

**RHEOLOGISCHE EIGENSCHAFTEN VON  
PARAFFIN/WASSER-DISPERSIONEN ALS  
PHASE CHANGE SLURRY**

Dissertation

**Tobias Kappels**

Bochum 2016



# Rheologische Eigenschaften von Paraffin/Wasser- Dispersionen als Phase Change Slurry

---

Dissertation  
zur  
Erlangung des Grades  
Doktor-Ingenieur

der  
Fakultät für Maschinenbau  
der Ruhr-Universität Bochum

von

Tobias Kappels  
aus Duisburg

Bochum 2016

Dissertation eingereicht am: 11. April 2016

Tag der mündlichen Prüfung: 01. Juni 2016

Erster Referent: Prof. Dr.-Ing. Marcus Petermann  
Lehrstuhl für Feststoffverfahrenstechnik  
Ruhr-Universität Bochum

Zweiter Referent: Prof. Dr.-Ing. Roland Span  
Lehrstuhl für Thermodynamik  
Ruhr-Universität Bochum

## DANKSAGUNG

Die vorliegende Dissertation entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Bereich Energie am Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT in Oberhausen. Meinen Kollegen dort möchte ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre danken und den Freiraum, der für die wissenschaftliche und persönliche Entfaltung gegeben wird und so letztlich die Entstehung dieser Arbeit ermöglicht hat. Einen großen Anteil daran hatte auch die Unterstützung mit Rat und Tat bei den vielen Widrigkeiten, die sich im Laufe einer Promotion auftun.

Besonderer Dank gilt meinem langjährigen Bürokollegen Lucian Hanu, der mit seiner Erfahrung sowie seiner ruhigen und freundlichen Art viel zum Erhalt meiner Motivation beigetragen hat. Den anderen (ehemaligen) Kollegen meiner Arbeitsgruppe Clemens Pollerberg, Michael Joemann und Peter Schwerdt danke ich besonders für die fachliche Unterstützung. Meiner Abteilungsleiterin Barbara Zeidler-Fandrich danke ich für die Entlastung in der Endphase der Dissertation und das intensive Korrekturlesen.

Den anderen Doktoranden der Bashing- und Schreibgruppen danke ich für die ausführlichen Diskussionen und die motivierende Arbeitsatmosphäre. Bei Marcus Budt und Thorsten Seipp möchte ich mich besonders für die kreativen Gedankenspiele bedanken, die immer wieder für eine willkommene Ablenkung sorgten. Damit einher gingen oft besonders konzentrierte und produktive Arbeitsabschnitte. Carsten Beier danke ich für die vielen nicht-fachlichen aber dennoch sehr lehrreichen Diskussionen.

Mein Dank gilt auch meinem Doktorvater Prof. Marcus Petermann für seine wohlwollende und motivierende Art der Betreuung und dass er die auftretenden Hürden immer deutlich weniger kritisch gesehen hat als ich. Stefan Pollak vom Lehrstuhl für Feststoffverfahrenstechnik danke ich, dass er mir eine kurzfristige Nutzung der Rotationsrheometer des Lehrstuhls ermöglicht hat. Des Weiteren möchte ich mich bei Prof. Roland Span für die konstruktiv-kritischen Nachfragen und die Zeit, die er sich als Koreferent schon außergewöhnlich frühzeitig genommen hat, bedanken.

Auch der technischen Abteilung am Institut möchte ich an dieser Stelle meinen Dank aussprechen. Ohne sie wäre der Aufbau meiner Versuchsanlage kaum möglich gewesen. Besonders hervorheben möchte ich hier Nermin Adrovic, Peter Scheuern, Markus Gläßer, Günter Drißen, Joachim Hillers und Alexander Heinrichs.

Meinen studentischen Mitarbeitern möchte ich dafür danken, dass sie mir viele Arbeiten abgenommen haben, die neben meiner Dissertation am Institut anstanden. Stellvertretend sind hier Karol Sarosiek, Tobias Kohlen, Tobias Scholz und Vincent Bürk zu nennen, die mich über einen längeren Zeitraum hinweg begleitet haben.

Schließlich möchte ich den größten Dank meiner Familie aussprechen. Meine Eltern Cornelia Kappels und Michael Steinbach haben mich stets in meiner persönlichen Entwicklung gefördert und in meinen Entscheidungen bestärkt. Meine Lebensgefährtin Meike Priehn hat stets ein offenes Ohr und ermunterndes Wort für mich und jede Ablenkung von der Dissertation war mir sehr willkommen.

## KURZFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit werden die rheologischen Eigenschaften von Phasenwechselfluiden (engl. Phase Change Slurries, PCS) charakterisiert und in einem mathematischen Fluidmodell beschrieben. PCS speichern thermische Energie aufgrund ihres fest-flüssig Phasenwechsels und ermöglichen gleichzeitig den Transport dieser Energie. Eine Klasse der PCS bilden die Paraffin/Wasser-Dispersionen, bei denen Paraffine als Latentwärmespeicher mit hoher Speicherkapazität in Wasser als kontinuierliche Phase dispergiert sind. Diese PCS vereinen die hohe Energiedichte der Paraffine mit den Transporteigenschaften von Wasser.

Für Paraffin/Wasser-Dispersionen wird eine wesentliche Abhängigkeit der rheologischen Eigenschaften von Paraffinkonzentration, Temperatur, Phasenzustand und den Strömungsverhältnissen angenommen. Die Kenntnis dieser Eigenschaften ist für die Auslegung in allen thermischen Energiespeicher- und Versorgungssystemen erforderlich. Aufgrund des Phasenwechsels des Paraffins kommt es zu deutlichen Abweichungen von bisher bekanntem Fluidverhalten, da das Fluid von einer Suspension zu einer Emulsion wechselt.

In der vorliegenden Arbeit werden daher zur Charakterisierung der rheologischen Eigenschaften von Paraffin/Wasser-Dispersionen experimentelle Untersuchungen in einem Rohrviskosimeter durchgeführt. Dabei werden die Parameter Scherrate, Temperatur, Paraffinkonzentration und Phasenzustand variiert und deren Einflüsse messtechnisch erfasst. Anschließend werden die Auswirkungen der Parameter auf die Fließeigenschaften analysiert und es wird ein entsprechendes Fluidmodell zur mathematischen Darstellung abgeleitet.

Die Ergebnisse bestätigen die angenommene Abhängigkeit der Fließeigenschaften von den genannten Parametern. Das bereits bekannte Potenzgesetz wird erweitert, um diese Abhängigkeiten in einem Fluidmodell abzubilden. Paraffin/Wasser-Dispersionen sind scherverdünnende Fluide, bei denen die Viskosität einer Potenzfunktion entsprechend über der Scherrate abnimmt. Der Einfluss der Temperatur ist näherungsweise linear, wobei eine Temperatursteigerung ein Absinken der Viskosität verursacht. Eine steigende Paraffinkonzentration bewirkt eine quadratische Zunahme der Viskosität. Im Phasenwechsel von fest nach flüssig fällt die Viskosität sprunghaft ab. Weiterhin unterscheiden sich die Abhängigkeiten der Einflussgrößen je nach Phasenzustand.

Auf Basis der gewonnenen Erkenntnisse ist es möglich, thermische Speicher- und Versorgungssysteme mit Paraffin/Wasser-Dispersionen in Abhängigkeit von ihren Betriebszuständen genauer auszuliegen. Die stark variierenden Fluideigenschaften erfordern eine genaue Abstimmung der Komponenten auf das eingesetzte Fluid und eine Anpassung bisheriger Regelkonzepte. Hierfür steht nun das im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelte Fluidmodell zur Verfügung. Dieses kann zudem mit geringem mathematischen Aufwand auf weitere PCS mit anderen Zusammensetzungen übertragen und angepasst werden.

## **ABSTRACT**

In this work the rheological properties of phase change slurries (PCS) were measured, characterized, and transferred into a mathematical fluid model. PCS are being used for transporting and storing thermal energy through the phase change process. An important class of PCS is paraffin/water dispersion in which paraffin is used as latent heat storage material with high melting enthalpy and water is chosen as continuous phase. Therefore PCS are combining the high energy storage capacity of paraffin with the flowing capability of water.

Rheological properties of paraffin/water dispersions strongly depend on paraffin concentration, temperature, state of phase, and flow conditions. Knowledge of these properties is of the major importance to design thermal energy storages and systems. Due to its phase change the fluid behaves highly different to commonly known fluids while it changes from a suspension to an emulsion.

Experimental investigations to characterize the rheological properties of paraffin/water dispersions were conducted using a capillary viscometer by varying the parameters shear rate, temperature, paraffin concentration, and state of phase. Afterwards, the influence of the parameters on the measured flow properties was analyzed. Finally, a fluid model was derived from the identified relations.

The results showed a clear dependency of the fluid properties on the above mentioned parameters. To represent this dependency the basic fluid model known as power law was extended by a set of parameters. Paraffin/water dispersions were identified as shear thinning fluids. The viscosity reductions dependency on the shear rate could be correlated using a power function. Viscosity decreases approximately inversely proportional with the temperature. Higher concentrations of paraffin increase the viscosity according to a square function. The phase change leads to a significant leap of the fluid properties. Compared to the suspension state the fluid shows a clearly lower viscosity as an emulsion. Additionally, the effects of other parameters on fluid properties were much lower in emulsion state.

Based on the knowledge gained through this work, it is now possible to accurately design thermal transport systems using paraffin/water dispersions now. The varying flow properties require a precise adjustment between the system components and the fluid used. Also previous control concepts can be optimized now. To do so, a fluid model has been developed within this work. With little mathematical effort this model can be adapted to PCS with other compositions.

**INHALTSVERZEICHNIS**

Danksagung .....	I
Kurzfassung .....	II
Abstract .....	III
Inhaltsverzeichnis.....	IV
Abkürzungen, Formelzeichen, Indizes.....	VIII
Abbildungsverzeichnis.....	XI
Tabellenverzeichnis .....	XVI
1 Einleitung.....	1
2 Theoretische Grundlagen.....	2
2.1 Speichermaterialien .....	2
2.2 Phasenwechselfluide.....	5
2.2.1 Unterscheidung der PCS-Systeme.....	6
2.2.2 Aufbau der Dispersion.....	6
2.2.3 Destabilisierungsmechanismen.....	7
2.2.4 Unterkühlungseffekt .....	9
2.3 Rheologie.....	11
2.3.1 Idealviskoses (newtonsches) Fluidverhalten.....	14
2.3.2 Anomalviskoses (nicht-newtonsches) Fluidverhalten.....	16
2.3.3 Temperaturabhängigkeit der Viskosität.....	20
2.3.4 Druckabhängigkeit der Viskosität.....	21
2.3.5 Korrektur nach Weissenberg/Rabinowitsch.....	21
2.3.6 Fluidströmungen .....	24
2.4 Viskositätsmodelle .....	27
2.4.1 Bekannte Fluidmodelle.....	28
2.4.2 Festlegung des Fließmodells .....	37
2.4.3 Berechnung der Modellparameter.....	37
2.5 Messmethoden .....	39
2.5.1 Rotationsviskosimeter.....	39
2.5.2 Kapillarviskosimeter .....	45
2.5.3 Sonstige .....	47
2.5.4 Festlegung der Messmethode.....	49
2.6 Stand der Forschung.....	52
3 Material.....	54

---

3.1	Materialauswahl.....	54
3.2	Charakterisierungsmethoden.....	55
3.2.1	Wärmemengen/Schmelzpunkte .....	55
3.2.2	Partikelgrößenverteilung.....	56
3.2.3	Dichte .....	58
3.2.4	Viskosität .....	59
3.2.5	Konzentration.....	59
3.3	PCS-Herstellung.....	60
3.4	Materialdaten.....	60
4	Versuchsanlage, Planung und Durchführung.....	61
4.1	Einflussfaktoren auf das Fluidmodell .....	61
4.1.1	Temperatureinfluss .....	61
4.1.2	Druckeinfluss .....	61
4.1.3	Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit.....	62
4.1.4	Einfluss der Rohrwand.....	62
4.1.5	Einfluss der Paraffinkonzentration.....	63
4.1.6	Einfluss der Additivkonzentration .....	63
4.2	Aufbau der Versuchsanlage.....	63
4.3	Kalibrierung der Messtechnik.....	72
4.4	Versuchsplanung und –durchführung.....	73
4.4.1	Versuchsplanung Rohrviskosimeter .....	73
4.4.2	Versuchsdurchführung .....	74
4.4.3	Vergleichs- und Überprüfungsmessungen mit Wasser.....	75
4.4.4	Reproduzierbarkeitsmessungen.....	76
4.4.5	Einfluss der Temperaturänderungsrate .....	77
4.4.6	Auswertungsmethodik .....	77
4.4.7	Vergleichsmessungen im Rotationsviskosimeter .....	78
5	Darstellung und Auswertung der Messergebnisse .....	80
5.1	Validierung des Messsystems .....	80
5.1.1	Reproduzierbarkeitsmessungen.....	80
5.1.2	Vergleichsmessungen mit Wasser.....	85
5.1.3	Rohrdurchmesser und Messabschnittslänge .....	85
5.1.4	Untersuchung der Temperaturänderungsrate.....	88
5.2	Vorauswahl der Messergebnisse.....	89
5.2.1	Beschränkung der ausgewerteten Messdaten.....	89

---

5.2.2	Vergleich von Temperaturrampen und einzelnen Temperaturpunkten.....	90
5.3	Übersicht der Messdaten .....	91
5.3.1	Exemplarische Darstellung von Rohdaten.....	91
5.3.2	Erstellung von Fließkurven aus Rohdaten .....	92
5.3.3	Übersicht der gesamten Messdaten .....	92
5.4	Einflussgrößen auf das Fluidverhalten .....	94
5.4.1	Scherrate .....	94
5.4.2	Temperatur.....	96
5.4.3	Phasenzustand.....	101
5.4.4	Paraffinkonzentration .....	103
5.5	Anpassung des Fluidmodells .....	107
5.5.1	Ermittlung der Modellparameter .....	108
5.5.2	Ergebnisse der Modellbildung.....	110
5.5.3	Modellvalidierung.....	113
5.6	Vergleichsmessungen im Rotationsviskosimeter .....	117
5.6.1	Referenzmessung mit Wasser .....	118
5.6.2	Messungen PCS .....	119
5.6.3	Vergleich der Modellparameter .....	122
6	Diskussion.....	125
6.1	Fehleranalyse .....	125
6.1.1	Fehler der Temperaturmessung.....	125
6.1.2	Fehler der Differenzdruckmessung .....	126
6.1.3	Fehler der Durchflussmessung .....	127
6.1.4	Fehler des Rohrdurchmessers.....	127
6.1.5	Gesamtfehler der Viskositätsmessung.....	128
6.2	Bewertung der Methodik .....	130
6.2.1	Bewertung der Messmethode.....	130
6.2.2	Bewertung von Versuchsplanung und Auswertung.....	131
6.2.3	Bewertung des Fluidmodells .....	132
6.3	Bewertung des Fließverhaltens.....	133
6.3.1	Änderung des Fließverhaltens im Phasenübergang.....	133
6.3.2	Zusammenfassung der Messergebnisse.....	136
6.3.3	Einordnung der Ergebnisse.....	137
6.4	Fazit .....	141
7	Zusammenfassung und Ausblick .....	143

---

7.1	Zusammenfassung.....	143
7.2	Ausblick .....	144
8	Literaturverzeichnis.....	146
Anhang	.....	154
Anhang A:	Stoffdaten Dispersionen .....	154
Anhang B:	Stoffdaten Paraffin.....	159
Anhang C:	Stoffdaten Wasser .....	160
Anhang D:	Versuchsplan der Messungen.....	161
Anhang E:	Modellparameter .....	163
Anhang F:	Messfehler Differenzdruck.....	163

**ABKÜRZUNGEN, FORMELZEICHEN, INDIZES**

<b>Abkürzung</b>	<b>Bedeutung</b>
CR	Controlled Rate
CS	Controlled Stress
DSC	Differential scanning calorimeter (dynamische Differenzkalorimetrie)
PCM	Phase Change Material
PCS	Phase Change Slurry
PEG	Polyethylenglykol
TS	Trockenmassegehalt
Vol	Volumen

<b>Formelzeichen</b>	<b>Einheit</b>	<b>Bedeutung</b>
$B$	Tesla	Magnetische Flussdichte
$C, c$	-	Konstante für Fluidmodelle von Careau und Tscheuchner
$Cl$	-	Korrekturfaktor
$D$	m	Durchmesser
$DSC$	mW/mg	DSC-Signal
$F$	N	Kraft
$G$	Pa	Schubmodul
$GL$	mW/mg	DSC-Signal der Grundlinie
$h$	m	Spaltabstand
$h_s$	kJ/kg	Schmelzenthalpie
$K_{Cr}$	-	Konstante für Fluidmodell von Cross
$K$	Pa s <sup>n</sup>	Konsistenzfaktor
$K'$	Pa s <sup>n</sup>	Allgemeiner Konsistenzfaktor
$L$	m	Zylinderlänge
$l_e$	m	Einströmlänge
$l$	m	Länge
$M_d$	Nm	Drehmoment
$m_T$	kg	Masse Trockensubstanz
$m_{ges}$	kg	Gesamtprobenmasse
$m$	-	Konstante
$n$	-	Fließindex
$n'$	-	Korrekturfaktor

Formelzeichen	Einheit	Bedeutung
$p$	Pa	Druck
$R$	m	Kegelradius, Rohrradius, Becherradius, Zylinderradius
$Re$	-	Reynoldszahl
$R_G$	-	Ideale Gaskonstante
$r$	m	Radius, radiale Koordinate
$T$	K	Absolute Temperatur
$TR$	K/min	Temperaturänderungsrate
$U$	V	Spannung
$u$	m/s	Strömungsgeschwindigkeit
$u$	-	Unsicherheit
$\dot{V}$	m <sup>3</sup> /s	Volumenstrom
$x$	-	Messgröße
$\alpha$	rad	Spaltwinkel/Kegelwinkel
$\beta$	-	Konzentration
$\dot{\gamma}$	1/s	Scherrate
$\Delta$	-	Differenz
$\eta$	Pas	Dynamische Viskosität
$\eta_0$	Pa s	Nullviskosität
$\eta_\infty$	Pa s	Endviskosität
$\vartheta$	°C	Temperatur
$\lambda$	nm	Wellenlänge, Rohrreibungsbeiwert
$\nu$	m <sup>2</sup> /s	Kinematische Viskosität
$\rho$	kg/m <sup>3</sup>	Dichte
$\tau$	Pa = kg/m·s	Schubspannung
$\tau_0$	Pa	Fließgrenze
$\varphi$	-	Phasenzustand / Volumenanteil fest/gesamt (Paraffin)
$\omega$	rad/s	Winkelgeschwindigkeit

<b>Index</b>	<b>Bedeutung</b>
C	Casson
hyd	hydraulisch
krit	kritisch
l	liquid (Paraffin im flüssigen Zustand)
max	maximal
nN	nicht-newtonsch
onset	Beginn des Schmelz- / Erstarrungspeaks
offset	Ende des Schmelz- / Erstarrungspeaks
R	Rohrwand
r	real
s	scheinbar, solid (Paraffin im festen Zustand)
w	Wand

**ABBILDUNGSVERZEICHNIS**

Abbildung 2-1:	Einteilung von Wärmespeichermaterialien nach [Mehling et al. 2008; Zalba et al. 2003; Nomura et al. 2010] .....	2
Abbildung 2-2:	Qualitativer Vergleich der spezifischen speicherbaren Energiemenge in Abhängigkeit von der Temperaturänderung bei sensibler und latenter Wärmespeicherung .....	4
Abbildung 2-3:	Schmelzenthalpie und Schmelztemperatur ausgewählter fest-flüssig Latentwärmematerialien im Temperaturbereich von -25 bis 200 °C .....	5
Abbildung 2-4:	Schematischer Aufbau der sterischen Abschirmung in einer Paraffin/Wasser-Dispersion nach [Lagaly et al. 1997] .....	7
Abbildung 2-5:	Destabilisierungsmechanismen von Dispersionen in Anlehnung an [Tadros 2008].....	8
Abbildung 2-6:	Schematische Darstellung der Unterkühlung zwischen Schmelzen und Erstarren des PCM in Dispersion .....	10
Abbildung 2-7:	Darstellung des Unterkühlungseffekts und dessen Reduzierung durch Keimbildner (KB).....	11
Abbildung 2-8:	Plattenmodell nach [Mezger 2006] .....	12
Abbildung 2-9:	Verteilung von Schubspannung, Scherrate, Viskosität und Geschwindigkeitsprofil einer laminaren idealviskosen Rohrströmung in Anlehnung an [Schramm 2004] .....	15
Abbildung 2-10:	Fließ- und Viskositätskurven für idealviskose Fluide.....	15
Abbildung 2-11:	Vergleich der Ausrichtung von Teilchen/Tröpfchen im Ruhezustand und unter Scherung nach [Mezger 2006] .....	16
Abbildung 2-12:	Viskositätskurve eines scherverdickenden Fluids mit Dilatanzhügel nach [Mezger 2006] .....	17
Abbildung 2-13:	Fließ- und Viskositätskurven ideal- und anomalviskoser Fluide nach [Tadros 2010].....	18
Abbildung 2-14:	Vergleich von Schubspannung, Scherrate, Viskosität und Geschwindigkeitsprofil laminarer idealviskoser und nicht-newtonscher ( $nN$ ) Rohrströmung in Anlehnung an [Schramm 2004] .....	19
Abbildung 2-15:	Scherzeitabhängiges Fließverhalten nach [Kulicke 1986] .....	20
Abbildung 2-16:	Ermittlung des Korrekturfaktors $n'$ anhand einer logarithmischen Auftragung von Schubspannung und Scherrate.....	24
Abbildung 2-17:	Strömungsschichten und Geschwindigkeitsverteilung einer laminaren Strömung in Anlehnung an [Wagner 1992].....	25
Abbildung 2-18:	Strömungswirbel und Geschwindigkeitsverteilung einer turbulenten Strömung in Anlehnung an [Wagner 1992].....	25
Abbildung 2-19:	Ausbildung einer laminaren Strömungsform über die Einströmlänge in Anlehnung an [Wagner 1992] .....	27
Abbildung 2-20:	Vergleich der Abbildung eines nicht-idealviskosen Fluids durch verschiedene Modelle in Anlehnung an [Schramm 2004] .....	28
Abbildung 2-21:	Fließkurve (links) und Viskositätskurve (rechts) einer Modellanpassung nach Newton .....	29

Abbildung 2-22:	Fließkurve (links) und Viskositätskurve (rechts) einer Modellanpassung nach dem Potenzgesetz.....	30
Abbildung 2-23:	Fließkurve (links) und Viskositätskurve (rechts) einer Modellanpassung nach Prandtl.....	31
Abbildung 2-24:	Fließkurve (links) und Viskositätskurve (rechts) einer Modellanpassung nach Steiger/Ory.....	31
Abbildung 2-25:	Doppelt-logarithmische Fließkurve (links) und Viskositätskurve (rechts) einer Modellanpassung nach Cross.....	32
Abbildung 2-26:	Doppelt-logarithmische Fließkurve (links) und Viskositätskurve (rechts) einer Modellanpassung nach Carreau.....	33
Abbildung 2-27:	Fließkurve (links) und Viskositätskurve (rechts) einer Modellanpassung nach Sisko .....	33
Abbildung 2-28:	Fließkurve (links) und Viskositätskurve (rechts) einer Modellanpassung nach Bingham .....	34
Abbildung 2-29:	Fließkurve (links) und Viskositätskurve (rechts) einer Modellanpassung nach Herschel-Bulkley .....	35
Abbildung 2-30:	Fließkurve (links) und Viskositätskurve (rechts) einer Modellanpassung nach Casson.....	36
Abbildung 2-31:	Einfluss gleichmäßig verteilter (links) und übergewichteter (rechts) Scherratenbereiche auf die Modellparametrierung .....	38
Abbildung 2-32:	Vergleich von Searle- und Couette-Methode im Zylinder/Spaltsystem von Rotationsviskosimetern nach [Schramm 2004].....	40
Abbildung 2-33:	Geschwindigkeitsprofile anomalviskoser Fluide in Zylinder/Spalt-Messsystemen mit unterschiedlicher Spaltweite nach [Mezger 2006] .....	41
Abbildung 2-34:	Zylinder/Spalt-Messsysteme mit geringen Endflächeneinflüssen nach [Schramm 2004] .....	42
Abbildung 2-35:	Kegel/Platte-Messsystem mit gekürzter Kegelspitze nach [Schramm 2004].....	43
Abbildung 2-36:	Platte/Platte-Messsystem nach [Schramm 2004] .....	44
Abbildung 2-37:	Schematische Darstellung des Messverfahrens in Kapillarviskosimetern in Anlehnung an [Schramm 2004] .....	46
Abbildung 2-38:	Schematische Darstellung eines Rohrviskosimeters mit mehreren Messstellen im Strömungsverlauf .....	47
Abbildung 3-1:	Schematischer Aufbau einer DSC-Messkammer nach [Netzsch 2012] .....	55
Abbildung 3-2:	Typische Darstellung einer DSC-Messung von PCS mit Parafol®18.....	56
Abbildung 3-3:	Schema der Laserstreuungsmethode nach [Schubert 2010] .....	57
Abbildung 3-4:	Histogramm einer Partikelgrößenmessung.....	58
Abbildung 3-5:	Typische Darstellung einer Partikelgrößenverteilung .....	58
Abbildung 4-1:	Dynamische Viskosität von Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur [VDI 2006] .....	61
Abbildung 4-2:	Schematischer Aufbau der Versuchsanlage .....	64
Abbildung 4-3:	Fotografie der Versuchsanlage.....	65
Abbildung 4-4:	Schematische Darstellung der Messstrecke.....	66
Abbildung 4-5:	Position der Messleitung in den Messrohren .....	66
Abbildung 4-6:	Prinzipschema piezoresistiver Differenzdrucksensoren nach [Endress 2013a].....	68

Abbildung 4-7:	Prinzip der magnetisch-induktiven Durchflussmessung .....	69
Abbildung 4-8:	Schematischer Aufbau eines Coriolis-Sensors.....	70
Abbildung 4-9:	Torsion der Rohrschleifen infolge der Corioliskraft .....	70
Abbildung 4-10:	Beispiel der Identifikation von unbrauchbaren Messdaten aufgrund von Fehlern oder Turbulenz (Messdaten D22, PCS-35, Temperaturrampe bei ca. 800 l/h).....	78
Abbildung 5-1:	Vergleich der Reproduzierbarkeitsmessungen mit den Versuchsreihen von PCS-30 in D10 (links) und D22 (rechts) bei 20 °C und verschiedenen Volumenströmen.....	81
Abbildung 5-2:	Partikelgrößenverteilung von PCS-30 zu Beginn und Ende der Versuche.....	82
Abbildung 5-3:	Reproduzierbarkeitsmessungen von PCS-35 in D10 (links) und D22 (rechts) bei 20 °C und verschiedenen Volumenströmen .....	83
Abbildung 5-4:	Reproduzierbarkeitsmessung von PCS-35 in D38 bei 20 °C und verschiedenen Volumenströmen .....	83
Abbildung 5-5:	Reproduzierbarkeitsmessung einer Temperaturrampe von PCS-35 in D22 .....	84
Abbildung 5-6:	Partikelgrößenverteilung von PCS-35 über die Versuchsdauer .....	84
Abbildung 5-7:	Vergleich von Viskositätswerten verschiedener Rohrdurchmesser bei 15 °C (Suspension) und 30 °C (Emulsion) .....	86
Abbildung 5-8:	Gemessene und theoretische Druckdifferenzen verschiedener Messabschnittslängen in den Messstrecken D10 (links) und D38 (rechts) bei 20 °C.....	87
Abbildung 5-9:	Druckdifferenzen verschiedener Messabschnittslängen in der Messstrecke D22 bei 20 °C.....	87
Abbildung 5-10:	Vergleich der Viskositäts-Temperatur-Kurven unterschiedlicher Temperaturänderungsraten bei 600 l/h in der Messstrecke D22.....	88
Abbildung 5-11:	Vergleich von Schmelz- und Erstarrungskurve einer Messreihe mit PCS-35 bei ca. 600 l/h in der Messstrecke D22 .....	89
Abbildung 5-12:	Vergleich von Temperaturrampen mit festgelegten Temperaturen bei ca. 400 l/h (links) und 15 bzw. 20 °C (rechts).....	91
Abbildung 5-13:	Messdaten von PCS-35 in der Messstrecke D22 bei einem eingestellten Volumenstrom von 600 l/h .....	92
Abbildung 5-14:	Darstellung der Rohdaten (links) und zugehöriger Fließkurve (rechts) von PCS-35 bei 20 °C.....	92
Abbildung 5-15:	Auftragung der gesamten Messdaten als Viskosität über Scherrate und Temperatur für PCS-35 (oben), PCS-30 (Mitte) und PCS-25 (unten).....	93
Abbildung 5-16:	Scherratenabhängigkeit der Schubspannung (gestrichelt: lineare Vergleichsgerade).....	95
Abbildung 5-17:	Scherratenabhängigkeit der Viskosität von PCS-25 und PCS-35 bei verschiedenen Phasenzuständen .....	96
Abbildung 5-18:	Viskositätsverteilung von PCS-25 und PCS-35 abhängig von der Temperatur bei verschiedenen Scherraten (schwarz hervorgehoben: Sprung in Viskositätsverlauf) .....	97
Abbildung 5-19:	Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Wasser (vereinfachend in zwei lineare Abschnitte eingeteilt).....	98
Abbildung 5-20:	Viskosität von PCS-25 in Abhängigkeit von der Scherrate bei verschiedenen Temperaturen .....	99

---

Abbildung 5-21:	Viskosität von PCS-30 in Abhängigkeit von der Scherrate bei verschiedenen Temperaturen .....	100
Abbildung 5-22:	Viskosität von PCS-35 in Abhängigkeit von der Scherrate bei verschiedenen Temperaturen .....	101
Abbildung 5-23:	Änderung der Viskosität von PCS-35 im Phasenwechsel (rechts quartische Näherung).....	102
Abbildung 5-24:	Änderung des Viskositätsverhaltens von PCS-35 im Phasenwechsel.....	103
Abbildung 5-25:	Viskosität in Abhängigkeit von Paraffinkonzentration, Scherrate und Phasenzustand.....	104
Abbildung 5-26:	Quadratischer Zusammenhang zwischen Paraffinkonzentration und Viskosität bei unterschiedlichen Scherraten .....	105
Abbildung 5-27:	Viskositäts-Temperatur-Kurven der drei verschiedenen Probenkonzentrationen .....	106
Abbildung 5-28:	Fließindizes und Konsistenzfaktoren der Messdaten in 0,5 K-Schritten .....	109
Abbildung 5-29:	Mit dem Potenzmodell für verschiedene Konzentrationen und Temperaturen berechnete Viskositätskurven.....	112
Abbildung 5-30:	Mit dem Potenzmodell für verschiedene Konzentrationen und Scherraten berechnete Temperaturkurven .....	112
Abbildung 5-31:	Modelldaten der Viskosität in Abhängigkeit von Scherrate und Temperatur für PCS-35 (oben), PCS-30 (Mitte) und PCS-25 (unten).....	113
Abbildung 5-32:	Vergleich gemessener und berechneter Viskositätskurven von PCS-25.....	115
Abbildung 5-33:	Vergleich gemessener und berechneter Viskositätskurven von PCS-30.....	115
Abbildung 5-34:	Vergleich gemessener und berechneter Viskositätskurven von PCS-35.....	116
Abbildung 5-35:	Vergleich gemessener und berechneter Temperaturkurven bei einer Scherrate um 60 1/s .....	117
Abbildung 5-36:	Referenzmessungen von Wasser bei 20 °C mit verschiedenen Messgeometrien im Rotationsviskosimeter.....	118
Abbildung 5-37:	Messdaten von Rotationsviskosimeter und Rohrviskosimeter im Vergleich (PCS-25, 20 °C).....	119
Abbildung 5-38:	Messdaten von Rotationsviskosimeter und Rohrviskosimeter im Vergleich (PCS-30, 20 °C).....	121
Abbildung 5-39:	Messdaten von Rotationsviskosimeter und Rohrviskosimeter im Vergleich (PCS-35, 50 °C).....	122
Abbildung 5-40:	Vergleich der Fließindizes von Rohrviskosimeter- und Doppelspalt-Messungen .....	123
Abbildung 5-41:	Vergleich der Konsistenzfaktoren von Rohrviskosimeter- und Doppelspalt-Messungen.....	124
Abbildung 6-1:	Viskositätskurven von PCS-25, PCS-30 und PCS-35 mit eingezeichneten Messunsicherheiten .....	129
Abbildung 6-2:	Mikroskopaufnahmen (2000x) einer RT-20-Probe bei 17,8 °C (Suspension, [Schossig et al. 2008]) (links) und vom Übergang Emulsion zu Suspension einer Parafol®18-Probe (rechts) .....	134
Abbildung 6-3:	Partikelgrößenverteilung von PCS-35 bei 10 und 55 °C .....	135
Abbildung 6-4:	Vergleich von Temperaturkurven mit Messdaten anderer Autoren bei je ca. 100 1/s .....	138
Abbildung 6-5:	Viskositätskurven im Vergleich mit Messungen von [Taetz 2014].....	139

---

Abbildung 6-6: Vergleich der ermittelten Fließindizes mit Literaturdaten anderer Autoren in Abhängigkeit von der Temperatur (bzw. der Konzentration für [Huang et al. 2015]) .....	140
Abbildung 6-7: Vergleich der ermittelten Konsistenzfaktoren mit Literaturdaten anderer Autoren in Abhängigkeit von der Temperatur .....	141
Abbildung Anhang A-1: Spezifische Wärmekapazität von PCS-30 .....	154
Abbildung Anhang A-2: DSC-Kurven PCS-25 .....	154
Abbildung Anhang A-3: DSC-Kurven PCS-30 .....	155
Abbildung Anhang A-4: DSC-Kurven PCS-35 .....	155
Abbildung Anhang A-5: Partikelgrößenverteilung von PCS-25 (Messbeginn) .....	156
Abbildung Anhang A-6: Partikelgrößenverteilung von PCS-30 (Messbeginn) .....	156
Abbildung Anhang A-7: Partikelgrößenverteilung von PCS-35 (Messbeginn) .....	157
Abbildung Anhang A-8: Mittels Aerometer gemessene Dichtekurve von PCS-30 .....	157
Abbildung Anhang A-9: Mittels Aerometer gemessene Dichtekurve von PCS-35 .....	158
Abbildung Anhang B-1: Viskosität von Parafol®18 in Abhängigkeit von der Temperatur [Sasol 2011] .....	159
Abbildung Anhang B-2: Dichte von Parafol®18 in Abhängigkeit von der Temperatur [Sasol 2011].....	159
Abbildung Anhang C-1: Viskosität von Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur [VDI 2006].....	160
Abbildung Anhang C-2: Dichte von Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur [VDI 2006] .....	160
Abbildung Anhang F-1: Drift der Nulldrücke .....	163

**TABELLENVERZEICHNIS**

Tabelle 2-1:	Wärmeleitfähigkeit des Paraffins Heptadecan [Kappels et al. 2013].....	5
Tabelle 2-2:	Gliederung der Fluidmodelle.....	28
Tabelle 2-3:	Vergleich unterschiedlicher Methoden zur Viskositätsmessung .....	51
Tabelle 3-1:	Stoffdaten Parafol®18 [Sasol 2011].....	54
Tabelle 3-2:	Zusammensetzung der PCS-Proben .....	55
Tabelle 3-3:	Materialdaten der untersuchten Dispersionen.....	60
Tabelle 4-1:	Parameter der Messstrecke .....	67
Tabelle 4-2:	Versuchsplan der Messungen .....	74
Tabelle 4-3:	Versuchsplan der Vergleichsmessungen mit Wasser.....	75
Tabelle 4-4:	Versuchsplan zur Ermittlung der geeignetsten Messabschnittslänge .....	76
Tabelle 4-5:	Versuchsplan der Reproduzierbarkeitsmessungen .....	76
Tabelle 4-6:	Versuchsplan der Vergleichsmessungen im Rotationsviskosimeter .....	79
Tabelle 5-1:	Zusammenhang der Einflussgrößen auf die Viskosität .....	107
Tabelle 5-2:	Modellparameter der multiplikativ verknüpften Modellanpassung.....	110
Tabelle 5-3:	Modellparameter des Potenzmodells mit den jeweiligen Standardfehlern .....	111
Tabelle 5-4:	Kennzahlen der Anpassungsgüte der Modellparameter.....	114
Tabelle 6-1:	Unsicherheiten der Messgrößen .....	128
Tabelle Anhang B-1:	Zusammensetzung Parafol®18 [Sasol 2014] .....	159
Tabelle Anhang D-1:	Versuchsplan der Messungen.....	161
Tabelle Anhang E-1:	Modellparameter des erweiterten Potenzgesetzes.....	163

---

# 1 EINLEITUNG

---

Aufgrund der zunehmenden Nutzung fluktuierender (erneuerbarer) Energiequellen steigt der Bedarf, Lastspitzen in den elektrischen Netzen mit Hilfe von thermischen Energiespeichern auszugleichen. Dabei wird elektrische Energie in Wärmeenergie umgewandelt und für die spätere Nutzung gespeichert. Für den Bau kompakter, dezentraler Wärmespeicher werden zunehmend Latentwärmematerialien mit einer hohen Speicherdichte diskutiert.

Phasenwechselfluide (engl. Phase Change Slurries, PCS) kombinieren die hohe Wärmespeicherkapazität von Latentwärmematerialien mit den guten thermischen Übertragungseigenschaften einer Flüssigkeit. Somit sind sie sowohl zur Speicherung als auch zum Transport thermischer Energie gut geeignet. In Paraffin/Wasser-Dispersionen, einem bedeutenden Vertreter dieser Materialklasse, wird Paraffin als Phasenwechselmaterial (engl. Phase Change Material, PCM) eingesetzt und mit Hilfe von Tensiden in Wasser dispergiert.

Das Fließverhalten von Paraffin/Wasser-Dispersionen weicht deutlich von dem anderer Fluide ab. Ursache dafür ist, dass diese Dispersionen mehrphasige Stoffgemische darstellen, deren rheologische Eigenschaften sich aufgrund des Phasenwechsels während der Nutzung stark verändern. Für die Auslegung thermischer Energiespeicher- und Versorgungssysteme ist eine genaue Kenntnis der rheologischen Eigenschaften unbedingt erforderlich. Diese Eigenschaften von Paraffin/Wasser-Dispersionen werden daher in der vorliegenden Arbeit charakterisiert und mit einem rheologischen Fluidmodell abgebildet. Dieses Modell kann anschließend dazu genutzt werden, die wesentlichen Fließeigenschaften in beliebigen Anwendungsszenarien zu berechnen.

Zur Charakterisierung der rheologischen Eigenschaften von Paraffin/Wasser-Dispersionen werden in experimentellen Untersuchungen die Parameter Scherrate, Temperatur, Paraffinkonzentration und Phasenzustand variiert und deren Einfluss auf die Fließeigenschaften messtechnisch erfasst. Anschließend werden die Auswirkungen der genannten Parameter auf die Fließeigenschaften analysiert. Aus diesen Erkenntnissen wird ein mathematisches Fluidmodell zur Berechnung der rheologischen Eigenschaften abgeleitet.

In den nachfolgenden Kapiteln werden die theoretischen Grundlagen der Rheologie, der Messmethoden und der Viskositätsmodelle dargestellt. Anschließend wird die Auswahl der zu untersuchenden Fluide sowie deren Charakterisierung im Labormaßstab beschrieben. Die wesentlichen Einflussfaktoren auf das Fließverhalten werden aufgezeigt und die für die Messungen konstruierte Versuchsanlage vorgestellt. Im Anschluss erfolgt die Beschreibung der mittels Parametervariation durchgeführten Untersuchungen der Fluide. Weiterhin werden Betrachtungen zur Übertragbarkeit der Methodik auf schnellere Messverfahren durchgeführt. Zuletzt werden das auf Grundlage der gewonnenen Erkenntnisse erstellte Fluidmodell und die Berechnung der Modellparameter zur Abbildung des rheologischen Verhaltens erläutert.

