmbH, Deutschland) und Eiskristalle in der Ethanollösung mit Zugabe der rekristallisationshemmenden Substanzen nach 48 h Lagerzeit bei $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$ dargestellt. Auch hier ist zu erkennen, dass die Zugabe von AFGP zu kleineren Eiskristallen führt, wobei die Zugabe von κ -Carrageen keine Wirkung zeigt. Die Zugabe von PVA hingegen führte zu einem ungewöhnlichen Eiskristallgefüge. Die Probe trennte sich auf dem Objektträger in verschiedene Bereiche auf, wodurch ein sehr inhomogenes Eiskristallgefüge entstand. Es waren Bereiche von sehr kleinen Eiskristallen, aber auch Bereiche mit sehr großen Eiskristallen zu erkennen. Des Weiteren waren die Eiskristallformen in dieser Lösung eher „wolkenförmig“ und nicht wie üblich rund (siehe auch Abbildung 7). Als Grund hierfür wird eine Wechselwirkung von PVA mit Ethanol oder dem Korrosionsschutzmittel vermutet.

Ein Problem bei den Untersuchungen bei $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$ war, dass bei vielen Proben Bereiche auf dem Objektträger zu erkennen waren, in denen Eiskristalle in verschiedene Richtungen ausgerichtet waren (s. Abbildung 5). Somit war kein homogenes Eiskristallgefüge auf dem Objektträger vorhanden. Dies wurde bei bisherigen Untersuchungen an der LVT, die jedoch größtenteils bei $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$

durchgeführt wurden, nie beobachtet. Das Eiskristallgefüge in diesen Bereichen unterschied sich deutlich in Eiskristallgröße und Form von den restlichen Eiskristallen auf dem Objektträger. Da diese Inhomogenität die quantitative Auswertung der Eiskristallgröße und Form in Arbeitspaket 2 beeinflussen würde, wurde in Absprache zwischen den Forschungsstellen entschieden, weitere Versuche auch bei einer Lagerungstemperatur von -12 °C durchzuführen, um zu überprüfen, ob dieses gerichtete Eiskristallwachstum auch bei dieser Lagerungstemperatur auftritt. Hierbei wurde die Konzentration von Ethanol und Propylenglykol angepasst, so dass ein Eisanteil von 30 % bei der Lagerungstemperatur von -12 °C beibehalten wurde. Deshalb wurden diese Versuche in einer 20 % Propylenglykollösung und einer 15 % Ethanolösung mit 0,8 % Korrosionsschutzmittel (Konzentrationsangabe entsprechend des Herstellers) durchgeführt. Bei diesen Lagerungstemperaturen wurden keine Bereiche mit gerichteten Eiskristallen beobachtet. Des Weiteren zeigten sich dieselben Tendenzen bezüglich der Wirkung der rekristallisationshemmenden Substanzen in beiden Kälteträgern wie bei den Versuchen bei -7 °C (s. Abbildung 6 und Abbildung 7). Aus diesem Grund wurden alle weiteren Untersuchungen im ruhenden System bei einer Lagerungstemperatur von -12 °C durchgeführt.

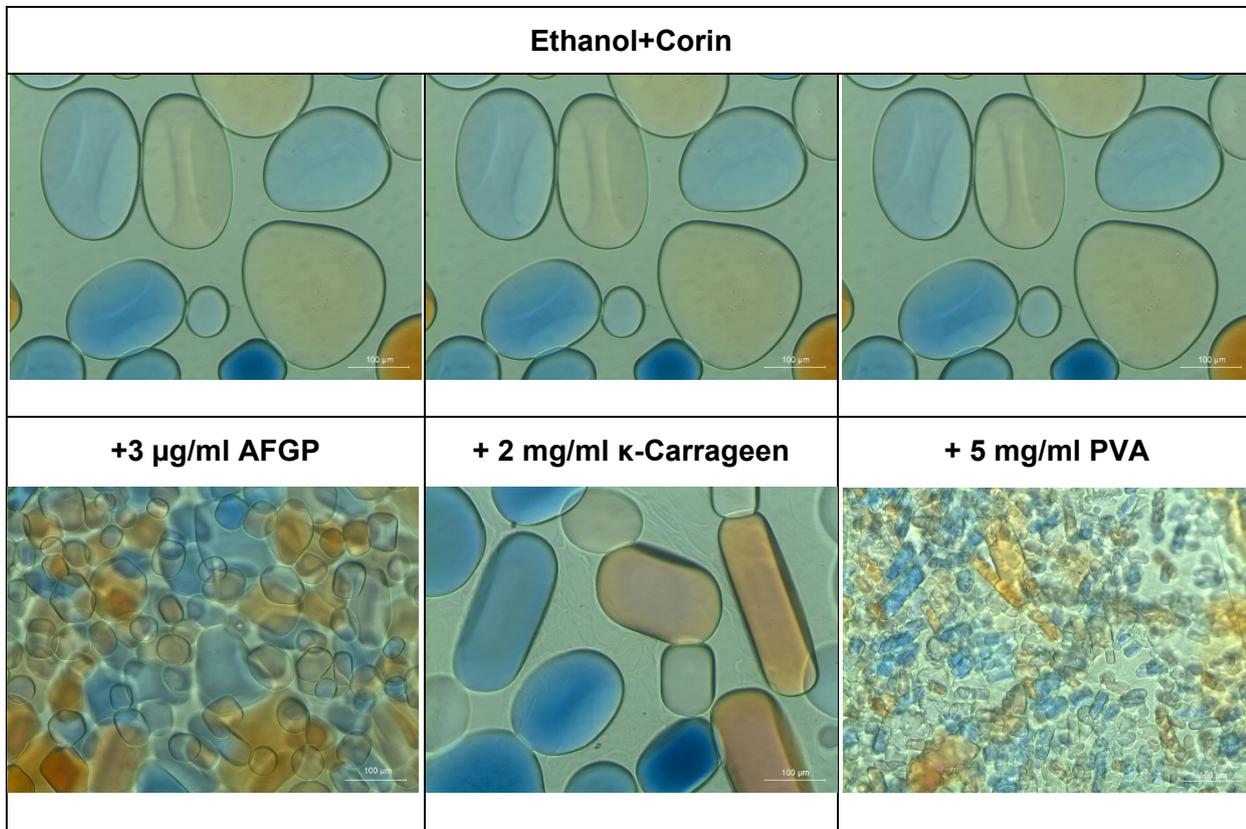


Abbildung 4: Eiskristallgefüge einer 10 % Ethanolösung mit 1 % Korrosionsschutzmittel (Corin) sowie einer Ethanolösung mit den rekristallisationshemmenden Substanzen AFGP, κ -Carrageen und PVA nach 48 h Lagerzeit bei -7 °C .

Anschließend sollten sechs verschiedene Konzentrationen der rekristallisationshemmenden Substanzen in den beiden Kälteträgern auf ihre rekristallisationshemmende Wirkung hin untersucht werden. Der Konzentrationsbereich wurde auf Basis von Literaturdaten definiert. Die Bestimmung der rekristallisationshemmenden Wirkung erfolgte zunächst qualitativ anhand der Eiskristallbilder. Hierbei wurde überprüft, ob und wenn ja ab welcher Konzentration die rekristallisationshemmende Substanz in dem jeweiligen Kälteträger wirkt. Die Konzentration, bei welcher die erste Wirkung zu erkennen war, sowie eine deutlich höhere Konzentration wurde dann im Arbeitspaket 2 für die quantitativen Rekristallisationsversuche verwendet. Mit den zwei verschiedenen Konzentrationen

wurde einerseits überprüft, welches die Mindestmenge an rekristallisationshemmendem Stoff für die gewünschte Wirkung ist. Speziell beim Einsatz von Antigefrierproteinen ist es aufgrund der relativ teuren Herstellungskosten wichtig, möglichst geringe Proteinmengen zu verwenden. Andererseits wurde auch die höchste Konzentration verwendet um die maximale Wirkung erzielen zu können, da nicht bekannt ist, inwieweit die Ergebnisse aus dem ruhenden System auf das dynamische System übertragbar sind. Dies wurde dann in den Arbeitspaketen 3 und 4 genauer untersucht.

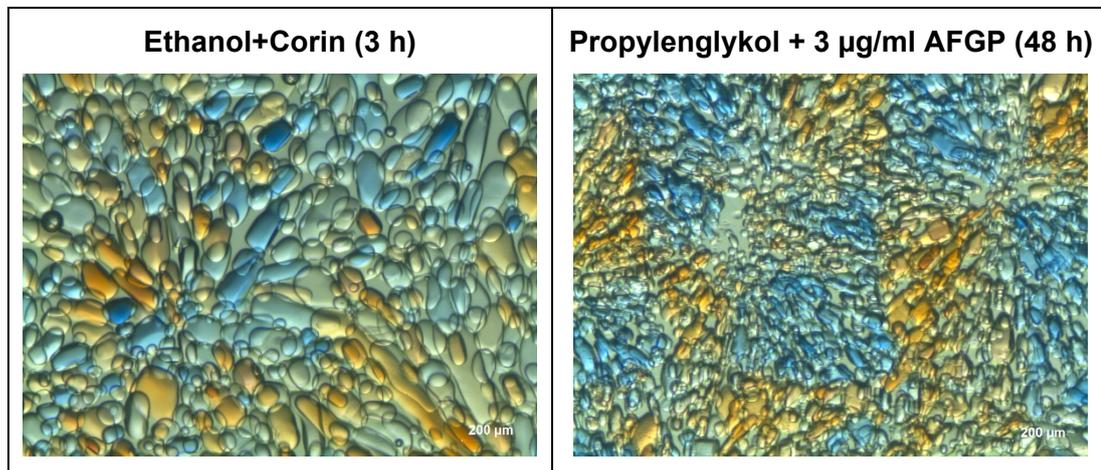


Abbildung 5: Inhomogenes Eiskristallwachstum bei verschiedenen Proben bei der Lagerung bei $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Es zeigte sich während der Versuche, dass schnell die Konzentrationen mit minimaler und maximaler Wirkung gefunden wurden. Jedoch war es nicht möglich weitere kleine Unterschiede in der Eiskristallgröße durch Konzentrationsänderungen optisch genauer zu bewerten. Deshalb wurden die im Projektantrag definierten 6 Konzentrationen pro rekristallisationshemmender Substanz nicht benötigt, um die Konzentrationen der jeweiligen rekristallisationshemmenden Substanz mit der minimalen und maximalen Wirkung zu bestimmen. Aus diesem Grund wurde noch ein weiteres PVA (Roth, Deutschland) untersucht. Dieses PVA hat ein kleineres Molekulargewicht (ca. 72000 g/mol) als das PVA von der Firma VWR. Der Hydrolysegrad dieses PVAs ist allerdings nicht bekannt. Laut Literatur führt ein höheres Molekulargewicht und ein höherer Hydrolysegrad von PVA zu einer besseren Rekristallisationshemmung (Inada und Lu, 2003). Ob dieser Zusammenhang auch auf die Wirkung in den Kälteträgern Ethanol und Propylenglykol zutrifft, wurde deshalb zusätzlich untersucht.

Abbildung 6 zeigt Eiskristallbilder in der 20 %-igen Propylenglykollösung und in der Propylenglykollösung mit Zugabe verschiedener Konzentrationen der jeweiligen rekristallisationshemmenden Substanzen nach 48 h Lagerzeit bei $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$. Es ist zu erkennen, dass die Eiskristalle mit steigender PVA Konzentration von $2\text{ }\mu\text{g/ml}$ bis 5 mg/ml deutlich kleiner werden. Dies ist für beide PVA Proben zutreffend. Jedoch zeigen die Ergebnisse, dass die Wirkung des PVA (VWR) mit einem größeren Molekulargewicht, wie erwartet, besser ist. Dies ist besonders gut an den Eiskristallen bei $20\text{ }\mu\text{g/ml}$ PVA zu erkennen. In der Lösung mit dem PVA mit dem höheren Molekulargewicht (VWR) sind die Eiskristalle kleiner als in der Lösung mit PVA (Roth) mit dem kleineren Molekulargewicht. Die Eiskristalle in der Lösung mit dem PVA (Roth) sind sogar in einer ähnlichen Größenordnung wie die Kristalle im reinen Kälteträger. Somit weisen größere PVA Moleküle auch im Kälteträger Propylenglykol eine stärkere rekristallisationshemmende Wirkung auf. Auch die Zugabe von AFGP führt zu deutlich kleineren Eiskristallen, was schon bei den Versuchen bei $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu beobachten war. Des Weiteren werden die Eiskristalle mit steigender AFGP Konzentration deutlich kleiner. Es ist auch zu erkennen, dass AFGP im Vergleich zu PVA bei deutlich geringeren Konzentrationen rekristallisationshemmend wirkt. Wie schon bei $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$ zeigt κ -Carrageen bei keiner der untersuchten Konzentrationen eine rekristallisationshemmende Wirkung.

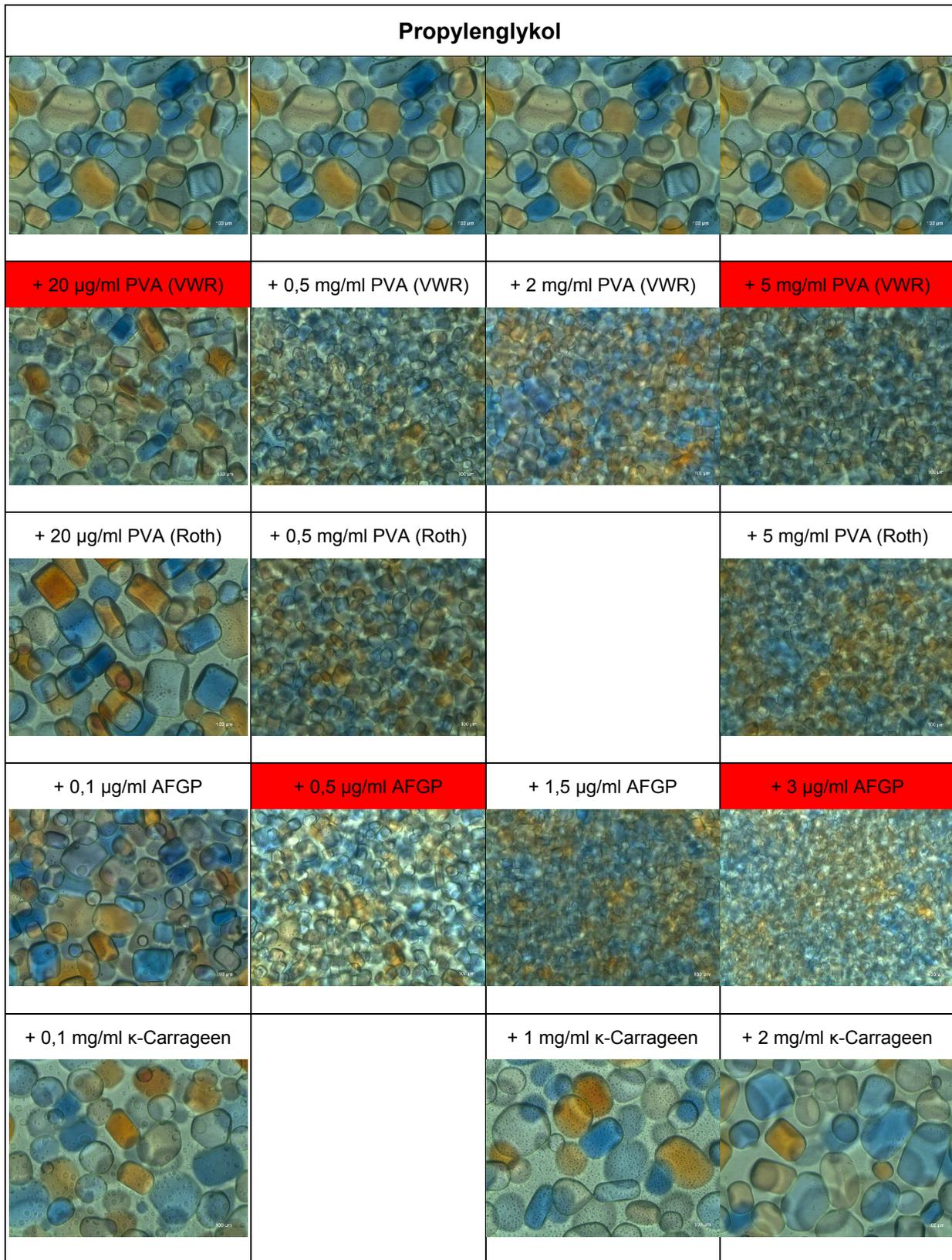


Abbildung 6: Eiskristallgefüge einer 20 % Propylenglykollösung sowie einer Propylenglykollösung mit verschiedenen Konzentrationen der rekristallisationshemmenden Substanzen AFGP, κ-Carrageen und PVA nach 48 h Lagerzeit bei -12 °C. Die rotmarkierten Kombinationen aus Kälteträger und rekristallisationshemmender Substanz bei der entsprechenden Konzentration wurden in den Arbeitspaketen 2 bis 4 weiter untersucht.

Abbildung 7 zeigt Eiskristallbilder in der 15 % Ethanollösung mit 0,8 % Corin und bei Zugabe verschiedener Konzentrationen der jeweiligen rekristallisationshemmenden Substanzen nach 48 h Lagerzeit bei -12 °C. AFGP wirkt auch in diesem Kälteträger deutlich rekristallisationshemmend. Jedoch scheint die Wirkung im Vergleich zum Kälteträger Propylenglykol etwas schwächer zu sein. So sind beispielsweise bei der Konzentration von 0,5 µg/ml die Eiskristalle nur geringfügig kleiner als im reinen Kälteträger. Beim Kälteträger Propylenglykol hingegen sind die Eiskristalle bei dieser AFGP Konzentration deutlich kleiner als im reinen Kälteträger (s. Abbildung 6). Des Weiteren zeigt sich auch in diesem Kälteträger, dass κ-Carrageen bei keiner der untersuchten Konzentrationen eine rekristallisationshemmende Wirkung aufweist. Interessanterweise zeigen die beiden untersuchten PVA Proben in der Ethanollösung bis zu einer PVA Konzentration von 2 mg/ml keine rekristallisationshemmende Wirkung, was an den gleich großen Eiskristallen in diesen Lösungen und dem reinen Kälteträger zu erkennen ist. Bei einer PVA Konzentration von 5 mg/ml verändert sich das Eiskristallgefüge wie schon bei den Versuchen bei -7 °C beobachtet wurde. Die Eiskristalle weisen eine Art „wolkenform“ auf und die Größenverteilung auf einem Objektträger war sehr inhomogen (s. Abbildung 8). Es wurde vermutet, dass es bei dieser Konzentration zu einer Wechselwirkung von PVA und Ethanol oder dem Korrosionsschutzmittel Corin kommt. Dies wurde überprüft, indem der Versuch mit einer 15 %-igen Ethanollösung ohne Corin wiederholt wurde. Abbildung 8 zeigt die Ergebnisse dieses Versuchs und es ist zu erkennen, dass keine inhomogene Eiskristallgrößenverteilung auf dem Objektträger auftritt und die „wolkenförmigen“ Eiskristalle auch nur noch sehr vereinzelt vorhanden sind. Somit wird das untypische Eiskristallgefüge bei der hohen PVA Konzentration von 5 mg/ml auf eine Wechselwirkung mit dem Corin zurückgeführt.

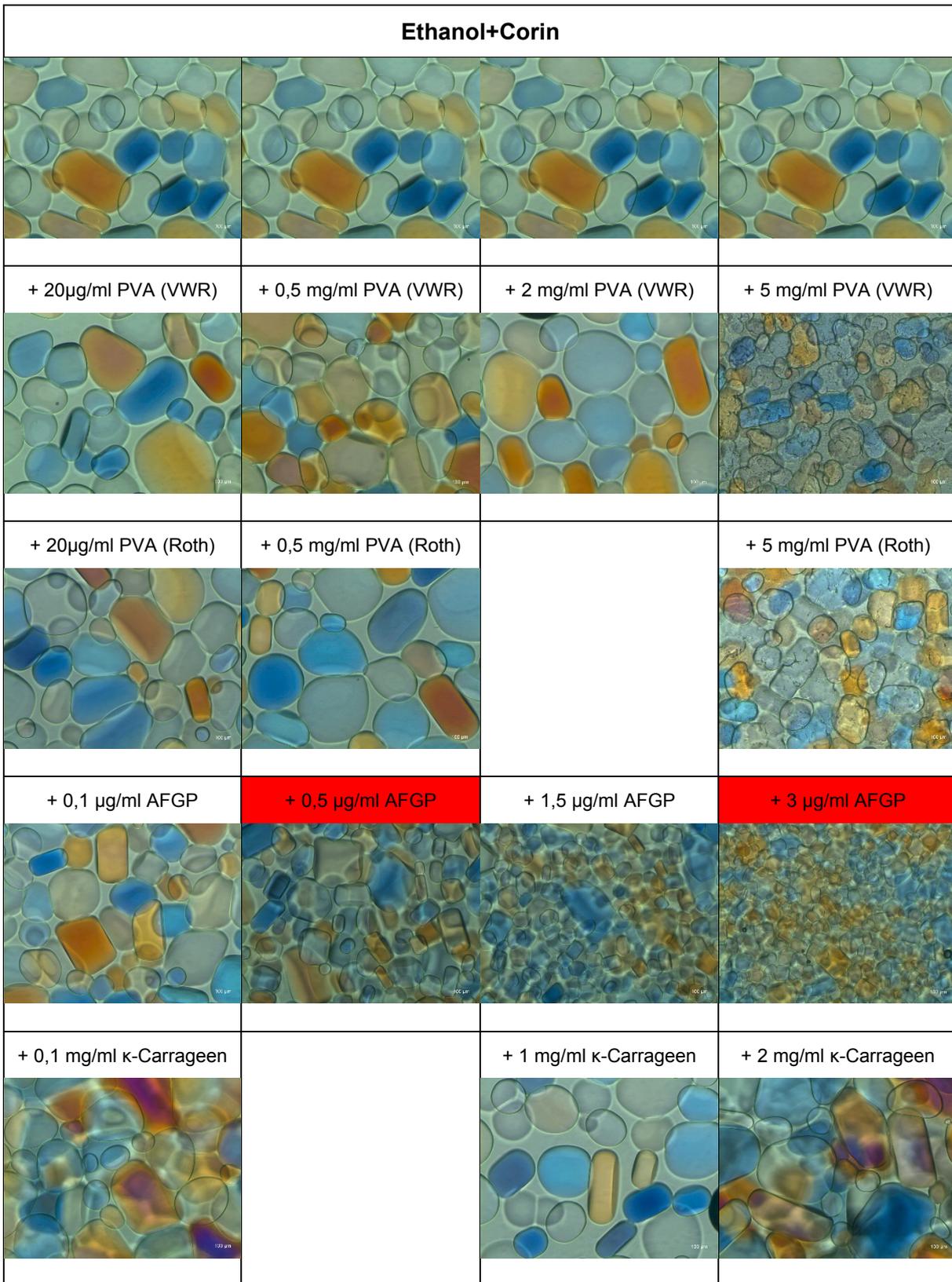


Abbildung 7: Eiskristallgefüge einer 15 % Ethanollösung mit 0,8 % Korrosionsschutzmittel sowie einer Ethanollösung mit verschiedenen Konzentrationen der rekristallisationshemmenden Substanzen AFGP, κ-Carrageen und PVA nach 48 h Lagerzeit bei -12 °C. Die rotmarkierten Kombinationen aus Kälteträger und rekristallisationshemmender Substanz bei der entsprechenden Konzentration wurden in den Arbeitspaketen 2 bis 4 weiter untersucht.

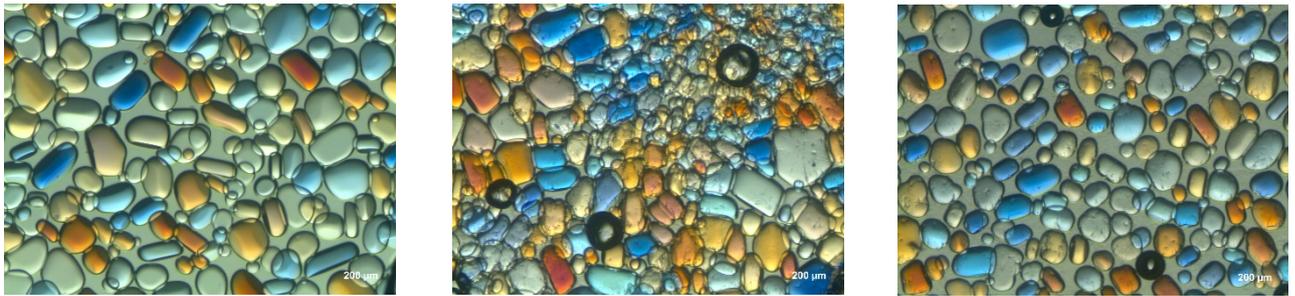


Abbildung 8: Eiskristallbilder nach 48 h Lagerzeit bei $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ einer 15 % Ethanollösung mit 0,8 % Corin (linkes Bild), 15 % Ethanollösung mit 0,8 % Corin mit 5 mg/ml PVA (mittleres Bild) und einer 15 % Ethanollösung mit 5 mg/ml PVA (rechtes Bild).

Aufgrund der Ergebnisse der Screeningversuche wurden die weiteren Versuche in den Arbeitspaketen 2 bis 4 mit dem Kälteträger Propylenglykol mit PVA (VWR) (20 $\mu\text{g/ml}$ und 5 mg/ml) und mit AFGP (0,5 $\mu\text{g/ml}$ und 3 $\mu\text{g/ml}$) sowie mit dem Kälteträger Ethanol/Corin mit AFGP (0,5 $\mu\text{g/ml}$ und 3 $\mu\text{g/ml}$) durchgeführt. Diese Lösungen sind in den Abbildungen 6 und 7 rot markiert. Da κ -Carrageen keine Wirkung in beiden Kälteträger und PVA keine Wirkung in der Ethanollösung zeigte, wurden diese Kombinationen aus Zusatzstoff und Kälteträger nicht weiter untersucht. Da sich die zwei unterschiedlichen PVA Proben nur leicht in ihrer Wirkung unterscheiden, wurde auch nur das stärker wirkende PVA der Firma VWR weiter untersucht.

Arbeitspaket 2: Rekristallisationsversuche bei konstanter und schwankender Lagerungstemperatur

Im Arbeitspaket 2 sollten die drei vielversprechendsten Kombinationen aus rekristallisationshemmender Substanz und Kälteträger bestimmt werden. Wie im Arbeitspaket 1 beschrieben, waren die vielversprechendsten Kombinationen schon festgelegt, da κ -Carrageen keine Wirkung in beiden Kälteträger und PVA keine Wirkung in der Ethanollösung zeigte.

Von den drei Kombinationen, jeweils mit der geringen und hohen Konzentration an rekristallisationshemmenden Substanz, wurden dann die Eiskristallformen und -größen quantitativ bestimmt. Hierzu wurde ein aufwändiges manuelles Auswerteverfahren der Eiskristallbilder pro Analysezeitpunkt (nach 3 bzw. 4,5 h, 24 h und 48 h) durchgeführt (Leiter et al., 2016).