---

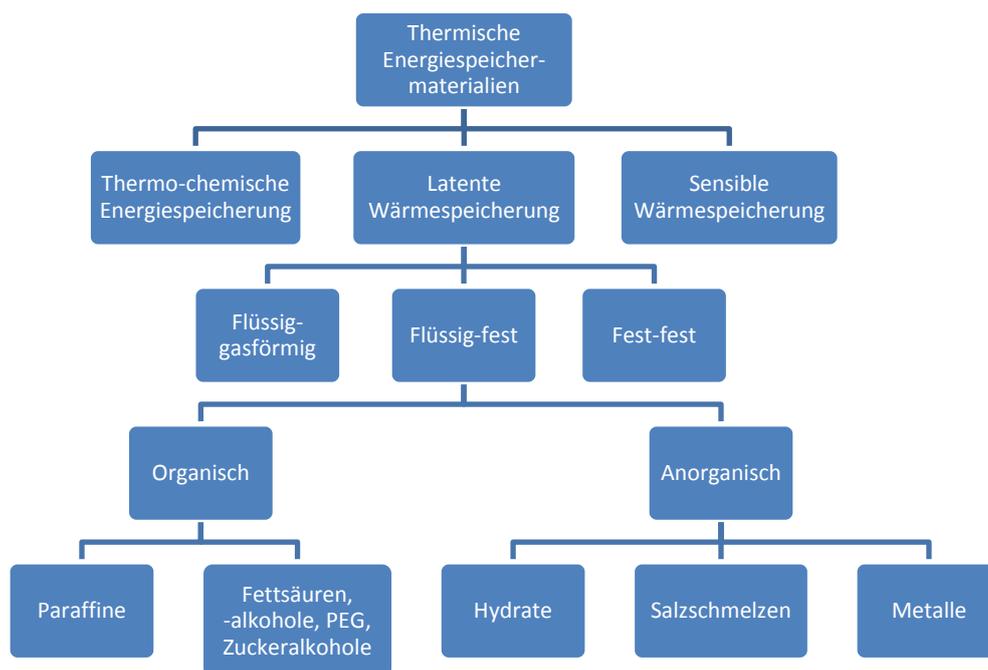
## 2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN

---

Im folgenden Kapitel wird ein Überblick über die aktuell in der Wissenschaft diskutierten Medien für thermische Energiespeicher gegeben. Ein Fokus wird auf Funktion Aufbau und Besonderheiten von Phasenwechselfluiden gelegt. Darauf folgen eine Betrachtung der Grundlagen rheologischer Eigenschaften sowie ein Überblick bestehender Modelle für deren mathematische Abbildung. Abschließend werden Messmethoden zur Erfassung der Fließeigenschaften von Fluiden vorgestellt.

### 2.1 Speichermaterialien

Für thermische Speicher können verschiedene Materialien verwendet werden. Üblicherweise werden diese in die Klassen chemischer, sensibler und latenter Energiespeichermaterialien eingeteilt (vgl. Abbildung 2-1).



**Abbildung 2-1: Einteilung von Wärmespeichermaterialien nach [Mehling et al. 2008; Zalba et al. 2003; Nomura et al. 2010]**

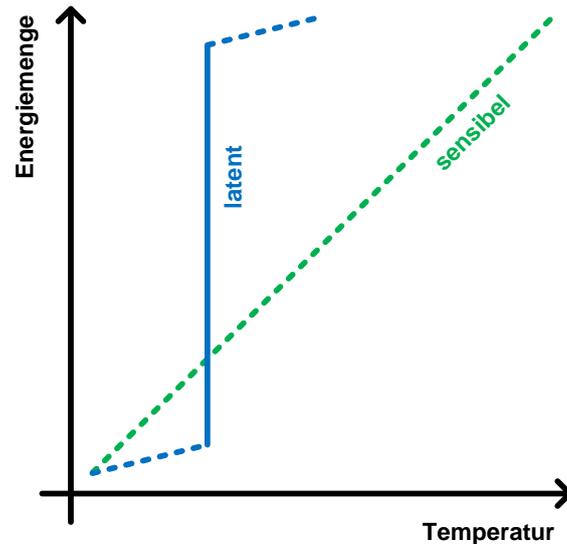
Bei thermo-chemischen Energiespeichern wird die Wärme in Form von Reaktionsenergie verschiedener Stoffe gespeichert. Solange diese voneinander getrennt aufbewahrt werden, treten auch bei längerer Lagerung keine Speicherverluste auf. Insbesondere die Energieverluste durch Ein- oder Austrag von Wärme, welche bei anderen Arten der Wärmespeicherung eine große Rolle spielen, werden vermieden. Aktuelle Forschungsfragen sind, neben der Erforschung neuer Stoffsysteme, die Verminderung einer zeitlichen Degradation der Einzelbestandteile sowie die Entwicklung von

Lösungen zur stofflichen Abtrennung der Reaktionspartner. Aktuell wird zu thermochemischen Speichern sowohl Grundlagenforschung als auch anwendungsnahe Forschung betrieben. [Mette et al. 2011; Pardo et al. 2014; Hauer et al. 2011]

Die sensible Speicherung von Wärme erfolgt durch die Temperaturerhöhung eines Materials, wodurch dessen innere Energie zunimmt. Die Speicherkapazität ist aufgrund der spezifischen Wärmekapazität des Speichermediums durch die eingesetzte Masse des Materials und die mögliche Temperaturänderung begrenzt. Vorteil der sensiblen Wärmespeicherung ist die in der Regel sehr einfache Handhabung der Materialien. Zumeist werden zur Wärmespeicherung Fluide eingesetzt, welche pumpfähig sind und somit neben der Speicherung auch zum Transport von Energie genutzt werden können. Nachteilig wirkt sich das näherungsweise lineare Verhältnis von Temperaturerhöhung zu Speicherkapazität aus, da eine hohe Temperaturdifferenz zu Wärmeverlusten führt. Viele Materialien für die sensible Wärmespeicherung gelten heute bereits als gut erforscht, sodass die weitere Entwicklung anwendungsnah erfolgt. [Hauer et al. 2012; Urbaneck 2012; Oertel 2008]

Als dritte Klasse steht die latente Wärmespeicherung zur Verfügung. Dabei erfolgt die Speicherung im Phasenwechsel unter Änderung der Molekulanordnung. Bei einigen Stoffen wandelt sich auch die Art der intermolekularen Bindungen [Mehling 2014]. Diese Änderungen binden thermische Energie bzw. setzen diese frei. Da bei dieser Energieänderung die Temperatur des reinen Mediums nahezu konstant bleibt, der Vorgang also nicht durch eine Temperaturänderung zu beobachten ist, wird diese Art der Wärmespeicherung auch latent – also versteckt – genannt. Üblicherweise werden Phasenwechsel vom festen in den flüssigen oder vom flüssigen in den gasförmigen Zustand genutzt; weniger verbreitet ist eine fest-fest-Rekristallisierung. Im Vergleich zu sensiblen Speichermaterialien kann bei der gleichen Temperaturänderung durch den Phasenwechsel mehr Energie gespeichert oder für die gleiche Energiemenge eine geringere Temperaturänderung genutzt werden. Damit ist die Speicherdichte erhöht und die Verluste werden in entsprechenden Anwendungen aufgrund der geringeren Temperaturdifferenz zur Umgebung – bezogen auf die gespeicherte Energiemenge – reduziert. Ein Vergleich der Energiemenge bei vorgegebener Temperaturspreizung von sensibler und latenter Wärmespeicherung ist in Abbildung 2-2 dargestellt.

Insbesondere im hauptsächlich genutzten Phasenwechsel von fest zu flüssig stellt der Wärmetransport in der technischen Anwendung noch eine große Herausforderung dar. Liegt das Material als Feststoff vor, ist der Wärmetransport allein auf die Wärmeleitung beschränkt. Für viele Anwendungen werden daher angepasste Lösungen entwickelt. Die Grundlagenforschung an Latentwärmematerialien (PCM) ist bereits fortgeschritten, sodass sich die aktuelle Forschung hauptsächlich mit der Anwendung solcher Materialien im technischen Einsatz befasst [Hauer et al. 2012]. Im weiteren Verlauf wird der Fokus auf die latente Wärmespeicherung gerichtet.



**Abbildung 2-2: Qualitativer Vergleich der spezifischen speicherbaren Energiemenge in Abhängigkeit von der Temperaturänderung bei sensibler und latenter Wärmespeicherung**

Für Latentwärmespeicher mit einem Phasenwechsel von fest zu flüssig kommen mehrere Materialklassen in Frage. Eine Einordnung der Materialien in Bezug auf Schmelzwärme und Schmelztemperatur im Temperaturbereich von -25 bis 200 °C gibt Abbildung 2-3, in der Literaturdaten aus [Hauer et al. 2012; Sasol 2011; Rubitherm 2014; Huang 2009; Kübler et al. 2005; Hadorn 2005; Mehling et al. 2008] zusammengefasst sind. Hier wird dargestellt, dass Paraffine, Salzhydrate und Zuckeralkohole aufgrund ihrer hohen Schmelzenthalpie eine gute Speicherdichte aufweisen. Weiterhin decken diese Materialien einen breiten Temperaturbereich ab, wobei Zuckeralkohole eher für höhere Temperaturen geeignet sind.

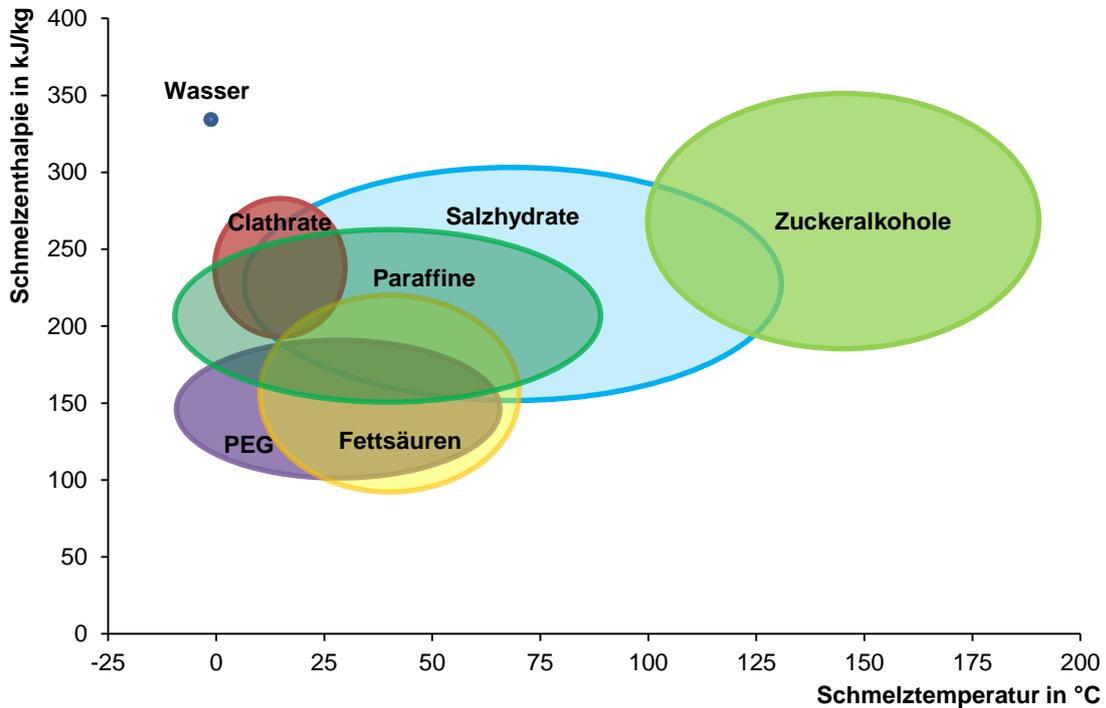
Wichtige Anforderungen für die technische Anwendung sind neben dem geeigneten Temperaturbereich und der Schmelzwärme [Müller et al. 2014]:

- Werkstoffverträglichkeit
- hohe Zyklenstabilität
- geringe Toxizität
- hohe Verfügbarkeit / geringer Preis
- gute Wärmetransporteigenschaften

Wasser weist zwar eine sehr hohe Schmelzenthalpie auf, ist jedoch im nutzbaren Temperaturbereich auf 0 °C beschränkt. Clathrate<sup>1</sup> werden derzeit vor allem bei niedrigen Temperaturen eingesetzt. Zuckeralkohole hingegen sind nur bei Temperaturen oberhalb von 100 °C als Latentwärmematerial nutzbar, weisen dort jedoch ebenfalls eine sehr hohe Schmelzenthalpie auf. Salzhydrate sind in der Handhabung sehr aufwändig, da sie häufig sowohl eine hohe Toxizität als auch Korrosivität aufweisen [Chiu et al. 2009; Trausel et al. 2014]. Paraffin hingegen weist nur eine geringe chemische Reaktivität sowie eine gute Werkstoffverträglichkeit und hohe Stabilität auf. Dadurch ist es einfach in der Handhabung und für viele Anwendungen als Latentwärmematerial gut geeignet. Im Vergleich zu

<sup>1</sup> Einschlussverbindungen, in denen ein Gastmolekül in der Gitterstruktur eines anderen eingeschlossen wird [Mehling et al. 2008]

Fettsäuren und Polyethylenglykol (PEG) weist Paraffin überdies eine höhere Schmelzenthalpie auf. Daher wurde als PCM für die Forschungen am Fraunhofer UMSICHT Paraffin ausgewählt.



**Abbildung 2-3:** Schmelzenthalpie und Schmelztemperatur ausgewählter fest-flüssig Latentwärmematerialien im Temperaturbereich von -25 bis 200 °C<sup>2</sup>

## 2.2 Phasenwechselfluide

Die größte technische Herausforderung beim Einsatz von PCM in thermischen Speichern ist die Übertragung von Wärme zur Be- und Entladung des Speichers. Sofern das PCM vollständig kristallisiert ist, erfolgt die Wärmeübertragung ausschließlich in Form von Wärmeleitung. In früheren Messungen ermittelte Wärmeleitfähigkeiten des Paraffin Heptadecan sind in Tabelle 2-1 aufgeführt. Im vollständig geschmolzenen PCM ist zusätzlich noch eine Wärmeübertragung mittels Konvektion möglich. Dieser Effekt ist allerdings nur eingeschränkt technisch nutzbar, da vollständig flüssiges PCM nur einen Sonderfall darstellt. Für die Nutzung von PCMs werden daher in vielen technischen Anwendungen große Wärmeübergangsflächen benötigt, die einen hohen konstruktiven Aufwand und eine Verringerung der nutzbaren Speichermasse mit sich bringen.

**Tabelle 2-1:** Wärmeleitfähigkeit des Paraffins Heptadecan [Kappels et al. 2013]

	Reinstoff	Dispersion mit 30 % Paraffinanteil
Paraffin fest (13 °C)	0,28 W/m K	0,52 W/m K
Paraffin flüssig (28 °C)	0,18 W/m K	0,50 W/m K

<sup>2</sup> Hauer et al. [2012]; Sasol [2011]; Rubitherm [2014]; Huang [2009]; Kübler et al. [2005]; Hadorn [2005]; Mehling et al. [2008]

Neben vielen konstruktiven Entwicklungen zur Verbesserung des Wärmeübergangs (z. B.: [MacDevette et al. 2012; Medrano et al. 2009; Pietzsch 2003; Velraj et al. 1999; Sharma et al. 2009]) sind verschiedene Dispersionen von PCM Bestandteil der aktuellen Forschung. In Dispersionen liegt das PCM als disperse Phase in einer kontinuierlichen Phase, in der Regel Wasser, vor. Diese Dispersionen werden auch als Phasenwechselfluide (PCS) bezeichnet und sind auch noch flüssig, wenn das PCM kristallisiert ist. Dadurch sind PCS pumpfähig und können durch erzwungene Konvektion technisch mit geringem Aufwand mit Wärme be- und entladen werden. Auch im ruhenden Zustand ist der Wärmeübergang gegenüber reinem PCM deutlich verbessert, da die Wärmeleitfähigkeit sehr viel größer ist (siehe Tabelle 2-1).

### **2.2.1 Unterscheidung der PCS-Systeme**

Für die Herstellung von PCS aus PCM sind zwei Verfahren üblich: Mikroverkapselung und Dispersion des Phasenwechselmaterials [Delgado et al. 2012; Youssef et al. 2013]. Bei der Mikroverkapselung werden Paraffinpartikel von wenigen Mikrometern Durchmesser durch Polymerisation eines Hüllmaterials eingeschlossen und anschließend in Wasser suspendiert. Die Verkapselung sorgt für eine vollständige Abtrennung der Partikel voneinander und von der umgebenden Phase. Die Anforderungen an das Material in Bezug auf Handhabung, Werkstoffverträglichkeit und Stabilität sind somit erfüllt. Allerdings wird durch das Hüllmaterial die Wärmeübertragung reduziert. Darüber hinaus nimmt dieses zusätzliches Volumen ein, welches zur thermischen Energiespeicherung nur noch in vermindertem Maße zur Verfügung steht. Die Stabilität der Kapseln kann zudem bei Einwirkung starker Scherkräfte durch Pumpen und Armaturen nicht immer gewährleistet werden. Weiterhin wird das Hüllmaterial durch die starke Volumenausdehnung des Paraffins von typischerweise über 15 % aufgrund des Phasenwechsels [Rubitherm 2009] belastet.

Wird das Paraffin direkt in Wasser dispergiert und mit Hilfe von Tensiden stabilisiert, können die Nachteile der Mikrokapseln vermieden werden. Die Tröpfchengrößen weisen ebenfalls einen Durchmesser von wenigen Mikrometern auf. Durch Einsatz von Tensiden wird die Oberfläche der Paraffintröpfchen so dicht benetzt, dass eine Agglomeration verhindert wird. Die mit Hilfe von Tensiden stabilisierten Paraffin/Wasser-Dispersionen sind für viele Anwendungen vorteilhaft und werden in der vorliegenden Arbeit eingehender untersucht. [Huang 2009]

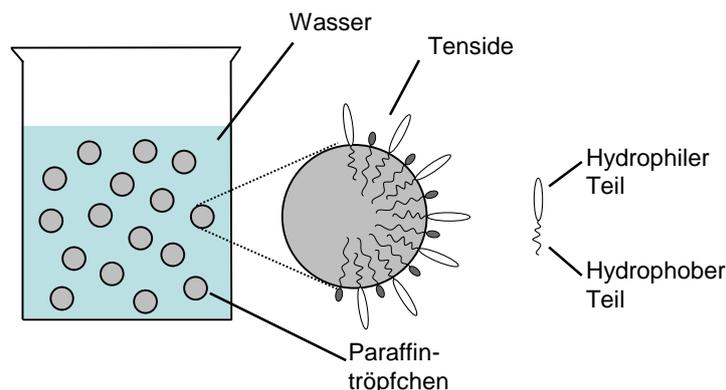
Nach dem Phasenwechsel der Paraffintröpfchen in den festen Zustand liegen diese als Teilchen vor. Der Begriff Partikel wird in der Literatur als Oberbegriff für feste Teilchen und für Tröpfchen verwendet [Stieß 2008]. Dieser Oberbegriff wird in der vorliegenden Arbeit übernommen. Feste Partikel werden im Folgenden als Teilchen und flüssige Partikel als Tröpfchen bezeichnet. Der Begriff Partikel wird verwendet, wenn beide Phasenzustände gleichermaßen gemeint sind.

### **2.2.2 Aufbau der Dispersion**

Zwei Arten der Stabilisierung werden für Dispersionen häufig genutzt, die sterische und die elektrostatische Abstoßung [Lagaly et al. 1997]. Der Aufbau von Paraffin/Wasser-Dispersionen mit einer sterischen Stabilisierung ist in Abbildung 2-4 dargestellt. Wie schematisch angedeutet, sorgt die Kombination mehrerer Tenside mit unterschiedlicher Löslichkeit und Molekülstruktur für eine sehr dichte Benetzung der Paraffintröpfchen. Diese sterische Stabilisierung verhindert, dass die Tröpfchen wieder zusammenfließen können [Lagaly et al. 1997]. Tenside der Klasse Glycerin-Monostearat zeigen beispielsweise eine sehr gute Löslichkeit in Öl und folglich auch in Paraffin, jedoch nur eine geringe in Wasser. Daher belegen sie einen Großteil der verfügbaren Oberfläche der einzelnen Paraffintröpfchen. Der kurze hydrophile Teil bewirkt, dass die Tensidmoleküle an der Grenzfläche

zum Wasser gehalten werden. Tenside der Klasse Polyethylenglycol-Fettsäureester weisen hingegen einen großen hydrophilen Teil auf und nehmen somit sehr viel Raum im Wasser an der Grenzfläche der Paraffintröpfchen ein. Durch ihren kurzen hydrophoben Teil sind sie dennoch ausreichend im Paraffin verankert. [Pollerberg et al. 2013; Müller et al. 2014]

Auch eine elektrostatische Stabilisierung, bei der der hydrophile Teil elektrisch geladen ist, wird für Dispersionen häufig genutzt. Die Aufladung der Grenzfläche sorgt für eine Abstoßung der Teilchen untereinander und verhindert die Agglomeration [Lagaly et al. 1997]. Weil für diese Art der Stabilisierung von Dispersionen bisher in der Literatur kein Beleg für die Nutzung für PCS bekannt ist, wird diese hier nicht weiter diskutiert.



**Abbildung 2-4: Schematischer Aufbau der sterischen Abschirmung in einer Paraffin/Wasser-Dispersion nach [Lagaly et al. 1997]**

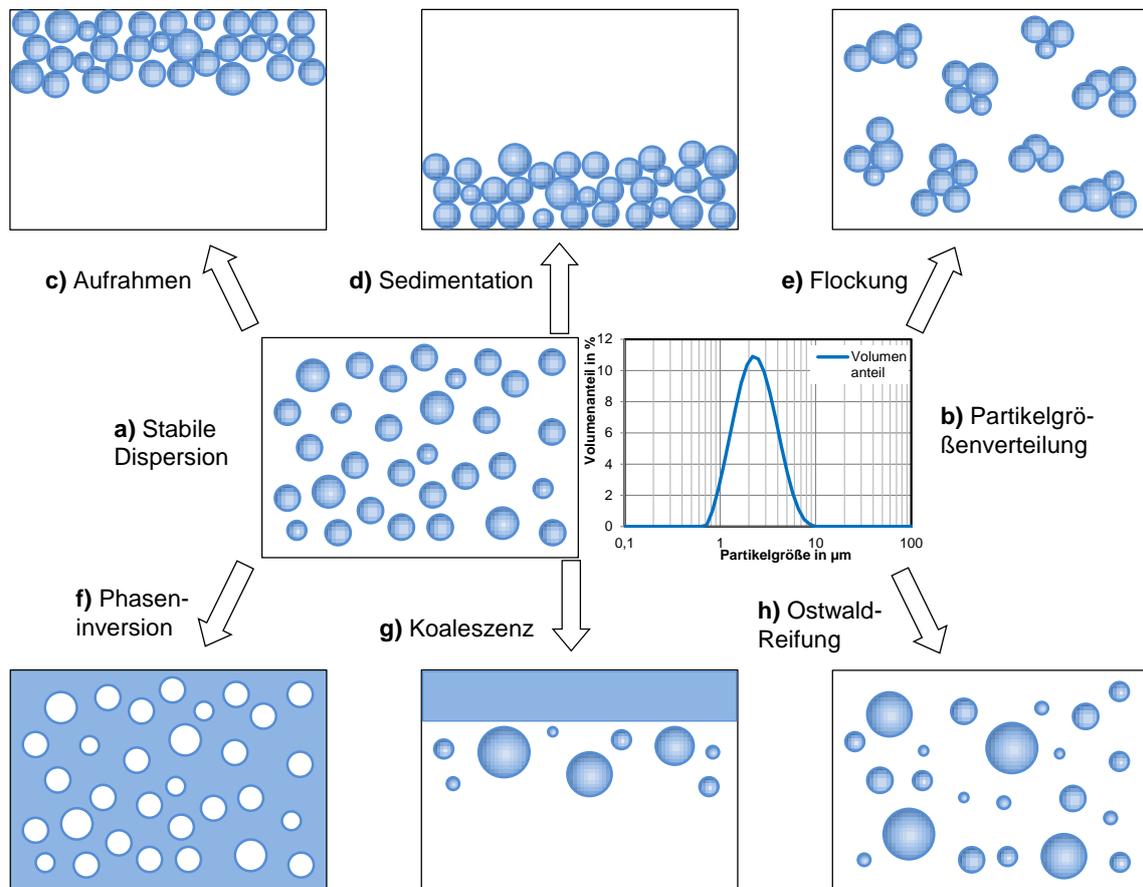
Zur Herstellung von Öl/Wasser-Dispersionen, zu denen auch die Paraffin/Wasser-Dispersionen zählen, sind verschiedene Verfahren bekannt [Köhler 2012; Beaumont 2012; Beitler 2012]. Bei Fraunhofer UMSICHT hat sich speziell im Labormaßstab die Dispergierung mittels Rotor/Stator-System bewährt. Dabei werden Paraffin und Wasser zusammen mit den entsprechenden Tensiden zunächst bis zum vollständigen Schmelzen aller Bestandteile erhitzt und grob vermischt. Anschließend werden die noch großen Paraffintropfen zwischen einem Stator und einem Rotor mit einem geringen Spaltabstand bei Drehzahlen bis zu 10.000 U/min in sehr kleine Tröpfchen zerteilt. Die Partikelgrößen solcher Dispersionen liegen üblicherweise zwischen 0,1 und 1000  $\mu\text{m}$  [Lagaly et al. 1997], wobei für die Paraffin/Wasser-Dispersionen eine Größe von 1-10  $\mu\text{m}$  angestrebt wird [Hanu et al. 2012]. Das äußere Erscheinungsbild der Dispersion ist aufgrund der starken Lichtbrechung an den Paraffinpartikel milchig weiß [Lagaly et al. 1997].

### 2.2.3 Destabilisierungsmechanismen

Zur Anwendung eines Phasenwechselfluids muss dieses eine ausreichende Stabilität in der Verteilung der Partikelgrößen aufweisen. Eine Dispersion ist jedoch grundsätzlich ein physikalisch instabiles System, da die einzelnen Bestandteile danach streben ihre Grenzflächen zu minimieren und damit ihren energetisch günstigsten Zustand einzunehmen. Daher müssen die stabilisierenden Tenside verschiedene Destabilisierungsmechanismen unterbinden. Diese sind zur Übersicht in Abbildung 2-5 dargestellt. [Mollet et al. 1999; Tadros 2008]

In einer **stabilen Dispersion** sind die Teilchen respektive Tröpfchen gleichmäßig in der kontinuierlichen Phase verteilt (Abbildung 2-5 a)). Die Partikelgrößen können sich je nach Anforderung unter-

scheiden, in der Regel sind sie polydispers [Lagaly et al. 1997]. Meist zeigt sich die Partikelgrößenverteilung normalverteilt um einen festgelegten Wert wie in Abbildung 2-5 b) dargestellt. [Tadros 2008]



**Abbildung 2-5: Destabilisierungsmechanismen von Dispersionen in Anlehnung an [Tadros 2008]**

Durch die brownsche Molekularbewegung stellt sich in einer stabilen Dispersion stets eine zufällige Verteilung der Partikel in der kontinuierlichen Phase ein. Diese zufällige Verteilung kann jedoch durch die Einwirkung von Zentrifugal- und Gravitationskräften aufgehoben werden. Dabei kommt es zur **Aufrahmen** respektive **Sedimentation**, also zum Aufschwimmen oder Absinken der inneren Phase wie in Abbildung 2-5 c) und d) dargestellt. Grund dafür ist der Dichteunterschied zwischen disperser und kontinuierlicher Phase. Diesem Effekt kann entgegengewirkt werden, indem die Dichten der inneren und äußeren Phase für eine relevante Temperatur aneinander angeglichen werden, wofür aber nur in seltenen Fällen passende Stoffkombinationen zur Verfügung stehen. Weiterhin wirkt eine verringerte Partikelgröße dem Effekt entgegen, da mit kleinen Partikeln die brownsche Molekularbewegung eine immer größere Rolle spielt und die Sinkgeschwindigkeit sinkt, die sich aus Schwerkraft, Auftrieb und Widerstandskraft ergibt. Ein praktisch relevanter stabilisierender Effekt tritt in der Regel aber erst bei Partikel kleiner als 200 nm auf. Ferner kann mit Hilfe von Verdickungsmitteln die Viskosität derart erhöht werden, dass die Bewegung der Aufrahmen bzw. Sedimentation verringert wird. [Tadros 2010]

Zur **Flockung** (auch Koagulation oder Agglomeration, Abbildung 2-5 e)) kann es kommen, wenn sich die Paraffintröpfchen, bedingt durch die Van-der-Waals-Kräfte, gegenseitig so stark anziehen, dass sie aneinander haften bleiben. Grund hierfür ist die Polarisierung der einzelnen Partikel, bei der sich entsprechend der Hamaker-Theorie die Potenziale der einzelnen Moleküle aufaddieren und die

daraus folgende polare Ausrichtung der Partikel zueinander. Den Van-der-Waals-Kräften kann mittels elektrostatischer Stabilisierung durch ionisch geladene Tenside entgegengewirkt werden. Diese lagern an allen Grenzflächen die gleiche elektrostatische Ladung an, wodurch sich alle Partikel gegenseitig abstoßen. Noch effektiver, insbesondere bei höheren Temperaturen oder zur Stabilisierung in elektrisch leitfähigem Trägermedium, ist die sterische Stabilisierung mit nicht-ionischen Tensiden. [Tadros 2010]

Wenn mehrere Tröpfchen in sehr engen Kontakt kommen, sei es durch Aufrahmen, Sedimentation oder Flockung, kann es zum Verschmelzen der Tröpfchen kommen, zur **Koaleszenz** (Abbildung 2-5 g)). Begünstigt wird diese durch eine sehr dünne stabilisierende Tensidhülle oder ein kurzzeitiges Aufreißen derselben. Dazu kann es durch zufällige Teilchenbewegung, aber auch durch starke Scherung der Tröpfchen kommen. Um die Koaleszenz zu verhindern, können mehrere Tenside in Kombination eingesetzt werden, die eine dichtere Benetzung der Tröpfchenoberfläche gewährleisten. Auch durch Tenside, welche die Zähigkeit der Tröpfchenoberfläche erhöhen, kann die Koaleszenz vermindert werden. Allerdings steigern diese Tenside in der Regel auch die Viskosität des Gesamtsystems, was in der Regel unerwünscht ist. [Tadros 2010]

Durch äußeren Einfluss, wie eine Änderung der Temperatur oder der elektrostatischen Ladung der kontinuierlichen Phase, werden die Anteile der hydrophil bzw. lipophil wirkenden Tensidbestandteile beeinflusst. In extremen Fällen kann dies zu einer **Phaseninversion** führen, wie in Abbildung 2-5 f) dargestellt. Das bedeutet, dass anstelle der Ölfraktion die Wasserfraktion durch die Tenside umschlossen wird; die Ölfraktion wird zur kontinuierlichen Phase und die Wasserfraktion zur dispersen Phase. Dieser Effekt kann auch auftreten, wenn der Anteil der dispersen Phase zu groß wird. [Tadros 2010]

Zuletzt kann eine Dispersion durch Vergrößerung großer Tröpfchen auf Kosten der kleineren destabilisiert werden (vgl. Abbildung 2-5 h)). Dieser Effekt, **Ostwald-Reifung** genannt, beruht auf der unterschiedlich starken Löslichkeit großer und kleiner Tröpfchen. Da kleine Tröpfchen besser löslich sind als große, diffundiert deren Inhalt durch die kontinuierliche Phase zu den größeren Tröpfchen. Dieser Effekt wirkt umso stärker, je größer die Unterschiede zwischen den kleinen und großen Tröpfchen sind. Allerdings wirkt eine zunehmende Partikelgröße gleichzeitig der Diffusion entgegen. Der Vorgang der Tropfenvergrößerung wird mit zunehmender Anzahl der bereits eindiffundierten Tröpfchen langsamer. [Tadros 2010; Lagaly et al. 1997]

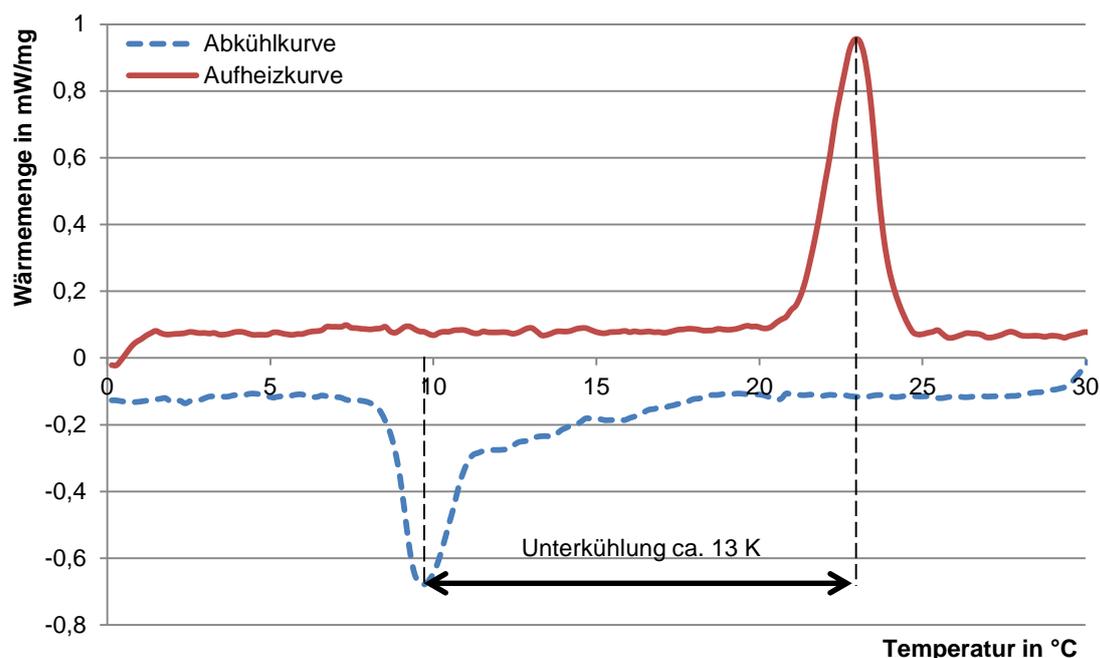
#### 2.2.4 Unterkühlungseffekt

Wie im vorigen Abschnitt dargestellt, wirkt eine möglichst kleine Partikelgröße einigen Effekten der Destabilisierung entgegen. Neben der Verlangsamung von Aufrahmen oder Sedimentation dauert es deutlich länger, bis sehr kleine Partikel die kritische Größe erreichen ab der eine Dispersion als gebrochen gilt. Damit weisen kleine Partikel auch eine puffernde Wirkung gegen die Ostwald-Reifung und Flockung auf. Weiterhin bewirkt eine kleine Partikelgröße eine gute Wärmeübertragung, da für die einzelnen Partikel das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen ansteigt. [Huang 2009; Müller et al. 2014]

Allerdings führt eine kleine Partikelgröße zu einer verringerten Erstarrungstemperatur bei der Tröpfchen zu Teilchen werden, während die Schmelztemperatur unverändert bleibt. Dieser Effekt, auch Unterkühlung genannt, wirkt sich umso stärker aus, je reiner die disperse Phase ist. Grund dafür ist die geringe Anzahl von Störstoffen, die als Kristallisationskeime für eine heterogene Keimbildung

dienen können. Diese Keime bilden im Tröpfchen eine Oberfläche, an der ein Kristallisationsprozess beginnen kann. Mit abnehmender Tröpfchengröße sinkt die Wahrscheinlichkeit, dass Kristallisationskeime im einzelnen Tröpfchen enthalten sind. Damit muss eine homogene Kristallisation erfolgen, die eine große Differenz der freien Energie benötigt. Diese Differenz nimmt mit steigender Unterschreitung des Schmelzpunkts zu, sodass die Kristallisation erst bei einer ausreichenden Unterkühlung stattfindet. Mit sinkender Tröpfchengröße steigt überproportional die benötigte freie Energie, sodass eine größere Unterkühlung der Tröpfchen zur Erstarrung erforderlich wird. [Huang 2009; Kudo et al. 2004; Günther et al. 2011]

Für technische Anwendungen ist der Unterkühlungseffekt meist von Nachteil, da der Phasenwechsel in einem breiteren Temperaturbereich stattfindet. Auch wird der Vorteil der relativ konstanten Temperatur während des Phasenwechsels bei der Wärmeaufnahme und -abgabe schlechter nutzbar, da Aufschmelzen und Erstarrung nicht mehr bei der gleichen Temperatur stattfinden. Der Effekt ist für eine Dispersion mit 30 % reinem Paraffin (C17, Reinheit 99,9 %) mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 3,5  $\mu\text{m}$  in Abbildung 2-6 schematisch dargestellt. Dabei stellen die Peaks der beiden Kurve jeweils die Wärmeaufnahme bzw. -abgabe während des Aufschmelzens respektive Erstarrens dar.



**Abbildung 2-6:** Schematische Darstellung der Unterkühlung zwischen Schmelzen und Erstarren des PCM in Dispersion

Aufgrund der zuvor dargestellten positiven Auswirkungen möglichst kleiner Partikel ist die Verringerung des Unterkühlungseffekts durch Erstellung größerer Partikel antagonistisch [Müller et al. 2014; Huang et al. 2010b]. Eine Alternative besteht in der Verwendung von weniger reinem PCM, welches eine ausreichende Menge Fraktionen enthält, die bereits bei höheren Temperaturen kristallisieren und dadurch keimbildend wirken. Oftmals gehen damit allerdings eine Verbreiterung des Schmelzbereichs und eine Verringerung der nutzbaren Phasenwechselenthalpie einher. Dies wird im Vergleich von Produkten mit unterschiedlicher Reinheit direkt ersichtlich (vgl. [Rubitherm 2014] und [Sasol 2011]). Eine noch größere Wirkung kann durch Zugabe von Substanzen mit keimbildender Wirkung

erzielt werden, die überdies den Schmelzbereich in der Regel nicht verbreitern. Geeignet sind dafür andere PCM der gleichen Stoffklasse mit einem sehr viel höheren Schmelzpunkt [Huang 2009; Huang et al. 2010b]. Weiterhin können bestimmte Tenside als Keimbildner wirken und den Unterkühlungseffekt reduzieren. Da diese Tenside sich an der Grenzfläche der Partikel anlagern, begünstigen sie dort eine Keimbildung. Die Verringerung des Unterkühlungseffekts durch die Wahl eines weniger reinen Paraffins (C18, Reinheit 97 %) und der Zugabe eines Keimbildners (KB) ist in Abbildung 2-7 dargestellt. Im Vergleich zu Abbildung 2-6 ist allerdings bereits erkennbar, dass der Erstarrungsprozess des weniger reinen Paraffins einen breiteren Temperaturbereich einnimmt und weniger scharf definiert abläuft.