Außerdem wurden mit den ausgewählten Untersuchungslösungen und den reinen Kälteträgern Lagerungsversuche bei schwankender Temperatur durchgeführt, um die reale Lagerung des Eisbreis im Speichertank besser abzubilden. Auch diese Versuche wurden quantitativ ausgewertet, um sie mit den Ergebnissen im ruhenden System bei konstanter Temperatur und den Ergebnissen im dynamischen System (Arbeitspaket 3 und 4) vergleichen zu können.

Konstante Lagertemperatur

In Abbildung 9 (links) ist der zeitliche Verlauf des mittleren Eiskristalldurchmessers in der reinen Propylenglykollösung und der Lösung mit PVA oder AFGP über die Lagerzeit von 48 h dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die mittlere Eiskristallgröße in der reinen Propylenglykollösung sehr schnell von 40 μm nach 3 h Lagerzeit auf etwa 100 μm nach 48 h Lagerzeit anwächst. Somit sind die Rekristallisationsprozesse im reinen Kälteträger sehr ausgeprägt. Die Zugabe der rekristallisationshemmenden Substanzen PVA und AFGP hemmt dagegen die Rekristallisation. Bei allen Lösungen mit rekristallisationshemmenden Substanzen ist die mittlere Eiskristallgröße nach 48 h signifikant kleiner als in der reinen Propylenglykollösung. Die stärkste Wirkung weist hierbei wie erwartet AFGP bei einer Konzentration von 3 $\mu\text{g/ml}$ auf. Bei dieser Konzentration ist nahezu kein Eiskristallwachstum über den beobachteten Zeitraum von 3 h bis 48 h zu erkennen. Die mittlere

Eiskristallgröße liegt hier bei etwa bei 20 μm . Die schwächste Wirkung hat PVA bei der kleinen Konzentration, hier ist die Wirkung erst nach 48 h deutlich.

Es ist bekannt, dass AFGP und vermutlich auch PVA an die Eiskristalloberfläche bindet und somit auch die Eiskristallform verändern kann. Diese Formveränderung könnte jedoch das Fließverhalten in der Eisbreianlage beeinflussen. Deshalb wurde auch die Eiskristallform in den jeweiligen Lösungen quantitativ bewertet. Hierzu wurde das Feret-Verhältnis aus minimalen zu maximalen Feret-Durchmesser (Abstand zweier parallelen Tangenten an die Eiskristallkontur) bestimmt. Das Feret-Verhältnis von „1“ beschreibt einen runden Eiskristall, wobei kleinere Feret-Verhältnisse eine immer stärkere Abweichung von einem runden Eiskristall ausdrücken. Wie Abbildung 9 (rechts) zeigt, ist das Feret-Verhältnis der Eiskristalle im reinen Kälteträger und das Feret-Verhältnis der Eiskristalle im Kälteträger mit den rekristallisationshemmenden Substanzen etwa gleich. Somit führt die Zugabe von AFGP und PVA zu keiner signifikanten Formveränderung. Des Weiteren ist zu erkennen, dass sich die Eiskristallform in allen Lösungen über die Lagerzeit kaum verändert.

Abbildung 10 (links) zeigt die Ergebnisse im Kälteträger Ethanol. Es ist zu erkennen, dass die mittlere Eiskristallgröße in der reinen Ethanollösung mit dem Korrosionsschutzmittel Corin auch sehr schnell von etwa 50 μm nach 3 h Lagerzeit auf etwa 120 μm nach 48 h Lagerzeit anwächst. Somit sind die Rekristallisationsprozesse in der reinen Ethanollösung etwas schneller als in der reinen Propylenglykollösung. Des Weiteren ist zu erkennen, dass AFGP stark rekristallisationshemmend wirkt, da die mittleren Eiskristallgrößen bei beiden Konzentrationen über den gesamten Untersuchungszeitraum deutlich kleiner als in der Ethanollösung sind. Jedoch scheint die rekristallisationshemmende Wirkung von AFGP in Ethanol geringfügig schlechter als in Propylenglykol zu sein. Beispielsweise wächst der mittlere Eiskristalldurchmesser in der Ethanollösung mit 0,5 $\mu\text{g/ml}$ AFGP von etwa 45 μm nach 3 h auf etwa 70 μm nach 48 h an. Im Gegensatz dazu wächst der mittlere Eiskristalldurchmesser bei gleicher AFGP Konzentration in der Propylenglykollösung nur von etwa 35 μm auf 40 μm an (s. Abbildung 9).

Die Zugabe von AFGP hat wie im Kälteträger Propylenglykol keinen Einfluss auf die Eiskristallform (Abbildung 10, rechtes Bild). Das Feret-Verhältnis unterscheidet sich nicht zwischen der reinen Ethanollösung und der Lösung mit AFGP. Somit sind die Eiskristallformen in beiden Lösungen ähnlich.

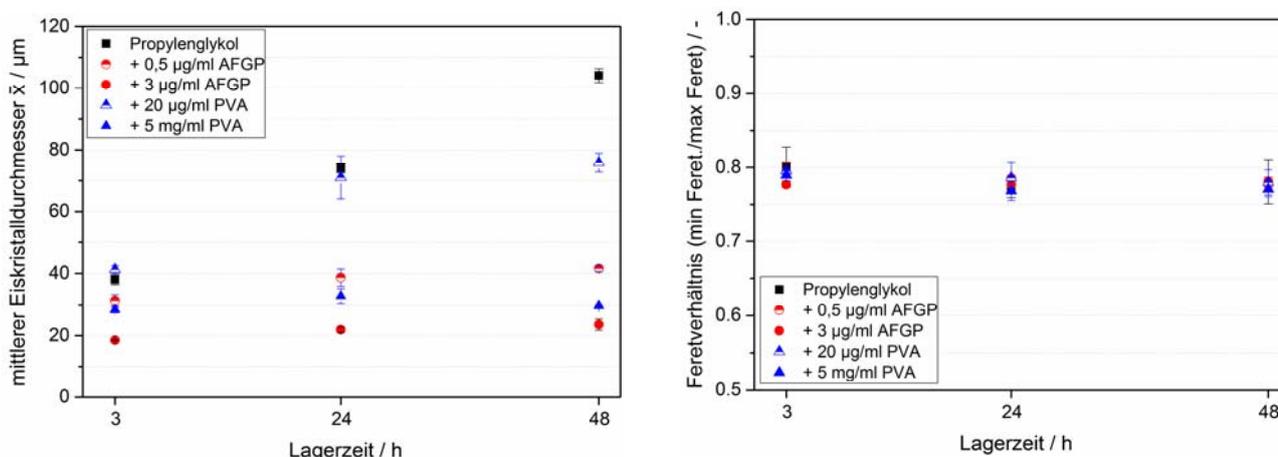


Abbildung 9: Veränderung der Eiskristallgröße (links) und Form (rechts) in einer 20 % Propylenglykollösung mit und ohne rekristallisationshemmenden Substanzen über eine Lagerzeit von 48 h bei -12 °C.

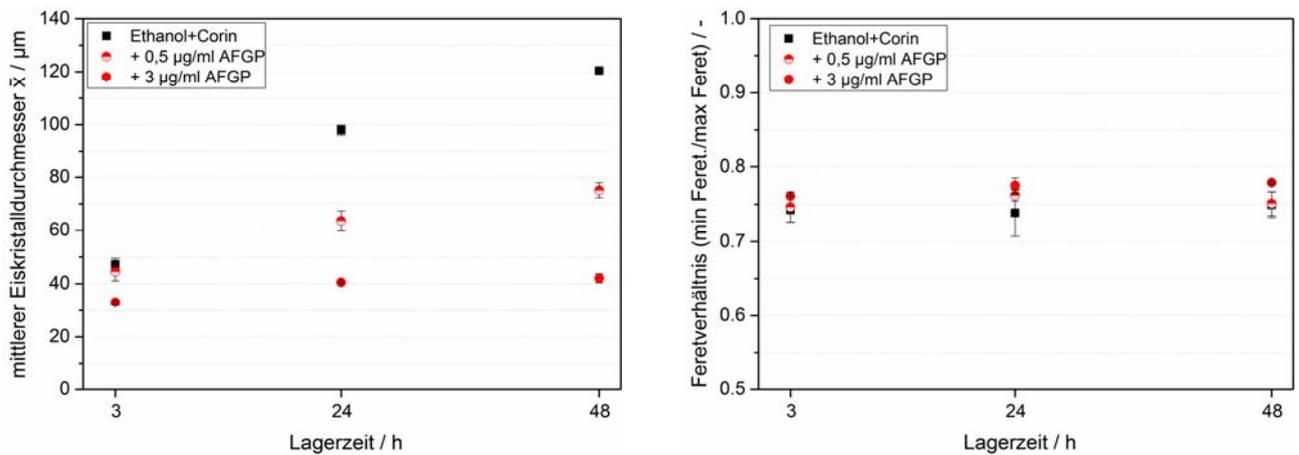


Abbildung 10: Veränderung der Eiskristallgröße (links) und Form (rechts) in einer 15 % Ethanollösung und 0,8 % Corin mit und ohne AFGP über eine Lagerzeit von 48 h bei -12 °C .

Schwankende Lagertemperatur

Versuche bei schwankender Temperatur wurden durchgeführt, um die reale Lagerung des Eisbreis im Speichertank besser abzubilden. Hierfür wurde die Lagerungstemperatur von -12 °C auf -10 °C innerhalb von 4 h linear erhöht und dann innerhalb von 30 Minuten wieder auf -12 °C abgesenkt. Der langsame Temperaturanstieg sollte hierbei das Abschmelzen der Eiskristalle in der Eisbreianlage simulieren. Insgesamt wurden in der gesamten Lagerungsdauer von 48 h 10 Temperaturzyklen durchlaufen. Die Eiskristallbildaufnahmen erfolgten immer nach dem kompletten Durchlauf des Schwankungszyklus nach 4,5 h, 24 h und 48 h und die Temperatur wurde während der Eiskristallbildaufnahmen konstant bei -12 °C gehalten.

Abbildung 11 zeigt die mittleren Eiskristalldurchmesser und das Feret-Verhältnis der Propylenglykollösung mit und ohne PVA oder AFGP. Es ist zu erkennen, dass die mittlere Eiskristallgröße in der reinen Propylenglykollösung wieder sehr schnell von 50 µm nach 5 h Lagerzeit auf etwa 110 µm nach 48 h Lagerzeit anwächst. Somit ist der mittlere Eiskristalldurchmesser etwa 10 µm größer als bei konstanter Lagerungstemperatur. Dies war zu erwarten, da Rekristallisationsprozesse bei schwankenden Temperaturen beschleunigt werden (Hartel, 2001). Des Weiteren ist zu erkennen, dass die geringe Konzentration an PVA (20 µg/ml) nicht mehr rekristallisationshemmend wirkt, da die Eiskristalle in dieser Lösung genauso groß sind wie im reinen Kälteträger. Die Zugabe von AFGP und PVA mit der hohen Konzentration hemmt die Rekristallisation, jedoch ist die rekristallisationshemmende Wirkung nicht mehr so stark wie bei der konstanten Lagerungstemperatur. Beispielsweise wächst der mittlere Eiskristalldurchmesser bei der hohen AFGP Konzentration (3 µg/ml) von etwa 20 µm nach 5 h auf etwa 50 µm nach 48 h an, wobei bei konstanter Lagerungstemperatur nahezu kein Eiskristallwachstum über die Lagerzeit zu erkennen ist (s. Abbildung 9). Die Eiskristallform wird wie bei den Versuchen bei konstanter Lagerungstemperatur durch die Zugabe der rekristallisationshemmenden Substanzen nicht beeinflusst und ändert sich auch nicht über die Lagerungszeit.

In Abbildung 12 sind die mittleren Eiskristalldurchmesser und das Feret-Verhältnis der Eiskristalle in der Ethanollösung mit Corin mit und ohne AFGP dargestellt. Die Ergebnisse zeigen dieselben Tendenzen wie bei den Versuchen mit Propylenglykol. Die Rekristallisationsprozesse verlaufen insgesamt etwas schneller als bei konstanter Lagertemperatur, weshalb der mittlere Eiskristalldurchmesser nach 48 h in dem reinen Kälteträger 130 µm und somit 10 µm größer als bei konstanter Lagerungstemperatur ist. AFGP zeigt auch hier bei beiden Konzentrationen eine rekristallisationshemmende Wirkung und die Eiskristallform wird nicht durch die Zugabe von AFGP beeinflusst.

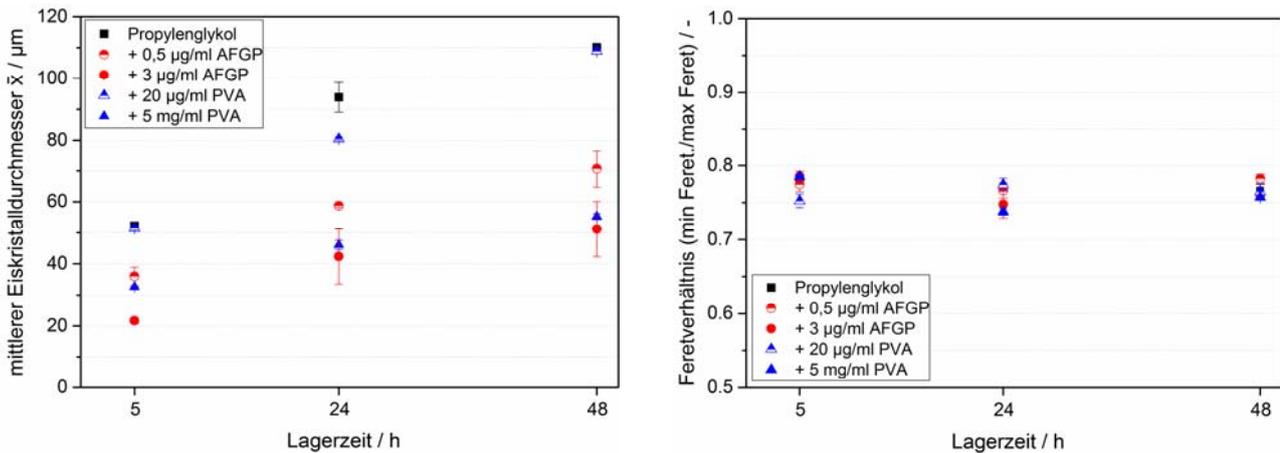


Abbildung 11: Veränderung der Eiskristallgröße (links) und Form (rechts) in einer 20 % Propylenglykollösung mit und ohne rekristallisationshemmenden Substanzen über eine Lagerzeit von 48 h bei schwankender Lagerungstemperatur.