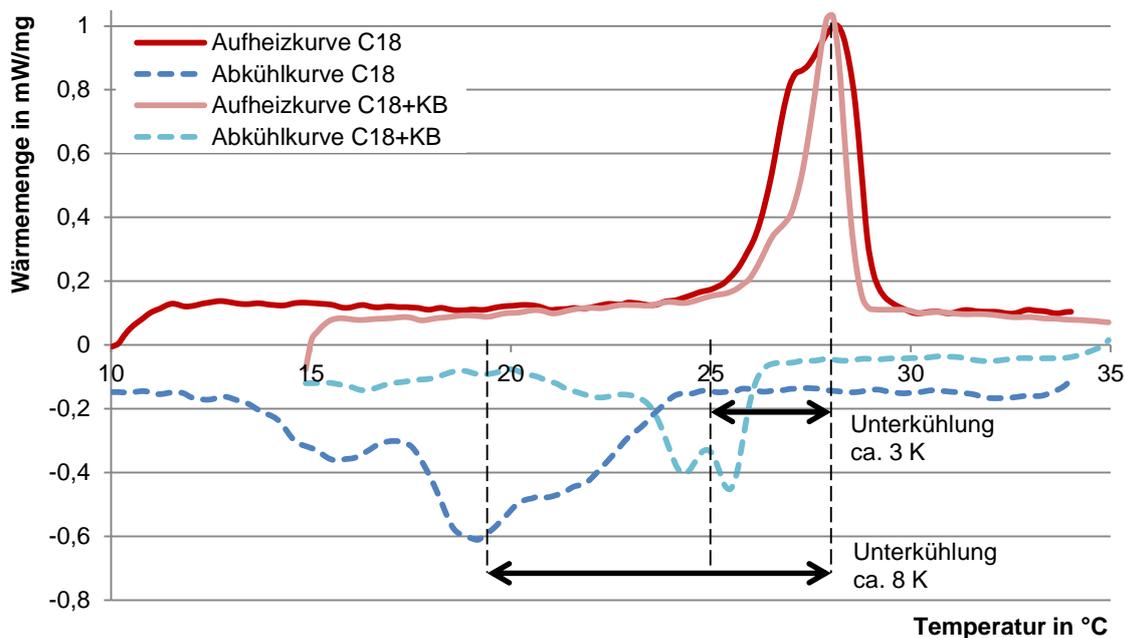


Abbildung 2-7: Darstellung des Unterkühlungseffekts und dessen Reduzierung durch Keimbildner (KB)

### 2.3 Rheologie

Die Rheologie als Wissenschaft, die sich mit dem Fließ- und Verformungsverhalten von Stoffen befasst, ist für die Auslegung und den Betrieb technischer Anlagen in vielen Fällen unverzichtbar. Auf Grundlage von Messdaten und rheologischen Modellen werden beispielsweise Rührwerke und Pumpen, aber auch Wärmeübertrager dimensioniert. Dabei unterscheidet die Rheologie zwischen ideal viskosem und ideal elastischem Fluidverhalten. Ideal viskose Stoffe erfahren durch äußere Krafteinwirkung eine irreversible Verformung. Ideal elastisches Verhalten ist dadurch gekennzeichnet, dass eine Verformung aufgrund einer Krafteinwirkung vollständig reversibel ist. Viele reale Stoffe und Stoffgemische zeigen viskose und elastische Eigenschaften, sie sind viskoelastisch. [Kulicke 1986; Mezger 2006]

#### Viskosität

Viskose Eigenschaften werden über die Zähigkeit eines Stoffes definiert, die auch Viskosität genannt wird. Die Fluidität als Kehrwert der Viskosität beschreibt die Fließfähigkeit des Materials. Eine hohe Viskosität bedeutet eine hohe Zähigkeit, das Fluid ist also wenig fließfähig, während eine niedrige Viskosität nur einen geringen Fließwiderstand ausdrückt. Im Bereich des Wärme- und Stofftransports

hängen viele der entscheidenden Kennzahlen direkt oder indirekt von der Viskosität ab. [Mezger 2006]

Für die Erfassung dieser Fluideigenschaft kann die dynamische Viskosität  $\eta$  oder die kinematische Viskosität  $\nu$  herangezogen werden, die über die Dichte  $\rho$  miteinander in Zusammenhang stehen (Gleichung 2-1). Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird die dynamische Viskosität verwendet. Die Einheit der dynamischen Viskosität ist Pa·s, bei niedrigen Viskositäten wird in der Regel mPa·s verwendet. [Schramm 2004; Tadros 2010; Mezger 2006; DIN 1342-2]

$$\eta = \nu \cdot \rho \quad \text{Gleichung 2-1}$$

Die dynamische Viskosität stellt nach Newton die Proportionalitätskonstante zwischen dem Widerstand einer Flüssigkeit und dem Geschwindigkeitsgradienten  $du$  benachbarter Flüssigkeitsschichten einer Strömung dar (Gleichung 2-2) [Newton 1872]. Veranschaulicht wird dies im Plattenmodell, welches Abbildung 2-8 zeigt. Auf ein Fluidvolumen zwischen einer unbewegten und einer durch die Kraft  $F$  bewegten Platte wird durch Kohäsion schichtweise diese Kraft übertragen, womit auch ein Impulstransport einhergeht. Durch die Schichtung im Fluidvolumen bildet sich zwischen den Platten mit dem Abstand  $dy$  ein Geschwindigkeitsgradient  $du$  aus. Im Falle eines newtonschen Fluids ist dieser Gradient linear. [Kulicke 1986; Schramm 2004; Mezger 2006; Mollet et al. 1999; DIN 1342-2]

$$\tau_w = \eta \cdot \frac{du}{dy} \quad \text{Gleichung 2-2}$$

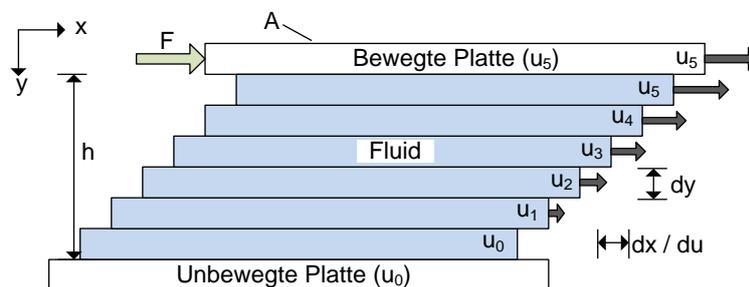


Abbildung 2-8: Plattenmodell nach [Mezger 2006]

Die Kraft, die zwischen Plattenoberfläche  $A$  und Fluid übertragen wird, ist als Schubspannung  $\tau$  mit der Einheit Pa definiert (Gleichung 2-3). Übertragen auf eine Rohrströmung entspricht die Kraft der Druckdifferenz  $\Delta p$  in der Einheit Pa bezogen auf den Rohrquerschnitt mit dem Rohrradius  $R$  (in m) (Gleichung 2-4). Die Fläche entspricht der inneren Rohroberfläche mit der Länge  $l$  (in m) über der diese Druckdifferenz aufgebaut wird (Gleichung 2-5). Für die maximale Schubspannung an der Rohrwand  $\tau_w$  folgt damit Gleichung 2-6. [Mezger 2006]

$$\tau = \frac{F}{A} \quad \text{Gleichung 2-3}$$

$$F = \Delta p \cdot \pi \cdot R^2 \quad \text{Gleichung 2-4}$$

$$A = 2 \cdot \pi \cdot R \cdot l \quad \text{Gleichung 2-5}$$

$$\tau_w = \frac{F}{A} = \frac{\Delta p \cdot \pi \cdot R^2}{2 \cdot \pi \cdot R \cdot l} = \frac{R \cdot \Delta p}{2 \cdot l} \quad \text{Gleichung 2-6}$$

Der Geschwindigkeitsgradient, im folgenden Scherrate  $\dot{\gamma}$  genannt, ist als Quotient aus dem Geschwindigkeitsunterschied und dem Abstand zweier benachbarter Fluidelemente festgelegt und besitzt die Einheit 1/s. Im Plattenmodell mit linear abfallender Geschwindigkeit vereinfacht sich dies zu Gleichung 2-7 mit der maximalen Geschwindigkeit  $u_{max}$  in der Einheit m/s und der Plattenhöhe  $h$  in m. Für Rohrströmungen wird die Scherrate als Geschwindigkeitsgradient über der Änderung des Radius bestimmt (Gleichung 2-8). Da die Strömungsgeschwindigkeit über den Rohrradius hinweg nicht linear sondern parabolisch verläuft, kann sie als Funktion des Radius (vgl. Gleichung 2-15, Abschnitt 2.3.1) ausgedrückt und danach differenziert werden (Gleichung 2-9). Analog zur Berechnung der Schubspannung wird in der Rohrströmung die maximale Scherrate ebenfalls an der Rohrwand ( $\dot{\gamma}_w$ ), also an der Position  $r = R$  bestimmt. Zur weiteren Vereinfachung der Gleichung kann der Volumenstrom  $\dot{V}$  (in m<sup>3</sup>/s) in Abhängigkeit von der mittleren Geschwindigkeit  $u$  in m/s (Gleichung 2-10) ausgedrückt und eingesetzt werden. Mit Einsetzen des Rohrdurchmessers  $D = 2 \cdot R$  (in m) folgt schließlich Gleichung 2-11. [Schramm 2004; Mezger 2006]

$$\dot{\gamma} = \frac{du}{dy} = \frac{u_{max}}{h} \quad \text{Gleichung 2-7}$$

$$\dot{\gamma}_w = \frac{du}{dr} \quad \text{Gleichung 2-8}$$

$$\dot{\gamma}_w = \frac{du(r)}{dr} = \frac{2 \cdot \dot{V}}{\pi \cdot R^2} \cdot \frac{2 \cdot r}{R^2} \stackrel{r=R}{\implies} \dot{\gamma}_w = \frac{4 \cdot \dot{V}}{\pi \cdot R^3} \quad \text{Gleichung 2-9}$$

$$\dot{V} = \pi \cdot R^2 \cdot u \quad \text{Gleichung 2-10}$$

$$\dot{\gamma}_w = \frac{8 \cdot u}{D} \quad \text{Gleichung 2-11}$$

Einsetzen der Gleichung 2-6 und Gleichung 2-9 in Gleichung 2-2 ergibt für newtonsche Fluide in einer laminar ausgebildeten Rohrströmung die Berechnungsgleichung der Viskosität abhängig von gut messbaren Eingangsgrößen (Gleichung 2-12). Umgeformt zum Volumenstrom folgt daraus das Gesetz von Hagen-Poiseuille (Gleichung 2-13). [Schramm 2004]

$$\eta = \frac{\tau_w}{\dot{\gamma}_w} = \frac{\pi \cdot R^4 \cdot \Delta p}{8 \cdot \dot{V} \cdot l} \quad \text{Gleichung 2-12}$$

$$\dot{V} = \frac{\pi \cdot R^4 \cdot \Delta p}{8 \cdot \eta \cdot l} \quad \text{Gleichung 2-13}$$

### Elastizität

Neben viskosem Verhalten, welches hauptsächlich bei Fluiden vorkommt, wird bei Festkörpern elastisches Verhalten beobachtet. Dieses lässt sich mit der Reaktion einer Feder auf eine Dehnung oder Stauchung vergleichen. Unter Belastung werden ideal elastische Körper deformiert, stellen ihre ursprüngliche Form jedoch nach Entlastung vollständig wieder her. Die Deformationsenergie der Belastung wird dabei im Stoff gespeichert und bei der Entlastung wieder freigesetzt. [Schramm 2004; Mezger 2006]

Definiert ist die Elastizität nach dem Gesetz von Hooke (Gleichung 2-14). Der materialspezifische Schubmodul  $G$  mit der Einheit Pa ergibt sich aus dem Quotient von Schubspannung und Scherdeform-

mation und ermöglicht eine Aussage über die Steifigkeit eines Stoffes. Je höher dieser Wert ist, desto geringer die Verformbarkeit unter Belastung. Bei konstanter Temperatur ist der Schubmodul unter Vernachlässigung der Druckabhängigkeit eine Materialkonstante, sofern der reversibel elastische Deformationsbereich des Materials nicht überschritten wird. [Mezger 2006] [Tadros 2010]

$$G = \tau/\gamma \qquad \text{Gleichung 2-14}$$

Ursache der elastischen Verformung sind Ausrichtung und Streckung von langen Molekülen in eine Richtung. Dieses Verhalten ist zum Beispiel bei Polymeren häufig zu beobachten. Deren Moleküle sind verzweigt oder verknäult, da diese Anordnung der Atome zueinander energetisch am günstigsten ist. Eine Deformation führt zu einer Streckung, wobei die Bindungswinkel zwischen den Atomen verändert werden. Bei Entlastung relaxieren die Moleküle anschließend wieder und nehmen erneut die energetisch günstigere Anordnung an. [Schramm 2004]

### **Viskoelastizität**

Viele Stoffe verhalten sich weder rein idealviskos nach dem newtonschen Gesetz noch rein ideal elastisch nach dem hookeischen Gesetz, sondern zeigen abhängig von ihren Verarbeitungsbedingungen eine Kombination der beiden Eigenschaften. Dieses Verhalten wird als Viskoelastizität bezeichnet [DIN 1342-1]. Es wird sowohl bei Flüssigkeiten als auch bei Festkörpern beobachtet und äußert sich in einer Kombination aus elastischer reversibler Deformation und permanentem viskossem Fließen. Bei Fluiden ist somit häufig eine zeitliche Verzögerung des Fließens bei Belastung sowie der Beendigung des Fließens bei Entlastung festzustellen. [Mezger 2006; Schramm 2004]

Viskoelastisches Fluidverhalten beruht darauf, dass bei hoher Scherung zunächst die Moleküle wie beim elastischen Verhalten in Deformationsrichtung ausgerichtet werden. Dieser Effekt ist vollständig reversibel. Hält die Scherung an, können sich die ausgerichteten Moleküle gegeneinander verschieben; das Material beginnt irreversibel zu fließen. Viskoelastizität kann jedoch auch bei geringer Scherung auftreten. Wenn diese zu gering für eine elastische Deformation ist, können auch relaxierte Moleküle über längere Zeit aneinander vorbeifließen. [Schramm 2004]

Typische Flüssigkeiten mit einem viskoelastischen Verhalten sind Polymerschmelzen, Teige, bestimmte Farben, Blut und unter bestimmten Bedingungen auch konzentrierte Dispersionen. Bei letzteren äußert sich das Verhalten vor allem bei Rührprozessen mit hoher Drehzahl, wodurch der sogenannte Weissenberg-Effekt auftritt. Dabei steigt das Fluid aufgrund der Rührbewegung an der Rotorachse hoch. Ein weiterer typischer Effekt viskoelastischer Fluide ist das Fadenziehen, wenn eine solche Substanz zunächst zusammengedrückt und anschließend wieder auseinandergezogen wird. [Schramm 2004; Mezger 2006]

### **2.3.1 Idealviskoses (newtonsches) Fluidverhalten**

Ist die Viskosität eines inkompressiblen Fluids von der Strömungsform unabhängig und weist keine elastischen Anteile auf, gilt dieses als idealviskos. Da für idealviskose Fluide die mathematischen Beziehungen nach Newton Anwendung finden, wird ein solches Fluidverhalten auch als newtonsches Fließverhalten bezeichnet [Mollet et al. 1999]. Diese Fluide zeigen in vielen Anwendungen eine konstante Viskosität in proportionaler Abhängigkeit von Schubspannung und Scherrate. Lediglich die Temperatur und in geringem Maße auch der Druck haben einen Einfluss auf die Viskosität idealviskoser Fluide. Für Stoffe, die im flüssigen Aggregatzustand vorliegen, ist der Einfluss des Drucks jedoch sehr gering. [Tadros 2010; Kulicke 1986; Mezger 2006; DIN 1342-2]

In Abbildung 2-9 sind die Verteilungen von Schubspannung, Scherrate, Viskosität und Geschwindigkeit eines idealviskosen Fluids in laminarer Rohrströmung abgebildet. Schubspannung und Scherrate haben beide ihr Maximum an der Rohrwand und nehmen für idealviskose Fluide zur Rohrmitte hin mit einem linearen Verlauf ab. Die Viskosität als Quotient der beiden ist daher konstant. Das sich ausbildende Geschwindigkeitsprofil zeigt in der Rohrmitte ein Geschwindigkeitsmaximum und eine parabelförmige Abnahme bis zur Rohrwand. Über Gleichung 2-15 lässt sich dieses Strömungsprofil mit der Strömungsgeschwindigkeit  $u$  in m/s an der radialen Koordinate  $r$  des Rohres berechnen. [Barnes et al. 1993; Schramm 2004; Wagner 2006a]

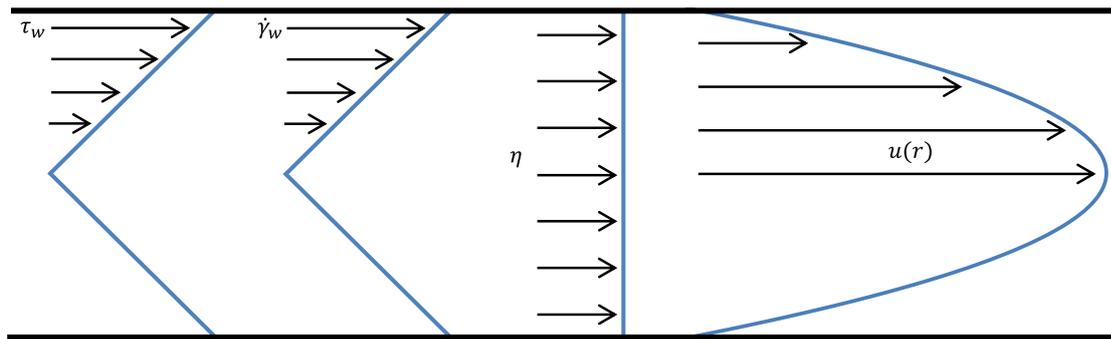


Abbildung 2-9: Verteilung von Schubspannung, Scherrate, Viskosität und Geschwindigkeitsprofil einer laminaren idealviskosen Rohrströmung in Anlehnung an [Schramm 2004]

$$u(r) = \frac{1}{2} \cdot \frac{4 \cdot \dot{V}}{\pi \cdot R^2} \cdot \left(1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2\right) \quad \text{Gleichung 2-15}$$

Eine geläufige Darstellungsform des Fließverhaltens ist die Fließkurve, welche die Abhängigkeit der Schubspannung von der Scherrate darstellt. Ein Beispiel für drei idealviskose Fluide mit unterschiedlichen Viskositäten gibt Abbildung 2-10 a). Der Quotient aus Schubspannung und Scherrate, welcher der Viskosität entspricht, ist deutlich erkennbar. Die daraus abgeleiteten Viskositätskurven, welche die Abhängigkeit der Viskosität von der Scherrate darstellen, zeigt Abbildung 2-10 b). [Mezger 2006]

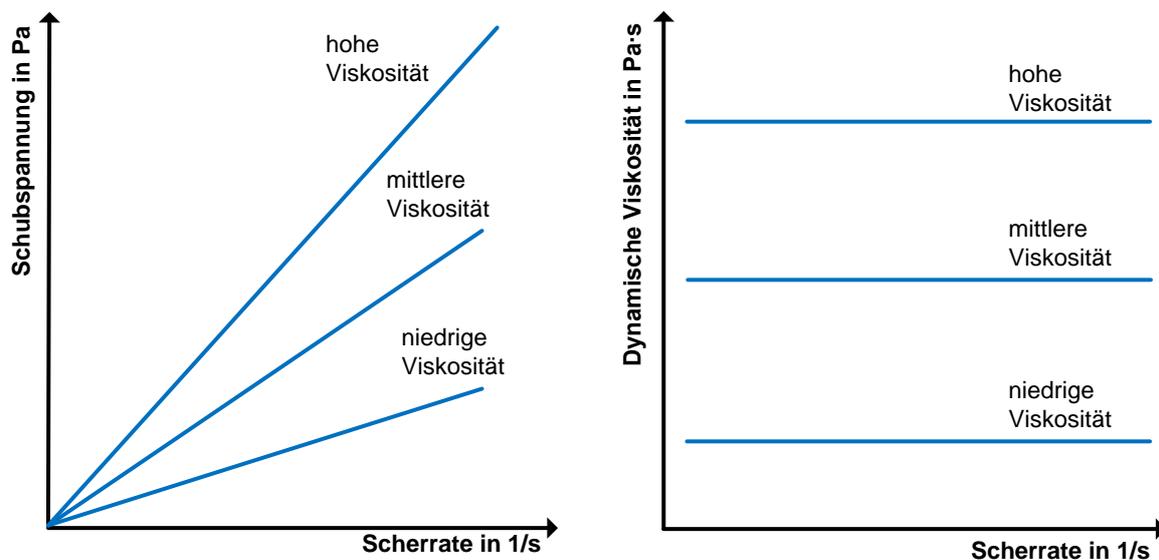


Abbildung 2-10: Fließ- und Viskositätskurven für idealviskose Fluide

### 2.3.2 Anomalviskoses (nicht-newtonsches) Fluidverhalten

Nur wenige Reinstoffe wie beispielsweise Wasser zeigen tatsächlich ein rein newtonsches Fließverhalten. Viele Stoffgemische, wie sie in technischen Anwendungen in der Regel zum Einsatz kommen, weisen ein Fließverhalten auf, welches keinen linearen Zusammenhang zwischen Schubspannung und Scherrate zeigt. Zu diesen Fluiden können auch die meisten Dispersionen gezählt werden und daher auch die in dieser Arbeit untersuchten Paraffin/Wasser-Dispersionen. Dieses anomalviskose oder nicht-newtonsche Fließverhalten kann sich in einer Veränderung der Viskosität abhängig von der Intensität der Scherung zeigen. Darunter fallen scherverdünnende, scherverdickende Effekte und die Ausbildung einer plastischen Fließgrenze. Weiterhin ändert sich die Viskosität einiger Stoffe über die Zeitdauer einer Scherung. Bei Abnahme der Viskosität über die Zeit wird dieser Effekt Thixotropie genannt, bei Zunahme Rheopexie oder auch Anti-Thixotropie. Die einzelnen Effekte werden im Folgenden kurz erläutert. [Mollet et al. 1999; Tadros 2010; Kulicke 1986]

#### Scherverdünnung

Viele Dispersionen zeigen ein scherverdünnendes Verhalten. Die Viskosität dieser Fluide sinkt also mit zunehmender Scherung. In der Literatur werden anstelle des Begriffs scherverdünnend auch die Synonyme strukturviskos, pseudoplastisch oder scherentzähend verwendet [DIN 1342-1]. Grund für dieses Fluidverhalten ist die mit zunehmender Scherung fortschreitende Ausrichtung der dispersen Phase in Strömungsrichtung. In Abbildung 2-11 ist die Ausrichtung von Emulsionen und Suspensionen nadelförmiger sowie agglomerierter Partikel veranschaulicht. Im Ruhezustand liegt die disperse Phase weitestgehend chaotisch in der kontinuierlichen Phase vor. Unter Scherung werden Emulsionströpfchen in Fließrichtung elliptisch verformt und nadelförmige Teilchen in Fließrichtung orientiert, sodass die innere Reibung des Fluids absinkt. Agglomerierte Teilchen können voneinander getrennt werden, wodurch der Strömungswiderstand ebenfalls verringert wird. [Mezger 2006; Mollet et al. 1999; Schramm 2004]

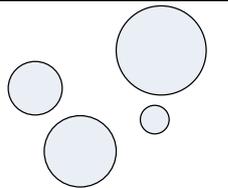
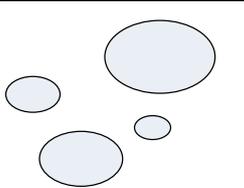
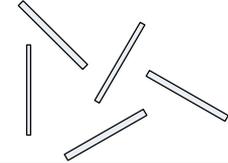
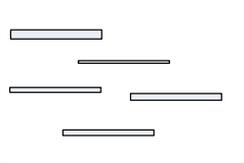
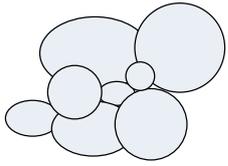
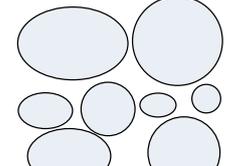
	Im Ruhezustand: Hohe Viskosität	Im Scherzustand: Abnahme der Viskosität
Emulsionen		
Suspensionen nadelförmiger Partikel		
Agglomerierte Partikel		

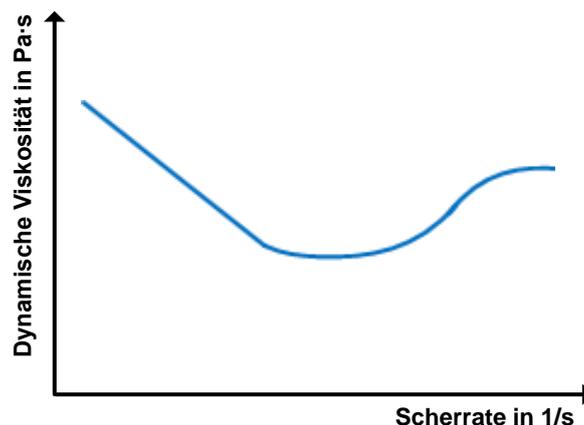
Abbildung 2-11: Vergleich der Ausrichtung von Teilchen/Tröpfchen im Ruhezustand und unter Scherung nach [Mezger 2006]

Werden bei der Scherung eines Fluids extrem hohe Scherraten erreicht, nähert sich die Viskosität erneut einem konstanten Wert an. Bei derart hohen Scherraten findet keine weitere Orientierung, Deformation oder Disaggregation statt, sodass die Viskosität durch eine weitere Steigerung der Scherrate nicht mehr beeinflusst wird. [Schramm 2004; Mezger 2006]

Scherverdünnendes Verhalten wird ebenfalls in der Polymerentwicklung intensiv untersucht. Dort liegt die Ursache für diesen Effekt allerdings darin, dass sich Moleküle im Ruhezustand verknäulen, um einen energetisch günstigen Zustand einzunehmen. Diese Knäule werden unter Scherbelastung zu langgezogenen Schlaufen gestreckt. Auf die Eigenheiten des Verhaltens von Polymeren wird in dieser Arbeit jedoch nicht weiter eingegangen. [Mezger 2006; Schramm 2004]

### Scherverdickung

Scherverdickende Fluide, in der Literatur auch als dilatant, scherverzähend oder scherverfestigend bezeichnet, zeigen mit zunehmender Scherung eine ansteigende Viskosität [DIN 1342-1]. Diese führt bis zur kompletten Verfestigung des Fluids bei hohen Scherkräften. In der industriellen Praxis kommen scherverdickende Fluide allerdings selten vor, in der Regel als hochkonzentrierte Dispersionen. Vor dem Auftreten des scherverdickenden Effekts ist häufig ein vorübergehendes scherverdünnendes Verhalten bei niedrigen Scherraten zu beobachten. Dieses Verhalten wird auch Dilatanzhügel genannt (vgl. Abbildung 2-12). [Mezger 2006; Tadros 2010; Schramm 2004]



**Abbildung 2-12: Viskositätskurve eines scherverdickenden Fluids mit Dilatanzhügel nach [Mezger 2006]**

Scherverdickendes Verhalten kann bei Polymeren durch mechanisches Verhaken von Makromolekülen auftreten, bevorzugt wenn diese stark verzweigt oder starr sind. Bei Dispersionen wird der Effekt dadurch hervorgerufen, dass Teilchen ineinander verkantet werden, wodurch sich der Fließwiderstand erhöht. Die Scherverdickung ist dabei stark abhängig von der Partikelform und dem Anteil der kontinuierlichen Phase. [Mezger 2006; Mollet et al. 1999]

Eine scheinbare Scherverzähung kann bei der Messung disperser Systeme auftreten, wenn durch die Messung die Partikel aufgrund der hohen Scherkräfte zerkleinert werden. Da hierdurch das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen steigt und damit auch die Wechselwirkungen zwischen den Partikeln, erhöht sich auch der Fließwiderstand. Ein weiterer Effekt, der die Messung solcher Systeme beeinflussen kann, ist die Wirbelbildung aufgrund von turbulenten Sekundärströmungen im Fluid. Diese sogenannten Taylorwirbel sind im Fließdiagramm in der Regel durch einen sprunghaften Anstieg der Viskosität zu erkennen. [Mezger 2006]

### Plastisches Fließverhalten

Plastisches Fließverhalten liegt vor, wenn ein Fluid unbelastet wie ein Feststoff erscheint und erst aufgrund einer Mindestscherkraft zu fließen beginnt. Die von außen aufgebrachte Kraft muss dafür interne Strukturkräfte übersteigen. Die Grenze, ab der die Substanz zu fließen beginnt, wird Fließgrenze, im englischen auch yield point oder yield stress, genannt [DIN 1342-1]. Häufig tritt das plastische Fließverhalten in Kombination mit scherverdünnendem oder scherverdickendem Fließverhalten auf. Die exakte Erfassung der Fließgrenze ist messtechnisch sehr aufwändig. Der grundsätzliche Nachweis für das Vorhandensein einer Fließgrenze kann jedoch in Messungen mit einem Rotationsviskosimeter einfach erbracht werden. [Mezger 2006; Mollet et al. 1999]

Verantwortlich für das plastische Fließverhalten sind zwischenmolekulare Wechselwirkungen der Partikel untereinander, aber auch zwischen Partikeln und kontinuierlicher Phase. In der Regel beschränken sich diese Wechselwirkungen auf physikalische Bindungen mit geringer Bindungsenergie. In seltenen Fällen kommt es jedoch auch zu Wasserstoffbrückenbindungen mit starken Auswirkungen auf die rheologischen Eigenschaften. Die Wechselwirkungen führen zu einer dichten Vernetzung der Substanz, sodass sich eine festkörperartige Struktur mit elastischem Verhalten bildet. [Mezger 2006; Schramm 2004]

In Abbildung 2-13 sind die Fließ- und Viskositätskurven ideal newtonscher Fluide sowie scherverdünnender, scherverdickender und plastischer Fluide zusammen dargestellt. Letztere können nicht nur nach Erreichen der Fließgrenze ein newtonsches Verhalten zeigen, sondern können ebenfalls scherverdünnende oder scherverdickende Eigenschaften aufweisen. Scherratenabhängige Fluide können in Messungen zunächst idealviskos erscheinen, da die Steigung der Schubspannung-Scherraten-Kurve bei geringen Variationen der Scherrate keine deutliche Änderung erfährt. Hinzu kommt, dass anomalviskoses Verhalten häufig erst beim Erreichen bestimmter Scherraten auftritt, da die physikalischen Ursachen, wie die Ausrichtung in der Strömung oder das Verhaken verzweigter Moleküle ebenfalls von der Scherrate abhängen. Die Viskosität einer Flüssigkeit bei sehr niedrigen Scherraten, bei denen also noch ein newtonsches Verhalten zu beobachten ist, wird in der Literatur als Nullviskosität  $\eta_0$  bezeichnet. [Mezger 2006; Tadros 2010; Schramm 2004]

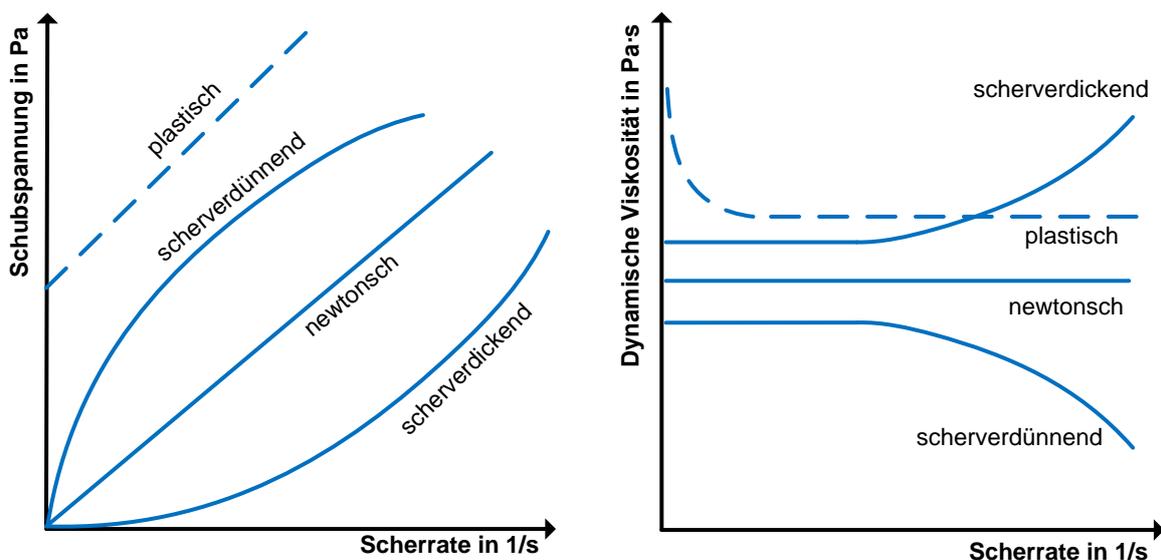
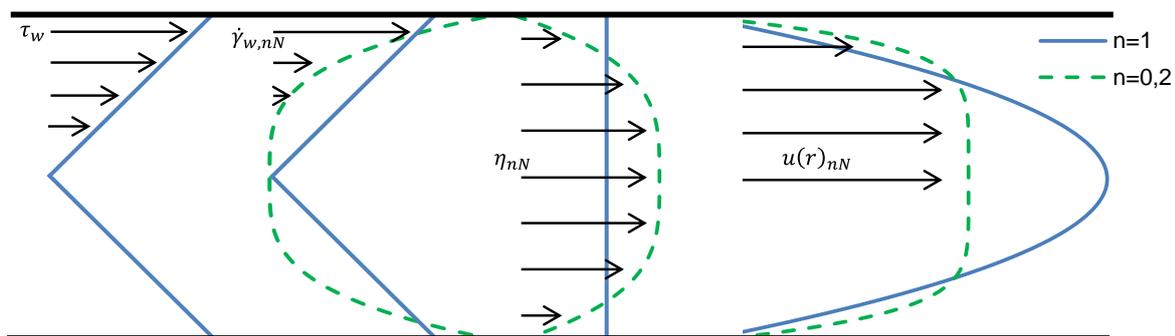


Abbildung 2-13: Fließ- und Viskositätskurven ideal- und anomalviskoser Fluide nach [Tadros 2010]

Zur Veranschaulichung von anomalviskosem Fließverhalten sind Profile von Schubspannung, Scherrate, Viskosität und Geschwindigkeit eines scherverdünnenden Fluids (grüne gestrichelte Linien) im Vergleich mit einem idealviskosen Fluid (blaue durchgezogene Linien) für eine laminare Rohrströmung in Abbildung 2-14 dargestellt. Während die Schubspannung bei gleicher mittlerer Geschwindigkeit unverändert bleibt, nimmt beim scherverdünnenden Fluid die Schergeschwindigkeit von der Mitte zur Rohrwand parabelförmig zu, die Viskosität verhält sich entsprechend Gleichung 2-12 entgegengesetzt. Das Geschwindigkeitsprofil ist im Vergleich zu einem idealviskosen Fluid deutlich flacher in der Rohrmitte, zur Wand hin fällt die Geschwindigkeit deutlich schneller ab. Das Strömungsprofil kann analog zu Gleichung 2-15 unter Verwendung des Korrekturfaktors  $n$  nach Gleichung 2-16 berechnet werden [Barnes et al. 1993]. Auf die physikalische Bedeutung und Berechnung der Korrektur wird im späteren Abschnitt 2.3.5 vertieft eingegangen. [Schramm 2004]



**Abbildung 2-14:** Vergleich von Schubspannung, Scherrate, Viskosität und Geschwindigkeitsprofil laminarer idealviskoser und nicht-newtonscher ( $nN$ ) Rohrströmung in Anlehnung an [Schramm 2004]

$$u(r) = \frac{\dot{V} \cdot (3n + 1)}{\pi \cdot R^2 \cdot (n + 1)} \cdot \left(1 - \left(\frac{r}{R}\right)^{n+1/n}\right) \quad \text{Gleichung 2-16}$$

### Thixotropie

Neben der Viskositätsabhängigkeit von der Scherrate kann auch die Dauer einer konstanten Scherung das Fluidverhalten beeinflussen. Nimmt die Viskosität unter Belastung mit der Zeit ab und anschließend ohne Belastung wieder zu, wird dieses Verhalten Thixotropie genannt [DIN 1342-1]. Von einem Ruhezustand aus sinkt die Viskosität unter Scherung dabei mit zunehmender Dauer, aufgrund der Verringerung der inneren Strukturstärke, bis zum Erreichen eines Endwerts. Ohne Beanspruchung wird die Struktur wieder aufgebaut, womit auch die Viskosität wieder ansteigt, bis erneut der Ruhezustand erreicht ist. Thixotropes Verhalten wird dadurch verursacht, dass relativ schwache physikalische und chemische Bindungen zwischen den Molekülen, wie Wasserstoffbrücken oder Van-der-Waals-Kräfte durch die anhaltende Scherung reduziert werden. Ähnlich wie bei plastischen Fluiden bilden diese Kräfte im Fluid ein Netzwerk, welches die Viskosität deutlich erhöht. Im Gegensatz zu den plastischen Fluiden bleiben thixotrope Fluide jedoch stets fließfähig. Daher werden die Bindungen bei geringer Scherung auch nur langsam aufgehoben. Der Effekt der Thixotropie ist in Abbildung 2-15 grafisch veranschaulicht. Echte Thixotropie liegt nur vor, wenn der Effekt vollständig reversibel ist. [Mezger 2006; Schramm 2004; Tadros 2010]

Die Dauer des Strukturabbaus und des erneuten Aufbaus sind voneinander unabhängig und können je nach Fluid wenige Sekunden bis viele Stunden oder sogar Monate betragen. Meistens geht der

Strukturabbau deutlich schneller vorstatten, als der anschließende Wiederaufbau. Einige Dispersio-  
nen zeigen ein thixotropes Verhalten. Da eine Messung der Viskosität unter Scherung erfolgt, ist eine  
Erfassung der Thixotropie nicht trivial, insbesondere wenn der Strukturabbau sehr schnell erfolgt. In  
der Regel erfolgen Messungen der Thixotropie mit verschiedenen Scherraten, bei denen zunächst  
eine sehr niedrige, dann plötzlich eine hohe und anschließend über einen langen Zeitraum wieder  
eine sehr niedrige Belastung vorgegeben wird. [Mezger 2006; Schramm 2004; Mollet et al. 1999]

### Anti-Thixotropie/Rheopexie

Die Rheopexie, auch Anti-Thixotropie oder negative Thixotropie ([DIN 1342-1]), bezeichnet ein  
zeitabhängiges Fließverhalten, bei dem die Viskosität bei konstanter Scherung bis zu einem Endwert  
hin ansteigt und bei Wegfallen der Belastung wieder bis zum Ruhezustand absinkt. Dabei wird die  
Strukturstärke des Fluids aufgrund der Scherung erhöht und in Ruhe anschließend wieder abgebaut.  
Dieses Verhalten ist ebenfalls in Abbildung 2-15 skizziert. Auch beim rheopexen Verhalten sind  
Zeitdauer von Auf- und Abbau der Strukturstärke unabhängig voneinander und die Veränderung  
vollständig reversibel. [Schramm 2004; Mezger 2006]

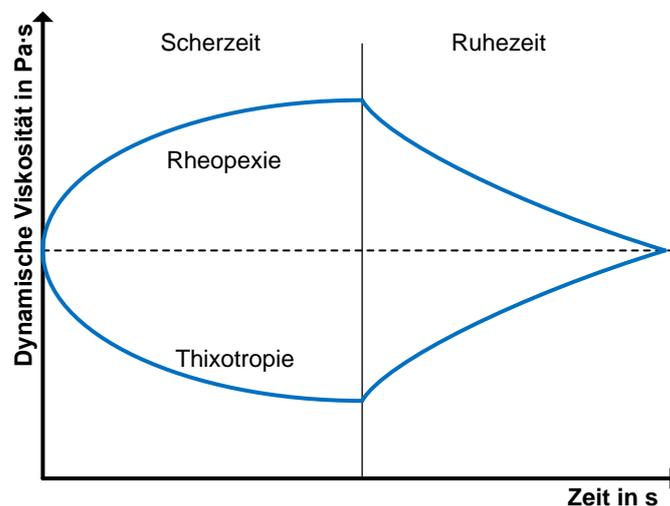


Abbildung 2-15: Scherzeitabhängiges Fließverhalten nach [Kulicke 1986]

Rheopexie tritt in der Praxis deutlich seltener auf als Thixotropie, am häufigsten bei Dispersionen mit  
einer hohen Konzentration von festen Partikeln. Die Methodik zum Nachweis von Rheopexie erfolgt  
analog zu der des thixotropen Verhaltens. [Schramm 2004; Mezger 2006; Mollet et al. 1999]

### 2.3.3 Temperaturabhängigkeit der Viskosität

Sowohl idealviskose als auch anomalviskose Fluide zeigen eine deutliche Abhängigkeit ihrer Viskosi-  
tät von der Temperatur. In der Regel ist die Temperaturabhängigkeit umso größer, je höher die  
Viskosität ist. Üblicherweise sinkt dabei die Viskosität exponentiell mit zunehmender Temperatur.  
Grund dafür ist die mit der Temperatur zunehmende Bewegung der Moleküle, wodurch die Bindung  
untereinander weniger stark ausgeprägt ist. Der Zusammenhang von Viskosität und Temperatur wird  
mit der Arrheniusgleichung (Gleichung 2-17) beschrieben, welche in einer logarithmischen Auftra-  
gung der Viskosität über den Kehrwert der Temperatur eine Gerade bildet. [Mezger 2006; Mollet et  
al. 1999; Tadros 2010; Schramm 2004]

$$\eta = c_1 \cdot e^{c_2/T}$$

Gleichung 2-17

Die Parameter  $c_1$  und  $c_2$  sind hierbei Materialkonstanten,  $T$  bezeichnet die absolute Temperatur. Der Parameter  $c_2$  wird entsprechend Gleichung 2-18 mit Hilfe der Fließaktivierungsenergie  $E_A$  und der idealen Gaskonstante  $R_G$  berechnet. Die Fließaktivierungsenergie ist dabei die materialspezifische Energiemenge, die erforderlich ist, um die Reibungskräfte zwischen den Molekülen zu überschreiten. [Mezger 2006]

$$c_2 = \frac{E_A}{R_G} \quad \text{Gleichung 2-18}$$

Die Arrheniusgleichung gilt jedoch nur für thermo-rheologisch einfache Substanzen, die ihre grundsätzliche Struktur im betrachteten Bereich nicht ändern. Normalerweise gilt diese Einschränkung nicht für Dispersionen [Mezger 2006]. Insbesondere, da in der vorliegenden Arbeit auch der Phasenübergang betrachtet werden soll, ist nicht von einer gleichbleibenden Struktur auszugehen. Bei nicht-newtonschen Fluiden gilt im einfachsten Fall, dass ausschließlich das Verhalten der kontinuierlichen Phase die Temperaturabhängigkeit bestimmt. Dieser Fall tritt jedoch selten auf. Denkbar ist ein solches Verhalten bei Suspensionen, deren disperse Phase durch die Temperatur keinerlei Änderung erfährt. Häufiger tritt jedoch beim Erreichen einer bestimmten Temperatur ein Effekt im Fluid auf, beispielsweise Flockung. Bis zum Erreichen dieser Temperatur zeigt das Fluid die Temperaturabhängigkeit eines idealviskosen Fluids, die sich bei weiterer Temperaturerhöhung deutlich ändert. [Tadros 2010]

#### 2.3.4 Druckabhängigkeit der Viskosität

Da Flüssigkeiten bei niedrigen bis mittleren Drücken näherungsweise inkompressibel sind, ist die Druckabhängigkeit der Viskosität in diesem Bereich meistens vernachlässigbar. Selbst bei einer Druckänderung um den Faktor 100 ist der Einfluss normalerweise geringer als die Temperaturabhängigkeit bei einer Änderung um 1 K. Grundsätzlich steigt die Viskosität jedoch mit zunehmendem Druck, wobei der Effekt größer wird, je höher die Viskosität des Fluids ist. [Mezger 2006]

Grund für die Druckabhängigkeit ist die Verringerung des freien Volumens aufgrund der Kompression, wodurch die Molekülbeweglichkeit abnimmt und die inneren Reibungskräfte zunehmen. Je verzweigter die Moleküle sind, desto stärker ist die Auswirkung der Kompression. Wasser und auch viele wasserbasierte Fluide stellen jedoch einen Sonderfall dar und verhalten sich bei Temperaturen unter 32 °C abweichend vom normalen Verhalten. Unter hohem Druck um ca. 20 MPa wird die relativ starke Struktur der Wasserstoffbrückenbindungen zerstört wodurch die Viskosität sinkt. Bei höheren Temperaturen verhält sich Wasser hingegen wie andere Stoffe und die Viskosität steigt unter zunehmendem Druck. [Mezger 2006; Barnes 2000]

Analog zu der Berechnung der Temperaturabhängigkeit der Viskosität existieren auch für die Druckabhängigkeit Berechnungsverfahren zur Abschätzung des Einflusses. Da in dieser Arbeit jedoch keine großen Druckunterschiede betrachtet werden, wird an dieser Stelle auf die einschlägige Literatur verwiesen [Mezger 2006].