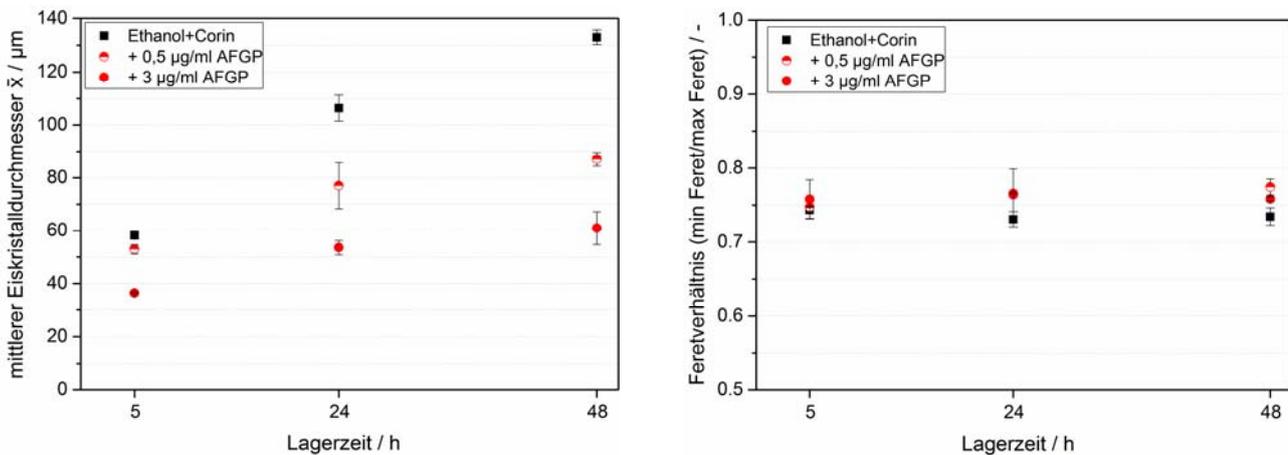


Abbildung 12: Veränderung der Eiskristallgröße (links) und Form (rechts) in einer 15 % Ethanollösung und 0,8 % Corin mit und ohne AFGP über eine Lagerzeit von 48 h bei $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass AFGP und PVA die Rekristallisation sowohl bei konstanter als auch bei schwankender Temperatur in dem Kälteträger Propylenglykol hemmt. Im Gegensatz zu PVA hemmt AFGP die Rekristallisation auch noch in dem Kälteträger Ethanol mit dem Korrosionsschutzmittel Corin. In den Arbeitspaketen 3 und 4 wurden diese Lösungen in einer Standardanlage unter realistischen Betriebsbedingungen weiter untersucht.

Arbeitspaket 3: Rekristallisationsversuche im dynamischen System

Für die Untersuchungen der Eispartikel im dynamischen System wurde ein an der Hochschule Karlsruhe entwickeltes System genutzt (Koffler, Schaaf und Kauffeld, 2015). Dieses Verfahren ermöglicht die Vereinzelung und Beobachtung der Eispartikel simultan aus mehreren Ansichten. Somit kann eine zuverlässige Bewertung der Partikel hinsichtlich der Agglomeration geschehen. Über ein aufwendiges Verfahren werden die Partikel bewertet und auf verschiedene Parameter ausgewertet. Eine detaillierte Beschreibung der Auswertung ist in Koffler und Kauffeld, 2016 zu finden. Mit diesem Verfahren können die Partikel als Agglomerate identifiziert und klassifiziert werden. Die Eisbreiproduktion findet über einen üblichen Kratzverdampfer statt. Gespeichert wird der Eisbrei in einem 120 l fassenden Tank (großes System) und einer verkleinerten Variante, einem 20 l fassenden Tank (kleines System). Das verkleinerte System wurde für die Untersuchungen von AFGP ausgelegt, da die Kosten des AFGPs für das große System den finanziellen Rah-

men weit überzogen hätten. Hierfür wurde auch ein kleinerer Eiserzeuger genutzt, da die Füllmenge des konventionellen Eiserzeugers bereits bei 50 l liegt. Dieses Volumen ist sogenanntes totes Volumen und verbleibt im System. Es dient nicht der Messung und muss somit zu den 120 l im Speichertank bei der Berechnung der notwendigen Zusatzstoffmenge berücksichtigt werden.

Alle Versuche und Untersuchungen finden nach demselben Schema statt. Der Eisbrei wird bis auf die Zieleiskonzentration kontinuierlich erzeugt. Beim Erreichen der Zieleiskonzentration wird die Eisbreiproduktion gestoppt und die Messung des frischen Eisbreis gestartet. Pro Messpunkt werden so viele Bilder erzeugt, dass bei der Auswertung mindestens 400 auswertbare Partikel vorhanden sind. Der Eisbrei wird unter konstantem Rühren (homogene Speicherung) oder ohne Rühren (heterogene Speicherung) im Tank gelagert. Um einen äußeren Einfluss durch Wärmeeintrag zu vermeiden, sind der Eisspeicher und das Messsystem in einer temperierten Kammer installiert. Zu festgelegten Zeitpunkten wird ein automatisierter Messzyklus gestartet. Nach der angestrebten Lagerdauer von 48 h ist die Untersuchung beendet und die erzeugten Bilder werden ausgewertet. Die Auswertung geschieht teilautomatisiert, nimmt jedoch durch manuelle Bewertung der Partikel sehr viel Zeit in Anspruch.

Während der Basismessungen ohne rekristallisationshemmende Stoffe hat sich herausgestellt, dass Messungen mit einer Eiskonzentration von 30 % nur unter erschwerten Bedingungen realisierbar sind. Der hohe Eisgehalt von 30 % führt zu starken Problemen während der Messungen, was sich in sehr vielen unbrauchbaren Versuchsreihen äußert, die zu wiederholen sind. Aus diesem Grund wurde entschieden, die Eiskonzentration für die Messungen im dynamischen System auf 20 % zu senken. Unter diesen Bedingungen waren die Messungen durchführbar und ausreichend gültige Messdaten konnten erzeugt werden.

Eine weitere Problematik, die sich während der Basismessungen herauskristallisierte, war die homogene Lagerung des Eisbreis. Um den Eisbrei mit möglichst geringem Energieeintrag zu lagern und ein Aufschwimmen der Eispartikel zu vermeiden, mussten verschiedene Rührkonzepte getestet werden. Das Aufschwimmen der Eispartikel führte zu ungültigen Messpunkten, bei denen nicht ausreichend viele oder im schlimmsten Fall keine Partikel in das Messsystem gefördert werden konnten. Die Untersuchung verschiedener Rührer und Rührkonzepte war kein ursprünglich geplanter Bestandteil dieses Projektes. Um die Projektziele jedoch dennoch zu erreichen, musste eine einfache und verkürzte Rührerstudie durchgeführt werden. Getestet wurden verschiedene Rührergeometrien und Durchmesser. Es wurden Rührkonzepte mit und ohne Leitrohr und Störkörper im Speichertank untersucht. Zusammenfassend kann geschlussfolgert werden, dass die eingebrachte Rührerenergie von ursprünglich über 300 W/m^3 bei unzureichender Durchmischung (Probleme bei der Messung der Partikel) auf unter 100 W/m^3 mit homogener Durchmischung, ohne Ablagerung des Eisbreis im oberen Teil des Tanks, gesenkt werden konnte. Dies wurde mittels eines Becherrührers mit dem Durchmesser $0,8 \times$ Tankdurchmesser realisiert. Als Ergebnis dieser Rührerstudie kann die Empfehlung abgegeben werden, einen Becherrührer mit mindestens $0,8 \times$ Tankdurchmesser, außerhalb der Mitte des Tanks angebracht, zu verwenden. Außerdem sollte nicht mehr als $1 \times$ Tankdurchmesser Platz zwischen Tankboden bzw. Tankoberkante vorhanden sein. Bei höheren Tanks (größer $1,5 \times$ Tankdurchmesser) müssen mehrere Rührer, in verschiedenen Höhen eingesetzt werden. Aus diesem Setup resultiert eine Minimierung des Energieeintrags und aufzuwendenden Rührerenergie für die homogene Speicherung von Eisbrei. In Abbildung 13 ist der eingesetzte Rührer im Eisbreitank gezeigt.



Abbildung 13: Eingesetzter Becherrührer zur Minimierung des Energieeintrags bei gleichzeitig homogener Durchmischung des Eisbreis

Die ausgewerteten Messreihen wurden alle mit dem verbesserten Rührkonzept durchgeführt. Für das erwähnte kleine System wurde der Becherrührer entsprechend skaliert und aufgrund der Tankgeometrie wurden zwei Rührer, verteilt über die Höhe des Tanks, eingesetzt.

Um einen besseren Eindruck von den Eispartikeln zu vermitteln, sind in Abbildung 14 ausgewählte Abbildungen aus der Messzelle dargestellt. Es sind je Fotografie zwei Ansichten der Partikel zu sehen. Die obere Fotografie zeigt den frisch produzierten Eisbrei, direkt nach Erreichen der Ziel-eiskonzentration, die darunter abgebildete Fotografie den 48 h gealterten Eisbrei. Die Zwischenmesspunkte sind nicht dargestellt. Auf den einzelnen Fotografien sind die Partikel jeweils aus zwei unterschiedlichen Ansichten (Seitenansicht und Draufsicht) zu sehen. Schon auf den Fotografien ist deutlich die starke Agglomeration der Eispartikel zu erkennen. Die Eispartikel bilden ab Beginn der Erzeugung agglomerierte Haufen. Diese bleiben, trotz Berührung mit Anlagenteilen (Tankwand, Rohrleitungen, usw.) oder Kollision mit dem Rührer und anderen Partikeln, bis zum Ende der Messungen erhalten. Es ist aus anderen Messungen bekannt, dass die Agglomerate auch bei gealtertem Eisbrei von weit über 48 h bestehen bleiben. Die einzelnen Partikel der Agglomerate wachsen, wie auch aus den Fotografien erkennbar, über die Zeit an. Wesentlich deutlicher lassen sich die Effekte anhand der ausgewerteten Daten beschreiben. Um die Eispartikel bewerten zu können, werden die Agglomeration, der Feret-Durchmesser und das Feret-Verhältnis analysiert. Die Agglomeration wird, wie in Koffler und Kauffeld, 2016 beschrieben, in 6 Agglomeratklassen eingeteilt. Anhand der initialen Verteilung und der Veränderung der Verteilung können Rückschlüsse auf die Verwendbarkeit gezogen werden. Ein Zusammenhang zwischen Agglomeratinsgröße, Feret-Durchmesser und rheologischen Parametern wird in AP4 untersucht und beschrieben. Um die Ergebnisse mit den Voruntersuchungen zu vergleichen, wurden der Feret-Durchmesser und das Feret-Verhältnis zusätzlich gesondert für die Klasse „Einzelpartikel“ ausgewertet.

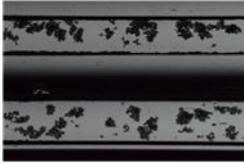
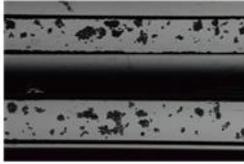
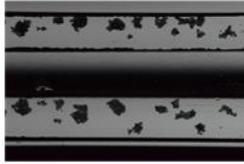
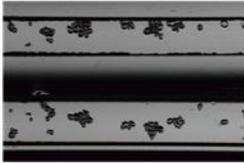
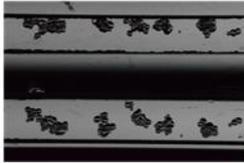
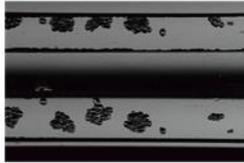
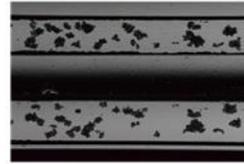
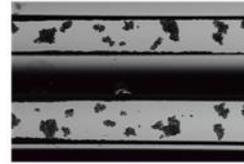
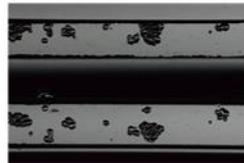
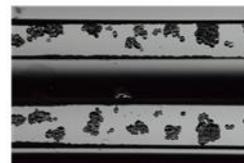
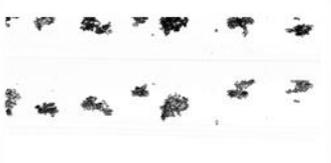
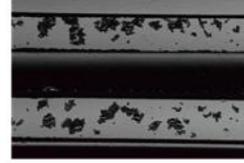
Speicherdauer	Zusatzstoff: 10 % Ethanol Eiskonzentration: 10 %	Zusatzstoff: 10 % Ethanol Eiskonzentration: 20 %	Zusatzstoff: 10 % Ethanol + 1 % Corin Eiskonzentration: 20 %
Direkt nach Produktion			
48 h nach Produktion			
	Zusatzstoff: 10 % Ethanol Eiskonzentration: 30 %	Zusatzstoff: 15 % Ethanol + Corin Eiskonzentration: 20 %	Zusatzstoff: 10 % Ethanol + Corin + 0,5 % PVA Eiskonzentration: 20 %
Direkt nach Produktion			
48 h nach Produktion			
	Zusatzstoff: 10 % Ethanol + Corin + 0,5 mg/l AFGP Eiskonzentration: 20 %	Zusatzstoff: 10 % Ethanol + Corin + 3 mg/l AFGP Eiskonzentration: 20 %	Zusatzstoff: 10 % Ethanol + Corin Eiskonzentration: 20 % Nachproduktion
Direkt nach Produktion			
48 h nach Produktion			

Abbildung 14: Bilder der Eispartikel der verschiedenen Versuchsreihen jeweils frisch produziert und 48 h gealtert (Anm.: die vier unteren Bilder wurden aus Gründen der besseren Erkennbarkeit freigestellt und haben daher einen weißen Hintergrund).