#### 2.3.5 Korrektur nach Weissenberg/Rabinowitsch

Fluide, die eine scherabhängige Viskosität aufweisen, bilden unter Belastung ein Scherprofil aus, welches von dem newtonscher Fluide deutlich abweicht. Entsprechend wird bei der Berechnung der Scherrate aus den gemessenen Daten (vgl. Gleichung 2-11) zunächst nur eine scheinbare Scherrate ermittelt, welche sich bei der Vermessung eines newtonschen Fluids einstellen würde.

Diese Messfehler in der Bestimmung der Scherrate haben eine große Auswirkung auf die Berechnung der Viskosität. In Extremfällen kann der Messfehler in der Größenordnung des Messwerts liegen [Schramm 2004]. Aus diesem Grund wurde von Rabinowitsch und Weissenberg eine Korrekturfunktion erstellt, mit der aus der scheinbaren Scherrate  $\dot{\gamma}_s$  die reale Scherrate  $\dot{\gamma}_r$  berechnet werden kann. Auf diesen Veröffentlichungen beruht die nachfolgende Herleitung der Korrekturfunktion. [Rabinowitsch 1929; Metzner et al. 1955; Dodge et al. 1959; Metzner 1956; Eisenschitz et al. 1929; Eisenschitz 1933; Schramm 2004]

In einer Rohrströmung ist die Strömungsgeschwindigkeit über den Rohrquerschnitt nicht konstant, wie in Abbildung 2-14 dargestellt. Bei einem nicht-newtonschen Fließverhalten kommt hinzu, dass eine Mittelung der Strömungsgeschwindigkeit in der Regel nicht möglich ist, solange nicht auch das genaue Strömungsprofil bekannt ist. Es gilt:

$$\dot{V} = \int_0^R 2 \cdot \pi \cdot r \cdot u(r) \cdot dr \quad \text{Gleichung 2-19}$$

Durch partielle Integration folgt daraus Gleichung 2-20.

$$\dot{V} = \pi \cdot r^2 \cdot u(r) \Big|_0^R - \int_0^R \pi \cdot r^2 \cdot \frac{du}{dr} \cdot dr \quad \text{Gleichung 2-20}$$

Mit der Annahme, dass die Geschwindigkeit an der Rohrwand ( $r = R$ ) aufgrund der Wandreibung gegen Null geht (Gleichung 2-21) und durch Einsetzen der Grenzen in die Stammfunktion folgt Gleichung 2-22.

$$u(R) = 0 \quad \text{Gleichung 2-21}$$

$$\dot{V} = - \int_0^R \pi \cdot r^2 \cdot \frac{du}{dr} \cdot dr \quad \text{Gleichung 2-22}$$

Die Schubspannung nimmt auch bei nicht-newtonschen Fluiden linear mit dem Radius ab, wobei das Maximum der Schubspannung  $\tau_w$  an der Rohrwand liegt [Schramm 2004]. Folglich gilt für das Verhältnis von Schubspannung zu Wandschubspannung Gleichung 2-23.

$$\frac{\tau}{\tau_w} = \frac{r}{R} \rightarrow r = \frac{\tau \cdot R}{\tau_w} \quad \text{Gleichung 2-23}$$

Da Wandschubspannung und Rohrradius konstant sind, kann Gleichung 2-23 differenziert werden zu Gleichung 2-24.

$$\frac{d\tau}{\tau_w} = \frac{dr}{R} \rightarrow dr = \frac{R}{\tau_w} \cdot d\tau \quad \text{Gleichung 2-24}$$

Die reale Scherrate  $\dot{\gamma}_r$  ist als Änderung der Geschwindigkeit über der Änderung des Radius festgelegt.

$$\dot{\gamma}_r = - \frac{du}{dr} \quad \text{Gleichung 2-25}$$

Werden Gleichung 2-23, Gleichung 2-24 und Gleichung 2-25 in Gleichung 2-22 eingesetzt, ergibt sich Gleichung 2-26.

$$\dot{V} = \int_0^{\tau_w} \pi \cdot \left( \frac{\tau \cdot R}{\tau_w} \right)^2 \cdot \dot{\gamma}_r \cdot \frac{R}{\tau_w} \cdot d\tau = \pi \cdot \frac{R^3}{\tau_w^3} \cdot \int_0^{\tau_w} \tau^2 \cdot \dot{\gamma}_r \cdot d\tau \quad \text{Gleichung 2-26}$$

Die scheinbare Scherrate  $\dot{\gamma}_s$  entspricht der Scherrate, die nach Gleichung 2-9 an der Wand berechnet wird (Gleichung 2-27).

$$\dot{\gamma}_s = \dot{\gamma}_w = \frac{4 \cdot \dot{V}}{\pi \cdot R^3} \rightarrow \dot{V} = \frac{\dot{\gamma}_s \cdot \pi \cdot R^3}{4} \quad \text{Gleichung 2-27}$$

Umgeformt nach dem Volumenstrom, kann diese in Gleichung 2-26 eingesetzt werden.

$$\begin{aligned} \frac{\dot{\gamma}_s \cdot \pi \cdot R^3}{4} &= \pi \cdot \frac{R^3}{\tau_w^3} \cdot \int_0^{\tau_w} \tau^2 \cdot \dot{\gamma}_r \cdot d\tau \\ \rightarrow \frac{1}{4} \tau_w^3 \cdot \dot{\gamma}_s &= \int_0^{\tau_w} \tau^2 \cdot \dot{\gamma}_r \cdot d\tau \end{aligned} \quad \text{Gleichung 2-28}$$

Wird diese anschließend nach  $\tau_w$  differenziert, folgt daraus Gleichung 2-29.

$$\begin{aligned} \frac{3}{4} \tau_w^2 \cdot \dot{\gamma}_s + \frac{1}{4} \tau_w^3 \cdot \frac{d\dot{\gamma}_s}{d\tau_w} &= \tau_w^2 \cdot \dot{\gamma}_r \\ \rightarrow \frac{3}{4} \dot{\gamma}_s + \frac{1}{4} \tau_w \cdot \frac{d\dot{\gamma}_s}{d\tau_w} &= \dot{\gamma}_r \end{aligned} \quad \text{Gleichung 2-29}$$

Somit besteht die Möglichkeit anhand der ermittelten Werte  $\dot{\gamma}_s$  und  $\tau_w$  die korrigierte Scherrate zu berechnen. Mit Hilfe des Zusammenhangs in Gleichung 2-30, eingesetzt in Gleichung 2-29, kann der Korrekturfaktor über eine doppelt logarithmische Darstellung bestimmt werden. Dieser wurde von [Metzner et al. 1955] durch die Einführung des Korrekturwerts  $n'$  verkürzt (siehe Gleichung 2-32).

$$\frac{d(\lg(\dot{\gamma}_s))}{d(\lg(\tau_w))} = \frac{\frac{1}{\dot{\gamma}_s} \cdot d\dot{\gamma}_s}{\frac{1}{\tau_w} \cdot d\tau_w} = \frac{\tau_w}{\dot{\gamma}_s} \cdot \frac{d\dot{\gamma}_s}{d\tau_w} \quad \text{Gleichung 2-30}$$

$$\rightarrow \frac{d\dot{\gamma}_s}{d\tau_w} = \frac{\dot{\gamma}_s \cdot d(\lg(\dot{\gamma}_s))}{\tau_w \cdot d(\lg(\tau_w))}$$

$$\frac{3}{4} \dot{\gamma}_s + \frac{1}{4} \tau_w \cdot \frac{\dot{\gamma}_s \cdot d(\lg(\dot{\gamma}_s))}{\tau_w \cdot d(\lg(\tau_w))} = \dot{\gamma}_r \quad \text{Gleichung 2-31}$$

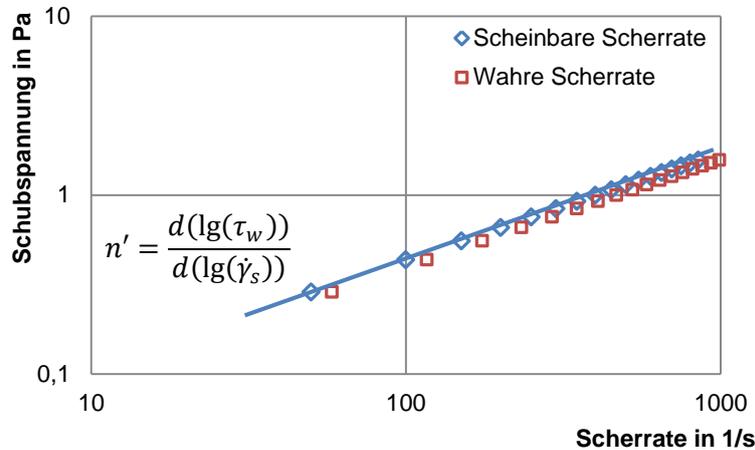
$$\rightarrow \dot{\gamma}_r = \frac{\dot{\gamma}_s}{4} \left( 3 + \frac{d(\lg(\dot{\gamma}_s))}{d(\lg(\tau_w))} \right)$$

$$n' = \frac{1}{\frac{d(\lg(\dot{\gamma}_s))}{d(\lg(\tau_w))}} = \frac{d(\lg(\tau_w))}{d(\lg(\dot{\gamma}_s))} \quad \text{Gleichung 2-32}$$

Der Wert von  $n'$  kann also aus der Steigung der logarithmischen Auftragung der Schubspannung über der scheinbaren Scherrate  $\dot{\gamma}_s$  errechnet werden, die sich direkt aus dem Volumenstrom und der

Rohrgeometrie ermitteln lässt (vgl. Abbildung 2-16). Für die verkürzte Form der Gleichung 2-31 folgt damit für kreisrunde Rohre Gleichung 2-33.

$$\dot{\gamma}_r = \frac{\dot{\gamma}_s}{4} \left( 3 + \frac{1}{n'} \right) \quad \text{Gleichung 2-33}$$



**Abbildung 2-16: Ermittlung des Korrekturfaktors  $n'$  anhand einer logarithmischen Auftragung von Schubspannung und Scherrate**

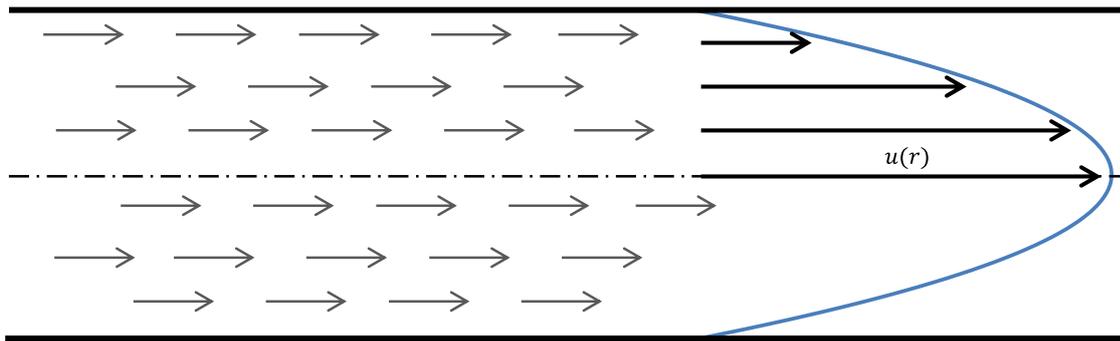
Übertragen auf die Viskosität folgt damit für die Korrektur der scheinbaren zur realen Viskosität Gleichung 2-34.

$$\eta_r = \frac{\tau}{\dot{\gamma}_r} = \frac{\tau}{\frac{\dot{\gamma}_s}{4} \left( 3 + \frac{1}{n'} \right)} = \eta_s \cdot \frac{4 \cdot n'}{3 \cdot n' + 1} \quad \text{Gleichung 2-34}$$

Die Berechnung der Korrektur als best-fit Regression sollte über mindestens sieben Messpunkte erfolgen [Schramm 2004]. Unter Nutzung der Korrektur kann für jeden Messpunkt von Schubspannung und Scherrate statisch die Viskosität auch von nicht-newtonschen Fluiden in diesem Punkt berechnet werden.

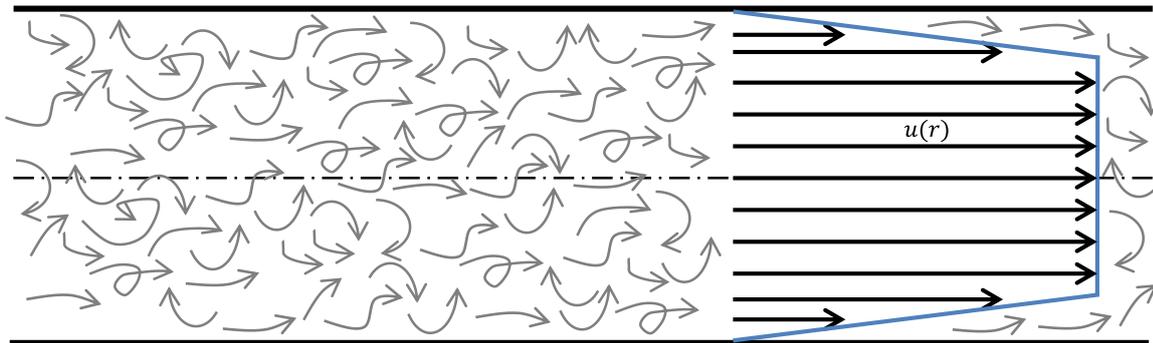
### 2.3.6 Fluidströmungen

Alle bisher beschriebenen Grundlagen gelten nur unter der Voraussetzung einer laminaren Strömung. Bei dieser Strömungsform bewegen sich alle Fluidelemente in Strömungsrichtung. Die dabei ausgebildeten Strömungsschichten stehen nicht in Wechselbeziehung zueinander. In Abbildung 2-17 ist eine solche laminare Schichtenströmung zusammen mit der Geschwindigkeitsverteilung einer solchen Strömung schematisch dargestellt. [Tadros 2010] [Wagner 1992]



**Abbildung 2-17: Strömungsschichten und Geschwindigkeitsverteilung einer laminaren Strömung in Anlehnung an [Wagner 1992]**

Nimmt die Geschwindigkeit der Strömung zu, bilden sich Verwirbelungen, Sekundärströmungen und Strömungswirbel. Dieser Fluidzustand wird als turbulente Strömung bezeichnet, eine symbolische Darstellung ist in Abbildung 2-18 gezeigt. Aufgrund dieser Strömungswirbel steigen die Druckverluste in Strömungsrichtung stark an. Weiterhin ist eine Vorhersagbarkeit der Bewegung einzelner Volumenelemente nicht mehr möglich. Die Geschwindigkeitsverteilung ist anders als in der laminaren Strömung nicht mehr parabelförmig mit einem Maximum in der Rohrmitte sondern über den gesamten Querschnitt zeitlich gemittelt konstant. Lediglich am Rand bildet sich eine kleine Grenzschicht mit einer niedrigeren Fluidgeschwindigkeit aus. [Tadros 2010; Wagner 1992]



**Abbildung 2-18: Strömungswirbel und Geschwindigkeitsverteilung einer turbulenten Strömung in Anlehnung an [Wagner 1992]**

Der Umschlag von laminarer zu turbulenter Strömung lässt sich mit Hilfe der dimensionslosen Reynoldszahl  $Re$  bestimmen, welche nach Gleichung 2-35 definiert ist. Der hydraulische Durchmesser  $d_{hyd}$  entspricht im Falle eines kreisrunden Rohres dem Rohrrinnendurchmesser. Über den genauen Punkt des Umschlages von laminarer zu turbulenter Strömung, bei Erreichen der kritischen Reynoldszahl  $Re_{krit}$ , existieren in der Literatur unterschiedliche Angaben von  $2000 \leq Re \leq 2400$ . [VDI 2006; Jirka 2007; Tadros 2010; Metzner et al. 1955]

$$Re = \frac{u \cdot d_{hyd} \cdot \rho}{\eta} \quad \text{Gleichung 2-35}$$

Für nicht-newtonsche Fluide wurde von [Metzner et al. 1955] aus Gleichung 2-35 eine allgemeine Reynoldszahl abgeleitet (Gleichung 2-36). Für diese wird derselbe Korrekturfaktor  $n'$  genutzt wie für die Korrektur der Scherratenberechnung nicht-newtonscher Fluide.  $K'$  ist eine Umrechnung des

Konsistenzfaktors  $K$ , welcher in Abschnitt 2.4.3 näher beschrieben wird. [Dodge et al. 1959; Metzner et al. 1955]

$$Re_{allg} = \frac{u^{2-n'} \cdot d_{hyd}^{n'} \cdot \rho}{K' \cdot 8^{n'-1}} \quad \text{Gleichung 2-36}$$

Bei der Vermessung einer turbulenten Strömung scheint die Viskosität mit zunehmender Scherrate zu steigen. Tatsächlich nehmen jedoch nur die Strömungswirbel weiter zu, wodurch die Turbulenz steigt und die gemessenen Druckdifferenzen erhöht [Tadros 2010]. Daher sind eine Fluidcharakterisierung und insbesondere die Bestimmung der Viskosität in turbulenter Strömung nicht möglich. Weder die Scherrate noch die Schubspannung können außerhalb einer laminaren Strömung hinreichend genau erfasst werden. Weiterhin gilt das Gesetz nach Hagen-Poiseuille (Gleichung 2-13) nicht mehr, welches den Zusammenhang zwischen Viskosität, Druckdifferenz und Volumenstrom schafft [Tadros 2010]. Das Fließverhalten weicht im turbulenten Strömungsbereich grundsätzlich von dem im laminaren Bereich ab. Aufgrund der deutlich gesteigerten Druckverluste ist eine turbulente Strömung in der technischen Anwendung überdies im Allgemeinen unerwünscht. Messungen im turbulenten Bereich sind demzufolge mit einem deutlich gesteigerten Aufwand verbunden und lassen außerdem keinen zusätzlichen Erkenntnisgewinn für das Verhalten in typischen Anwendungen erwarten. Daher werden die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen auf laminare Strömungszustände beschränkt.

Eine charakteristische Kennzahl für die Berechnung von Druckverlusten in Rohrleitungen mit Hilfe der Darcy-Weisbach-Gleichung ist die dimensionslose Rohrreibungszahl  $\lambda$ . Diese kann abhängig von der Strömungsform berechnet werden. Im Fall einer laminaren Strömung ist dafür Gleichung 2-37 zu verwenden, welche nur über die Reynoldszahl eine Abhängigkeit von der Viskosität aufweist. Für nicht-newtonsche Fluide ist daher entsprechend Gleichung 2-38 eine Korrektur vorzunehmen. [Tadros 2010]

$$\lambda = \frac{64}{Re} \quad \text{Gleichung 2-37}$$

$$\lambda = \frac{64}{Re_{allg}} \cdot \left( \frac{3 + \frac{1}{n'}}{4} \right) \quad \text{Gleichung 2-38}$$

Mit Hilfe der Rohrreibungszahl kann schließlich der Druckverlust einer Strömung nach Gleichung 2-39 berechnet werden. Hinzu kommen gegebenenfalls weitere Strömungswiderstände durch Einbauten, Krümmungen oder andere Einflüsse.

$$\Delta p = \frac{\rho \cdot u^2 \cdot \lambda \cdot l}{2 \cdot D} \quad \text{Gleichung 2-39}$$

Die Ausbildung eines laminaren Strömungsprofils erfordert abhängig von der Geometrie des Rohres und den Fluideigenschaften eine Mindest-Einströmlänge  $l_e$ . Mit Erreichen der Einströmlänge ist die Strömung vollständig laminarisiert und ein stationärer Strömungszustand erreicht. In Abbildung 2-19 ist die Ausbildung eines laminaren Strömungsprofils über die Einströmlänge dargestellt. Die Einströmlänge wird nach verschiedenen Quellen empirisch berechnet [VDI 2006; Herwig 2008; Baehr 1989; Kleuker et al. 1993; Ham et al. 2011; Gersten 2003; Wagner 1992]. Für diese Arbeit wurde die

Abschätzung für nicht-newtonsche Flüssigkeiten aus dem VDI-Wärmeatlas [VDI 2006] verwendet (Gleichung 2-40).

$$l_e = (0,59 + 0,56 \cdot Re) \cdot d \quad \text{Gleichung 2-40}$$

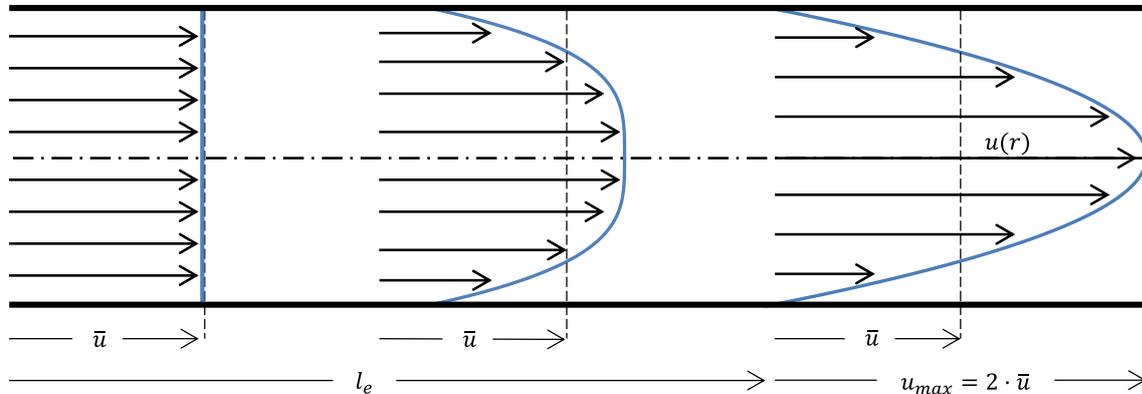
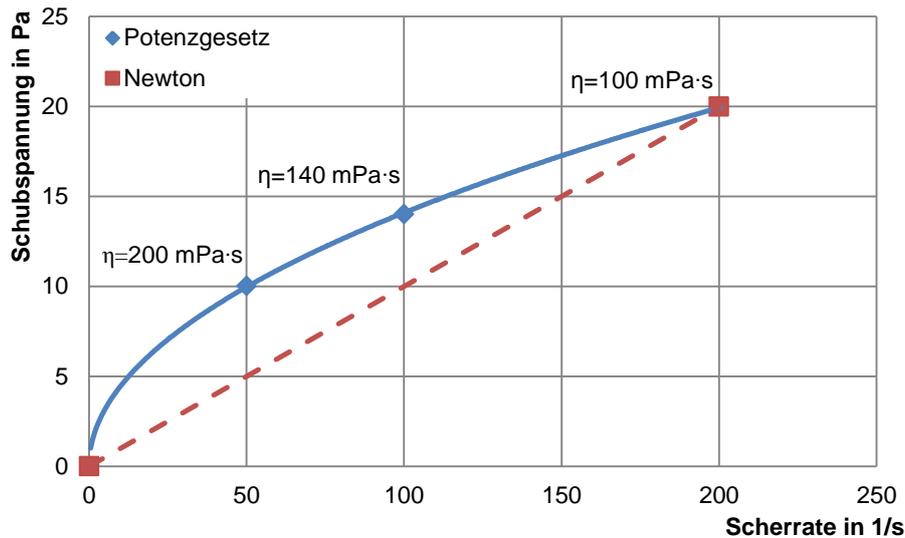


Abbildung 2-19: Ausbildung einer laminaren Strömungsform über die Einströmlänge in Anlehnung an [Wagner 1992]

## 2.4 Viskositätsmodelle

Viskositätsmodelle dienen dazu, die Messdaten bzw. davon abgeleitete Werte wie die Viskosität in einen mathematischen Zusammenhang mit den äußeren Einflussfaktoren wie Scherrate und Temperatur zu bringen. Auf diese Weise können die Fließeigenschaften für eine Anwendung mit Hilfe weniger Parameter bestimmt werden. Weiterhin wird damit der Vergleich von Messdaten wesentlich vereinfacht. [Mezger 2006]

Das gewählte Modell muss in der Lage sein, das Fluid hinreichend genau abzubilden. In Abbildung 2-20 ist exemplarisch dargestellt, wie die Wahl des Fluidmodells die damit ermittelte Viskosität beeinflusst. Wird beispielsweise die Fluidcharakteristik eines anomalviskosen Fluids mit nur einem Messpunkt festgelegt, ergibt dies zwangsläufig einen linearen Zusammenhang von Schubspannung und Viskosität (Modell nach Newton). Bei korrekter Anpassung durch ausreichend viele Messpunkte zeigt sich eine deutliche Abweichung zu der vereinfachten Abbildung. Mit dem Newton-Modell ergibt sich für jede Scherrate eine theoretische Viskosität von 100 mPa·s, während das zum Vergleich dargestellte Potenzgesetz mit einer Anpassung an weitere Messpunkte deutlich davon abweichende Viskositäten ausgibt. [Schramm 2004]



**Abbildung 2-20: Vergleich der Abbildung eines nicht-idealviskosen Fluids durch verschiedene Modelle in Anlehnung an [Schramm 2004]**

### 2.4.1 Bekannte Fluidmodelle

Zur Abbildung unterschiedlicher Fluideigenschaften wurden in der Vergangenheit verschiedene mathematische Modelle entwickelt. Die Mehrheit davon ist auf bestimmte Fluidgruppen mit charakteristischen Eigenschaften ausgerichtet. Daher ist es je nach Fließverhalten erforderlich, das dazu passende Fluidmodell auszuwählen und die entsprechenden Parameter zu bestimmen. Die Korrelation der Messdaten mit den durch Regression ermittelten Parametern zeigt die Tauglichkeit des jeweiligen Modells für die Abbildung der Fluideigenschaften. Jedoch können auch bei insgesamt guter Übereinstimmung von Fluidmodell und Messdaten bestimmte Informationen verloren gehen, da die Modellkoeffizienten nicht alle Effekte genau abbilden können. Bei der Modellanpassung ist daher zwischen einer hohen Genauigkeit und einer geringen Komplexität abzuwägen. [Mezger 2006]

Die bestehenden Fluidmodelle lassen sich grob in vier Gruppen einteilen (Tabelle 2-2). Neben dem einfachsten idealviskosen Verhalten wird die Abhängigkeit der Viskosität von der Scherrate abgebildet. Einige Modelle berücksichtigen darüber hinaus eine Fließgrenze. Schließlich kommen für bestimmte Fluide Modelle zum Tragen, die Grenzviskositäten für sehr niedrige und sehr hohe Scherraten, auch Null-/Unendlich-Viskosität genannt, vorsehen. Einige der Fluidmodelle sind unter verschiedenen Namen bekannt, die jeweils mit aufgeführt werden. Alle in der Tabelle genannten Modelle werden im Folgenden kurz erläutert.

**Tabelle 2-2: Gliederung der Fluidmodelle**

Idealviskos	Scherratenabhängig	Fließgrenzen	Null-/Unendlich-Viskosität
Newton	Ostwald-de Waele / Potenzgesetz (Power Law)	Bingham	Cross
	Steiger / Ory	Casson	Carreau
	Prandtl / Eyring / Ree	Windhab, Tscheuschner	Sisko
		Herschel-Bulkley	

### Newton

Das Fluidmodell nach Newton (Gleichung 2-41) setzt ein lineares Verhältnis von Schubspannung zu Scherrate voraus und gilt demnach nur für idealviskose Fluide. Die Viskosität ist unabhängig von der Scherrate. Das Modell gilt für einfache Flüssigkeiten und stark verdünnte Dispersionen. In Abbildung 2-21 sind die Fließ- und Viskositätskurven für eine exemplarische Fluidabbildung nach dem Newton-Modell aufgetragen. [Mezger 2006; Schramm 2004; Tadros 2010]

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$$

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \text{konst.}$$

Gleichung 2-41

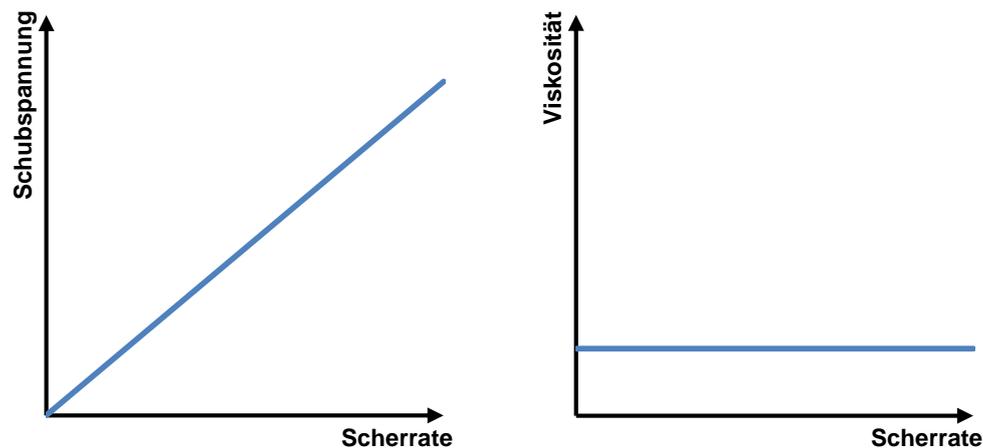


Abbildung 2-21: Fließkurve (links) und Viskositätskurve (rechts) einer Modellanpassung nach Newton

### Potenzgesetz (Power Law) / Ostwald-de Waele

Das Potenzgesetz (engl. Power Law) wird in der internationalen Literatur oft auch nach seinen Entwicklern Ostwald und de Waele benannt. Darin wird der newtonsche Ansatz um den Konsistenzfaktor  $K$  mit der Einheit  $\text{Pa} \cdot \text{s}^n$  und den dimensionslosen Fließindex  $n$  ergänzt [Giesekus 1994; Metzner 1956]. Damit wird eine Abhängigkeit der Viskosität von der Scherrate durch einen potenziellen Zusammenhang geschaffen, wie er für viele scherratenabhängige Fluide typisch ist. Der Konsistenzfaktor ist ein Hilfsparameter, da die Viskosität in dieser Modellanpassung nicht mehr als Konstante eingesetzt wird. In Gleichung 2-42 ist das Fluidmodell und dessen Umstellung zur Berechnung der Viskosität dargestellt. [DIN 1342-3; Mezger 2006; Giesekus et al. 1977]

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n$$

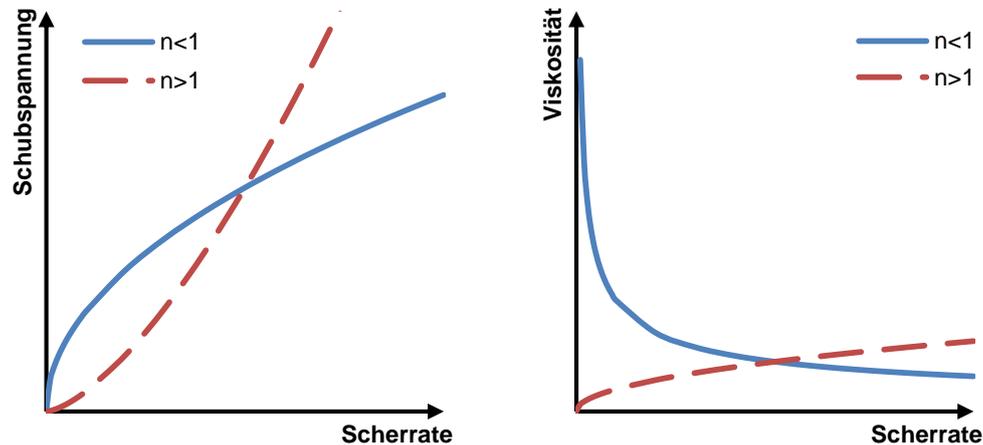
$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{K \cdot \dot{\gamma}^n}{\dot{\gamma}} = K \cdot \dot{\gamma}^{n-1}$$

Gleichung 2-42

Zwei typische Verläufe für eine entsprechende Modellanpassung zeigt Abbildung 2-22. Die blaue durchgehende Kurve steht dabei für ein scherverdünnendes Fluid ( $n < 1$ ) und die rote gestrichelte Kurve für ein scherverdickendes ( $n > 1$ ). Über den Parameter  $K$  wird die Steigung der Fließkurve beeinflusst, wohingegen mit dem Fließindex die Steigungsänderung bestimmt wird.

Aus der Abbildung der Viskositätskurve wird bereits eine deutliche Einschränkung des Fluidmodells bei sehr hohen ( $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$ ) oder sehr niedrigen ( $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ ) Scherraten ersichtlich. Reale Fluide nähern sich

bei sehr geringen Scherraten asymptotisch einem Grenzviskositätswert  $\eta_0$  an und bei sehr hohen Scherraten einem Wert  $\eta_\infty$ . Solche Grenzen sind im Modell nicht vorgesehen, sodass die Viskosität scherverdünnender Fluide bei sehr niedrigen Scherraten gegen unendlich geht und bei sehr hohen Scherraten gegen Null. Für diese Fälle ist das Potenzgesetz somit nicht geeignet. Für Dispersionen spielt diese Einschränkung jedoch keine Rolle, da diese Grenzviskositäten nur bei Scherraten außerhalb des technisch relevanten Bereichs vorkommen. [Mezger 2006; Schramm 2004; Giesekus 1994]



**Abbildung 2-22: Fließkurve (links) und Viskositätskurve (rechts) einer Modellanpassung nach dem Potenzgesetz**

In der industriellen Praxis wird das Fluidmodell sehr häufig angewandt, da die Anpassung an viele reale Fluide im technisch relevanten Maßstab über Scherratenbereiche von zwei bis drei Dekaden in der Regel mit einer sehr guten Korrelation gelingt. [Schramm 2004; Tadros 2010]

Wird das Modell an Datensätze mit Scherraten im Bereich der Grenzviskosität  $\eta_\infty$  angepasst, ist es möglich, dass der Fließindex zu 1 bestimmt wird, da sehr viele Messdaten eine konstante Viskosität aufweisen. Bei einer ausreichenden Menge an Messdaten in diesem Bereich, fällt diese fehlerhafte Anpassung selbst durch die Güte der Regression nicht auf, weshalb eine gleichzeitige Beobachtung der Viskositätskurven empfehlenswert ist. Beim Erreichen der Grenzviskosität wird die Nutzung anderer Fluidmodelle wie des Sisko-Modells vorgeschlagen. [Tadros 2010]

### Prandtl/Ree/Eyring

Das Modell von Prandtl [Prandtl 1961] (Gleichung 2-43) dient ebenfalls der Abbildung einer Scherratenabhängigkeit der Viskosität. Die Abhängigkeit wird hier über einen hyperbolischen Zusammenhang dargestellt, welcher dem potenziellen Ansatz ähnelt (vgl. Abbildung 2-23). Zur Angleichung an die Messdaten werden die beiden Parameter  $c_1$  (in 1/s) und  $c_2$  (in Pa) bestimmt. [Mezger 2006; DIN 1342-3]

$$\dot{\gamma} = c_1 \cdot \sinh\left(\frac{\tau}{c_2}\right)$$

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{\tau}{c_1 \cdot \sinh\left(\frac{\tau}{c_2}\right)}$$

**Gleichung 2-43**

Der Ansatz wurde ebenfalls von Ree und Eyring [Ree et al. 1958] verwendet und teilweise auch nach diesen Autoren benannt. Außerhalb der wissenschaftlichen Literatur ist jedoch derzeit keine Anwendung bekannt.