Die bereits erwähnten Agglomerate ergeben in der Auswertung die, in Abbildung 15 dargestellten Verteilungen. Es ist erkennbar, dass sich in der reinen Ethanol Lösung ein ausgewogenes Verhält-

nis von Einzelpartikeln bis hin zu Agglomeraten der Klasse „nicht zählbar“ befindet. Wie zu erwarten, wächst der Anteil an Einzelpartikeln über die Speicherdauer an. Schon die Zugabe des notwendigen Korrosionsschutzmittels (Corin, Cooltech GmbH, Deutschland) begünstigt die initiale Agglomeration stark. Die Klassen der großen Agglomerate wachsen deutlich erkennbar an. Dies führt auch bei gealtertem Eisbrei zu einer erhöhten Häufigkeit von großen Partikeln. Die Messung mit Corin muss hier als Basismessung verwendet werden, da in realen Anlagen aus Korrosionsgründen kein reines Ethanol-Wasser Gemisch eingesetzt wird.

Werden rekristallisationshemmende Zusätze hinzugegeben, steigt die Anzahl der Einzelpartikel von 10 % auf ein Maximum von 26 % an. Gleichzeitig reduziert sich die Menge der großen Agglomerate. PVA hat hierbei im Vergleich zur Basislösung nur einen sehr schwachen Effekt. Deutlicher fällt die Zugabe von AFGP beim Agglomerationsverhalten auf. Durch die Zugabe von 5 mg/l AFGP wird die initiale Agglomeration leicht vermindert, die Anzahl der Agglomerate nach 48 h Speicherung nähert sich den Werten von reinem Ethanol.

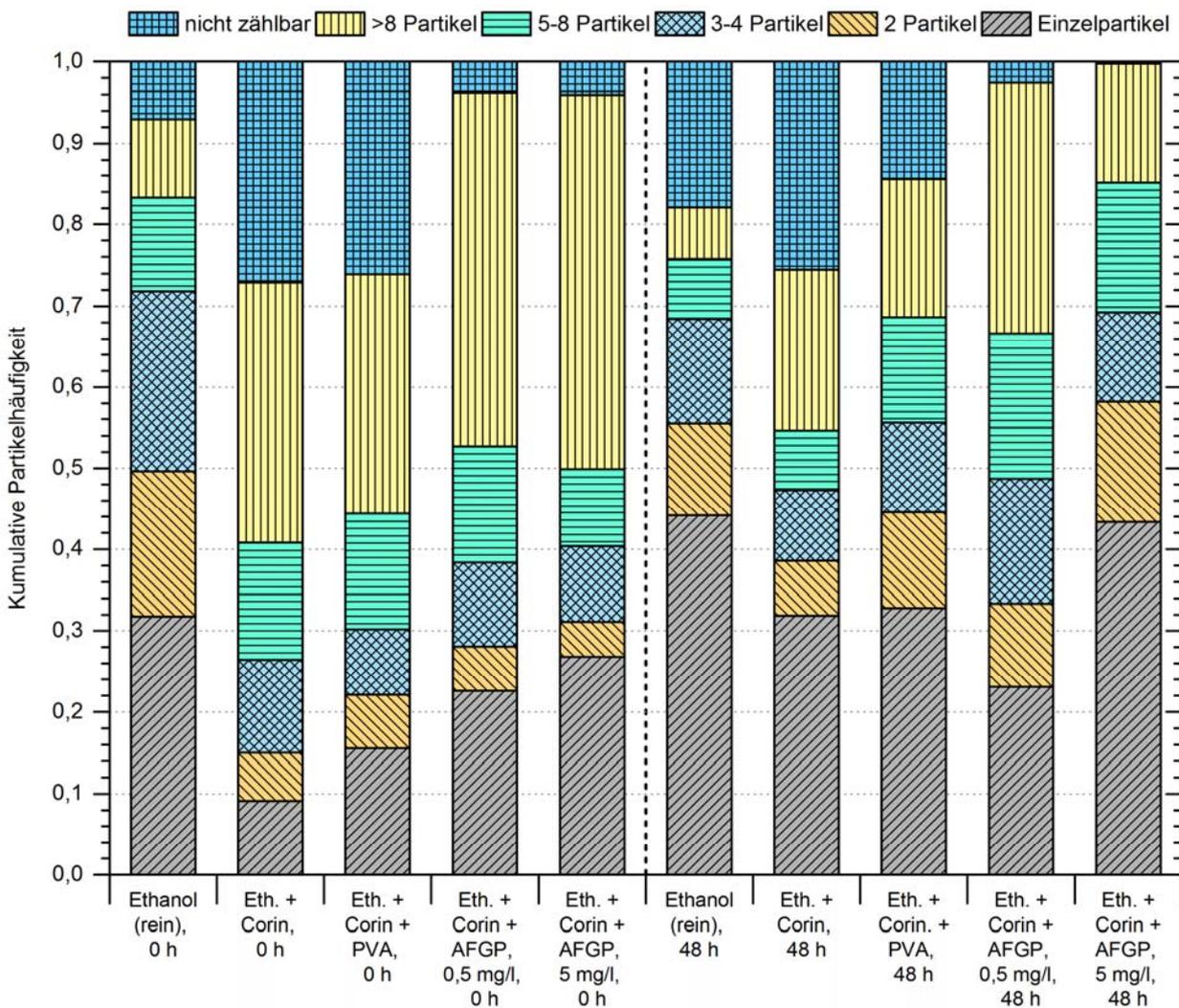


Abbildung 15: Partikelagglomeration für ausgewählte Versuche mit ethanolbasierten Lösungen

Bei der Auswertung der Partikelgrößen sollen, wie bereits geschildert, die gesamten Agglomerate und die Klasse der Einzelpartikel analysiert werden. Die Größen- und Formänderung der Agglomerate ist in den beiden Diagrammen in Abbildung 16 dargestellt.

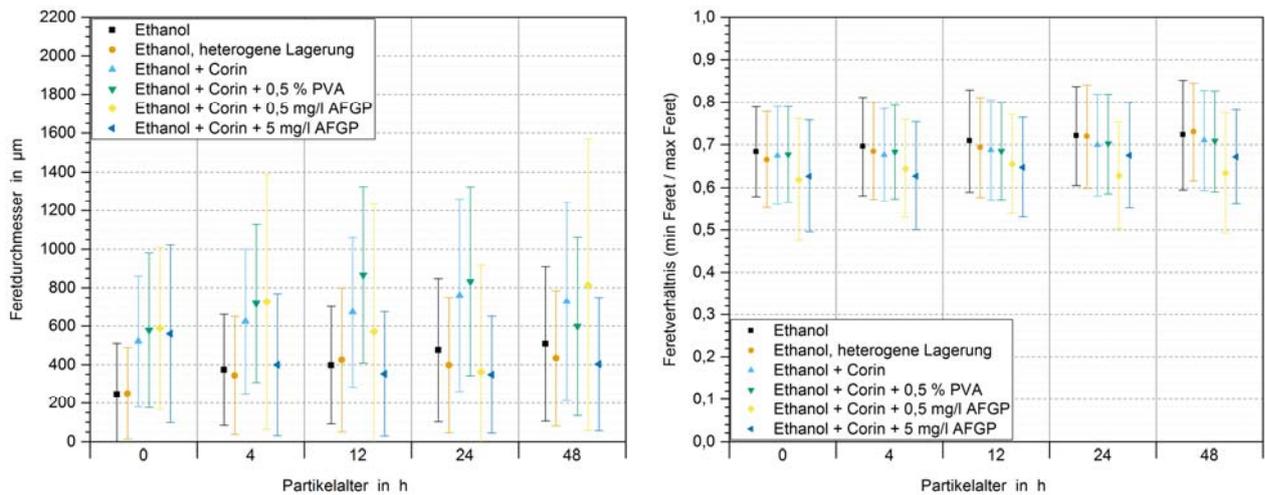


Abbildung 16: Feret-Durchmesser und Feret-Verhältnis der Agglomerate über die Speicherdauer für ausgewählte Versuche mit ethanolbasierten Lösungen

Aus den Agglomeratgrößen, bestimmt über den Feret-Durchmesser, kann geschlossen werden, dass bei Ethanol kein Unterschied zwischen homogener und heterogener Speicherung besteht. Da in Eisbreisystemen, die als Sekundärsysteme betrieben werden überwiegend homogene Speicherung Anwendung findet, wird für die weiteren Versuche nur die homogene Speicherung verwendet. Hier bewirkt die Zugabe des Korrosionsschutzes ein Anstieg des Feret-Durchmessers der Agglomerate. Bei den initialen Partikeln ist keine signifikante Veränderung für alle Zusatzstoffe zur Basismessung (Ethanol + Corin) erkennbar. Mit steigender Speicherdauer vergrößern sich die Agglomerate im Durchmesser. PVA und AFGP in geringer Konzentration haben keinen feststellbaren, positiven Einfluss. Bei der Auswertung der Messungen mit Zugabe 0,5 mg/l AFGP sind auffällig viele große Agglomerate vorhanden. Auch stellte sich diese Messung ab 24 h Speicherdauer als nur schwer durchführbar und auswertbar heraus. Es konnte auffällig oft ein vollständiges Verblocken des Messsystems beobachtet werden. Es muss damit gerechnet werden, dass im System Agglomerate existieren, die nicht durch die engen Querschnitte des Messsystems passen. Bei sehr hoher AFGP-Konzentration von 5 mg/l ist das Wachstum der Agglomerate unterdrückt und der Feret-Durchmesser ist ähnlich dem von reinem Ethanol-Wasser-Gemisch.

Beim Feret-Verhältnis der Agglomerate, existieren keine signifikanten Unterschiede und zeitlichen Veränderungen. Die Agglomerate mit AFGP sind ab Eiserzeugung minimal ovaler. Dies bleibt auch im zeitlichen Verlauf bestehen.

Abbildung 17 zeigt, bei Auswertung der Klasse der Einzelpartikel, deren zeitliche Veränderung für ausgewählte Versuche. Die initiale Partikelgröße der Einzelpartikel ist für alle Versuche nahezu identisch. Tendenziell ist der erwartete Anstieg des Feret-Durchmessers erkennbar. Bei der Zugabe von PVA ist keine Änderung des Feret-Durchmessers im Vergleich zur Basismessung erkennbar, dieser steigt von initial 100 µm auf 160 µm an. Beim Zusatzstoff AFGP ist deutlich die rekristallisationshemmende Wirkung bei den Einzelpartikeln erkennbar. Für beide Konzentrationen bleiben die Durchmesser unter 150 µm. Auch bei der Betrachtung des Feret-Verhältnisses zeigt sich ein sehr enges Feld der Werte. Das Feret-Verhältnis steigt für alle Messungen mit der Zeit leicht an. Dies deutet auf eine Tendenz zur Kugelform hin. Dieses Verhalten ist so auch zu erwarten. Die Partikel mit dem Zusatzstoff AFGP zeigen für beide Konzentrationen, wie auch bei den Agglomeraten, eine Tendenz zu ovaleren Partikel. Die Werte dieser Messungen weichen wieder leicht von den anderen Messreihen ab.

Beim Propylenglykol ist der Korrosionsschutz bereits enthalten und muss nicht zugegeben werden. Somit entfällt hier eine Reinstoffmessung. Eingesetzt wird der kommerzielle Kälteträger

Antifrogen L der Firma Clariant. In der Abbildung 18 ist die Verteilung der Agglomeratklassen für die Propylenglykol Versuche dargestellt. Wie bereits bei den Ethanol Versuchen wird die initiale Verteilung aller Versuche mit der gealterten Verteilung verglichen.

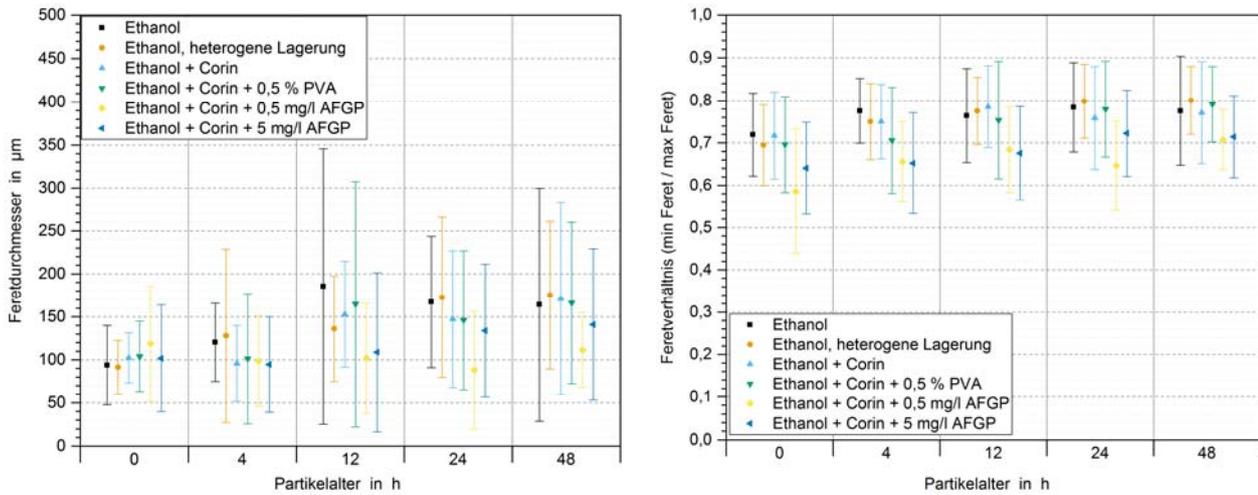


Abbildung 17: Feret-Durchmesser und Feret-Verhältnis der Klasse „Einzelpartikel“ über die Speicherdauer für ausgewählte Versuche mit ethanolbasierten Lösungen

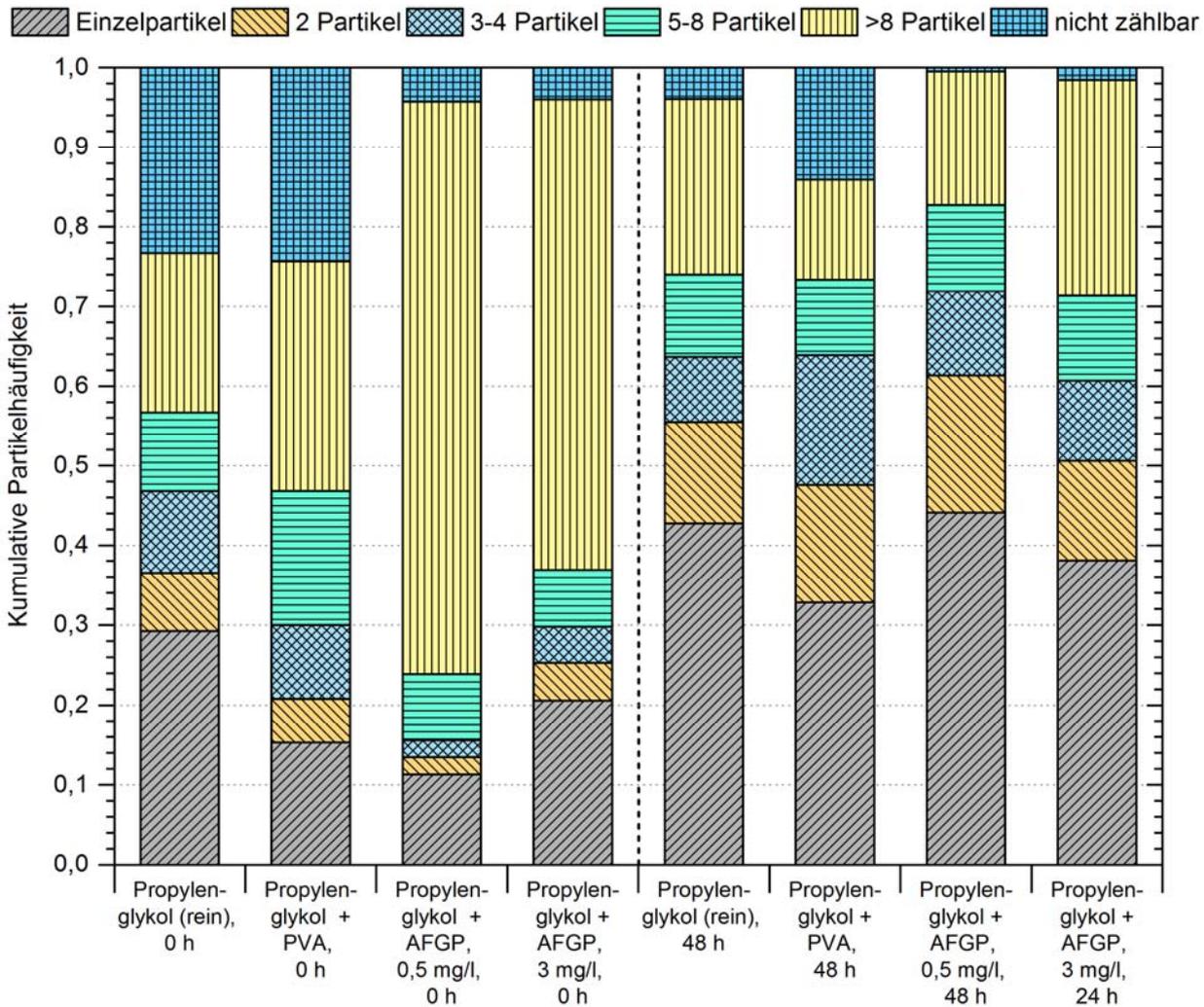


Abbildung 18: Partikelagglomeration bei den Versuche mit propylenglykolbasierten Lösungen

Deutlich erkennbar ist die stark agglomerationsfördernde Wirkung der Zusatzstoffe. Gerade der Zusatzstoff AFGP fördert die Agglomeration sehr stark, sodass im initialen Eisbrei die meisten Partikel in großen Agglomeraten gebunden sind. Die Klassen der kleinen Agglomerate (2-8 Partikel pro Agglomerat) sind nur in nicht relevanter Anzahl vorhanden. Die agglomerationsfördernde Wirkung ist auch in der Handhabung des Eisbreis erkennbar. Die Versuche mit AFGP als Zusatzstoff zeigten sich als nur sehr schwer mess- und auswertbar. Durch die großen Agglomerate war es problematisch den Eisbrei durch das Analysesystem zu fördern. Beim System mit 3 mg/l AFGP war nach 24 kein Messpunkt mehr möglich. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde auch für diesen Zusatzstoff auf eine Messung der rheologischen Parameter verzichtet. Hier wäre eine Verblockung des Messsystems schon bei niedrigem Eisgehalt zu erwarten gewesen.

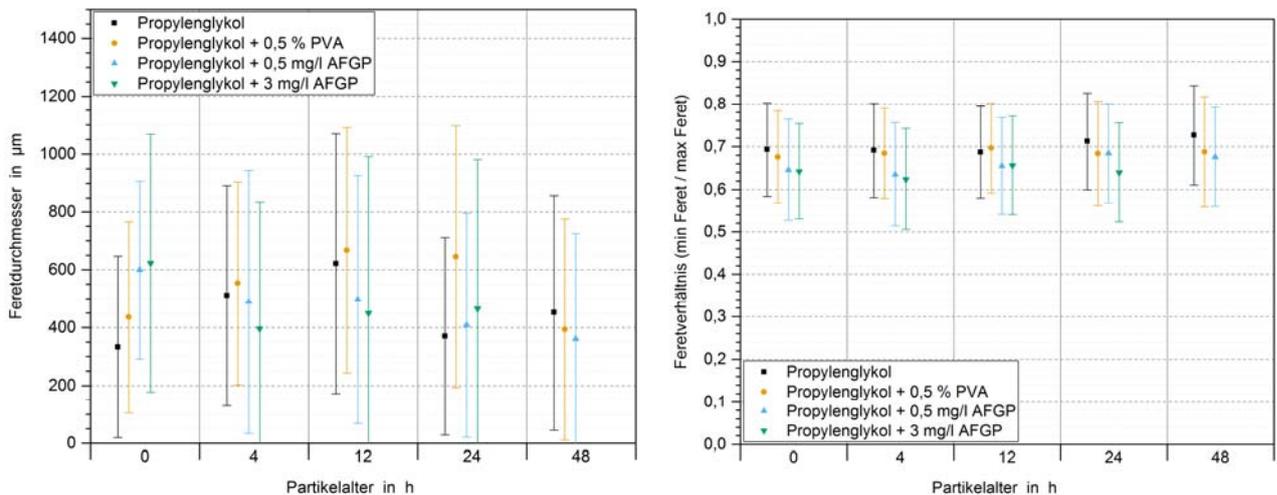


Abbildung 19: Feret-Durchmesser und Feret-Verhältnis der Agglomerate über die Speicherdauer für die Versuche mit propylenglykolbasierten Lösungen

Bei der Analyse des Feret-Durchmessers (Abbildung 19) zeigen sich die Auswirkungen der Agglomerate deutlich. Die beiden Versuchsreihen mit AFGP haben bei der initialen Eisbildung deutlich größere Partikel mit einer größeren Spreizung der Werte. Dies kehrt sich jedoch in den ersten Stunden der Speicherung um. Als Begründung für dieses Verhalten ist ein Zerfallen der Agglomerate anzunehmen. Aus dem zeitlichen Verlauf der Agglomeratklassen ist dies auch zu erkennen. Nach bereits 4 Stunden sinkt die Anzahl der Agglomerate in den großen Klassen signifikant ab und bleibt dann bis Messende nahezu konstant. Die Partikel zerfallen im System durch Kontakt mit dem Rührer oder anderen festen Teilen der Anlage.

Werden zum Vergleich der Ergebnisse aus dem statischen System nur die Einzelpartikel betrachtet (Abbildung 20), so ist zu erkennen, dass ohne Zugabe rekristallisationshemmender Substanzen der Partikeldurchmesser der Einzelpartikel zunimmt. Alle beiden getesteten Stoffe können als rekristallisationshemmend identifiziert werden. Die initiale Partikelgröße und deren Standardabweichung ist bei reinem Propylenglykol geringer, als bei den Versuchen mit Zusatzstoffen. Das Feret-Verhältnis verhält sich ähnlich den Ergebnissen aus den Ethanol Versuchen. Die Partikel sind generell von rundlicher Form, werden mit steigender Speicherzeit tendenziell runder. Die rekristallisationshemmenden Stoffe haben auch im Propylenglykol einen leichten Einfluss auf das Feret-Verhältnis. Die Untersuchungen mit rekristallisationshemmenden Stoffen bilden ab Erzeugung eher ovale Partikel. Diese Form ändert sich nur minimal.

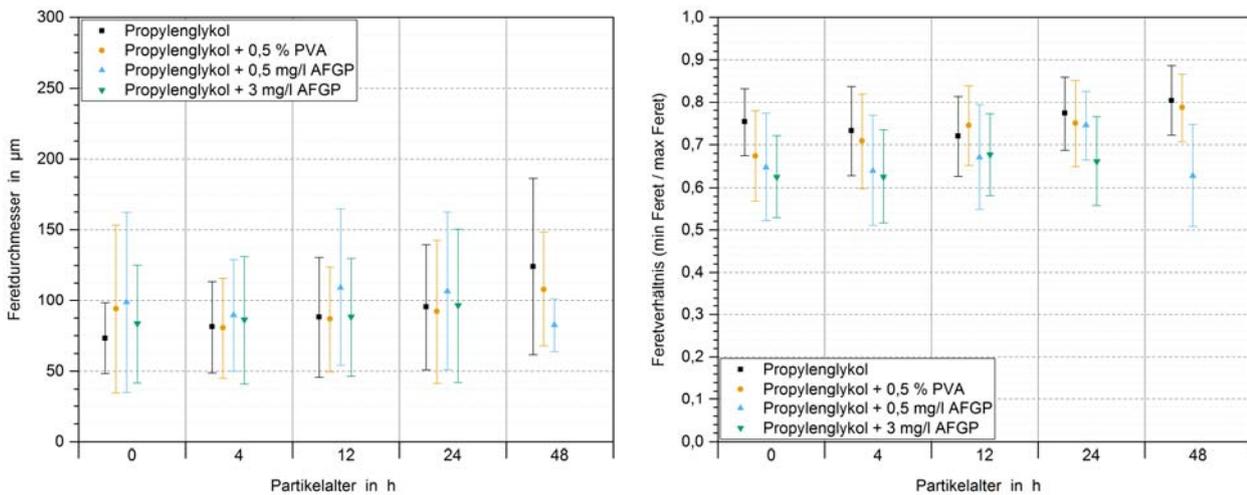


Abbildung 20: Feret-Durchmesser und Feret-Verhältnis der Klasse „Einzelpartikel“ über die Speicherdauer für die Versuche mit propylenglykolbasierten Lösungen

Arbeitspaket 4: Auswirkungen auf die rheologischen Parameter

Zur Messung der rheologischen Parameter in Eisbreigemischen existiert eine Prüfstrecke an der Hochschule Karlsruhe. Diese ist mit dem Langzeitspeicher verbunden und ermöglicht somit die Untersuchung von Eisbrei nach Speicherung über einen definierten Zeitraum. Die Messstrecke verfügt über eine regelbare Pumpe, ein Massenstrommessgerät, diverse Temperatursensoren und eine Differenzdruckmeseinrichtung. Der Druckverlust des Mediums kann über zwei unterschiedlich lange Messstrecken mit einem kreisförmigen Strömungsquerschnitt von 5 mm gemessen werden. Somit ist es möglich, ein breiteres Spektrum an Stoffen mit angemessener Auflösung zu untersuchen. Ein Schema des Prüfstands ist in Abbildung 21 dargestellt. Um die Ergebnisse vergleichen zu können, wird der normierte Druckverlust ausgewertet.