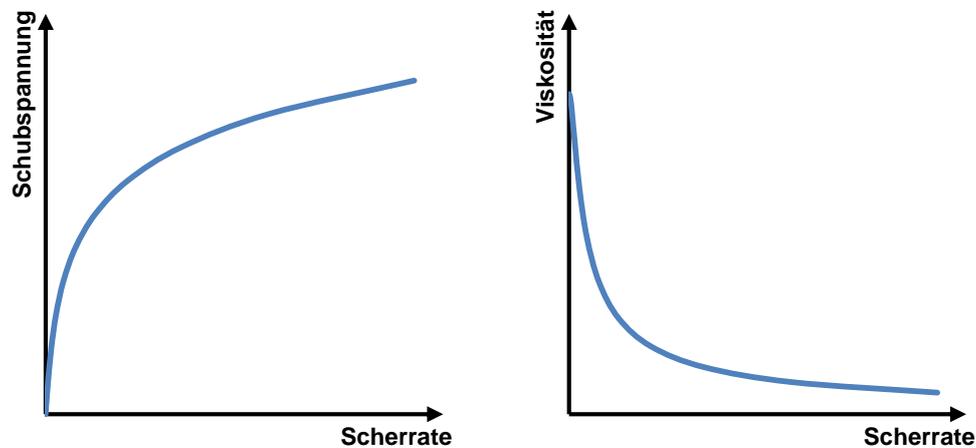


Abbildung 2-23: Fließkurve (links) und Viskositätskurve (rechts) einer Modellanpassung nach Prandtl

### Steiger/Ory

Der Ansatz nach Steiger und Ory (Gleichung 2-44, Abbildung 2-24) nutzt fest vorgegebene Potenzen. Auch damit ist eine Anpassung an scherverdünnende Fluide mit Hilfe der Parameter  $c_1$  (in  $1/\text{Pa}\cdot\text{s}$ ) und  $c_2$  (in  $1/\text{Pa}^3\cdot\text{s}$ ) möglich. Aufgrund der geringen Verbreitung in der Praxis wird an dieser Stelle nicht weiter auf das Modell eingegangen. [Mezger 2006; DIN 1342-3]

$$\dot{\gamma} = c_1 \cdot \tau + c_2 \cdot \tau^3$$

$$\eta = \frac{1}{c_1} + \frac{1}{c_2 \cdot \tau^2}$$

Gleichung 2-44

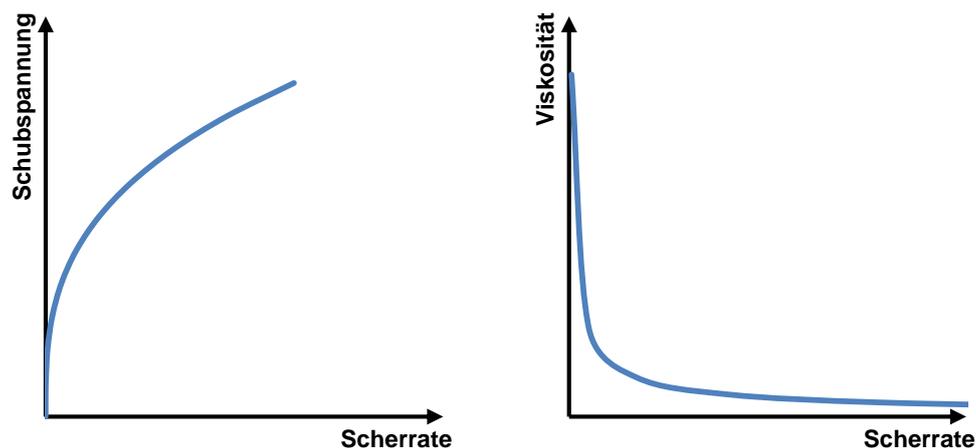


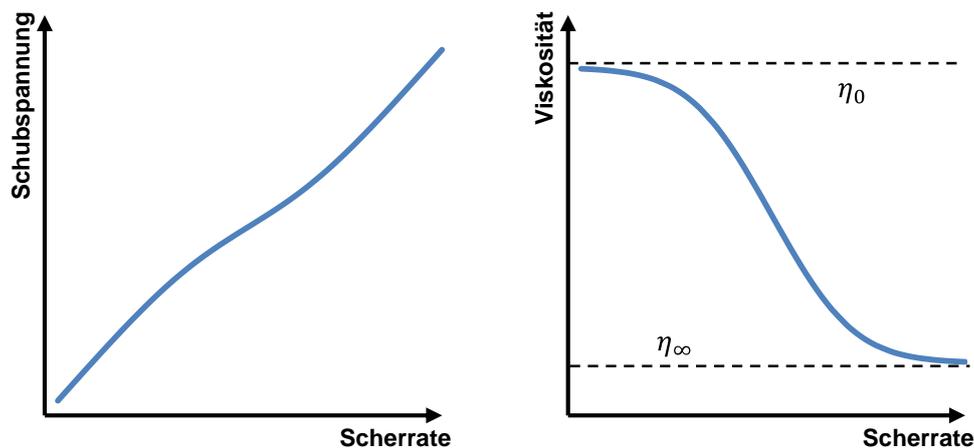
Abbildung 2-24: Fließkurve (links) und Viskositätskurve (rechts) einer Modellanpassung nach Steiger/Ory

### Cross

Das Fluidmodell von Cross wird für Fluide mit einem deutlichen Sprung der Viskosität ab einer bestimmten Scherrate verwendet (vgl. Gleichung 2-45, Abbildung 2-25). Es wurde speziell für

unvernetzte und ungefüllte Polymere entwickelt, die bei geringen Scherraten zunächst ein newtonsches Verhalten mit einer konstanten Viskosität  $\eta_0$  aufweisen. Bei höheren Scherraten kommt es jedoch zu einem sprunghaften Absinken der Viskosität zu  $\eta_\infty$ , wobei das Fluid ebenfalls ein annähernd newtonsches Verhalten zeigt. Für Dispersionen und Gele ist das Modell laut Literatur in der Regel nicht geeignet. Für die Abbildung eines Fluides müssen die Grenzviskositäten  $\eta_0$  und  $\eta_\infty$  sowie die „Cross-Konstante“  $K_{Cr}$  mit der Dimension Sekunde und die dimensionslose Konstante  $m$  bestimmt werden. [Mezger 2006; Tadros 2010]

$$\frac{\eta(\dot{\gamma}) - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{1 + K_{Cr} \cdot \dot{\gamma}^m} \quad \text{Gleichung 2-45}$$



**Abbildung 2-25: Doppelt-logarithmische Fließkurve (links) und Viskositätskurve (rechts) einer Modellanpassung nach Cross**

Eine häufige Verallgemeinerung stellt Gleichung 2-46 dar. Wenn die Viskosität bei hohen Scherraten sehr viel größer ist als bei niedrigen ( $\eta_\infty \ll \eta_0$ ), wird diese mit der Vereinfachung vernachlässigt. Dieses Fluidverhalten ist im Allgemeinen bei konzentrierten Polymerschmelzen und -lösungen anzutreffen. [Tadros 2010]

$$\frac{\eta(\dot{\gamma})}{\eta_0} = \frac{1}{1 + K_{Cr} \cdot \dot{\gamma}^m} \quad \text{Gleichung 2-46}$$

### Carreau

Das Fluidmodell von Carreau (vgl. Gleichung 2-47, Abbildung 2-26) gleicht dem von Cross und ist für Fluide, welche sich langsamer der Grenzviskosität  $\eta_\infty$  annähern, besser geeignet. In der Polymerindustrie hat dieses Modell eine breite Anwendung gefunden. Auch das Carreau-Modell ist für Dispersionen weniger gut geeignet. [Mezger 2006]

Im doppelt-logarithmischen Maßstab wird die anfängliche Steigung der Fließkurve (Abbildung 2-26 links) durch die Carreau-Konstante  $C$  (in s) festgelegt. Die dimensionslose Carreau-Hochzahl  $m$  legt die Änderung der Kurvensteigung fest. Die Grenzviskositäten bestimmen wie beim Cross-Modell die Nullviskosität  $\eta_0$  und die Viskosität am Ende des scherverdünnenden Bereichs  $\eta_\infty$ . [Mezger 2006]

$$\frac{\eta(\dot{\gamma}) - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{(1 + (C \cdot \dot{\gamma})^2)^{m/2}} \quad \text{Gleichung 2-47}$$

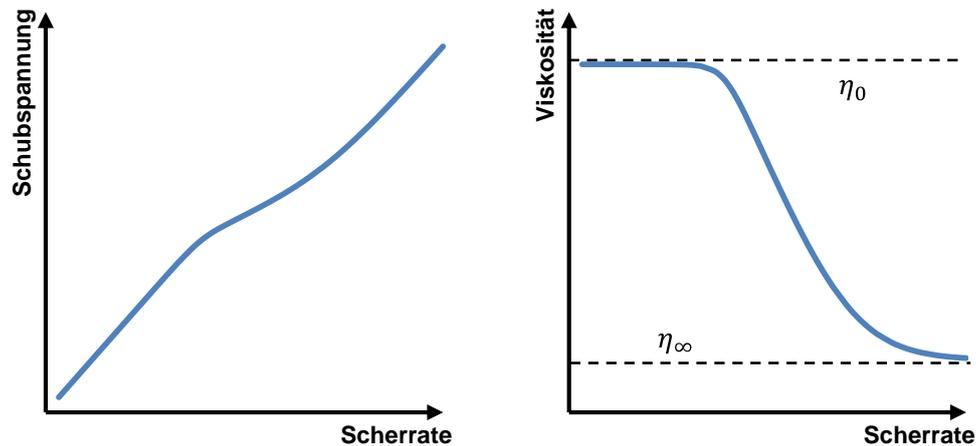


Abbildung 2-26: Doppelt-logarithmische Fließkurve (links) und Viskositätskurve (rechts) einer Modellanpassung nach Carreau

Aufgrund der breiten Anwendung in der Industrie wurden viele Modifikationen für Spezialfälle gebildet (Gahleitner, Yasuda, Krieger/Dougherty, Vinogradow/Malkin, Ellis/Sisko, Philipps/Deutsch, Reiner/Philippoff, Exponentialfunktion). Alle haben gemeinsam, dass damit Fluide mit einem Plateau-Verhalten abgebildet werden können. Aufgrund der mangelnden Eignung für Dispersionen werden diese Modifikationen hier nicht weiter erläutert. [Mezger 2006]

### Sisko

Das Sisko-Modell geht ursprünglich aus einer Vereinfachung des Cross-Modells hervor. Gleichzeitig kann es auch als Modifikation des Potenzgesetzes mit Ergänzung einer Grenzviskosität  $\eta_\infty$  für sehr hohe Scherraten gesehen werden (vgl. Gleichung 2-48, Abbildung 2-27). Für bestimmte Polymere und auch für Dispersionen gilt das Fluidmodell als grundsätzlich geeignet. Durch die Korrektur des Potenzgesetzes um eine Mindestviskosität wird dessen Beschränkung für die Anwendung bei sehr großen Scherraten aufgehoben. Für scherverdünnende Fluide kann diese Ergänzung daher sinnvoll sein. [Tadros 2010; Giesekus 1994]

$$\eta = \eta_\infty + K \cdot \dot{\gamma}^{n-1}$$

$$\tau = \eta_\infty \cdot \dot{\gamma} + K \cdot \dot{\gamma}^n$$

Gleichung 2-48

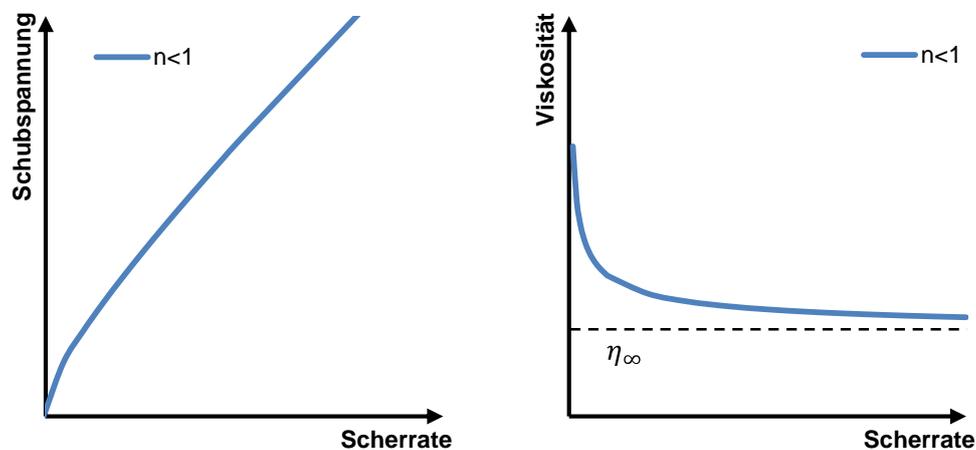


Abbildung 2-27: Fließkurve (links) und Viskositätskurve (rechts) einer Modellanpassung nach Sisko

### Bingham

Das Bingham-Modell (vgl. Gleichung 2-49, Abbildung 2-28) stellt eine Ergänzung des Newton-Modells um einen plastischen Bereich dar [Bingham 1916; DIN 1342-3; Mezger 2006; Giesekus et al. 1977]. Diese Modellanpassung stammt aus einer Zeit, in der sehr kleine Scherraten noch nicht gemessen werden konnten und keine computergestützte Modellanpassung möglich war. Die Fließgrenze wird dabei durch Extrapolation der Fließkurve ermittelt. Der ermittelte Wert hängt jedoch stark davon ab, welcher Scherratenbereich hierfür vermessen wurde. Oftmals existiert die Fließgrenze tatsächlich gar nicht, sondern ist lediglich eine stark vereinfachte Darstellung scherverdünnenden Verhaltens. [Tadros 2010; Mezger 2006]

$$\tau = \tau_0 + \eta \cdot \dot{\gamma}$$

$$\eta = \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}} + \eta_0$$

Gleichung 2-49

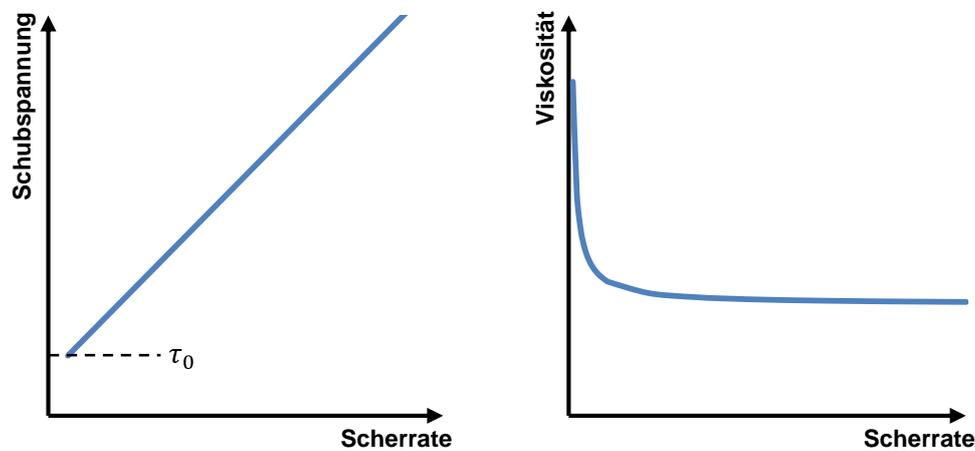


Abbildung 2-28: Fließkurve (links) und Viskositätskurve (rechts) einer Modellanpassung nach Bingham

Die Fließkurve wird um die Fließgrenze  $\tau_0$  verschoben. Außerhalb des plastischen Bereichs ist die Scherrate wie im newtonschen Modell von der Scherrate weitestgehend unabhängig und somit konstant. Die Anpassung an reale Fluide ist in der Regel mit einer hohen Ungenauigkeit verbunden. Deshalb wird die Verwendung dieses Fluidmodells nur noch für sehr einfache Qualitätskontrollen empfohlen. [Mezger 2006]

### Herschel-Bulkley

Das Modell von Herschel-Bulkley (vgl. Gleichung 2-50, Abbildung 2-38) verknüpft das Bingham-Modell mit dem Potenzgesetz. Damit können sowohl Fließgrenzen, als auch scherratenabhängige Fluideigenschaften abgebildet werden. Mit einer Fließgrenze von  $\tau_0 = 0$  und einem Fließindex  $n$  von 1 entspricht das Herschel-Bulkley-Modell dem von Newton. Die meisten Fließkurven zeigen mit Herschel-Bulkley eine gute Korrelation. Bei sehr geringen ( $\ll 1$ ) oder sehr hohen Scherraten ( $\gg 10^6$ ) ist die Gültigkeit jedoch eingeschränkt, da wie beim Potenzgesetz die Viskosität rechnerisch gegen unendlich bzw. gegen null geht. [Tadros 2010; Giesekus et al. 1977; Mezger 2006]

$$\tau = \tau_0 + K \cdot \dot{\gamma}^n$$

$$\eta = \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}} + K \cdot \dot{\gamma}^{n-1}$$

Gleichung 2-50

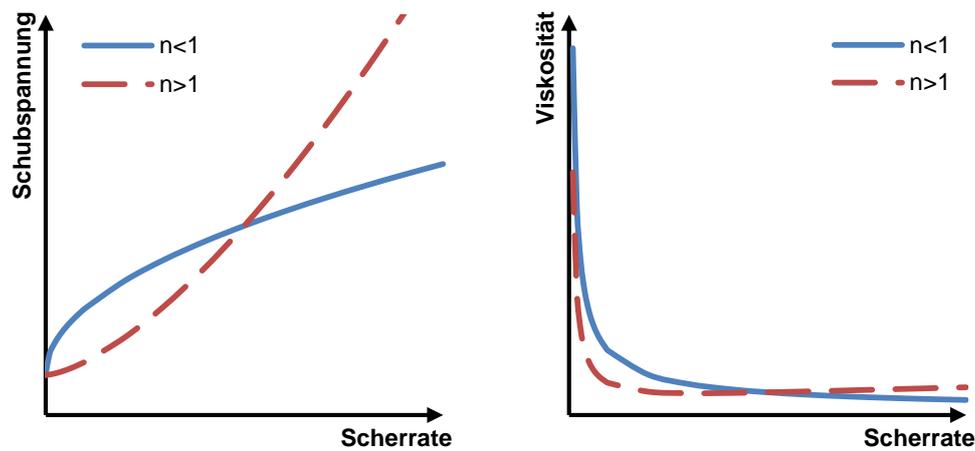


Abbildung 2-29: Fließkurve (links) und Viskositätskurve (rechts) einer Modellanpassung nach Herschel-Bulkley

### Casson

Das Casson-Modell (vgl. Gleichung 2-51, Abbildung 2-30) wurde speziell für die Fließcharakteristik von Farben, Tinten und Druckpasten entwickelt. Weiterhin findet es Anwendung für Schokoladenschmelzen. Die Verarbeitung dieser Fluide findet in der Regel in einem schmalen Scherratenbereich statt. Auf diesen Bereich ist das Fluidmodell ausgerichtet und gilt auch nur innerhalb dieser Beschränkung. [Mezger 2006; Tadros 2010; Giesekus 1994]

$$\tau^{1/2} = \tau_c^{1/2} + (\eta_c \cdot \dot{\gamma})^{1/2}$$

$$\dot{\gamma} = \frac{1}{\eta_c} \cdot (\tau^{1/2} - \tau_c^{1/2})^2$$

Gleichung 2-51

$$\eta(\dot{\gamma}) = \left[ \eta_c^{1/2} + \left( \frac{\tau_c}{\dot{\gamma}} \right)^{1/2} \right]^2$$

Die anzupassenden Parameter sind die Casson-Fließgrenze  $\tau_c$  und die Casson-Viskosität  $\eta_c$ . Letztere stellt keinen echten Viskositätswert dar, sondern ist lediglich ein Koeffizient zur Kurvenanpassung. Die Modellvariation von Steiner verallgemeinert die Anwendung, indem die Exponenten  $^{1/2}$  durch  $^{1/m}$  ersetzt werden. Damit ist eine bessere Anpassung des Kurvenverlaufs möglich. [Mezger 2006]

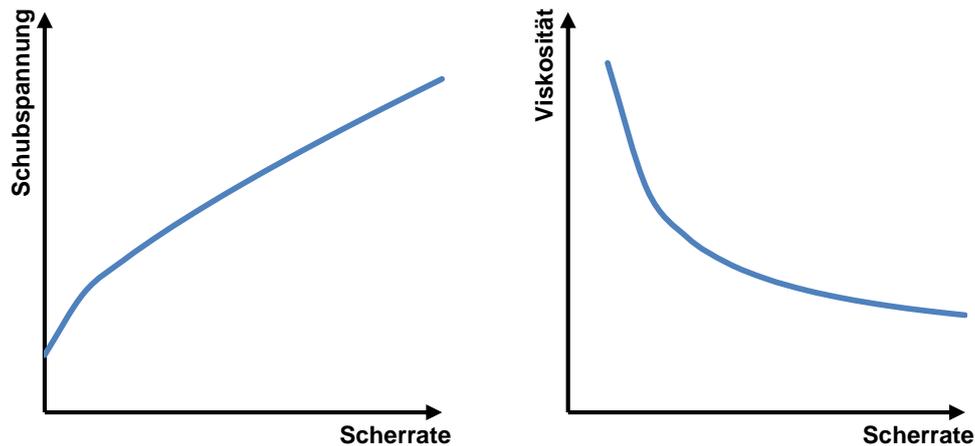


Abbildung 2-30: Fließkurve (links) und Viskositätskurve (rechts) einer Modellanpassung nach Casson

### Windhab und Tscheuschner

Speziell für Schokoladenschmelzen wurden die Fluidmodelle von Windhab (Gleichung 2-52) und Tscheuschner (Gleichung 2-53) erstellt, die das Casson-Modell in diesem Bereich abgelöst haben. Das Windhab-Modell wird für die Anwendung bis 40 °C und einen Scherratenbereich von 2 bis 100 1/s empfohlen, während das Modell von Tscheuschner den oberen Temperaturbereich abdeckt. [Mezger 2006]

$$\tau = \tau_0 + (\tau_1 - \tau_0) \cdot [1 - e^{(-\dot{\gamma}/\dot{\gamma}^*)}] + \eta_\infty \cdot \dot{\gamma} \quad \text{Gleichung 2-52}$$

Zusätzlich zur Fließgrenze  $\tau_0$  wird der Modellparameter  $\tau_1$  bestimmt. Dieser beschreibt die Schubspannung, bei der es zu einer scherinduzierten Umstrukturierung des Fluids kommt. Die Endviskosität  $\eta_\infty$  setzt im Allgemeinen bei Scherraten ab 60 1/s ein, da die Viskosität im Bereich von 60 bis 100 1/s konstant ist.

$$\tau = \tau_0 + c_1 \cdot \dot{\gamma}^m + c_2 \cdot \dot{\gamma} \quad \text{Gleichung 2-53}$$

Der Koeffizient  $c_1$  ist für die Anpassung des niedrigen und mittleren Scherbereichs vorgesehen und der Koeffizient  $c_2$  als Steigung der Fließkurve bei hohen Scherraten. Der Fließindex  $m$  beschreibt ähnlich wie beim Potenzgesetz, die Ausprägung der Scherratenabhängigkeit. [Mezger 2006]

### Polynome

Zusätzlich zu den bekannten Modellansätzen kann sehr allgemein die Anpassung einer Polynomfunktion (vgl. Gleichung 2-54) an die Messkurven vorgenommen werden. Prinzipiell ist damit eine sehr genaue Abbildung des Fließverhaltens möglich, der Aufwand kann jedoch bei komplexem Fließverhalten schnell die Anpassung sehr vieler Koeffizienten erforderlich machen. Häufig ist dieser Aufwand nicht gerechtfertigt, da mit anderen Modellen unter geringerem Aufwand eine gute Abbildung der Eigenschaften erzielt werden kann. [Mezger 2006]

$$\tau = c_1 + c_2 \cdot \dot{\gamma} + c_3 \cdot \dot{\gamma}^2 + c_4 \cdot \dot{\gamma}^3 + \dots \quad \text{Gleichung 2-54}$$

### Weitere Anpassungsfunktionen

Alle vorgestellten Fluidmodelle haben gemein, dass damit lediglich die Abhängigkeit der Viskosität von der Scherrate abgebildet wird. Darüber hinaus können Anpassungsfunktionen für die Abhängigkeit von Temperatur und Druck zur Anwendung kommen. Für die Temperaturabhängigkeit sei an dieser Stelle die Arrheniusgleichung (siehe Abschnitt 2.3.3) genannt. Die Druckabhängigkeit spielt bei Drücken typischer Anwendungen von Paraffin/Wasser-Dispersionen nur eine vernachlässigbare Rolle.

### 2.4.2 Festlegung des Fließmodells

Dispersionen mit einem Anteil der dispersen Phase von fünf [McClements 2005] bis 20 % [Mezger 2006] weisen in der Regel ein scherabhängiges Verhalten auf. Daher ist die Anwendung von Fluidmodellen für idealviskoses Verhalten nicht sinnvoll. Somit kommen die Modelle von Newton und Bingham für diese Arbeit nicht in Frage. Die überwiegende Anzahl von Fluidmodellen mit Grenzviskositäten wird explizit nicht für Dispersionen empfohlen, weshalb von der Nutzung der Modelle von Cross, Carreau und Sisko ebenfalls abgesehen wird. Da Fließgrenzen laut [Giesekus 1994; Tadros 2010] oftmals tatsächlich nicht existieren, sondern nur aufgrund einer fehlerhaften Extrapolation von Fließkurven genutzt werden, wird auch auf die Modelle von Casson, Windhab und Herschel-Bulkley verzichtet.

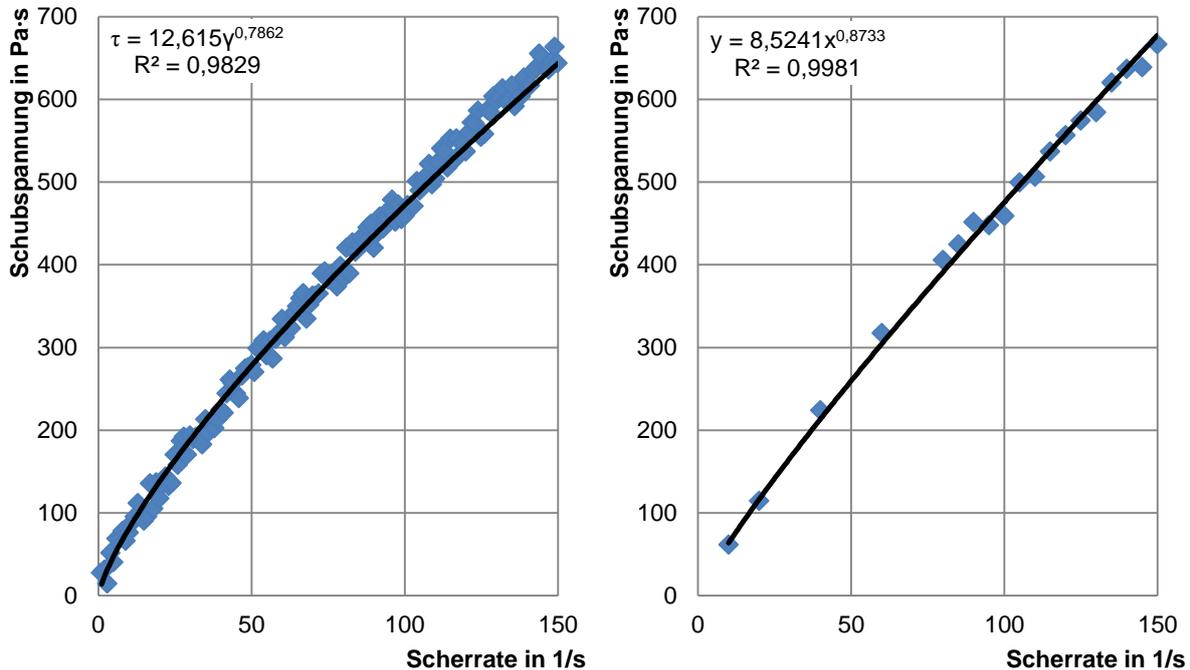
Für die Abbildung von scherabhängigem Verhalten kommen grundsätzlich das Potenzgesetz sowie die Fluidmodelle von Prandtl, Steiger/Ory, Sisko und Herschel/Bulkley infrage. Das zuletzt genannte ist jedoch bereits vorab ausgeschlossen worden. Die Modelle von Prandtl und Steiger/Ory haben in der Praxis kaum mehr Bedeutung und bringen gegenüber dem Potenzgesetz keine bessere Abbildungsgenauigkeit. Damit die Ergänzung um weitere Einflussgrößen, wie Temperatur und Konzentration – über die Scherrate hinaus – möglichst einfach vorzunehmen ist, sollte auch das eingesetzte Fluidmodell so einfach wie möglich sein. Andernfalls wird die Regression der Modellparameter an die Messdaten unnötig aufwändig. Daher wird das Potenzgesetz gegenüber dem Modell von Sisko bevorzugt. Aufgrund von Vormessungen wird sichergestellt, dass im technisch relevanten Scherratenbereich die zusätzlich eingeführte Grenzviskosität des Sisko-Modells keine Bedeutung hat.

### 2.4.3 Berechnung der Modellparameter

Die Berechnung der Modellparameter erfolgt über eine Kurvenanpassung an Messwerte durch eine Regressionsrechnung. Für eine gute Modellabbildung sollten zumindest die minimalen und maximalen Scherraten des gewünschten Gültigkeitsbereichs gemessen werden und in die Parameterberechnung einfließen, da eine Extrapolation eventuell vorhandene Grenzviskositäten nicht korrekt darstellen kann. [Schramm 2004]

Die Regression findet in der Regel nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate statt. Dabei ist es notwendig, dass die Messpunkte ihrer Relevanz für die Modellanpassung entsprechend gewichtet vorliegen. Insbesondere im Bereich niedriger Scherraten, in denen die Scherratenabhängigkeit der Viskosität besonders deutlich ist, müssen ausreichend viele Messpunkte für die Regression zur Verfügung stehen. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 2-31 die Anpassung des gleichen Messpunktverlaufs mit verschiedenen gewichteten Scherratenbereichen dargestellt. Dabei wird die Regression von Modellparametern mit zuvor berechneten Datenpunkten ( $n=0,8$ ;  $K=12$ ) und einem simulierten Messfehler von  $\pm 20$  Pa·s bei gleichmäßig verteilten Datenpunkten mit einer Übergewichtung höherer Scherraten verglichen. Üblicherweise werden für eine gute Regression logarithmische

oder lineare Messpunktverteilungen bei der Aufnahme der Messwerte verwendet [Thermo Haake 1999].



**Abbildung 2-31: Einfluss gleichmäßig verteilter (links) und übergewichteter (rechts) Scherratenbereiche auf die Modellparametrierung**

Je nach verwendetem Messsystem ist gegebenenfalls vor der Anpassung der Modellparameter eine Korrektur der Werte erforderlich. Für den Fall nicht-newtonscher Fluide in einer laminaren Rohrströmung wurde die notwendige Korrektur bereits in Abschnitt 2.3.5 vorgestellt. Für andere Messsysteme existieren zum Teil ebenfalls Korrekturansätze, auf die hier nicht näher eingegangen wird.

Für das Potenzgesetz wird im Folgenden eine Vereinfachung der Parameterberechnung nach [Dodge et al. 1959] vorgestellt. Die Modellgleichung mit der zuvor korrigierten Scherrate (Gleichung 2-55) wird durch Logarithmierung linearisiert (Gleichung 2-56).

$$\tau_w = K \cdot \dot{\gamma}_w^n \quad \text{Gleichung 2-55}$$

$$\lg \tau_w = \lg(K \cdot \dot{\gamma}_w^n) = \lg K + n \cdot \lg \dot{\gamma}_w \quad \text{Gleichung 2-56}$$

Der Parameter  $n$  kann damit durch eine lineare Regression bestimmt werden. Wird für die korrigierte Scherrate  $\dot{\gamma}_w$  Gleichung 2-33 eingesetzt, folgt daraus Gleichung 2-57:

$$\lg \tau_w = \lg K + n \cdot \lg \left( \dot{\gamma}_s \left( \frac{3}{4} + \frac{1}{4 \cdot n'} \right) \right) \quad \text{Gleichung 2-57}$$

Mit  $n'$  als konstantem Wert kann diese weiter vereinfacht werden zu:

$$\lg \tau_w = \lg K + n \cdot \lg(\dot{\gamma}_s \cdot konst.) = \lg K + n \cdot \lg konst. + n \cdot \lg \dot{\gamma}_s \quad \text{Gleichung 2-58}$$

Durch Differentiation fällt der konstante Term weg. Damit lassen sich Gleichung 2-56 und Gleichung 2-58 wie folgt nach  $n$  auflösen und gleichsetzen (Gleichung 2-59).

$$n = \frac{d(\lg \tau_w)}{d(\lg \dot{\gamma}_s)} = \frac{d(\lg \tau_w)}{d(\lg \dot{\gamma}_w)} \quad \text{Gleichung 2-59}$$

Im Vergleich mit Gleichung 2-32 folgt daraus:

$$n = n' \quad \text{Gleichung 2-60}$$

Da  $n'$  bereits für die Korrektur der Scherratenberechnung in der Rohrströmung bestimmt wird (vgl. Abschnitt 2.3.5), ist anschließend lediglich die Berechnung des Parameters  $K$  erforderlich. Mit bekanntem Parameter  $n$  ist dies über eine lineare Regression und den Zusammenhang nach Gleichung 2-55 möglich.

Der allgemeine Konsistenzfaktor  $K'$ , welcher beispielsweise für die Berechnung der allgemeinen Reynoldszahl erforderlich ist, wird nach [Metzner 1956] entsprechend der Gleichung 2-61 berechnet:

$$K' = K \left( \frac{3n+1}{4n} \right)^n \quad \text{Gleichung 2-61}$$

## 2.5 Messmethoden

Für die Vermessung der rheologischen Eigenschaften von Fluiden, die ein anomalviskoses Verhalten aufweisen, existieren eine Reihe verschiedener Messmethoden. Zu den am weitesten verbreiteten und universell einsetzbaren Methoden zählen Rotations- sowie Kapillarviskosimeter in diversen Varianten. Daneben gibt es noch einige weitere Verfahren, welche in der messtechnischen Praxis jedoch nur für Nischenanwendungen genutzt werden.

### 2.5.1 Rotationsviskosimeter

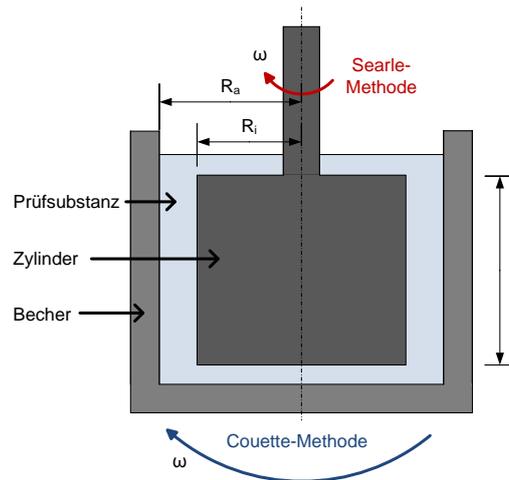
Am weitesten verbreitet in der Praxis sind aufgrund der großen Anwendungsbreite Rotationsviskosimeter. Das Messprinzip beruht darauf, dass ein Medium zwischen einer festen und einer rotierenden Oberfläche aufgrund seiner Zähigkeit ein Scherprofil entwickelt und damit eine Schubspannung überträgt. Diese Schubspannung kann entweder als vom Motor aufgebrachte oder als übertragene Energie gemessen werden, während die Scherrate über die Drehgeschwindigkeit des Rotors bestimmt wird. Die Berechnung der rheologischen Eigenschaften, Schubspannung, Scherrate und Viskosität hängt dabei jeweils vom verwendeten Messsystem ab. [Tadros 2010; Mezger 2006]

Die große Verbreitung beruht auf der Abdeckung großer Bereiche technisch relevanter Scherraten und Schubspannungen und der Möglichkeit Proben sehr einfach während der Messung zu temperieren. Für die Vermessung anomalviskoser Fluide ist es besonders vorteilhaft, dass einige Gerätetypen auch Schubspannungen messen können, ohne eine Scherrate aufzuprägen und Scherungen über eine beliebig lange Zeit möglich sind. Somit können Fließgrenzen und thixotrope Effekte vermessen werden. [Tadros 2010; Mezger 2006]

Grundsätzlich werden die Gerätetypen danach unterschieden, ob die Rotation vorgegeben und die dabei übertragene Kraft gemessen wird (engl. Controlled Rate-Rheometer, CR-Rheometer) oder ob die Kraft vorgegeben und die Rotationsgeschwindigkeit gemessen wird (engl. Controlled Stress-Rheometer, CS-Rheometer). Nur mit letzterem besteht die Möglichkeit Fließgrenzen zu bestimmen, weshalb sich diese Geräte gegenüber den CR-Rheometern weitestgehend durchgesetzt haben. Eine optische Messung der Drehzahl mit bis zu  $10^6$  Inkrementen je vollständiger Umdrehung ermöglicht eine hohe Auflösung und selbst Messungen bei kleinsten Schubspannungen. Um das Ergebnis nicht

durch Lagerreibung zu verfälschen, werden bei modernen Geräten Luftlager eingesetzt. Damit ermöglichen CS-Rheometer einen Messbereich über Scherraten von  $10^{-6}$  bis  $10^3$  1/s. Viele moderne Messgeräte können sowohl als CS- als auch als CR-Rheometer betrieben werden. [Schramm 2004; Barnes et al. 1993; Mezger 2006]

Zusätzlich wird danach unterschieden, welcher Teil des Messsystems rotiert und welcher statisch ist. Die Unterschiede der beiden Prinzipien werden am Beispiel eines Zylinder/Spalt-Systems erläutert und sind in Abbildung 2-32 dargestellt. Die unterschiedlichen Systeme sind nach Ihnen Erfindern Couette-Messsystem bzw. Searle-Messsystem benannt. Letzteres kann sehr einfach über den äußeren Zylinder temperiert werden und wird daher heute oft bevorzugt. In Searle-Messsystemen finden üblicherweise sowohl Antrieb als auch Messung von Kraft bzw. Rotationsgeschwindigkeit am Zylinder statt. Couette-Messsysteme, welche in der Regel CR-Rheometer sind, können nur sehr aufwändig temperiert werden. Auch die Bauart ist komplizierter als die der Searle-Messsysteme, da neben dem Motor, der auf den rotierenden Becher das Drehmoment aufbringt, noch ein weiterer Motor am statischen Zylinder ein der Viskosität entsprechendes Gegenmoment aufbringen muss, um den Zylinder in Ruhe zu halten. Über die Leistungsaufnahme dieses zweiten Motors wird die Schubspannung bestimmt, während die Scherrate über die Rotationsmessung des äußeren Bechers errechnet wird. [Barnes et al. 1993; Schramm 2004; Mezger 2006]



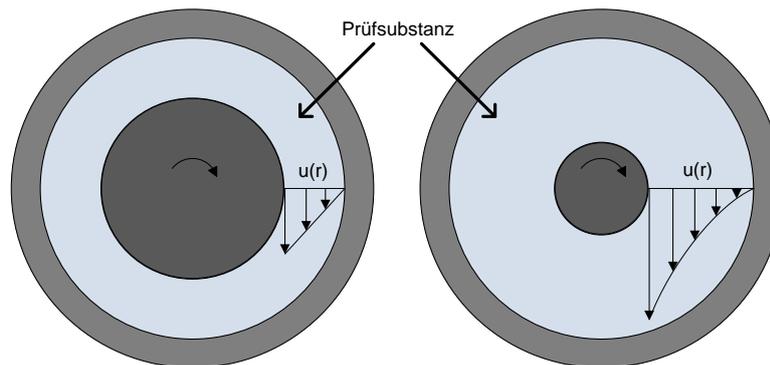
**Abbildung 2-32: Vergleich von Searle- und Couette-Methode im Zylinder/Spalt-System von Rotationsviskosimetern nach [Schramm 2004]**

Zur Abdeckung des großen Messbereichs an Scherraten von  $10^{-6}$  bis  $10^3$  1/s und Kräften von  $10^{-6}$  bis  $10^{-2}$  Nm kommen verschiedene Systeme zum Einsatz [Barnes et al. 1993]. Diese werden unterteilt in Zylinder/Spalt-Systeme, Kegel/Platte-Systeme und Platte/Platte-Systeme, deren Funktionsweise sowie Vor- und Nachteile im Folgenden kurz erläutert werden.