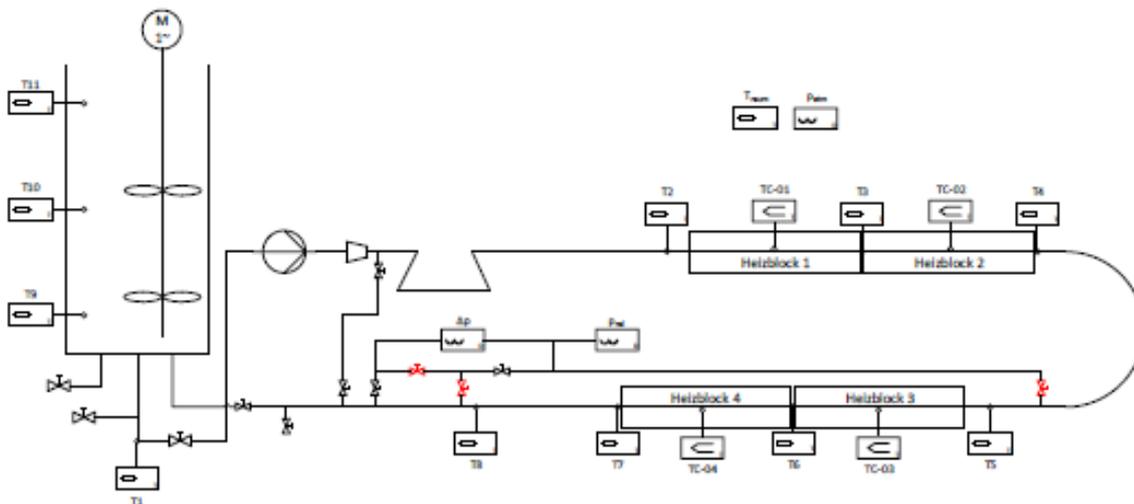


Abbildung 21: Schematischer Aufbau rheologischer Prüfstand

Um einen Überblick über das Druckverlustverhalten von Eisbrei zu bekommen, wurden zunächst Versuche mit stetig steigendem Eisgehalt bei fixierter Strömungsgeschwindigkeit durchgeführt. Als Basis dient der bekannte Eisbrei mit 10 % Ethanol und Korrosionsschutz. Die Eiskonzentration wird über den Versuch stetig gesteigert und der Druckverlust gemessen. Als Abbruchkriterien gelten das Ende des Messbereichs und ein Verblocken des Messsystems durch zu hohen Eisge-

halt. Bei niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten tritt ein Verblocken wesentlich früher ein, als bei höheren. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Abbildung 22 dargestellt. Deutlich erkennbar sind die erwarteten Druckverlustanstiege mit steigender Strömungsgeschwindigkeit und mit steigendem Eisgehalt. Der Anstieg des Druckverlusts im Bereich 0 bis 15 % Eis ist relativ gering. Ab einem Bereich von 15 bis 22 % Eis steigt der Druckverlust, abhängig von der Strömungsgeschwindigkeit, stärker an mit steigendem Eisgehalt. Dieser erhöhte Anstieg erklärt die Probleme, die bei der homogenen Speicherung des Eisbreis aufgetreten sind. Eine schlechte Durchmischung und stetige Vergletscherung des Tanks wurde auch hier ab einem Eisgehalt von 15 % beobachtet. Aus diesem Druckverlustanstieg lässt sich auch der erhöhte Energiebedarf für den Rührer bei hohem Eisgehalt erklären. Eine Beschränkung des Eisgehalts für die Untersuchungen von ursprünglich 30 % auf 20 % ist nach diesen Erkenntnissen ein durchaus sinnvolles Vorgehen.

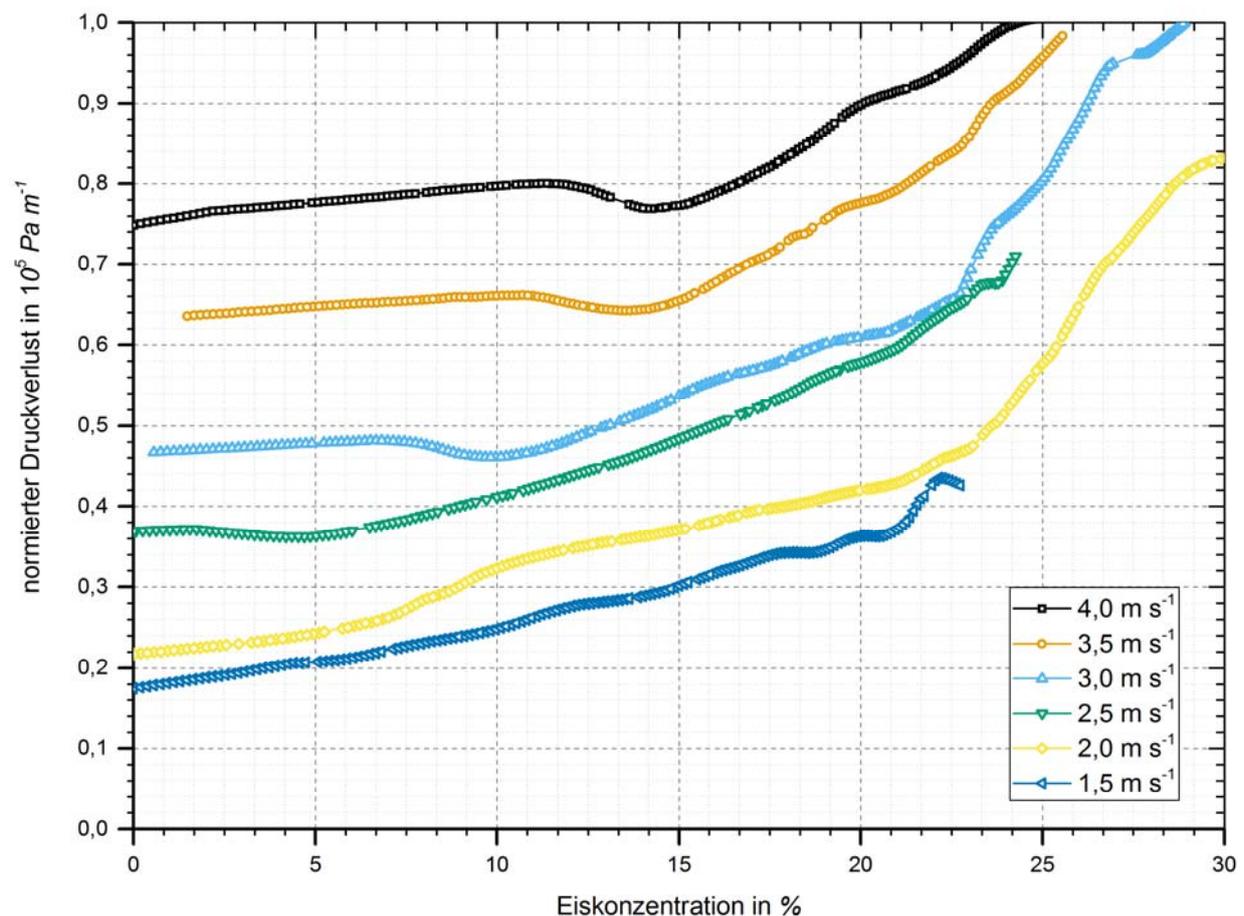


Abbildung 22: Druckverlust mit steigendem Eisgehalt für Eisbrei mit einer Grundkonzentration von 10 % Ethanol

Ziel der rheologischen Untersuchungen ist es festzustellen, ob die Zugabe der rekristallisationshemmenden Stoffe eine Veränderung, ggf. eine Verbesserung der rheologischen Parameter in Bezug auf den Basiseisbrei bringt. Aus Kostengründen wurde, wie geplant, mit den Messungen des rekristallisationshemmenden Zusatzstoffs PVA nach den Basismessungen begonnen. Die Ergebnisse können dann, zusammen mit der Auswertung der Partikel, auf den Stoff AFGP übertragen werden. Bei einer zu erwartenden Verbesserung der rheologischen Parameter, wird der Zusatzstoff AFGP auch getestet.

Um den Einfluss des reinen PVAs zu verifizieren, wurden zunächst Messungen des Druckverlusts ohne Eispartikel bei der Temperatur von 0 °C durchgeführt. Die Temperatur wurde gewählt, da der übliche Referenzpunkt von 20 °C weit weg von der Anwendungstemperatur liegt. 0 °C liegt nahe dem Anwendungsbereich für Eisbrei, jedoch in ausreichendem Maße über dem Gefrierpunkt,

sodass eine Eisbildung ausgeschlossen werden kann. Die Diagramme in Abbildung 23 zeigen den normierten Druckverlust für den rein flüssigen Zustand der untersuchten Stoffe. Bei den Ethanolgemischen ist kein signifikanter Unterschied erkennbar. Nur im langsamen Strömungsbereich ist eine leichte Abweichung der Druckverlustwerte zu erkennen. Beim Propylenglykol weichen die Druckverlustwerte nach Zugabe von PVA um ca. 10 % von den Werten der Basislösung ab.

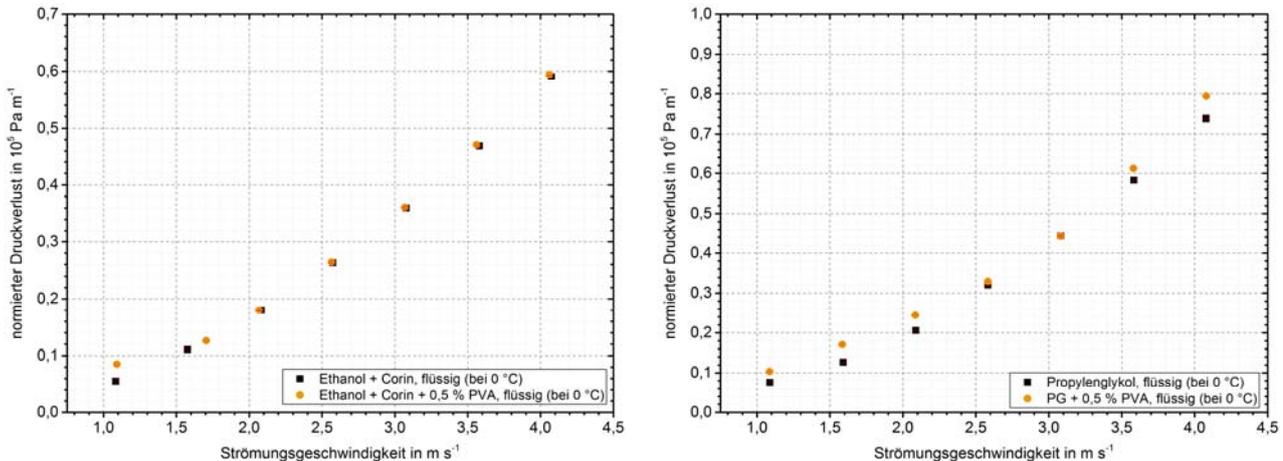


Abbildung 23: Normierter Druckverlust der rein flüssigen Kühlsole im Vergleich mit und ohne Zugabe von 0,5 % PVA für die Grundstoffe 10 % Ethanol und 20 % Propylenglykol.

Der Eisbrei, erzeugt aus den ethanolbasierten Grundgemischen, liefert die im Diagramm in Abbildung 24 gezeigten Druckverlustwerte. Deutlich erkennbar ist der Anstieg des Druckverlusts nach Zugabe von PVA. Hier liegen alle Messungen über den Referenzmessungen von reiner Ethanolösung. Eine Begründung hierfür ist die höhere Eiskonzentration. Aus den Partikelgrößen ist keine Begründung ableitbar, die einen derartigen Anstieg erklären würde. Bei gealtertem Eisbrei aus Ethanol, Corin und PVA verringert sich der Druckverlust. Dies kann auf die sinkende Eiskonzentration zurückgeführt werden.

Nach 48 h Speicherung stellte die Messung allerdings ein Problem dar. Trotz ähnlicher Partikelgrößen und geringerem Eisgehalt als in der Basislösung, konnten nicht alle Geschwindigkeiten gemessen werden. Es traten während der Messung immer wieder Verblockungen im Messsystem auf. Diese sind auch in den Fehlerbalken der Messung erkennbar. Bei einer Verblockung sinken der Druckverlust und die Strömungsgeschwindigkeit schlagartig ab, was zu einem Nachregeln der Pumpe führt und beim Lösen der Verblockung steigen Strömungsgeschwindigkeit und Druckverlust sprunghaft wieder an. Aus diesem Verhalten resultiert die große Standardabweichung der Messungen mit Verblockungsproblemen. Allgemein kann resümiert werden, dass große Agglomerate und angewachsene Partikel immer zu solch einer Verblockung mit stärker streuenden Messwerten geführt hat.

Bei auf Propylenglykol basierenden Eisbreimischungen, siehe Diagramm in Abbildung 25, ist ein ähnliches Verhalten wie bei Ethanol erkennbar. Die Druckverlustwerte der Messungen mit zusätzlich PVA liegen, trotz ähnlichem oder geringerem Eisgehalt, immer höher, als die des Basisbreis. Die abweichenden und sinkenden Druckverlustwerte des Eisbreis ohne PVA können auf den sinkenden Eisgehalt und die runder werdenden Partikel zurückgeführt werden. Beim Eisbrei mit PVA war, wie schon bei den Ethanol Messungen, eine deutliche Streuung der Messwerte erkennbar. Dies ist wieder auf ein partielles Verblocken im System zurückzuführen. Anders als beim auf Ethanol basierenden Eisbrei konnten hier alle Messungen durchgeführt werden. Ein vollständiges Verblocken des Systems blieb aus.

Aus strömungstechnischer Sicht muss von der Zugabe von PVA abgesehen werden. Ohne weitere, agglomerationsverhindernde Maßnahmen ist PVA nicht zu empfehlen. Auf die Messungen mit AFGP im großen System wird aufgrund der zu erwartenden negativen Ergebnisse verzichtet.

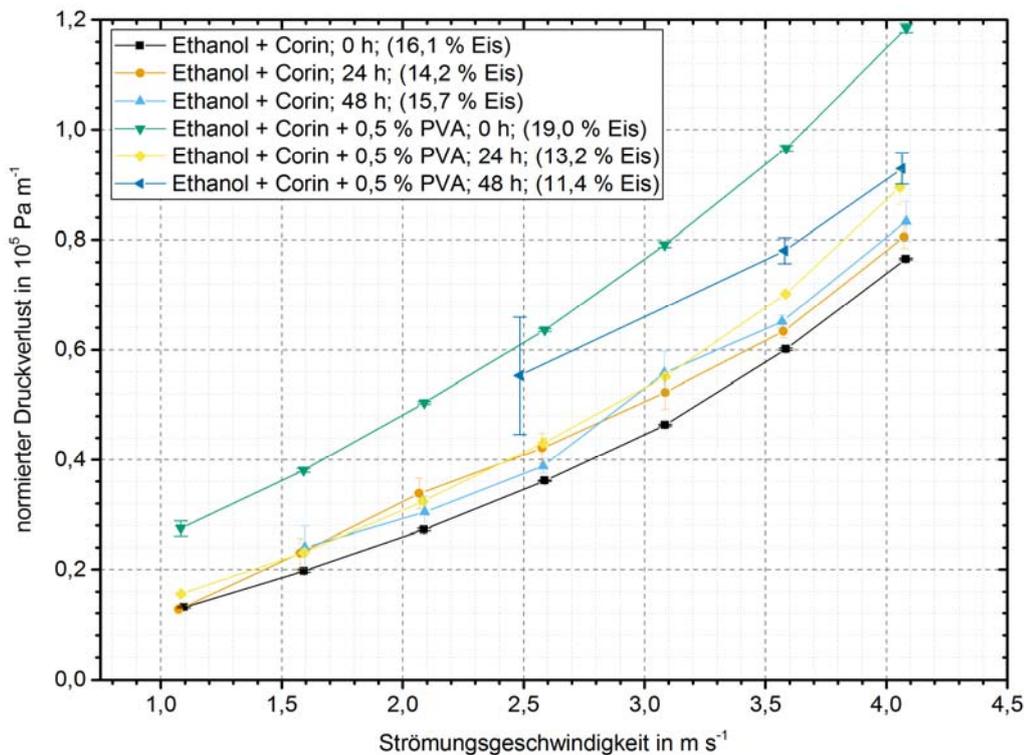


Abbildung 24: Normierter Druckverlust von ethanolbasierten Eisbreigemischen

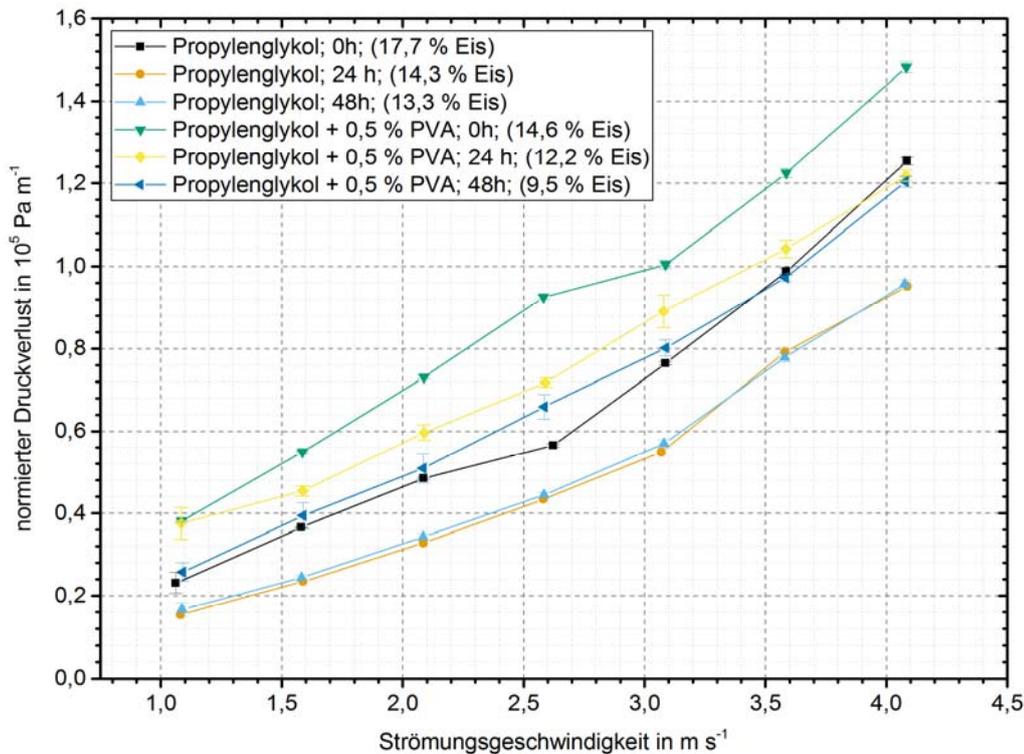


Abbildung 25: Normierter Druckverlust von propylenglykolbasierten Eisbreigemischen

Fazit

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die rekristallisationshemmenden Stoffe teilweise einen Einfluss auf die Partikelgrößen der Eispartikel haben. AFGP hat Auswirkungen in den untersuchten Grundstoffen Ethanol und Propylenglykol. PVA hat nur messbare Auswirkungen auf Partikel in Propylenglykol. Im Vergleich der beiden Systeme, ruhendes und dynamisches System, tritt im dynamischen System starke Agglomeration und somit Clusterbildung der Eispartikel auf. Werden nur die Einzelpartikel im dynamischen System betrachtet und mit denen aus dem ruhenden System verglichen, so werden ähnliche Tendenzen gemessen. Die Partikel sind im dynamischen System für alle Stoffe und Zeitpunkte größer als die im ruhenden System.

Vergleicht man die konkreten Werte der beiden Analysen, so liefert auch das dynamische System bei 15 % Ethanol einen mittleren Feret-Durchmesser von 50 μm bei 4 h, der sich nach 48 h Lagerung auf knapp über 100 μm vergrößert. Bei der Ethanollösung mit verringerter Ethanolkonzentration von 10 % sind die Einzelpartikel generell größer. Die Tendenz lässt sich aber dennoch gut mit dem ruhenden System vergleichen. Im dynamischen, wie auch im ruhenden System, wachsen die Partikel über die Lager-/Speicherzeit an. PVA hat in keinem ethanolbasierten System eine Wirkung. AFGP zeigt in beiden Systemen dieselbe Wirkung. Die Einzelpartikel wachsen nur noch minimal über die Zeit. Allerdings begünstigt die Zugabe von AFGP, gerade in geringer Konzentration, die Bildung und den Verbleib von großen Agglomeraten. In Propylenglykol sind die Werte der Einzelpartikel ebenfalls sehr gut vergleichbar. Hier werden mittlere Feret-Durchmesser von 50 μm bei 5 h und 110 μm bei 48 h im ruhenden System gemessen. Im dynamischen System sind die Einzelpartikel etwas größer. 70 μm bei 4 h und 120 μm bei 48 h. Abweichend sind die Ergebnisse mit den Zusatzstoffen PVA und AFGP. Im ruhenden System führen diese zu wesentlich kleineren initialen Partikeln. Im dynamischen System ist ein gegenteiliger Effekt zu beobachten. Die Einzelpartikel sind hier 78 bis 98 μm im Mittel größer, als die Partikel der Basislösung. Allerdings ist die Breite der Partikelgrößenverteilung mit Zusatzstoff auch wesentlich größer als in der Basislösung. Die Entwicklung der mittleren Partikelgröße verhält sich im dynamischen System analog zum ruhenden System. Es ist ein nur minimaler Anstieg des Partikeldurchmessers messbar. Obwohl keine wesentlichen Veränderungen im Agglomerationsverhalten erkennbar sind, führte die Zugabe der rekristallisationshemmenden Stoffe zu einer Verschlechterung der Fließeigenschaften. Direkte Auswirkungen konnten während der Partikelmessung festgestellt werden. Hier äußerte sich dies in einer Verschlechterung der Messbarkeit, bis hin zur vollständigen Verblockung des Eisbreis.

Die Ergebnisse des ruhenden Systems sind auf die Einzelpartikel des dynamischen Systems übertragbar. Die Agglomeration war im dynamischen System wesentlich stärker, als im ruhenden System. Gelingt es die Agglomerate zu eliminieren, so dienen die Untersuchungen im ruhenden System auch zukünftig als Indikator für die Identifikation vielversprechender Stoffe zur Wachstumshemmung.

Eine Empfehlung für die Zugabe der untersuchten, rekristallisationshemmenden Stoffe, ohne weitere Modifizierung des Eisbreis, kann aus rheologischer Sicht leider nicht gegeben werden. Basierend auf den interessanten Ergebnissen dieser Studie stehen die zukünftigen Ziele dennoch fest. Eine Modifizierung der Eispartikel ist weiterhin als sinnvoll anzusehen. Es muss ein Verfahren gefunden werden, mit dem die Agglomeration unterdrückt werden kann. Eine Zerstörung der Agglomerate wäre eine weitere Lösung. Im Nachgang an dieses Projekt werden weitere Untersuchungen am dynamischen System stattfinden, bei denen der Einsatz von Ultraschall für die Auflösung der Agglomerate getestet wird. Hierbei ist geplant nach Untersuchungen der Wirkweise des Ultraschalls in der Basislösung nochmals die positiv getesteten, rekristallisationshemmenden Stoffe einzusetzen. Es wird erwartet, dass eine Kombination aus beidem einen positiven Einfluss auf Eisbreigemische hat.

Literatur

- BUDKE, C. und T. KOOP, 2006. Ice recrystallization inhibition and molecular recognition of ice faces by poly(vinyl alcohol) [online]. *Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry*, 7(12), 2601-2606. ISSN 1439-4235. Verfügbar unter: doi:10.1002/cphc.200600533
- DAVIES, P.L., 2014. Ice-binding proteins: a remarkable diversity of structures for stopping and starting ice growth [online]. *Trends in biochemical sciences*, 39(11), 548-555. ISSN 0968-0004. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.tibs.2014.09.005
- EGOLF, P.W. und M. KAUFFELD, 2005. From physical properties of ice slurries to industrial ice slurry applications [online]. *International Journal of Refrigeration*, 28(1), 4-12. ISSN 01407007. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.ijrefrig.2004.07.014
- EUROPÄISCHES PARLAMENT UND EUROPÄISCHER RAT, 2014. *Verordnung (EU) Nr. 517/2014 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. April 2014 über fluorierte Treibhausgase und zur Aufhebung der Verordnung (EG) Nr. 842/2006 Text von Bedeutung für den EWR. F-Gas-Verordnung.*
- GAUKEL, V., A. LEITER und W.E. SPIEß, 2014. Synergism of different fish antifreeze proteins and hydrocolloids on recrystallization inhibition of ice in sucrose solutions [online]. *Journal of Food Engineering*, 141, 44-50. ISSN 02608774. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.jfoodeng.2014.05.016
- GUILPART, J., E. STAMATIOU, A. DELAHAYE und L. FOURNAISON, 2006. Comparison of the performance of different ice slurry types depending on the application temperature [online]. *International Journal of Refrigeration*, 29(5), 781-788. ISSN 01407007. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.ijrefrig.2005.11.009
- HANSEN, T., M. RADOSEVIC, M. KAUFFELD und T. ZWIEG, 2003. Investigation of Ice Crystal Growth and Geometrical Characteristics in Ice Slurry (RP-1166) [online]. *HVAC&R Research*, 9(1), 19-32. ISSN 1078-9669. Verfügbar unter: doi:10.1080/10789669.2003.10391054
- HARTEL, R.W., 2001. *Crystallization in foods*. Gaithersburg, Md.: Aspen Publishers. Aspen food engineering series. ISBN 9780834216341.
- INADA, T. und S.-S. LU, 2003. Inhibition of Recrystallization of Ice Grains by Adsorption of Poly(Vinyl Alcohol) onto Ice Surfaces [online]. *Crystal Growth & Design*, 3(5), 747-752. ISSN 1528-7483 [Zugriff am: 27. Januar 2016]. Verfügbar unter: doi:10.1021/cg0340300
- KOFFLER, M. und M. KAUFFELD, 2016. Particle size distribution in ice slurry systems-analysis of dual-view particle images. In: INTERNATIONAL INSTITUTE OF REFRIGERATION, Hg. *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. ISBN 978-2-36215-015-9.
- KOFFLER, M., J. SCHAFF und M. KAUFFELD, 2015. Particle Size Distribution in Ice Slurry Systems - Setup and Analysis. In: INTERNATIONAL INSTITUTE OF REFRIGERATION, Hg. *Proceedings of the 24th IIR International Congress of Refrigeration*. Paris: International Institute of Refrigeration.
- KUMANO, H., T. HIRATA, Y. HAGIWARA und F. TAMURA, 2012. Effects of storage on flow and heat transfer characteristics of ice slurry [online]. *International Journal of Refrigeration*, 35(1), 122-129. ISSN 01407007 [Zugriff am: 6. Juni 2013]. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.ijrefrig.2011.09.004
- LEITER, A., A. LUDWIG und V. GAUKEL, 2017. Influence of heating temperature, pH and ions on recrystallization inhibition activity of κ-carrageenan in sucrose solution [online]. *Journal of Food Engineering*, 195, 14-20. ISSN 02608774. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.jfoodeng.2016.09.016
- LEITER, A., S. RAU, S. WINGER, C. MUHLE-GOLL, B. LUY und V. GAUKEL, 2016. Influence of heating temperature, pressure and pH on recrystallization inhibition activity of antifreeze protein type III [online]. *Journal of Food Engineering*, 187, 53-61. ISSN 02608774. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.jfoodeng.2016.04.019
- PREUß, G., 2011. *Energiebedarf für Kältetechnik in Deutschland. Eine Abschätzung des Energiebedarfs von Kältetechnik in Deutschland nach Einsatzgebieten*. Frankfurt am Main.
- VENKETESH, S. und C. DAYANANDA, 2008. Properties, Potentials, and Prospects of Antifreeze Proteins [online]. *Critical Reviews in Biotechnology*, 28(1), 57-82. Critical Reviews in Biotechnology. Verfügbar unter: doi:10.1080/07388550801891152