### Zylinder/Spalt-Systeme

In Zylinder/Spalt-Systemen, welche in Abbildung 2-32 schematisch dargestellt sind, werden zwei koaxial zueinander angeordnete Zylinder eingesetzt. Da die fluidberührende Oberfläche des Zylinders größer ist als die der anderen Systeme, wird eine höhere Reibung erzeugt, welche als Schubspannung detektiert werden kann. Damit ist das System vor allem für sehr niedrig viskose Flüssigkeiten gut geeignet. [Schramm 2004; Mezger 2006]

Die Spaltbreite zwischen den beiden Zylindern kann über deren Geometrie variiert werden und muss auf das zu vermessende Medium abgestimmt werden. Da sich zwischen beiden Zylindern ein Geschwindigkeitsprofil ausbildet, welches bei anomalviskosen Fluiden nur schwer zu bestimmen ist, tritt bei Benutzung dieses Systems zwangsläufig ein Messfehler auf. Dieser kann minimiert werden, je kleiner der Spalt gewählt wird. Der Einfluss der Spaltweiten auf das Scherprofil ist schematisch in Abbildung 2-33 dargestellt. Bei der Vermessung von Dispersionen muss die Spaltbreite mindestens dem Zehnfachen der Partikeldurchmesser der dispersen Phase entsprechen, um Messeinflüsse durch deren Deformation zu vermindern. [Schramm 2004; Mollet et al. 1999; Mezger 2006; DIN 53019-3]

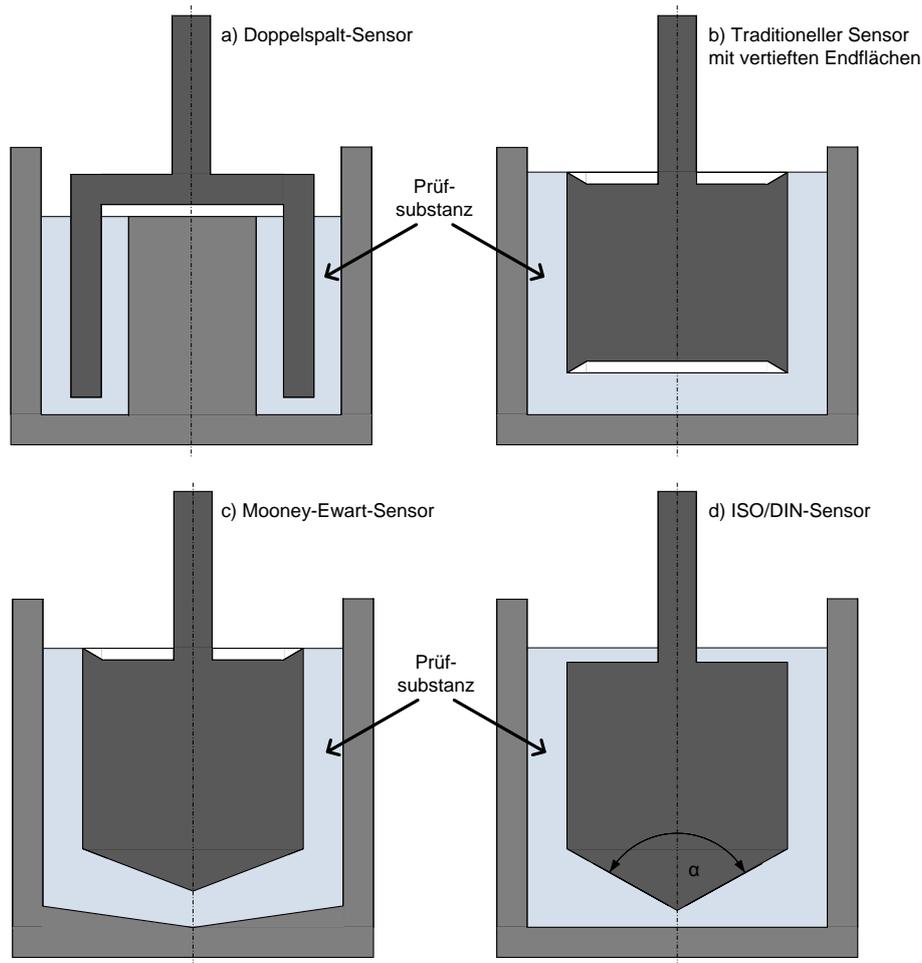


**Abbildung 2-33: Geschwindigkeitsprofile anomalviskoser Fluide in Zylinder/Spalt-Messsystemen mit unterschiedlicher Spaltweite nach [Mezger 2006]**

Ein weiterer Messfehler wird durch die Fluidreibung der Rotor-Endflächen, also der oberen und unteren Zylinderflächen, hervorgerufen. Dieser Einfluss ist umso kleiner, je geringer die Endflächen im Verhältnis zur Seitenfläche sind und je kleiner die Spaltweite im Verhältnis zum Abstand zwischen Zylinderboden und Becherboden ist. Mit angepassten Zylinderbauformen, welche in Abbildung 2-34 dargestellt sind, kann eine maximale Messgenauigkeit von  $\pm 2\%$  erzielt werden. [Schramm 2004; DIN 53019-3]

So weist der Doppelspalt-Sensor nach [DIN 54453] in Abbildung 2-34 a) sehr kleine Endflächen im Verhältnis zu den Seitenflächen auf. Beim Drehkörper mit vertieften Endflächen nach [DIN 53019-1] wird bei richtiger Befüllung an der unteren Endfläche Luft eingeschlossen (Abbildung 2-34 b)), die eine sehr geringe Viskosität aufweist, wodurch der Messfehler vernachlässigbar wird. An der Oberseite kann bei leichter Überfüllung überschüssiges Fluid aufgefangen werden, was ohne Gegenseite mitrotiert und ebenfalls nur einen sehr geringen Messfehler verursacht. Bei großen Temperaturänderungen kann jedoch die unten eingeschlossene Luft ein Vakuum oder eine Blase erzeugen, weshalb der Sensor nur bei Messungen mit geringer Temperaturänderung eingesetzt werden darf. [Bohlin 2001; Mezger 2006; DIN 53019-3]

Um diese Problematik zu vermeiden, wird beim Mooney-Ewart-Sensor nach [DIN 53019-1], der in Abbildung 2-34 c) dargestellt ist, an der unteren Endfläche eine Kegelspitze verwendet. Der Becherboden ist ebenfalls kegelig ausgeführt, sodass an der Endfläche die gleiche mittlere Schubspannung auftritt wie im Spalt. Dabei treten jedoch die gleichen Nachteile auf wie bei Kegel/Platte-Systemen, welche weiter unten beschrieben werden.



**Abbildung 2-34: Zylinder/Spalt-Messsysteme mit geringen Endflächeneinflüssen nach [Schramm 2004]**

Vor dem Hintergrund niemals alle Messfehler vermeiden zu können, wurden ISO/DIN-Sensoren nach [DIN 53019-2] bzw. ISO 3219 spezifiziert, welche genormte Flächen und Verhältnisse aufweisen (Abbildung 2-34 d)). Beispielsweise ist der Kegelwinkel  $\alpha$  auf  $120^\circ$  festgelegt und das Verhältnis von Becherradius zu Kegelradius auf 1,084. Aufgrund dieser genormten Geometrie treten stets gleiche Messfehler auf, sodass Messergebnisse untereinander vergleichbar sind, auch wenn die wahren Fluideigenschaften nicht fehlerfrei ermittelt werden können. [Schramm 2004; Mezger 2006]

Scherrate und Schubspannung von Zylinder/Spalt-Messsystemen werden mittels Gleichung 2-62 und Gleichung 2-64 berechnet. Die Winkelgeschwindigkeit  $\omega$  ergibt sich nach Gleichung 2-63 aus der Anzahl  $n$  der detektierten Umdrehungen pro Minute.  $M_d$  bezeichnet das gemessene Drehmoment,  $Cl$  ist ein Korrekturfaktor für die Schubspannung, welcher den Endflächeneinfluss berücksichtigt,  $R_a$  ist der Radius des Bechers und  $R_i$  der des Zylinders (beide in m). [Schramm 2004]

$$\dot{\gamma} = 2 \cdot \omega \cdot \frac{R_a^2}{R_a^2 - R_i^2} \quad \text{Gleichung 2-62}$$

$$\omega = \frac{2 \cdot \pi \cdot n}{60} \quad \text{Gleichung 2-63}$$

$$\tau = \frac{M_d}{2 \cdot \pi \cdot L \cdot R_i^2 \cdot Cl} \quad \text{Gleichung 2-64}$$

Für die Berechnung der Viskosität folgt demzufolge Gleichung 2-65 mit der Zylinderlänge  $L$  in m.

$$\eta = \frac{M_d}{\omega} \cdot \pi \cdot L \cdot R_i^2 \cdot Cl \cdot \frac{R_a^2 - R_i^2}{R_a^2} \quad \text{Gleichung 2-65}$$

### Kegel/Platte-Systeme

Durch die Nutzung eines Kegel/Platte-Systems, welches schematisch in Abbildung 2-35 dargestellt ist, können die Nachteile der Wandeinflüsse von Zylinder-Spalt-Messsystemen vermieden umgangen werden. Dieses System besteht aus einem Kegel anstelle eines Zylinders und einer Platte anstelle eines Bechers. Das Fluid wird zwischen Kegel und Platte gefüllt. Durch den mit dem Radius zunehmenden Abstand zwischen beiden Komponenten wird eine gleichmäßige Scherrate im Fluid über die gesamte Breite eingestellt. [Barnes et al. 1993; Mollet et al. 1999; Mezger 2006]

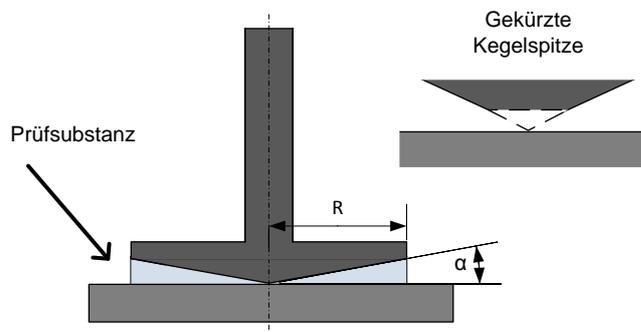


Abbildung 2-35: Kegel/Platte-Messsystem mit gekürzter Kegelspitze nach [Schramm 2004]

Scherrate und Schubspannung können für dieses System nach Gleichung 2-66 und Gleichung 2-67 bestimmt werden. Übliche Kegelwinkel  $\alpha$  sind  $1^\circ$  für Emulsionen und  $4^\circ$  für Dispersionen mit größeren Füllstoff-Partikeln. Bei diesen geringen Winkeln wird die Berechnung in der Regel mit  $\tan(\alpha) = \alpha$  vereinfacht. Die Viskosität als Quotient von Gleichung 2-66 und Gleichung 2-67 ergibt Gleichung 2-68. [Schramm 2004; Barnes et al. 1993; Mezger 2006]

$$\dot{\gamma} = \frac{\omega}{\tan(\alpha)} \approx \frac{\omega}{\alpha} \quad \text{Gleichung 2-66}$$

$$\tau = \frac{3 \cdot M_d}{2 \cdot \pi \cdot R^3} \quad \text{Gleichung 2-67}$$

$$\eta = \frac{M_d}{\omega} \cdot \frac{3 \cdot \alpha}{2 \cdot \pi \cdot R^3} \quad \text{Gleichung 2-68}$$

In der Regel werden in Kegel/Platte-Systemen gekürzte Kegel verwendet, um ein Aufsetzen zu verhindern. Dadurch werden sowohl die übermäßige Abnutzung der Kegelspitze verhindert als auch Messfehler durch zusätzliche Reibung vermieden. Darüber hinaus ist es möglich auch Suspensionen zu vermessen, deren Partikel sich andernfalls an die Kontaktfläche von Kegel und Platte setzen und hierdurch die Messung beeinträchtigen könnten. Der Abstand zwischen dem abgeflachten Kegel und

der Platte ist stets so anzusetzen, dass die imaginäre Kegelspitze die Platte berührt, wie in Abbildung 2-35 angedeutet ist. [Barnes et al. 1993; Schramm 2004; Mezger 2006; DIN 53019-1; DIN 53019-3]

Da die Kontaktflächen im Vergleich zu Zylinder/Spalt-Systemen deutlich geringer sind, wird eine vergleichsweise geringe Kraft übertragen. Das führt dazu, dass sehr niedrige Viskositäten nur bei hohen Rotationsgeschwindigkeiten und somit hohen Scherraten gemessen werden können, da andernfalls die Detektion der Reibungskraft nicht mit einer ausreichenden Genauigkeit erfolgen kann. Auch können verschleißbedingte sehr geringe Reibungen im Lager bei niedrigen Scherraten einen relativ großen Messfehler verursachen. [Barnes et al. 1993; Schramm 2004; DIN 53019-3]

Bei Kegelwinkeln über einem Grad können sich zusätzlich bei hohen Rotationsgeschwindigkeiten Sekundärströmungen ausbilden, welche die Fluidreibung erhöhen und somit eine scheinbare Scherverdickung bewirken. Darüber hinaus wirkt sich bereits eine sehr geringe Abweichung im eingestellten Spaltabstand sehr stark auf das Messergebnis aus. So können bereits wenige  $\mu\text{m}$  Abweichung zu einem Messfehler von über einem Prozent führen. [Barnes et al. 1993; Schramm 2004; Mollet et al. 1999; Mezger 2006]

Schließlich können bei der Vermessung viskoelastischer Fluide Normalspannungen auftreten, welche dazu führen, dass sich das Fluid um den rotierenden Kegel wölbt. Infolgedessen werden die benetzten Kontaktflächen im Verlauf der Messung verändert, sodass ein sehr hoher Messfehler auftreten kann. Grundsätzlich ist das Kegel/Platte-System eher für die Vermessung von mittel- bis hochviskosen Fluiden geeignet und erreicht dabei eine maximale Messgenauigkeit von  $\pm 3\%$ . [Schramm 2004; Mezger 2006]

### Platte/Platte-Systeme

Für die Vermessung von Fluiden mit größeren Partikeln können in Kegel/Platte-Systemen im Messspalt Messfehler durch eine Änderung der örtlichen Partikelverteilung provoziert werden. Daher wird für solche Fluide das Platte/Platte-System, welches in Abbildung 2-36 dargestellt ist, bevorzugt. Der Plattenabstand  $h$  kann zwischen 0,3 und 3 mm frei gewählt werden, muss aber mindestens dem dreifachen Partikeldurchmesser entsprechen. Scherrate und Schubspannung dieses Systems können nach Gleichung 2-69 und Gleichung 2-70 berechnet werden. Für anomalviskose Fluide muss die Schubspannung nach Weissenberg (Gleichung 2-71) über den Fließindex  $n$  korrigiert werden. Auf die Berechnung der Korrektur wurde in Abschnitt 2.3.5 bereits genauer eingegangen. Für die Berechnung der Viskosität folgt daraus Gleichung 2-72. [Schramm 2004; Mollet et al. 1999]

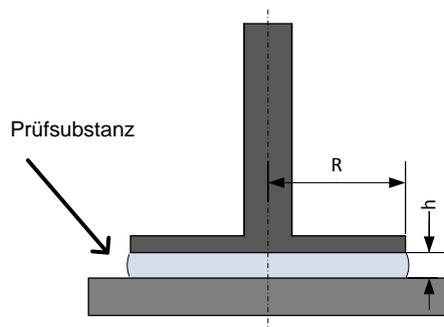


Abbildung 2-36: Platte/Platte-Messsystem nach [Schramm 2004]

$$\dot{\gamma} = \frac{R}{h} \cdot \omega \quad \text{Gleichung 2-69}$$

$$\tau = \frac{2 \cdot M_d}{\pi \cdot R^3} \quad \text{Gleichung 2-70}$$

$$\tau = \frac{2 \cdot M_d}{\pi \cdot R^3} \cdot \left( \frac{3+n}{4} \right) \quad \text{Gleichung 2-71}$$

$$\eta = \frac{M_d}{\omega} \cdot \frac{2 \cdot h}{\pi \cdot R^4} \cdot \left( \frac{3+n}{4} \right) \quad \text{Gleichung 2-72}$$

Die variable Spalthöhe ermöglicht über die Vermessung von Dispersionen mit größeren Partikeln hinaus auch die Abdeckung eines großen Scherratenbereichs. So können Scherraten von bis zu  $10^5$  1/s eingestellt werden. Empfehlenswert ist das Platte/Platte-System jedoch nur für die Vermessung newtonscher Fluide, da die Scherrate über den Plattenradius nicht konstant ist. Daher bilden sich vom Radius abhängige Scherprofile zwischen beiden Platten aus. [Mollet et al. 1999; Schramm 2004; Mezger 2006]

### 2.5.2 Kapillarviskosimeter

Neben Rotationsviskosimetern kommen insbesondere für Fluide mit sehr hoher Viskosität auch Kapillarviskosimeter zum Einsatz. Diese werden im Folgenden kurz dargestellt. Dabei wird der Fokus auf den Spezialfall Rohrviskosimeter gelegt, da dieses auch für die Vermessung niederviskoser Fluide, wie das in dieser Arbeit untersuchte PCS, verwendet werden kann. Im Unterschied zum Kapillarviskosimeter sind die Rohrdurchmesser deutlich größer, sodass keine Wandeffekte auftreten sollten. Grundsätzlich sind Kapillarviskosimeter neben der Vermessung hochviskoser Polymere bei mittleren bis hohen Scherraten und Temperaturen bis 500 °C gut für die Erfassung der Rheologie von newtonschen Systemen, wässrigen Polymerlösungen, wässrigen Suspensionen und Emulsionen geeignet. Werden nicht-newtonsche Fluide vermessen, ist allerdings eine Korrektur der ermittelten Werte nach Weissenberg/Rabinowitsch notwendig. [Tadros 2010; Mezger 2006]

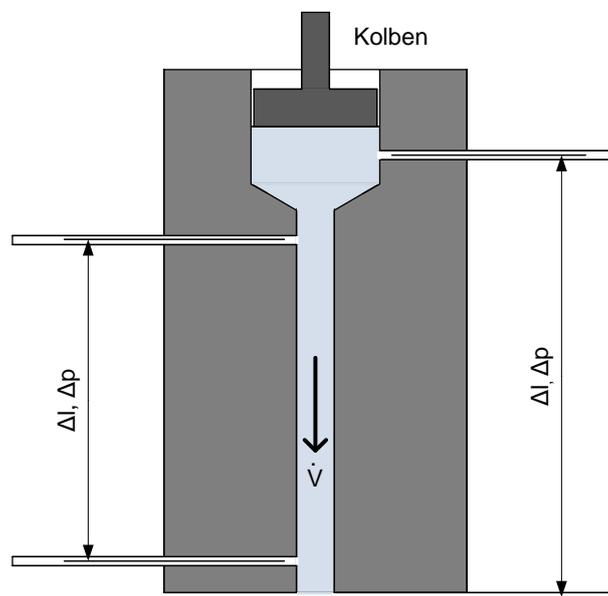
Das Grundprinzip von Kapillarviskosimetern beruht darauf, dass bei der Strömung eines Fluids durch ein Rohr bei laminarer stationärer Strömung eine Druckdifferenz gemessen werden kann. Mit dieser Druckdifferenz wird anschließend die Schubspannung der Strömung berechnet. Die Viskosität eines einzelnen Strömungszustands kann überdies nach dem Gesetz von Hagen-Poiseuille (Gleichung 2-12) bei bekannter Kapillargeometrie durch Messwerte von Volumenstrom und Druckdifferenz direkt berechnet werden. Die Berechnung von Scherrate und Schubspannung erfolgt wie bereits in Abschnitt 2.3 (Viskosität) dargestellt. [Schramm 2004; Tadros 2010; Mezger 2006]

#### Schwerkraft-Kapillarviskosimeter

Eine Art der Kapillarviskosimeter stellen schwerkraftgetriebene Messvorrichtungen dar. Diese bestehen aus einem Gefäß, aus dem über eine Kapillare ein Fluid herausläuft. Über die Kapillargeometrie und die Dauer, die das Fluid für eine bestimmte Strecke in der Kapillare benötigt, ist die Viskosität zu berechnen. Da die Scherrate über die Messung zeitlich jedoch nicht konstant ist, können mit dieser Methode ausschließlich newtonsche Fluide zuverlässig vermessen werden. Aufgrund des geringen Vordrucks, der allein aufgrund der Flüssigkeitssäule des Fluids selbst zustande kommt, beschränkt sich die Messung darüber hinaus auf Fluide mit geringer Viskosität. Auf eine detaillierte Betrachtung von Schwerkraft-Kapillar-Viskosimetern wird hier daher verzichtet. [Mezger 2006]

### Kolben-Kapillarviskosimeter

Das Messprinzip von Kolben-Kapillarviskosimetern, die in der Polymeranalytik sehr verbreitet Anwendung finden, ist in Abbildung 2-37 schematisch dargestellt. Aus einer Vorlage wird mittels Kolben das Fluid unter sehr hohem Druck durch eine Kapillare gepresst und der auftretende Druckverlust gemessen. Dabei kann der Differenzdruck direkt an der Kapillare abgenommen werden (linke Seite) oder bereits in der Zuführung gemessen werden (rechte Seite). Im zweiten Fall wird der Differenzdruck gegenüber dem Atmosphärendruck gebildet. Diese Variation ist jedoch nur notwendig, wenn extrem hohe Scherraten von bis zu 10.000 1/s gemessen werden sollen. Da in diesem Fall die Kapillaren sehr klein gewählt werden müssen, ist es derzeit nicht möglich, den Druck direkt in der Kapillare abzunehmen. Die zusätzlichen Druckverluste im Bereich der Einströmung werden bei der Auswertung nach [Bagley 1957] korrigiert. Da Kolben-Kapillarviskosimeter unter sehr hohem Druck betrieben werden, ist die Messgenauigkeit bei geringen Viskositäten aufgrund der geringen Druckdifferenzen innerhalb der Kapillare meistens nicht ausreichend. [Schramm 2004; Tadros 2010; Mezger 2006]



**Abbildung 2-37: Schematische Darstellung des Messverfahrens in Kapillarviskosimetern in Anlehnung an [Schramm 2004]**

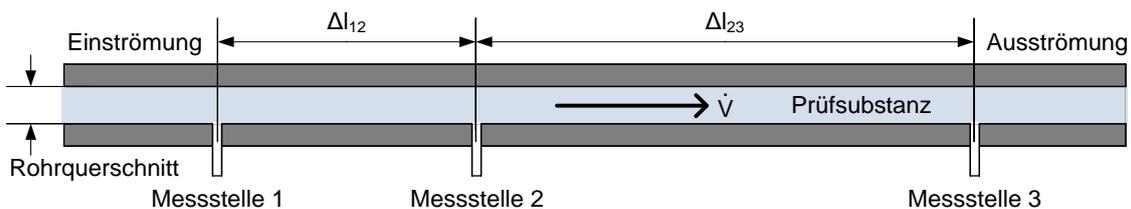
### Rohrviskosimeter

Als Spezialfall der Kapillarviskosimeter kommt in der vorliegenden Arbeit ein Rohrviskosimeter zum Einsatz. Als wesentlicher Unterschied entsprechen dessen Rohrdurchmesser denen üblicher technischer Anwendungen. Dabei werden ebenso wie für die Kolben-Kapillarviskosimeter die mathematischen Grundlagen zur Berechnung einer Rohrströmung verwendet (siehe Gleichung 2-3 bis Gleichung 2-16). Im Unterschied zu Kolben-Kapillarviskosimetern erlauben Rohrviskosimeter jedoch auch die Vermessung niedriger Scherraten und Viskositäten. Weiterhin können Randeffekte der Rohre aufgrund des größeren Durchmessers leichter eliminiert werden.

Der Vergleich unterschiedlicher Rohrlängen und Durchmesser sowie verschiedener Volumenströme bietet die Möglichkeit eine große Bandbreite an Scherraten, Schubspannungen und Reynoldszahlen abzudecken. Typische Scherraten gepumpter Rohrströmungen liegen zwischen  $10^0$  und  $10^3$  1/s. Diese

Bandbreite sollte daher möglichst auch in den Untersuchungen im Rohrviskosimeter abgedeckt werden, um das Fluid in der gesamten Anwendungsbreite zu charakterisieren. [Tadros 2010]

Eine schematische Darstellung der Messstrecke von Rohrviskosimetern ist Abbildung 2-38 zu entnehmen. Die wesentlichen geometrischen Parameter sind die Abstände zwischen den einzelnen Messstellen sowie der Rohrquerschnitt. Während einer Messung werden der Volumenstrom im Rohr und die Druckdifferenz zwischen zwei Messstellen bestimmt. Die Fluidtemperatur wird außerhalb der Messstrecke erfasst, um eine Beeinflussung der Strömung zu vermeiden. Zur Minimierung von Messfehlern sollten auch die Druckmessstellen so mit dem Rohrviskosimeter verbunden sein, dass die Auswirkungen auf die Strömung vernachlässigbar sind.



**Abbildung 2-38: Schematische Darstellung eines Rohrviskosimeters mit mehreren Messstellen im Strömungsverlauf**

Da im Einströmungsbereich Turbulenzeffekte auftreten können, wird die erste Messstelle erst hinter der zu erwartenden Einströmlänge platziert. Die Genauigkeit des Messverfahrens hängt hauptsächlich mit den Genauigkeiten der Messungen von Differenzdruck und Volumenstrom zusammen. Für die Messung sehr niedriger Scherraten ( $\dot{\gamma} < 1 \text{ 1/s}$ ) ebenso wie sehr niedriger Viskositäten sind Rohrviskosimeter daher nur eingeschränkt geeignet. Elastische Eigenschaften können mit dieser Messmethode ebenfalls nicht erfasst werden, da lediglich das strömende Fluid untersucht wird. Auch zeitabhängige rheologische Eigenschaften sind nicht messbar. Grund dafür ist, dass jedes Volumenelement nur kurzzeitig in der Messstrecke definiert geschert wird und diese anschließend wieder verlässt. Eine Aussage über die Vorscherung durch die Fluidzuführung ist in der Regel ebenfalls nicht möglich. Diese Einschränkungen sind für viele in der Praxis verwendete Fluide, insbesondere für PCS, nicht relevant. [Tadros 2010]

Da im Rohrviskosimeter die Differenzdrücke direkt im Rohr gemessen werden, müssen ähnlich wie bei Schlitzdüsen-Kolben-Kapillarviskosimetern keine Einströmdruckverluste berücksichtigt werden. Bei der Vermessung nicht-newtonscher Fluide kann jedoch ein Fehler von 20 % oder mehr als Abweichung zwischen scheinbarer und realer Viskosität auftreten, da das Scherprofil anders ausgebildet wird. Für den direkten Vergleich ähnlicher Fluide können die scheinbaren Daten zwar verwendet werden, allgemein vergleichbare Daten müssen jedoch zuvor zu wahren Viskositäten nach Weissenberg/Rabinowitsch (vgl. Abschnitt 2.3.5) korrigiert werden. [Schramm 2004]

### 2.5.3 Sonstige

Weitere Methoden zur Vermessung der Rheologie haben heute nur eine geringe Verbreitung oder besetzen Nischen in der industriellen Anwendung. Darüber hinaus existieren Messmethoden, welche zwar aufgrund ihrer einfachen Anwendung eine hohe Verbreitung, jedoch nur eine geringe Messgenauigkeit oder eingeschränkte Anwendbarkeit aufweisen. Im Folgenden werden einige von ihnen aufgeführt.

**Propellerviskosimeter**

Propellerviskosimeter finden als Prozessviskosimeter in der Industrie vielfach Anwendung in Rührkesseln und anderen Anwendungen, in denen Rührer zum Einsatz kommen. Die Messung der Viskosität erfolgt dabei ähnlich wie bei Rotationsviskosimetern durch eine Detektion von Drehzahl und Drehmoment des Rührantriebs über dessen Leistungsverbrauch. Die Einflüsse auf die Messgenauigkeit, die für Rotationsviskosimeter gelten, beeinflussen auch die Messungen im Propellerviskosimeter. Hinzu kommen geringere Genauigkeiten bei der Vermessung von Drehzahl und Drehmoment aufgrund konstruktiver Einschränkungen und unstetiger Eigenverluste des Antriebs. Für eine Einschätzung der Viskosität und insbesondere zur Erkennung signifikanter Viskositätsänderungen im Prozess sind Prozessviskosimeter als online-Messung dennoch äußerst hilfreich, da die Probenentnahme entfällt und der Einfluss von Änderungen der Prozessparameter sofort erkannt wird. Auch inhomogene und andere nicht-newtonsche Medien können für direkte Vergleiche vermessen werden. [Mezger 2006]

**Quarzviskosimeter**

Ebenfalls als Prozessviskosimeter können Quarzviskosimeter eingesetzt werden. Das Verfahren basiert auf einem Quarzsensor, der im Fluid durch ein elektrisches Feld zu Schwingungen angeregt wird. Das Schwingungsverhalten erlaubt Rückschlüsse auf die Viskosität. Der Sensor kann über einen großen Druck- und Temperaturbereich, innerhalb einer Strömung aber auch in ruhendem Medium über einen großen Viskositätsbereich, messen. Auch nicht-newtonsche Fluide können mit Quarzviskosimetern vermessen werden, die entsprechenden Scherraten müssen jedoch extern aufgeprägt werden. [Bode 2015; Mezger 2006]

**Fallkörperviskosimeter**

Für klare, idealviskose Fluide kommen vereinzelt Fallkörperviskosimeter zum Einsatz. Dabei wird eine Kugel durch ein Fallrohr aus Glas, welches mit dem zu vermessenden Fluid gefüllt ist, fallen gelassen. Ausführungen mit Doppelmantel ermöglichen zudem eine Temperierung. Da mit dieser Methode keine definierten konstanten Scherraten eingestellt werden können, ist nur die Vermessung newtonscher Fluide möglich. Durch die manuelle Messung der Fallzeit ist die Messgenauigkeit stark vom Benutzer abhängig. Zur Steigerung der Reproduzierbarkeit sind auch Varianten mit einer automatischen optischen Erfassung der Fallzeit marktverfügbar. Mit zunehmender Komplexität verringert sich jedoch der Vorteil der günstigen Beschaffung. [Kulicke 1986; Schramm 2004; Mezger 2006]

**Viskositäts-Messbecher**

Ein weiteres sehr günstiges und einfaches System sind Viskositäts-Messbecher. Ähnlich wie beim Schwerkraft-Kapillarviskosimeter wird die Viskosität darüber bestimmt, über welchen Zeitraum ein Fluid aus einem Messbecher mit einem kleinen definierten Ausgangsloch fließt. Aufgrund der geringen Ablesegenauigkeit und individuell abweichender Messdurchführung ist der Messfehler hoch, womit die Methode für die meisten Anwendungen nach den heutigen Standards ungeeignet ist. In der Farbenindustrie finden Viskositäts-Messbecher aufgrund der kurzen Messdauer und der Einfachheit des Systems dennoch Verwendung für grobe Einstufungen. [Schramm 2004; Mezger 2006]

### 2.5.4 Festlegung der Messmethode

Jedes der oben vorgestellten Messsysteme weist spezifische Vor- und Nachteile auf. Zur Festlegung der geeignetsten Messmethode für die Vermessung von Paraffin/Wasser-Dispersionen mit anschließender Modellbildung werden verschiedene Anforderungen gestellt:

- hohe Messgenauigkeit und Reproduzierbarkeit
- Eignung für Medien
  - Materialkompatibilität
  - relevanter Messbereich (Temperatur, Druck, Scherrate)
  - Erfassung anomalviskoser Fluideigenschaften möglich
- geringer Messaufwand und einfache Übertragbarkeit auf technische Anwendungen

Eine hohe Messgenauigkeit ist erforderlich, um eine ausreichende Abbildungsqualität des Modellsatzes zu gewährleisten. Da die Gesamtgenauigkeit der Messung durch schwankende Medieneigenschaften verringert werden kann, sollte die Grundgenauigkeit des Verfahrens möglichst hoch sein. Sehr einfache Verfahren wie Scherkraft-Kapillarviskosimeter, Viskositäts-Messbecher oder Fallkörperviskosimeter können beim Einsatz anomalviskoser Fluide keine ausreichende Genauigkeit erreichen und werden daher ausgeschlossen.

Für eine gute Reproduzierbarkeit dürfen die Fluideigenschaften durch die Messung selbst nicht signifikant verändert werden. Kommt es zu einer Agglomeration oder Verkleinerung der Paraffinpartikel, zu einer chemischen Zersetzung der Additive oder zu einer Aufkonzentration des PCS, weichen die gemessenen Eigenschaften über den Messverlauf voneinander und von den Eigenschaften innerhalb der Anwendung ab und sind somit nicht mehr repräsentativ. Eine Änderung der Partikelgrößen kann durch die Scherung der Probe auftreten, weshalb im Messverlauf die Partikelgrößenverteilung überprüft werden muss. Eine chemische Veränderung des Fluids kann aufgrund extremer (lokaler) Temperaturen hervorgerufen werden. Dies würde jedoch kurzfristig zu einer Destabilisierung der Dispersion führen und ist ebenfalls durch Messungen der Partikelgrößenverteilung erkennbar. Eine Aufkonzentration des PCS wird insbesondere bei Messungen unter höheren Temperaturen in offenen Systemen begünstigt. Je kleiner das Verhältnis von Probenvolumen zu offener Oberfläche ist, desto stärker kommt es zur Verdampfung der kontinuierlichen Phase. Mit Messungen des Wasseranteils kann dieser Effekt quantifiziert und der Einfluss auf die Vermessung der Rheologie beurteilt werden.

Die Kompatibilität mit den zu vermessenden Substanzen und der Messeinrichtung spielt für die Wahl der Methode ebenfalls eine wichtige Rolle. Wird beispielsweise das Messinstrument von aggressiven Medien angegriffen, ist in der Regel auch mit einer Einschränkung der Messgenauigkeit zu rechnen. Im Falle von PCS sind Glasinstrumente mit einer Skala zum manuellen Ablesen nur eingeschränkt nutzbar, da die Ablesegenauigkeit durch Benetzung der Oberflächen aufgrund der Trübung deutlich sinkt.

Der Messbereich sollte zumindest technisch übliche Bedingungen abdecken. Im Fall einer Paraffin/Wasser-Dispersion sind Scherraten von 10 bis 1000 1/s und Temperaturen von  $\pm 10$  °C um den Schmelzpunkt des Paraffins erforderlich. Die genannten Scherraten entsprechen dem für Rohrströmungen technisch üblichen Bereich [Mezger 2006], die Temperaturen ergeben sich aus der typischen Anwendung der Phasenwechselfluiden. Die Messapparatur muss imstande sein diese Parameter einzustellen und zu halten.

Da bei Paraffin/Wasser-Dispersionen ein anomalviskoses Verhalten vermutet wird, ist eine Erfassung entsprechender Fluideigenschaften durch die Messungen erforderlich. In Vorversuchen wurden keine Hinweise auf zeitabhängiges oder elastisches Fluidverhalten gefunden [Kalus 2013], weshalb der Fokus auf scherabhängigem Verhalten liegt. Gegebenenfalls erforderliche Korrekturen der Messwerte zur Abbildung eines anomalviskosen Verhaltens erhöhen zwar den Aufwand, sind jedoch kein hartes Ausschlusskriterium.

Ein geringer Aufwand der Messung ist dennoch ein wichtiges Kriterium bei der Auswahl der Messmethode. Die Temperierung sollte im Versuch möglich sein, da eine Temperaturkonstanz der Proben andernfalls nicht sichergestellt werden kann. Ebenso ist es erforderlich unterschiedliche Scherraten am Stück zu vermessen. Muss das Fluid zwischen einzelnen Messungen neu befüllt werden, sollte sowohl das Befüllen als auch das Entleeren einfach von statten gehen.

Da aus den Messdaten ein rheologisches Fluidmodell erstellt werden soll, welches zur Unterstützung der Auslegung technischer Anwendungen verwendet werden kann, müssen die Ergebnisse unbedingt übertragbar sein. Messmethoden, welche ausschließlich geeignet sind, verschiedene Fluide miteinander zu vergleichen, werden daher ausgeschlossen. Können weitere Informationen wie der Einfluss von Randeffekten durch die Messung erfasst werden, ist dies besonders vorteilhaft, da so zusätzliche Kenntnisse über das Fluidverhalten gewonnen werden. Ein Messaufbau, welcher der technischen Anwendung ähnlich ist, begünstigt eine spätere Übertragung und ist daher ebenfalls zu bevorzugen.

### **Bewertung der Messmethoden**

In Tabelle 2-3 sind die bisher vorgestellten Messmethoden zusammen mit einer Einschätzung über die Messgenauigkeit, die Nutzbarkeit für Paraffin/Wasser-Dispersionen als Medium und den Messaufwand zusammengefasst. Aufgrund ihrer geringen Genauigkeit und allgemeinen Aussagekraft sind Schwerkraft/Kapillar-Viskosimeter, Propellerviskosimeter, Fallkörperviskosimeter und Viskositäts-Messbecher nicht geeignet zur Vermessung von Paraffin/Wasser-Dispersionen. Quarzviskosimeter bieten nach Herstellerangaben eine gute Genauigkeit, jedoch liegen darüber hinaus keine unabhängigen Bewertungen vor. Weiterhin ist zur Erfassung anomalviskosen Fluidverhaltens eine genaue externe Temperierung und Scherung der Proben notwendig, wodurch der Messaufwand ähnlich hoch ist wie der eines Rohrviskosimeters. Kolben-Kapillarviskosimeter sind speziell für hochviskose Fluide ausgelegt und eignen sich für die erwarteten Viskositäten nicht.

Bei den Rotationsviskosimetern erscheinen Platte/Platte- und Kegel/Platte-Systeme nur bedingt geeignet. Die Messgenauigkeit ist stark von einer korrekten und gleichbleibenden Dosierung abhängig. Weiterhin sind Messungen über einen längeren Zeitraum anfällig für eine Veränderung des Fluids, welches nur als dünne Schicht mit Kontakt zur umgebenden Luft im Messgerät vorliegt. Hinzu kommt, dass sich bei Platte/Platte-Systemen keine einheitliche Scherrate über den Querschnitt einstellt, sodass scherabhängige Effekte nicht korrekt erfasst werden können. Kegel/Platte-Systeme wiederum können durch Partikel zwischen Kegel und Platte Einflüsse beeinflusst werden.

Sowohl Zylinder/Spalt-Rotationsviskosimeter als auch Rohrviskosimeter weisen im erwarteten Viskositätsbereich eine hohe Genauigkeit auf. Für Messungen von anomalviskosen Fluiden ist bei Rohrviskosimetern eine Korrektur nach Weissenberg/Rabinowitsch notwendig. Vorteilhaft ist jedoch der anwendungsnahe Messaufbau, sodass weitere Erkenntnisse zu Rohrströmungen von PCS gewonnen werden können. Insbesondere die direkte Messung von Druckverlusten kann vollständig

auf Anwendungen übertragen werden. Messfehler können überdies direkt anhand der Messdaten identifiziert werden, da Abweichungen in den Messungen von Volumenströmen und Druckverlusten bei der Auswertung leicht auffallen. Im Rohrviskosimeter kann es infolge hoher Scherkräfte innerhalb der Pumpe im Verlauf der Messung zu einer Verkleinerung der Partikelgrößen kommen. Der gleiche Effekt stellt sich jedoch in der technischen Anwendung des Fluids beim Einsatz üblicher Kreiselpumpe ein und ist daher nicht negativ zu bewerten. Zur Vermeidung von Änderungen der Fluideigenschaften im Verlauf der Messung muss vor der Messdatenaufnahme die Einstellung konstanter Partikelgrößen unter üblichen Betriebsbedingungen abgewartet werden.

**Tabelle 2-3: Vergleich unterschiedlicher Methoden zur Viskositätsmessung**

Methode	Messgenauigkeit und Reproduzierbarkeit	Medien (Kompatibilität, Messbereich, Fließeigenschaften)	Aufwand Messung und Übertragbarkeit
<b>Rotationsviskosimeter</b>			
Zylinder/Spalt-System	hoch bei korrektem Messsystem	Einschränkung der Partikelgröße	gering
Kegel/Platte-System	bei korrekter Messung hoch, Dosierung fehleranfällig	mittel- bis hochviskos, Messung mit Partikeln nur eingeschränkt, Einfluss durch Verdunstung	gering
Platte/Platte-System	bei korrekter Messung hoch, Dosierung fehleranfällig	nur idealviskos, sonst Korrektur notwendig, Einfluss durch Verdunstung	mittel, Korrektur erforderlich
<b>Kapillarviskosimeter</b>			
Schwerkraft-Kapillar-Viskosimeter	mittel	nur idealviskos, keine Temperierung	gering
Kolben-Kapillarviskosimeter	mittel bis hoch	hochviskos	mittel, diverse Korrekturen erforderlich
Rohrviskosimeter	mit Korrektur hoch, Einfluss von Randeffekten messbar	niedrig- bis mittelviskos	mittel, Korrektur erforderlich, anwendungsnahe Messung
Propellerviskosimeter	gering	Keine Einschränkungen	gering, keine Übertragbarkeit
Quarzviskosimeter	keine Aussage	keine Einschränkung, auch hohe Temperatur / Druck	gering für idealviskose, aufwändig für anomalviskose Medien
Fallkörperviskosimeter	gering	nur idealviskos, keine Temperierung	sehr gering
Viskositäts-Messbecher	gering	nur idealviskos, keine Temperierung	sehr gering

Zylinder/Spalt-Rotationsviskosimeter weisen einen vergleichsweise geringen Messaufwand auf, auch die Vermessung von Temperaturkurven ist durch eine Temperiereinheit möglich. Messfehler, die aufgrund der Verwendung wenig geeigneter Messsysteme auftreten, sind schwer zu identifizieren, „Ausreißer“ einzelner Messungen sind in der Regel nur im Vergleich mit ähnlichen Messungen feststellbar. Einige Fluide können mit Rotationsviskosimetern nicht ausreichend genau vermessen

werden. Hierzu zählen beispielsweise Flüssigkeiten mit sehr hoher Viskosität oder mit sehr großen Partikeln, welche im Spalt zwischen Grundkörper und Messsystem eines Rotationsviskosimeters die Messung beeinflussen.

Für nicht-newtonsche Fluide werden generell Rohr- bzw. Kapillarviskosimeter und Rotationsviskosimeter mit entsprechenden Messsystemen empfohlen [Schramm 2004; Tadros 2013]. Messungen mittels Rohrviskosimetern weisen eine sehr gute Übertragbarkeit in Bezug auf die vorgesehene Anwendung auf und Messfehler sind leicht zu identifizieren. Deshalb wird diese Methode für die wesentlichen rheologischen Untersuchungen der Paraffin/Wasser-Dispersion gewählt. Zusätzlich werden Messungen mit verschiedenen Messsystemen eines Rotationsviskosimeters durchgeführt und mit den Messungen im Rohrviskosimeter verglichen, da Rotationsviskosimeter technisch eine breite Anwendung finden und insbesondere für schnelle Messungen Vorteile bieten.

## 2.6 Stand der Forschung

Das rheologische Verhalten von PCS unterscheidet sich deutlich von dem homogener einphasiger Flüssigkeiten. Durch die Präsenz von mindestens zwei Phasen im dispersen System bilden sich Phasengrenzen aus. In gering konzentrierten PCS kann das Fließverhalten rein newtonsch sein, mit steigender Konzentration kommt es aufgrund zunehmender Interaktion der Partikel zu stark anomalkviskosem Verhalten. Die Viskosität hängt auch in Dispersionen in erster Linie von der kontinuierlichen Phase ab, die disperse Phase übt jedoch ebenfalls einen großen Einfluss aus, insbesondere durch die Größe und Konzentration der Partikel sowie deren Phasenzustand. Im Falle unverkapselter Dispersionen spielen weiterhin die Ausformung der Tröpfchen bzw. Teilchen und die Viskosität der dispersen Phase eine bedeutende Rolle. [Barnes 2000]

Eine große Anzahl an Veröffentlichungen behandelt die Vermessung der Eigenschaften von PCS. Auch deren rheologische Eigenschaften sind bereits intensiv untersucht. Zum Beispiel wird in [Dötsch 2001] das Verhalten von Eis-Slurries unter Zugabe verschiedener Additive zur Beeinflussung der Schmelztemperatur und Partikelgrößen mittels Rohrviskosimeter betrachtet. Ebenfalls im Rohrviskosimeter werden in [Delahaye et al. 2011] die rheologischen Eigenschaften von CO<sub>2</sub>-Hydraten unter Zugabe von Tensiden vermessen. Beide Fluide sind zwar ebenfalls PCS, unterscheiden sich jedoch deutlich von den in dieser Arbeit betrachteten Paraffin/Wasser-Dispersionen. Im kalten Zustand liegen Eis-Slurries, CO<sub>2</sub>-Hydrate und Paraffin/Wasser-Dispersionen jeweils als Suspension vor. Beim Aufschmelzen der Partikel werden Eis-Slurries jedoch zu einer vollständig homogenen einphasigen Flüssigkeit, während CO<sub>2</sub>-Hydrate sich in eine einphasige Flüssigkeit und eine separate Gasphase auftrennen. Paraffin/Wasser-Dispersionen liegen im geschmolzenen Zustand als Emulsion vor und weisen somit eine andere Charakteristik auf als die anderen PCS. Die bisherigen Untersuchungsergebnisse sind daher nicht übertragbar.

Paraffin/Wasser-Dispersionen mit mikroverkapselten Partikeln werden in der Wissenschaft bereits seit einiger Zeit betrachtet. Von [Yamagishi et al. 1999] wird in Messungen im Zylinder/Spalt-System mit verschiedenen Paraffinen eine starke Abhängigkeit der Viskosität von Paraffinanteil, Temperatur, Partikelgröße und zugegebenen Tensiden festgestellt. [Pollerberg et al. 2005] untersuchen mikroverkapselte Paraffine bis zu 30 % und schreiben den PCS scherverdünnende Eigenschaften mit Viskositätswerten von 120 bis 550 mPa·s zu. Verschiedene weitere Autoren [Chen et al. 2006; Wang et al. 2007; Zhang et al. 2011; Alvarado et al. 2007] stellen in ihren Messungen bei Partikelkonzentrationen bis zu 35 % ein newtonsches Verhalten der Fluide fest. Mikroverkapselte PCM unterscheiden sich in

ihren rheologischen Eigenschaften jedoch dadurch von rein tensidstabilisierten, dass sie stets als Suspension vorliegen. Auch wenn die Paraffinfraktion vom festen in den flüssigen Zustand übergeht, bleiben die Kapseln fest. Lediglich eine Änderung der Form und der Verformbarkeit ist denkbar, die Ergebnisse sind jedoch nicht direkt mit denen unverkapselter Dispersionen vergleichbar.

Untersuchungen von unverkapselten Paraffin/Wasser-Dispersionen werden von [Royon et al. 1998] beschrieben. Eine Dispersion mit einem Paraffinanteil von 50 % mit einem Schmelzpunkt von 9,5 °C und einem nichtionischen Tensid wird im Kegel/Platte-Viskosimeter vermessen. Das ermittelte Fließverhalten wird anschließend mit dem Potenzgesetz mathematisch abgebildet. [Chen et al. 2006] beschreiben die Vermessung einer Dispersion mit 30 % Tetradecan ( $C_{14}H_{30}$ ) und Partikelgrößen um 50  $\mu\text{m}$  im Rohrviskosimeter. Die Autoren leiten aus den Messungen ein newtonsches Verhalten ab. Ebenfalls ein newtonsches Verhalten wird von [Pollerberg et al. 2005] für Dispersionen mit 10 bis 20 % Tetradecan im Kegel/Platte-Viskosimeter ermittelt. [Huang et al. 2009] führen systematische Untersuchungen zum Einfluss der Paraffinkonzentration auf das Verhalten durch. Dispersionen mit dem Paraffin RT10 der Firma Rubitherm werden in Konzentrationen zwischen 15 und 75 % im Kegel/Platte-Viskosimeter vermessen. Neben Scherratenrampen bei 20 °C werden auch einzelne Temperaturrampen dargestellt. In [Huang et al. 2010a] werden Dispersionen verschiedener Paraffinmischungen (RT6, RT10, RT20; Fa. Rubitherm) mit 30 % Paraffinanteil auf Scherraten- und Temperaturabhängigkeit hin untersucht. In [Huang 2009] und nachfolgend [Huang et al. 2015] werden Messungen mit RT10 im Rohrviskosimeter beschrieben, bei denen die Bestimmung des Reibungsbeiwerts im Vordergrund steht. [Taetz 2014] beschreibt in seiner Arbeit Messungen mit Octadecan ( $C_{18}H_{38}$ ) im Doppelspalt-Viskosimeter. Vermessen werden Dispersionen mit Konzentrationen von 5 bis 30 % und Partikelgrößen von 0,2  $\mu\text{m}$  und 1-10  $\mu\text{m}$ . Über einen breiten Temperaturbereich werden Scherratenkurven aufgenommen, wobei ein scherverdünnendes Verhalten festgestellt wird. Mit den Messwerten werden Parameter für das Potenzgesetz bestimmt.

Die Messungen sind teilweise auf die in dieser Arbeit untersuchten Paraffin/Wasser-Dispersionen übertragbar. In der Literatur werden jedoch sehr unterschiedliche Messverfahren aufgeführt, welche zum Teil potenziell hohe Messgenauigkeiten aufweisen (vgl. Abschnitt 2.4). Ein Vergleich verschiedener Messsysteme mit denselben Fluiden ist nicht bekannt. Die Variation möglicher Einflussparameter auf das Fluidverhalten variiert stark in den Quellen. Teilweise werden die Messbereiche sehr klein gewählt und decken möglicherweise bedeutende Bereiche nicht ab. Dies betrifft insbesondere niedrige Scherraten und Temperaturen deutlich außerhalb des Schmelzbereichs. Auch der Kernbereich um die Schmelzpunkte der Proben wird nur stichprobenartig vermessen. Eine systematische und detaillierte rheologische Untersuchung des Schmelzbereichs ist nicht erkennbar. Eine mathematische Abbildung der Messwerte wird bereits ansatzweise durchgeführt. Diese beschreibt das Fluidverhalten jedoch nur grob anhand weniger Stützpunkte. Eine ganzheitliche Erfassung eines solchen Fluidsystems durch umfangreiche Parametervariationen sowie die detaillierte systematische Modellabbildung, die anschließend auf ähnliche Fluide übertragbar ist, steht noch aus.

---

## 3 MATERIAL

---

Die rheologischen Untersuchungen werden an Paraffin/Wasser-Dispersionen durchgeführt, die seit dem Jahr 2003 entwickelt und charakterisiert werden [Noeres et al. 2003; Schossig et al. 2008; Huang 2009; Müller et al. 2014]. Der grundsätzliche Aufbau solcher Dispersionen ist in Abschnitt 2.2 bereits dargestellt. Daneben werden Referenzmessungen mit Wasser durchgeführt.

### 3.1 Materialauswahl

Für die Durchführung der Untersuchungen werden PCS in drei Konzentrationen verwendet, um den Einfluss des Paraffinanteils auf die Viskosität zu erfassen. Als PCM wird das Paraffin Parafol®18 der Firma Sasol eingesetzt. Aufgrund des Schmelzpunkts von 28 °C ist eine Rückkühlung mit einem geringen technischen Aufwand möglich. Weiterhin zeigt das damit hergestellte PCS eine gute Stabilität. Das Paraffin besitzt laut Herstellerangaben eine Reinheit von mindestens 97 % n-octadecan. Die restlichen Fraktionen bestehen überwiegend aus Alkanen mit Kettenlängen von 16 und 20 Kohlenstoffatomen. Die wesentlichen Stoffdaten sind in Tabelle 3-1 zusammengefasst. [Sasol 2010, 2011]

**Tabelle 3-1: Stoffdaten Parafol®18 [Sasol 2011]**

Schmelzenthalpie	Schmelzpunkt	Dichte (flüssig, 30 °C)	Viskosität (flüssig, 30 °C)
220 J/g	28 °C	777 g/l	3,9 mPa·s

Das Verhältnis von Paraffin- und Tensidanteil liegt konstant bei 30:4, da bei einer höheren Paraffinkonzentration auch eine größere Menge an Tensiden eingesetzt werden muss, um die Stabilität der Dispersion zu gewährleisten. Diese Mischung hat sich für das gewählte Paraffin in Vorversuchen als geeignet für die Herstellung einer stabilen Dispersion erwiesen.

Für die anvisierten Anwendungen werden keine besonderen Anforderungen an die Wasserqualität gestellt. Daher wird für die Wasserphase und die Referenzmessungen mit reinem Wasser Leitungswasser vom Standort Oberhausen mit einer Härte von 10 °dH verwendet [Alfiltra 2015]. Die zur Stabilisierung eingesetzten Tenside sind eine Mischung aus Polyethylenglycol-Fettsäureester und Glycerin-Monostearat. Die Mischung weist einen HLB<sup>3</sup>-Wert von 11 auf [Müller et al. 2014].

In der Literatur wurde gezeigt, dass Dispersionen mit geringeren Konzentrationen als 25 % newtonsches Verhalten aufweisen [Pollerberg et al. 2005]. Weiterhin ist bei geringerer Konzentration die erwartete Viskosität so gering, dass die relativen Messabweichungen sehr groß werden. Um das Fluidverhalten in Abhängigkeit von der Konzentration zu bestimmen, wurden drei verschiedene Konzentrationen untersucht. Als Paraffinkonzentrationen wurden 25, 30 und 35 % gewählt. Die genauen Konzentrationswerte, die über die in Abschnitt 3.2.5 beschriebene Konzentrationsmessung

---

<sup>3</sup> Hydrophilic-lipophilic balance: Verhältnis hydrophiler zu lipophiler Anteile von Tensiden

ermittelt wurden, sind in Tabelle 3-2 aufgeführt. Die Zusammensetzung bezieht sich in dieser Arbeit stets auf die Anteile in Gewichtsprozent. Für die Probenzuordnung wird im Folgenden die gerundete Paraffinkonzentration verwendet (PCS-25, PCS-30 und PCS-35).

**Tabelle 3-2: Zusammensetzung der PCS-Proben**

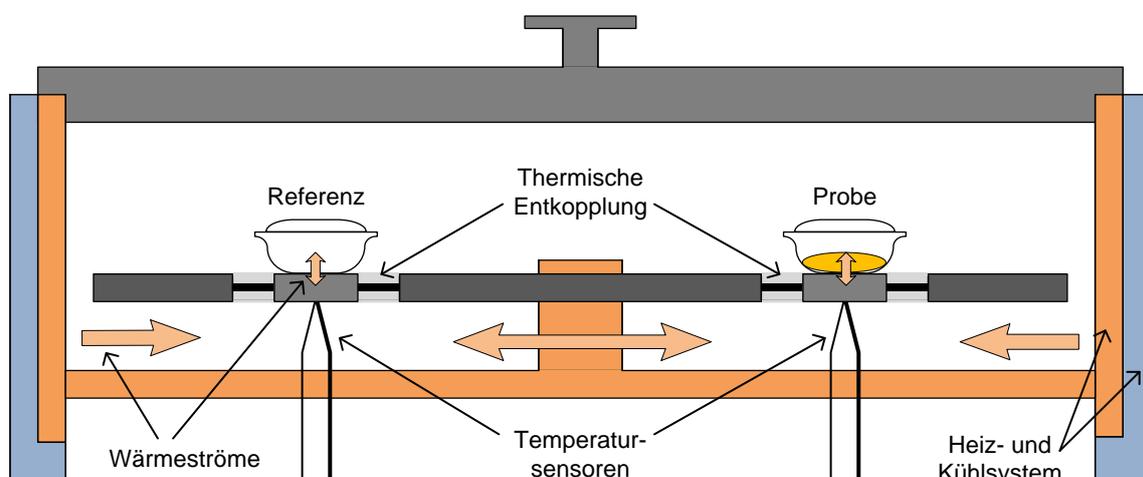
Probe	Paraffinkonzentration	Tensidkonzentration	Wasserkonzentration
PCS-25	24,7 %	3,3 %	72,0 %
PCS-30	30,0 %	4,0 %	66,0 %
PCS-35	34,9 %	4,6 %	60,5 %

### 3.2 Charakterisierungsmethoden

Über die Messungen der rheologischen Eigenschaften hinaus wurden die Proben auf Wärmemengen, Schmelz- und Erstarrungspunkte, spezifische Wärmekapazität außerhalb des Schmelzbereichs, Partikelgrößen, Dichte, Viskosität und Konzentrationen hin untersucht. Die dafür verwendeten Methoden werden im Folgenden kurz dargestellt.

#### 3.2.1 Wärmemengen/Schmelzpunkte

Mit Hilfe einer dynamischen Differenzkalorimetrie (engl. Differential scanning calorimetry, DSC) werden Wärmemengen erfasst, welche von einer Probe während eines Aufheiz- oder Abkühlvorgangs aufgenommen respektive abgegeben werden. Auf diese Weise können die spezifische Wärmekapazität eines Stoffes gemessen sowie Schmelz- bzw. Erstarrungsvorgänge qualitativ und quantitativ beobachtet werden. Der schematische Aufbau einer DSC-Messkammer ist in Abbildung 3-1 dargestellt. Zwei sehr gut wärmeleitende Tiegel aus Aluminium werden aufgeheizt bzw. gekühlt. Einer der beiden Tiegel enthält die zu vermessende Probe, während der andere als Referenzmessung leer bleibt. Über eine elektrische Heizung werden Wärmeströme in die Messzelle eingebracht, gekühlt wird im verwendeten Gerät mit Stickstoff. Die zu- und abgeführten Wärmeströme sind dabei bekannt und für beide Tiegel gleich, die Temperaturen werden getrennt und mit hoher Genauigkeit erfasst. Mit Hilfe dieser Daten wird die aufgenommene Wärmemenge der Probe in Abhängigkeit von der Temperatur berechnet. [Netzsch 2012]



**Abbildung 3-1: Schematischer Aufbau einer DSC-Messkammer nach [Netzsch 2012]**

Zur Vermessung der PCS-Proben und der Proben reinen Paraffins wird ein Netzsch DSC 204 (Netzsch-Gerätebau GmbH, Selb, Deutschland) mit einer Temperaturänderungsrate von 1 K/min eingesetzt. Dabei werden Aufheizkurven von 0 bis 35 °C und Abkühlkurven von 35 bis 0 °C gemessen. Die Probenmasse variiert zwischen 5 und 10 mg.

Eine typische DSC-Messung ist in Abbildung 3-2 dargestellt. Dabei wird die der Probe zu- bzw. abgeführte Wärmemenge über der Temperatur aufgetragen. Während des Aufheizens steigt die Temperatur der Probe zunächst bei nahezu konstantem Wärmestrom an. Im Schmelzbereich wird jedoch deutlich mehr Wärme von der Probe aufgenommen. Diese Wärme stellt die Schmelzenthalpie dar. Sie wird ermittelt, indem von der Grundlinie (GL) ausgehend das Integral über eine Dreiecksfläche des Schmelzpeaks gebildet wird und das Ergebnis durch die Temperaturänderungsrate (TR) geteilt wird (Gleichung 3-1). Die Erstarrungsenthalpie wird analog an der Abkühlkurve bestimmt, wobei bei dieser Messung die von der Probe abgegebene Wärmemenge gemessen wird. Bei der Integration über die Dreiecksfläche kann im Vergleich zur Integration über den gesamten Messpeak eine deutliche Abweichung auftreten, die in der Praxis jedoch hingenommen wird.

$$h_s = \sum_{\vartheta_{onset}}^{\vartheta_{offset}} \Delta\vartheta \cdot (DSC - GL) \cdot \frac{1}{TR} \quad \text{Gleichung 3-1}$$

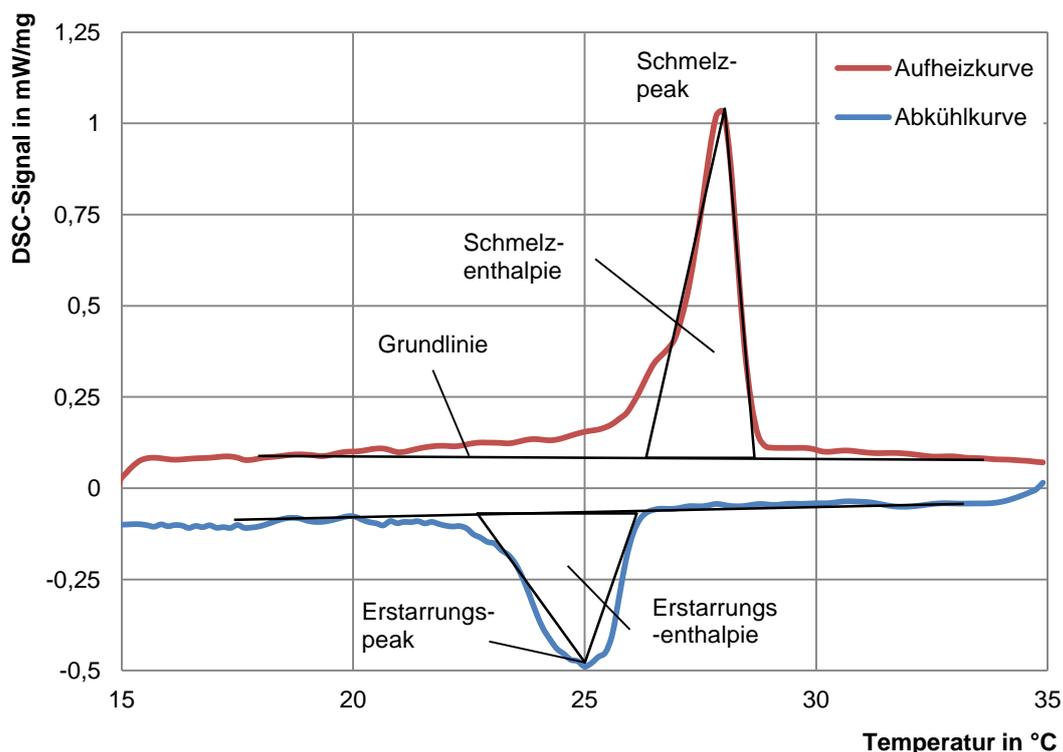


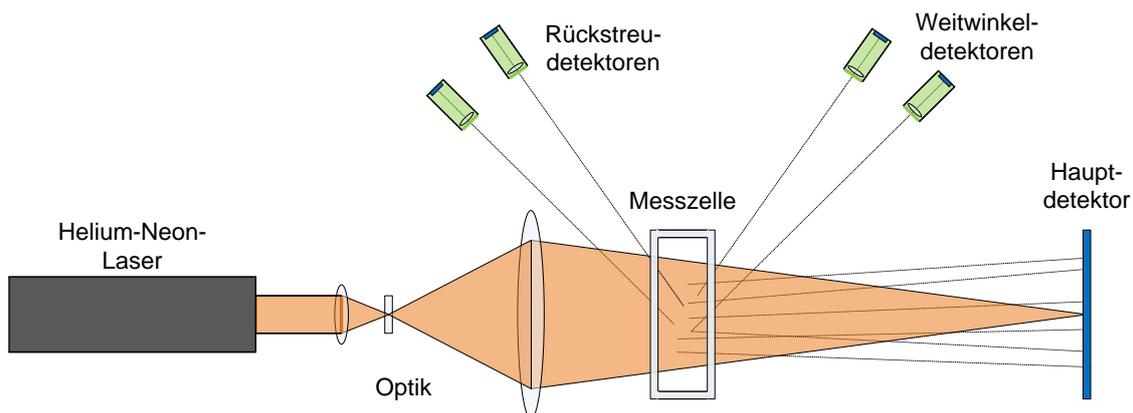
Abbildung 3-2: Typische Darstellung einer DSC-Messung von PCS mit Parafol®18

### 3.2.2 Partikelgrößenverteilung

Die Verteilung der Partikelgröße ist ein wichtiger Indikator für die Stabilität der Dispersion. Auch der rheologische Charakter der Dispersion ändert sich mit der Größe der Partikel und mit der Mischung an kleinen und großen Partikeln. Zur Bestimmung der Partikelgrößen werden optische Methoden eingesetzt. Üblich sind die Vermessung von Mikroskopieaufnahmen und die Laserstreuungsmethode.

Bei letzterem wird aus dem Streulichtmuster eines Lasers durch eine Probe auf die Partikelgröße rückgeschlossen. Das für diese Arbeit eingesetzte Gerät Mastersizer 2000 (Malvern Instruments Ltd., Worcestershire, England) führt für jede Messung mehrere tausend Detektionen in schneller Folge durch, womit ein repräsentatives Bild der Probe erfasst werden kann. [Malvern 2000]

Das Messprinzip ist in Abbildung 3-3 veranschaulicht. Von einem Laser wird Licht über eine Optik durch die Messzelle geleitet. In dieser wird die Probe in Wasser verteilt, sodass die Lichtstrahlen die Zelle durchdringen können. Flüssigkeiten werden mit einer Dispergiereinheit gemessen, welche die Probe in deionisiertem Wasser verteilt. An Partikeln werden die Strahlen gebrochen, gebeugt, reflektiert und von mehreren Detektoren erfasst. Die Detektion der Streulichtverteilung wird mit theoretischen Verteilungen verschiedener Partikelgrößen verglichen, wodurch auf die Größe der Partikel rückgeschlossen werden kann. Dabei wird stets ein äquivalenter Kugeldurchmesser bestimmt. Für die Auswertung kommt die Mie-Theorie zum Einsatz, welche mit der exakten Lösung der Maxwell-Gleichungen arbeitet und für alle Partikelgrößen Gültigkeit besitzt, sofern die Brechungsindizes der Partikel bekannt sind. Die Messung wird mit zwei verschiedenen Lasern durchgeführt. Helium-Neon-Laser mit einer Wellenlänge  $\lambda = 633 \text{ nm}$  decken einen sehr weiten Messbereich bis  $2000 \mu\text{m}$  ab, wohingegen Blaulichtdioden mit einer Wellenlänge  $\lambda = 450 \text{ nm}$  im unteren Messbereich bis  $0,02 \mu\text{m}$  eine sehr hohe Auflösung bieten. [Schubert 2010]



**Abbildung 3-3: Schema der Laserstreuungsmethode nach [Schubert 2010]**

Vor jeder Messung wird zunächst eine Hintergrundmessung durchgeführt, um Einflüsse von Verschmutzungen und Rückständen im Messsystem zu minimieren. Anschließend wird die Probe zugeführt und gegebenenfalls per Ultraschall entgast. Die Messungen erfolgen bei Raumtemperatur unterhalb des Schmelzpunkts. Die festen Teilchen sind wenig anfällig gegenüber einer Agglomeration oder der Zerkleinerung durch den Ultraschall. Dadurch wird eine Veränderung der Proben während der Messung unwahrscheinlich. Nach der Messung wird die Messzelle zur Reinigung mehrfach durchspült. [Malvern 2000]

In Abbildung 3-4 sind die Messdaten einer Partikelgrößenmessung in Form eines Histogramms dargestellt. Darin werden die Partikelgrößen in Intervalle eingeteilt, für die jeweils der Volumenanteil am Gesamtvolumen dargestellt wird. Üblicher ist die Darstellung in einer logarithmischen Auftragung (Abbildung 3-5), bei der Partikelgrößen als Häufigkeitsverteilung abgebildet werden. Neben den erwähnten Volumenhäufigkeiten werden mit einer Volumensummenkurve die Einzelhäufigkeiten aufsummiert. [Malvern 2000]

Für die Dispersionen wird ein enges Band („schmaler Peak“) der Partikelgrößenverteilung angestrebt. Ein weiterer Peak bei größeren Partikeldurchmessern, in der Abbildung als grün-gestrichelte Linie dargestellt, deutet in der Regel auf eine Destabilisierung der Dispersion hin. Weitere charakteristische Werte, die sich einer Probe zuordnen lassen, sind der Median  $D(0,5)$  der Messwerte, 10 % und 90 % Perzentile  $D(0,1)$  und  $D(0,9)$ , der mittlere Volumendurchmesser und die Spanne der Verteilungsbreite. [Malvern 2000; Schubert 2010]

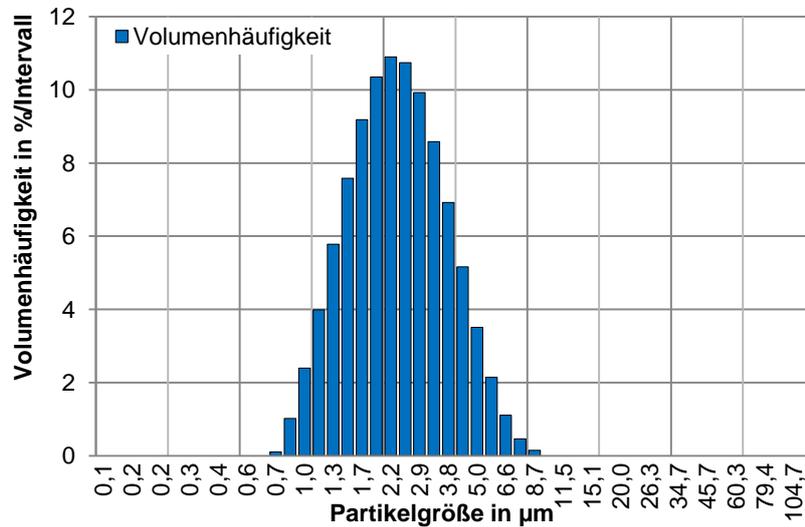


Abbildung 3-4: Histogramm einer Partikelgrößenmessung

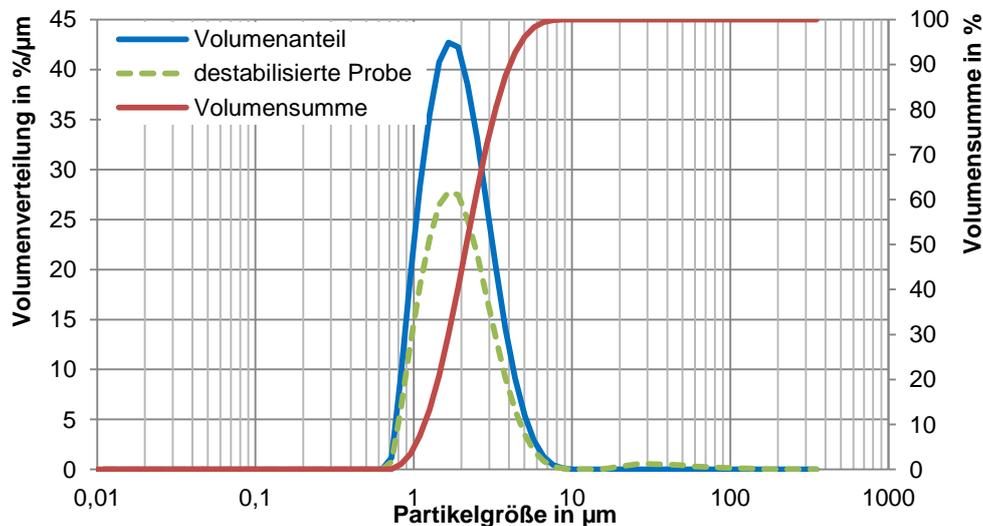


Abbildung 3-5: Typische Darstellung einer Partikelgrößenverteilung

### 3.2.3 Dichte

Die Kenntnis der Dichte ist für die Ermittlung anderer Stoffeigenschaften wichtig. Beispielsweise wird für die Berechnung der Strömungsform neben der Viskosität auch die Dichte des Fluids benötigt. Zudem ist die Kenntnis über die Dichte erforderlich, um festzustellen, ob eine laminare oder turbulente Strömung herrscht. Im Versuchsstand wird die Dichte mit Hilfe eines Coriolissensors gemessen, dessen Funktionsweise wird weiter unten eingehender erklärt.

Im Labor werden zunächst genaue Dichtemessungen mit Aräometern durchgeführt. Diese auch als Senkwaage bekannten Instrumente bestehen jeweils aus einer Glasröhre mit einer Gewichtsskala und einer genau definierten Füllung aus eingegossenem Bleischrot [Römpf 2015]. Die Messung basiert auf dem archimedischen Prinzip, nach dem ein Körper, in diesem Fall das Aräometer, soweit in eine Flüssigkeit eintaucht, bis die Gewichtskraft des verdrängten Flüssigkeitsvolumens der des eingetauchten Körpers entspricht. Aräometer sind in der Regel für geringe Dichtebereiche ausgelegt und weisen dort eine hohe Genauigkeit auf. Ablesefehler aufgrund der Oberflächenspannung werden aufgrund der verwendeten Tenside vernachlässigt.

Die beiden verwendeten Aräometer decken Skalenbereiche von 800 bis 900 kg/m<sup>3</sup> bzw. 900 bis 1000 kg/m<sup>3</sup> ab. Für die Messung wird ein transparentes Steigrohr verwendet, welches über einen Doppelmantel temperiert wird. Die Temperatur im PCS-gefüllten Steigrohr wird manuell mittels eines Thermoelements (Typ T, Klasse 1) kontrolliert. Gemessen wird bei Temperaturen von 10 bis 55 °C. Anhand dieser Labormessungen kann außerhalb des Phasenwechselbereichs die Dichte in Abhängigkeit von der Fluidtemperatur ermittelt werden. Im Phasenwechselbereich kann zumindest eine grobe Zuordnung vorgenommen werden. Mit Hilfe dieser Messungen können die Werte des Coriolissensors auf Plausibilität geprüft werden.

Die ermittelten Daten werden mit Literaturdaten verglichen und in drei Abschnitte unterteilt. Teil I deckt den Bereich ab, in dem das PCS komplett flüssig ist, Teil II umfasst den Phasenwechsel und Teil III den Bereich, in dem das PCM komplett erstarrt ist. Während die Teile I und III jeweils einen linearen Verlauf zeigen, folgt der Verlauf im Bereich des Phasenwechsels einer kubischen Funktion.

### 3.2.4 Viskosität

Zur groben Einordnung der Viskosität werden vorab Proben mit Paraffinkonzentrationen von 25 und 30 % mit einem Kegel/Platte-System im Bohlin Gemini Rheometer der Firma Malvern vermessen. Der Kegel weist eine abgestumpfte Spitze mit einem Winkel von 4° und einen Durchmesser von 40 mm auf. Für die Messungen wird das System als CS-Rheometer betrieben. Untersucht werden Scherratenkurven von 0 bis ca. 850 1/s bei einzelnen Temperaturpunkten. Diese sind zwischen 23,5 und 35 °C verteilt und decken somit den Bereich direkt um den Phasenwechsel herum ab.

### 3.2.5 Konzentration

Bei der Herstellung des PCS für die Messreihen wird ein festes Verhältnis von Paraffin und stabilisierenden Tensiden von 30:4 eingestellt, welches sich in Vorversuchen als besonders stabil gezeigt hat. Der Wasseranteil wird nach dem Befüllen geprüft, da eine nachträgliche Verdünnung durch Restmengen an Wasser nach dem Spülen der Anlage oder Aufkonzentration durch Verdunstung von Wasser aus der Dispersion nicht ausgeschlossen werden kann. Somit kann den Messungen eine genaue Konzentration zugeordnet werden.

Die Messung des Wassergehalts erfolgt über die Trocknungsmethode. Hierfür wird eine Probe gewogen, der Wasseranteil verdampft und anschließend die Trockensubstanz gemessen [DIN ISO 11465:1996]. Die Trocknung erfolgt durch Verdampfung des Wasseranteils im Trockenschrank bei 105 °C bis das Gewicht konstant bleibt. Die gleichzeitig verdampfende Menge an Paraffin und stabilisierender Tenside wird vernachlässigt, da deren Siedetemperaturen weit über der des Wassers liegen. Aufgrund der sich einstellenden Massenkonstanz der Proben erscheint dieses Vorgehen gerechtfertigt. Die Berechnung des Trockenmassegehalts TS erfolgt anschließend über Gleichung 3-2 mit  $m_T$  als verbliebener Masse der Trockensubstanz und  $m_{ges}$  als Gesamtmasse der Probe [DIN ISO

11465:1996]. Aus der Trockensubstanz wird anschließend über das feste Verhältnis von Paraffin und Emulgatoren der Paraffinanteil berechnet.

$$TS = \frac{m_T}{m_{ges}} \quad \text{Gleichung 3-2}$$

### 3.3 PCS-Herstellung

Für die Vermessung der Paraffin/Wasser-Dispersion im Rohrviskosimeter sind Probenvolumina von ca. 100 l erforderlich. Diese werden mit einem Rotor/Stator-Dispergiersystem EMA 9/100 der Firma IKA hergestellt. Das System besteht aus einem Doppelmantel-Behälter, der mit einem Öl-Thermostat vom Typ AT 300-60/VK4 der Firma Autotherm mit einer Leistung von 32 kW beheizt wird. Mit verschiedenen Rührorganen kann der Inhalt zunächst vermischt werden, anschließend erfolgt die Dispergierung in der externen Dispergierereinheit. Für eine homogene Tröpfchengrößenverteilung wird das Fluid mehrfach zyklert.

Die Anteile von Wasser und Paraffin der Proben werden zunächst mit einer Waage des Typs EOS 300K200NXL der Firma Kern, welche eine Ablesegenauigkeit von 200 g besitzt, abgewogen. Für die Tenside wird eine Präzisionswaage vom Typ PBS 4200-2M, ebenfalls von der Firma Kern, mit einer Genauigkeit von 0,01 g verwendet. Zunächst wird der Wasseranteil auf ca. 70 °C temperiert. Die Tenside und das Paraffin werden danach einzeln zugegeben und im Wasser aufgeschmolzen bzw. gelöst. Mit Hilfe eines schnelldrehenden Rührers wird eine Vordispersion mit Tröpfchengrößen um 100 µm erzeugt. Diese wird zuletzt mit der Rotor/Stator-Dispergierereinheit, welche einen Spaltabstand von 1000 µm aufweist, über 15 min bei 6000 U/min dispergiert. Die gewünschte Partikelgrößenverteilung zwischen 1 und 10 µm wird mit einer Laboruntersuchung bestätigt.

### 3.4 Materialdaten

Die gemessenen Materialdaten der Proben sind in Tabelle 3-3 zusammengefasst. Die Messkurven, welche zum Teil einen breiteren Temperaturbereich umfassen, sind in Anhang A hinterlegt. Ergänzend sind dort auch die Stoffdaten des eingesetzten Paraffins (Anhang B) sowie zum Vergleich die Stoffdaten von Wasser (Anhang C) aufgeführt.

**Tabelle 3-3: Materialdaten der untersuchten Dispersionen**

	PCS-25	PCS-30	PCS-35
Schmelzenthalpie	51,4 J/g	62,9 J/g	74,0 J/g
Schmelztemperatur (Beginn, Peak, Ende)	25,4 °C, 27,8 °C, 28,5 °C	25,0 °C, 27,8 °C, 28,5 °C	25,6 °C, 28,2 °C, 29,0 °C
Partikelgrößenverteilung d(0,1)–d(0,9)	1,5–4,3 µm	1,9–7,3 µm	1,0–2,4 µm
mittlerer Partikel-durchmesser d(0,5)	2,6 µm	3,9 µm	1,6 µm
Dichte (10, 25, 30, 50 °C)	keine Messung	969, 960, 925, 913 kg/m <sup>3</sup>	964, 956, 916, 893 kg/m <sup>3</sup>
Viskosität (30 °C, 600 1/s) Kegel/Platte-Viskosimeter)	10,0 mPa·s	10,9 mPa·s	keine Messung
Zusammensetzung (Paraffin, Tenside, Wasser)	24,7 %, 3,3 %, 72,0 %	30,0 %, 4,0 %, 66,0 %	34,9 %, 4,6 %, 60,5 %

---

## 4 VERSUCHSANLAGE, PLANUNG UND DURCHFÜHRUNG

---

### 4.1 Einflussfaktoren auf das Fluidmodell

Voraussetzung für eine effektive Planung der Versuchsanlage ist die vollständige Beschreibung der Messaufgabe. Hierzu sind in einem ersten Schritt die Parameter mit voraussichtlich signifikantem Einfluss auf die rheologischen Eigenschaften der Paraffin/Wasser-Dispersionen zu ermitteln.

#### 4.1.1 Temperatureinfluss

Bereits die Viskosität von idealviskosen Fluiden wie Wasser hängt stark von der Temperatur ab. Zur Verdeutlichung sei auf Abbildung 4-1 aus [VDI 2006] verwiesen. Im Temperaturbereich zwischen 0 und 100 °C, welcher für die Anwendung von Paraffin/Wasser-Dispersionen relevant ist, kann für Wasser eine Viskositätsänderung um mehr als den Faktor 5 beobachtet werden. Ein ähnliches Bild zeigt sich für die Viskosität von Paraffinen im flüssigen Zustand [Sasol 2011].

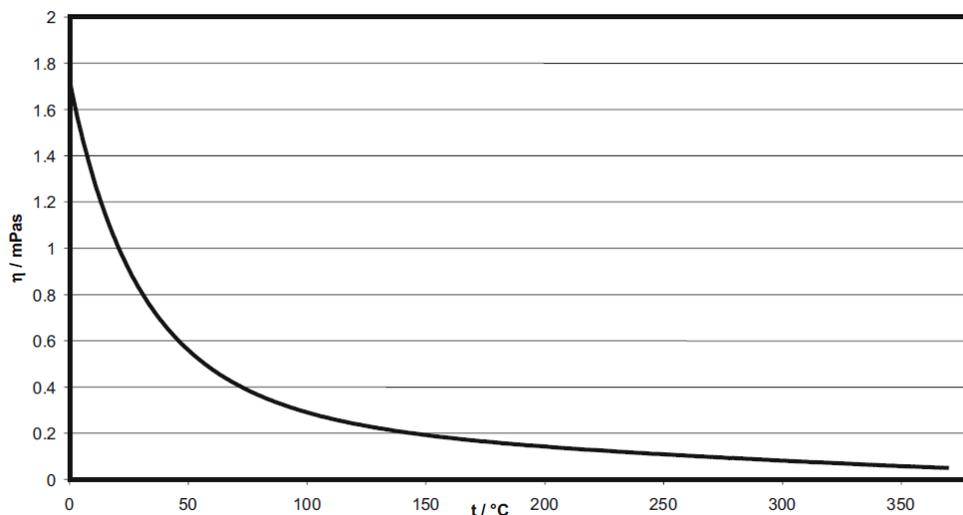


Abbildung 4-1: Dynamische Viskosität von Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur [VDI 2006]

Weiterhin wird erwartet, dass die rheologischen Eigenschaften im Bereich des Phasenwechsels eine deutliche Änderung erfahren, da damit auch eine Umwandlung von einer Suspension in eine Emulsion einhergeht. Teilchen und Tröpfchen interagieren jeweils unterschiedlich miteinander, sodass von einem Erkenntnisgewinn durch Variation der Temperatur während der Messungen auszugehen ist. Die Versuchsanlage wird daher so ausgelegt, dass Temperaturen im Bereich von 0 bis 100 °C gefahren werden können.

#### 4.1.2 Druckeinfluss

Im Druckbereich typischer Anwendungen, welcher von atmosphärischem Druck bis hin zu einem Überdruck von bis zu 10 bar reichen kann, ist für weitestgehend inkompressible Fluide kein deutlicher Einfluss auf die rheologischen Eigenschaften durch Variationen des Drucks zu erwarten. Dieser

tritt laut Literatur (siehe Abschnitt 2.3.4) erst unter deutlich höheren Drücken auf. Eine systematische Untersuchung des Drucks als Einflussfaktor ist daher nicht vorgesehen und wird bei der Planung der Versuchsanlage auch nicht berücksichtigt.

#### 4.1.3 Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit

Der Volumenstrom, welcher bei konstanter Geometrie proportional zur Scherrate ist, hat bei anormalviskosen Fluiden einen entscheidenden Einfluss auf die Fließeigenschaften. Da dieser Fluidtyp im Falle von Paraffin/Wasser-Dispersionen vermutet wird, ist eine Variation des Volumenstroms und somit der Scherraten unerlässlich. Über eine breite Variation an Volumenströmen können, unter zusätzlicher Variation der Rohrdurchmesser, Scherraten über den gesamten technisch relevanten Bereich eingestellt werden. Dieser erstreckt sich von ungefähr 10 bis 1000 1/s für Rohrströmungen [Mezger 2006]. Damit wird sichergestellt, dass das aus den Messdaten zu entwickelnde Fluidmodell einen Gültigkeitsbereich über alle üblichen Anwendungen besitzt.

Die Variation der Rohrdurchmesser ist erforderlich, da mit kleinen Durchmessern geringe Scherraten nicht gut gemessen werden können. Hierfür müssten sehr geringe Volumenströme eingestellt werden, womit die Temperierung und die Messung des Volumenstroms an Genauigkeit verlieren würden. Bei großen Durchmessern sind geringe Scherraten gut messbar, hohe Scherraten jedoch nur bei sehr großen Volumenströmen. Es werden drei verschiedene Rohrdurchmesser vorgesehen, um eine ausreichende Bandbreite mit geringen Unsicherheiten vermessen zu können.

#### 4.1.4 Einfluss der Rohrwand

Über den Rohrdurchmesser und den Volumenstrom wird die Scherrate festgelegt. Da die Modellanpassung ausschließlich mit Messungen laminarer Strömungen durchgeführt wird, ist kein Einfluss durch Wandreibungseffekte auf die gemessene Druckdifferenz zu erwarten. Nach der Berechnung des Druckverlustes nach Darcy Weisbach (Gleichung 4-1) hängt dieser von der Rohrreibungszahl  $\lambda$ , der Strömungsgeschwindigkeit  $u$ , der Dichte  $\rho$  und der Geometrien (Rohrlänge  $l$  sowie Innendurchmesser  $d_i$ ) ab. Die Rohrreibungszahl wiederum hängt Gleichung 2-35 und Gleichung 2-37 zufolge im laminaren Strömungsbereich – im Gegensatz zur turbulenten Strömung – nicht von der Rohrrauigkeit ab. [VDI 2006]

$$\Delta p = \lambda \cdot \frac{l}{d_i} \cdot \frac{\rho \cdot u^2}{2} \quad \text{Gleichung 4-1}$$

In Ausnahmefällen kann jedoch, Hinweisen aus der jüngeren Literatur zufolge, auch in laminarer Strömung die Wandrauheit einen Einfluss auf die Druckverluste ausüben [Gloss 2009]. Der Einfluss der Wandreibung wird allerdings bei gleicher Rohrrauigkeit mit zunehmendem Rohrdurchmesser abnehmen, da nur Fluidschichten direkt an der Rohrwand betroffen sind. Durch die Auswahl nahtlos gezogener Edelstahlrohre mit einer Rohrrauigkeit von ca. 0,05 mm [Wagner 2006b] für die Messstrecke soll ein Einfluss des Rohrdurchmessers ausgeschlossen werden. Zusätzlich zur Rohrreibung wird in der Literatur noch ein wall-slip genannter Effekt diskutiert [Barnes 2000]. Dabei ist die Partikelkonzentration direkt an der Wand deutlich geringer, als im Rest des Fluids. Dieser Effekt hat allerdings nur einen Einflussbereich von ca. dem Fünffachen Partikeldurchmesser, sodass er bei den gewählten Rohrdurchmessern keine Auswirkungen zeigen sollte. Mit einer stichprobenartigen Messung werden die Annahmen zum Einfluss des Rohrdurchmessers verifiziert, um auch unerwartete Auswirkungen auszuschließen.

#### 4.1.5 Einfluss der Paraffinkonzentration

Ein deutlicher Einfluss auf die Rheologie wird von der Paraffinkonzentration erwartet. Frühere Arbeiten haben diesen Einfluss bereits nachgewiesen (siehe Abschnitt 2.6). Für die Gesamtviskosität wird mit steigender Paraffinkonzentration eine Zunahme erwartet, da die Interaktion und Verzahnung der Partikel untereinander zunimmt. Für den Fließindex hingegen wird eine Reduktion erwartet, da das erwartete scherverdünnende Verhalten mit höherer Beladung zunehmen sollte. Je mehr Teilchen aufgrund der Scherung ausgerichtet bzw. verformt werden, umso stärker fällt die Viskositätsniedrigung aus.

Zur Erfassung des Einflusses der Paraffinkonzentration werden Dispersionen mit drei verschiedenen Paraffinkonzentrationen vermessen. Damit ist über das Fluidmodell eine Interpolation der Fließeigenschaften möglich. Die Konzentrationen werden auf 25, 30, und 35 % Paraffinanteil festgelegt.

#### 4.1.6 Einfluss der Additivkonzentration

Auch von der Zugabe und der Konzentration von Additiven wird ein signifikanter Einfluss auf die Fluideigenschaften erwartet. Stabilisierende Tenside legen sich als Hülle um die Paraffinpartikel und verändern so deren Eigenschaften unter Scherung. Des Weiteren werden Grenzflächen benetzt und Mizellen aus überschüssigem Tensid im Fluid gebildet. Diese können ähnlich wie andere Partikel die Strömung beeinflussen. Werden Nanopartikel zur Verbesserung der Wärmeleitung eingesetzt, können diese aus dem Paraffin ausfallen. Keimbildner zur Verringerung der Unterkühlung liegen in der Regel im festen Zustand im Paraffin vor und verändern die Deformation der Tröpfchen. Auch die intermolekularen Bindungen, die maßgeblich die Fluideigenschaften mitbestimmen, werden beeinflusst.

Neben den rheologischen Eigenschaften beeinflusst die Additivkonzentration auch die Stabilität der Dispersion. Daher wird in dieser Arbeit nur ein festes Verhältnis von Paraffin und Tensiden untersucht, welches in Stabilitätstests bisher bereits gute Ergebnisse gezeigt hat. Weitere Additive werden zum jetzigen Zeitpunkt nicht untersucht. Erste Untersuchungsansätze zum Einfluss von Additiven verschiedener Konzentrationen wurden von [Kalus 2013] durchgeführt.

### 4.2 Aufbau der Versuchsanlage

Die Versuchsanlage ist als Rohrviskosimeter ausgeführt und ermöglicht die teilautomatisierte Variation von Temperatur und Scherrate. Temperaturkurven können mit einer konstanten Temperaturänderungsrate gefahren werden. Die Versuchsanlage besteht aus den folgenden Hauptkomponenten: Vorlagebehälter, Förderpumpe, Temperiergerät und Rohrmessstrecke.

Der Aufbau der Anlage ist an die Arbeit von [Dötsch 2001] angelehnt. Abbildung 4-2 zeigt ein Fließschema und Abbildung 4-3 eine Fotografie der Versuchsanlage. Im Vorlagebehälter wird das Fluid eingefüllt und über eine Pumpe der Messstrecke zugeführt, bevor es zurück in den Behälter gelangt. Als Messstrecke kann manuell aus drei verschiedenen Rohrdurchmessern (D10, D22 und D38) und einer variabel bestückbaren Einbaustrecke gewählt werden. Dabei wird jeweils die Druckdifferenz über der Rohrleitungslänge gemessen. Über einen Bypass der Messstrecke wird das Fluid während der Messung mit Hilfe eines Temperiergeräts auf der gewünschten Temperatur gehalten. Gemessen werden die Temperaturen des Fluids im Vorlagebehälter, im Temperiergerät sowie in der Zuleitung und im Rücklauf der Rohrmessstrecke. Durch einen weiteren Bypass können der Vordruck und infolgedessen auch der maximale Volumenstrom abgesenkt werden. Dieser Bypass ist stets leicht geöffnet, um Druckschwankungen hinter der Pumpe zu verringern. Der Volumenstrom wird im

Rücklauf der Messstrecke gemessen. Die einzelnen Bestandteile sowie deren Einsatzgrenzen und Spezifikationen werden nachfolgend detailliert dargestellt.

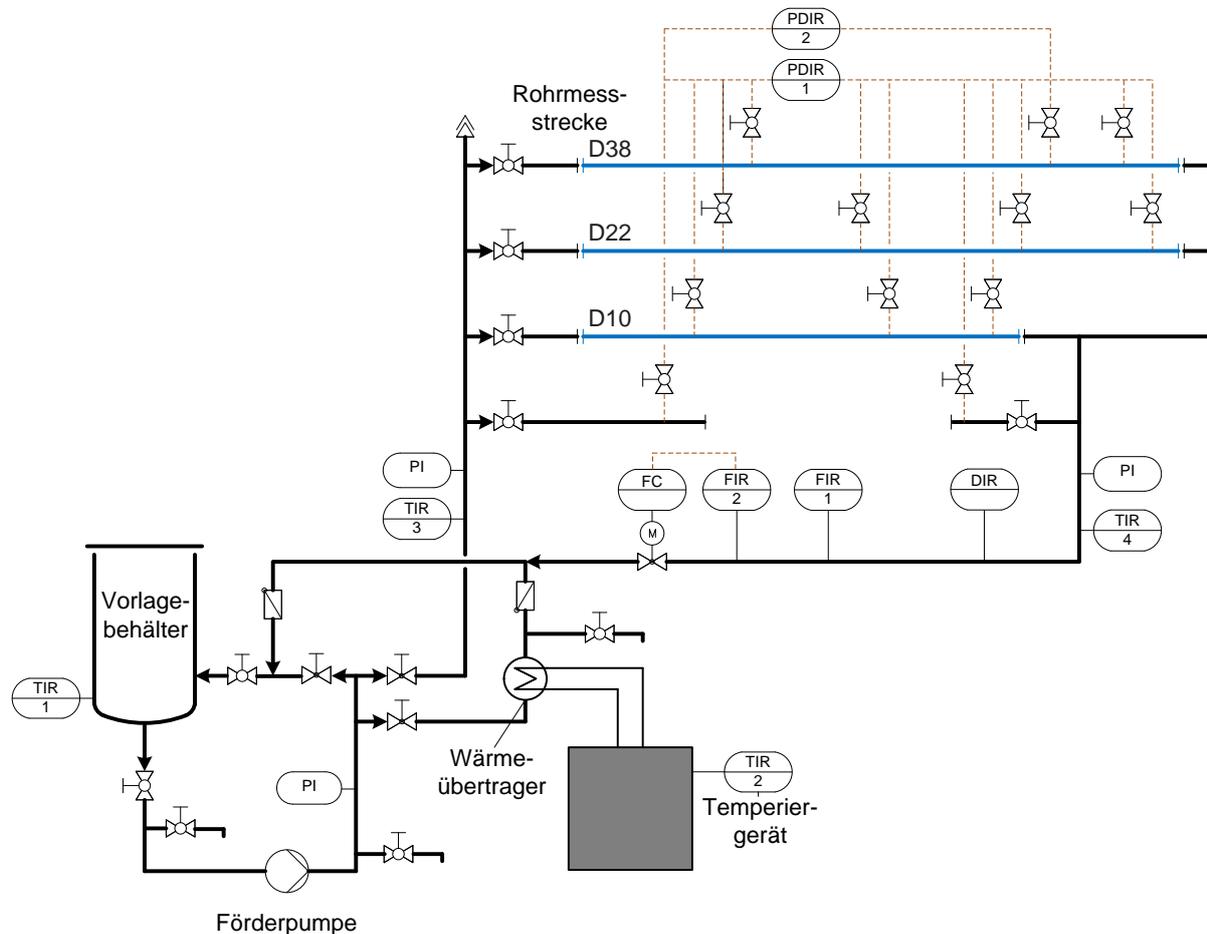


Abbildung 4-2: Schematischer Aufbau der Versuchsanlage

### Vorlagebehälter

Als Vorlage dient ein einfach abgedeckter Edelstahlbehälter mit einem Füllvolumen von 150 l. Beide Teile sind mit Kautschuk-Kälte­dämmung in einer Stärke von 19 mm thermisch isoliert. Über seitliche Anschlüsse sind ein Steigrohr zur Anzeige des Füllstands, der Rücklauf der Versuchsanlage und ein Temperatursensor angebracht. Der Rücklauf ist unterhalb des vorgesehenen Flüssigkeitsspiegels platziert und leitet das Fluid tangential nach unten ein, sodass bei mittleren und hohen Volumen­strömen ein leichter Wirbel an der Fluidoberfläche entsteht. Auf diese Weise werden eine gute Durchmischung des Fluids gewährleistet und damit Konzentrations- sowie Temperaturschichtungen unterbunden. Im Behälterboden ist ein Anschluss mit einem Durchmesser DN 80 für den Vorlauf der Versuchsanlage vorhanden, welcher im weiteren Verlauf auf DN 40 reduziert wird. Der Anschluss wird zum Schutz der nachgeschalteten Pumpe mit einem Sieb abgedeckt.

### Förderpumpe

Zum Fördern des Fluids wird eine mehrstufige Kreiselpumpe (Grundfos CRI10-07) mit einer Leistungsaufnahme von 3 kW eingesetzt. Diese ist für Wasser als Medium auf einen Nennbetriebspunkt mit einem Volumenstrom von 10 m<sup>3</sup>/h und einer Förderhöhe von 57,2 m ausgelegt. Im Betrieb

werden  $3 \text{ m}^3/\text{h}$  bei 80 m Förderhöhe erreicht. Die Pumpe ist für eine Medientemperatur von  $-20$  bis  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  sowie ölhaltige Medien wie das verwendete PCS geeignet.

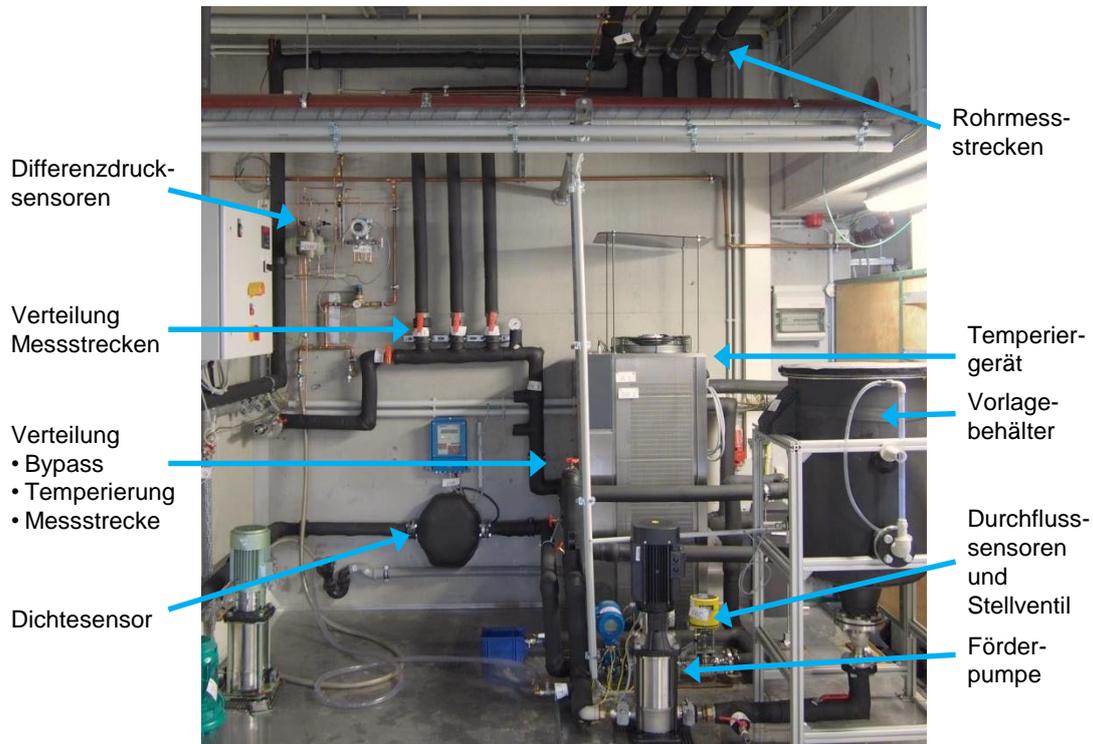


Abbildung 4-3: Fotografie der Versuchsanlage

### Temperiergerät und Wärmeübertrager

Die Temperierung des Fluids erfolgt über ein Temperiergerät (Huber Unichiller 055T-H) und einen damit verbundenen Wärmeübertrager (GEA VT04 PH K mit 37 Platten). Das Temperiergerät ist für einen Temperaturbereich von  $-10$  bis  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  ausgelegt und stellt eine Heizleistung von  $2 \text{ kW}$  und eine Kälteleistung von  $5,5 \text{ kW}$  (bei  $15 \text{ }^\circ\text{C}$ ) bereit. Über einen Regler können Temperaturverläufe und feste Temperaturen programmiert werden. Als Temperiermedium kommt eine Mischung aus Wasser und Ethylenglycol mit einer Konzentration von  $20 \text{ Vol.-%}$  zum Einsatz. Aufgrund der hohen Übertragungsleistung durch die großzügige Dimensionierung weichen die Temperaturen von Temperiereinheit und Vorlagebehälter im Betrieb kaum voneinander ab, sodass für die Temperaturregelung keine zusätzliche Temperaturmessung erforderlich ist.

### Rohrleitungen

Für den Rohrleitungsbau der Anlage kommen PP-H-Rohre der Fa. Georg Fischer zum Einsatz, welche eine Druckstabilität von  $10 \text{ bar}$  aufweisen. Der Temperaturbereich ist für den Einsatz zwischen  $0$  und  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  spezifiziert. Aufgrund der hohen Wärmeausdehnung von  $0,16 \text{ mm/m}\cdot\text{K}$  sind bei längeren Abschnitten Ausdehnungsbögen vorgesehen. Die Rohre werden durch Muffenschweißung verbunden. Die geringe Rauigkeit der Rohre verursacht lediglich kleine Druckverluste in der Zuleitung zu den Messstrecken. Ebenfalls zur Gewährleistung geringer Druckverluste wurde der Rohrdurchmesser auf DN 40 festgelegt, was einem Innendurchmesser von  $32 \text{ mm}$  entspricht. Für die Integration der Messtechnik und den Anschluss der Versuchsstrecken werden vereinzelt auch Reduktionen auf DN 32 ( $25 \text{ mm}$ ) und DN 20 ( $15 \text{ mm}$ ) eingesetzt. [GF 2014]

Alle Rohrleitungen sind mit einer Kautschuk-Kälte­dämmung in einer Stärke von 13 mm versehen. Daher können Wärmeeinträge und -verluste im Betrieb vernachlässigt werden. Der Kälte­dämmstoff weist gegenüber einer Wärmedämmung einen höheren Wasserdampf-Diffusionswiderstand auf, sodass Kondensation an den Rohren vermieden wird.

### Messstrecke

Die Messstrecke umfasst drei Rohre aus nahtlos gezogenem Edelstahl mit Innendurchmessern von 10 mm, 22 mm und 38 mm, die im Folgenden D10, D22 und D38 genannt werden. Zusätzlich sind Anschlüsse für variable Einbauten vorgesehen, welche im Verlauf dieser Arbeit jedoch nicht genutzt wurden. Die drei Messrohre sind schematisch in Abbildung 4-4 dargestellt.

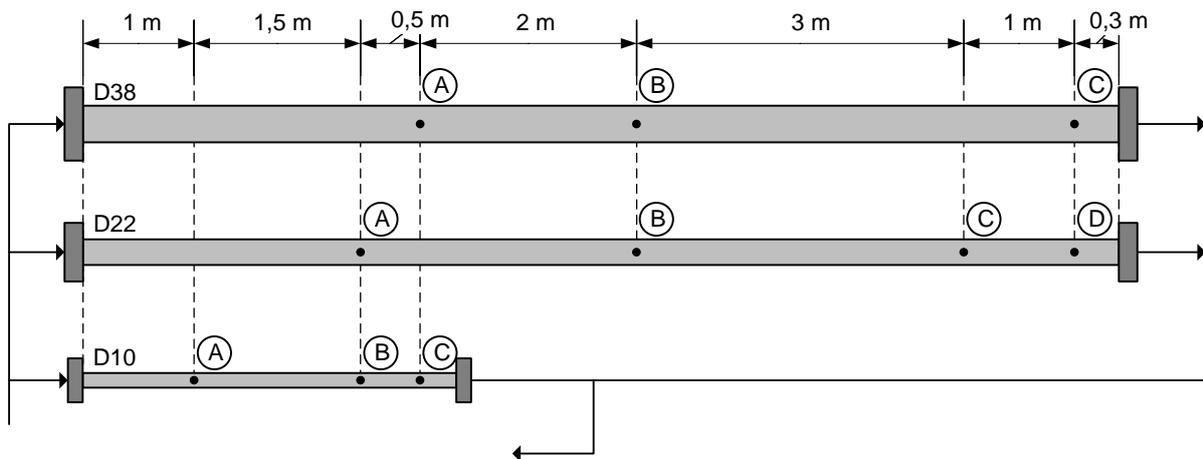


Abbildung 4-4: Schematische Darstellung der Messstrecke

In unterschiedlichen Längen (A, B, C, D) der Messrohre sind Kupferleitungen mit einem Innendurchmesser von 4 mm eingelötet, über die der dort herrschende Druck an zwei parallel angeschlossene Differenzdrucksensoren weitergeleitet wird. Die Leitungen sind in einem Winkel von  $45^\circ$  nach unten ausgerichtet, wie in Abbildung 4-5 dargestellt. Luftblasen können somit in die Messrohre entweichen, während Feststoffteilchen nicht direkt in der Messleitung abgelagert werden. Die einzelnen Messstellen sind jeweils zu einer Leitung mit höherem (A, B, C) und mit niedrigerem Druck (B, C, D) verschaltet. Vor der ersten Messstelle ist jeweils eine Einströmlänge zur Vergleichmäßigung der Strömung vorhanden. Zum Ende der Rohrstrecken sind jeweils kurze Abschnitte freigehalten, um Einflüsse der Ausströmung zu vermeiden. Die Druckmessstellen werden einzeln über Handventile geöffnet bzw. geschlossen. Damit stehen für jedes der Rohre verschiedene Messlängen zur Verfügung. Diese sind in Tabelle 4-1 gemeinsam mit den jeweiligen Ein- und Ausströmlängen zusammengefasst.

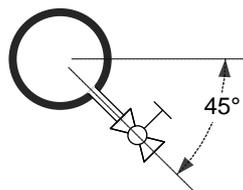


Abbildung 4-5: Position der Messleitung in den Messrohren

Bei sehr hohen Viskositäten kann durch Verkürzung der Messlänge eine Überschreitung des Messbereichs der Differenzdruckmessung verhindert werden. Bei geringen Viskositäten ist die Ausnutzung der maximalen Messlänge sinnvoll, um große absolute Messwerte zu erhalten, bei denen der Messfehler gering ist. Der kleine Wärmeausdehnungskoeffizient der Stahlrohre von ca.  $11,5 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$  macht eine Korrektur der Messlängenausdehnung in Abhängigkeit von der Temperatur unnötig. Auch eine Dehnung des Querschnitts wird aufgrund der geringen Temperaturdifferenzen vernachlässigt.

**Tabelle 4-1: Parameter der Messstrecke**

	D10	D22	D38
Einströmlänge	1 m	2 m	2,5 m
Ausströmlänge	0,3 m	0,3 m	0,3 m
Messlänge A-B	1,5 m	2,5 m	2 m
Messlänge A-C	2 m	5,5 m	6 m
Messlänge A-D	-	6,5 m	-
Messlänge B-C	0,5 m	3 m	4 m
Messlänge B-D	-	4 m	-

### Differenzdrucksensoren

Die Differenzdrücke über der Messstrecke werden mit Hilfe von zwei Differenzdrucksensoren ermittelt, die parallel über die Druckmessleitungen verschaltet sind. Da die Sensoren für unterschiedliche Messbereiche ausgelegt sind, wird ein breiter Differenzdruckmessbereich abgedeckt, wobei der untere Bereich mit erhöhter absoluter Genauigkeit erfasst wird.

Für den unteren Messbereich kommt der Sensor Deltabar PMD55 (PDIR1) von Endress+Hauser in Platinum-Ausführung zum Einsatz. Dieser ist für einen Messbereich von -500 bis 500 mbar ausgelegt und weist eine maximale Messabweichung von  $\pm 0,075 \%$  der eingestellten Messspanne auf, sofern diese eine Druckdifferenz von 50 mbar nicht unterschreitet. Die Genauigkeit des Sensors wird mit einem Kalibrierzertifikat bestätigt [Endress 2013b]. Um auch leichte Unterdrücke beim Abschalten der Versuchsanlage aufnehmen zu können, ist die Messspanne auf eine Druckdifferenz von -10 bis 100 mbar eingestellt. Die Messwerte werden über 0,3 Sekunden gedämpft, um Schwankungen im Bereich von Millisekunden auszugleichen.

Für den oberen Messbereich wird ein ST 3000 STD 130 (PDIR2) von Honeywell eingesetzt. Dieser erfasst einen Messbereich von -1500 bis 1500 mbar und weist ebenfalls eine maximale Messabweichung von  $\pm 0,075 \%$  der eingestellten Messspanne auf, welche auf -10 bis 1490 mbar festgelegt ist. Die Dämpfung ist auf 0,38 Sekunden eingestellt.

Beide Sensoren arbeiten nach dem piezoresistiven Messprinzip. Dabei werden metallische Trennmembranen auf beiden Seiten dem Druck der jeweiligen Messleitung ausgesetzt. Durch den Druckunterschied werden die Membranen ausgelenkt. Diese Auslenkung wird von einem Füllöl auf eine Widerstandsmessbrücke übertragen, welche abhängig vom Differenzdruck eine Brückenausgangsspannung erzeugt. Diese wird gemessen und einem Differenzdruck zugeordnet. Das Messprinzip ist in Abbildung 4-6 dargestellt. Die Differenzdrucksensoren geben ein Einheitssignal von 4 bis 20 mA aus. [Endress 2013a]

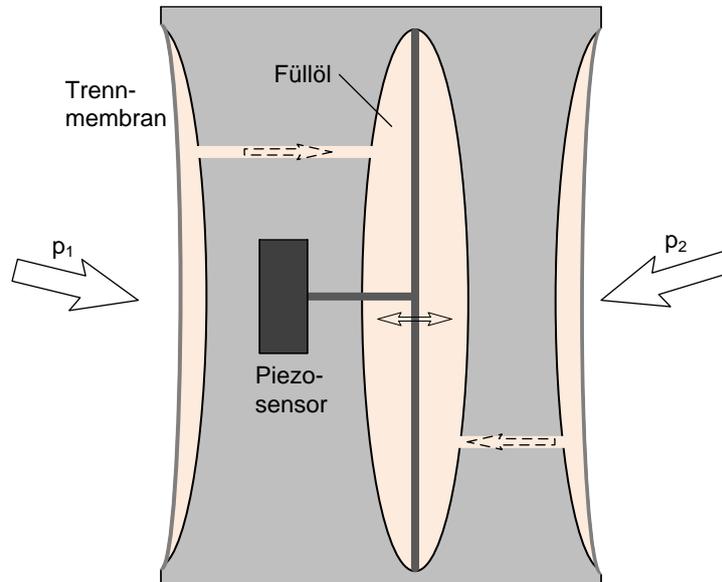


Abbildung 4-6: Prinzipschema piezoresistiver Differenzdrucksensoren nach [Endress 2013a]

### Durchflusssensoren

Für die Messung des Volumenstroms werden ebenfalls zwei Sensoren mit verschiedenen Messbereichen eingesetzt. Diese sind im Rücklauf der Anlage vor dem automatischen Stellventil direkt hintereinander angebracht. Die Sensoren messen berührungslos über ein magnetisch-induktives Verfahren, welches weiter unten näher beschrieben wird. Da in den Sensoren der Querschnitt auf 15 mm festgelegt ist (DN 15), wird bereits 12,5 cm vor dem Flanschanschluss eine Reduktion des Rohrquerschnitts auf 15 mm eingesetzt, um Einflüsse von Strömungseffekten zu minimieren. Die notwendige Einströmlänge vom Drei- bis Fünffachen des Durchmessers ([Bonfig 1987]) wird bereits im Messgerät eingehalten.

Der zuerst durchströmte Durchflusssensor IFS4000 + IFC 080 (FIR 1) der Firma Krohne ist auf einen Messbereich von 0 bis 1500 l/h eingestellt und besitzt eine maximale Messabweichung von  $\pm 0,50\%$  vom Messwert zuzüglich  $\pm 0,062\%$  der eingestellten Messspanne. In Fließrichtung folgend befindet sich ein Promag 30A der Firma Endress+Hauser mit dem Messbereich von 0 bis 3000 l/h mit einer maximalen Messabweichung von  $\pm 0,50\%$  des Messwerts zuzüglich  $\pm 0,0725\%$  des Messbereichs. Beide Sensoren geben den Messwert über ein Einheitssignal von 4 bis 20 mA aus.

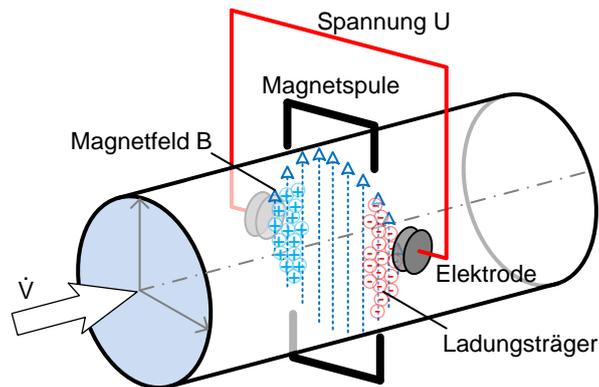
Beim magnetisch-induktiven Messverfahren wird die Trennung bewegter Ladungen in einem Magnetfeld nach dem faradayschen Induktionsgesetz genutzt. Hierfür wird in einem elektrisch nicht leitenden Messrohr mittels Spulen ein senkrecht zur Flussrichtung orientiertes Magnetfeld erzeugt. Damit werden Ladungsträger der zu vermessenden Flüssigkeit entsprechend ihrer Ladung in der Strömung abgelenkt. Positiv und negativ geladene Teilchen werden in entgegengesetzte Richtungen bewegt. Senkrecht zum Magnetfeld angeordnete Messelektroden erfassen die aus der Ladungstrennung induzierte Spannung. Diese verhält sich proportional zur Strömungsgeschwindigkeit und ist umso größer, je größer der Durchfluss ist. Der Zusammenhang zwischen Spannung  $U$  und Strömungsgeschwindigkeit  $u$  ist in Gleichung 4-2 dargestellt. Der Faktor  $k$  ist eine Konstante für den proportionalen Zusammenhang und der Faktor  $B$  der Wert für die magnetische Flussdichte. Mit Hilfe des Rohrquerschnitts kann somit der Durchfluss berechnet werden. [Bonfig 1987; Endress 2014]

$$U = k \cdot B \cdot d \cdot \bar{u}$$

$$\rightarrow \dot{V} = \frac{\pi \cdot d \cdot U}{4 \cdot k \cdot B}$$

Gleichung 4-2

Zur Eliminierung von konstanten Störspannungen, die durch elektrische Felder oder elektrochemische Effekte in der Flüssigkeit auftreten können, wird die Polarität des Magnetfelds in schneller Taktung umgekehrt. Damit wird ein stabiler Nullpunkt der Messung gewährleistet. [Endress 2014]



**Abbildung 4-7: Prinzip der magnetisch-induktiven Durchflussmessung**

Die Vorteile der magnetisch-induktiven Strömungsmessung gegenüber vielen anderen Verfahren liegen in der hohen Zuverlässigkeit sowie einer hohen Messgenauigkeit. Aufgrund der berührungslosen Messung ohne mechanische Teile muss nicht mit Verschleiß oder Verschmutzung der Messinstrumente gerechnet werden und der Druckverlust wird durch die Messung nicht erhöht. Die Messung ist unabhängig von den meisten Einflüssen wie Temperatur, Dichte, Viskosität, Beladung mit Feststoffen oder Gasen, Druck, Strömungsrichtung, Einbaulage und Art der Strömung und ist damit sehr robust gegenüber Messfehlern. Lediglich eine Mindestleitfähigkeit von  $5 \mu\text{S}/\text{cm}$  ist Voraussetzung für eine genaue Messung. [Bonfig 1987]

In früheren Messungen hat sich das Messverfahren als für Paraffin/Wasser-Dispersionen grundsätzlich geeignet herausgestellt. Im Gegensatz zu sonst üblichen Vortex- oder Ultraschallsensoren wurde eine deutlich höhere Messgenauigkeit und Zuverlässigkeit festgestellt. [Müller et al. 2014]

### Dichtesensor

Da der Phasenwechsel mit einer nur sehr geringen Temperaturänderung verbunden ist, wird zusätzlich zur Temperatur auch die Dichte gemessen. Diese ändert sich im Phasenwechsel sehr deutlich sodass mit deren Messung eine höhere Auflösung bei der Erfassung des Phasenzustands erzielt werden kann. Für die Messung der Dichte wird das Messsystem Krohne MFM 2200 E mit dem Messwertempfänger MFS 2200 und dem Umformer MFC 2000 eingesetzt, das nach dem Coriolis-Prinzip arbeitet. Der Sensor ist zwischen Messstrecke und den Durchflusssensoren angebracht, sodass die Dichte direkt dem Fluid innerhalb der Messstrecke zugeordnet werden kann.

Der Messbereich ist auf 800 bis 1100 kg/s eingestellt, um den gesamten Dichtebereich des PCS auch bei hohen und niedrigen Temperaturen sicher abzudecken. Die Übertragung des Messsignals erfolgt über ein Einheitssignal mit 4 bis 20 mA. Der Hersteller gibt eine maximale Abweichung vom Messwert in Höhe von  $\pm 1 \%$  an [Krohne 1994]. Zu Beginn der Messungen erfolgte ein Abgleich der

Dichtemessung mit Wasser als Referenzmedium. Die festgestellte Messabweichung von den Literaturwerten liegt im Rahmen der angegebenen Genauigkeit.

Das Messprinzip basiert auf einer kontrollierten Erzeugung und Messung von Corioliskräften. Dafür werden Rohrschleifen mit dem Medium durchströmt und währenddessen über eine elektromagnetische Anregung in Schwingung versetzt. Im verwendeten Messsystem werden zwei Rohrschleifen eingesetzt. Die Anregung der Rohrschleifen erfolgt gegenläufig zueinander, wodurch der Einfluss von Störungen durch Vibrationen der Anlage und mechanische Stöße vermieden werden soll. Die Corioliskraft wirkt, wie in Abbildung 4-8 dargestellt, senkrecht zur Strömungsrichtung. Im Einlauf der Rohrströmung ist die Richtung der Kraft entgegengesetzt zur Schwingungsrichtung, im Auslauf der Rohrströmung in der Schwingung gleichgerichtet. Folglich werden die beiden Rohrschenkel gegeneinander verdreht (siehe Abbildung 4-9). Diese Phasenverschiebung nimmt mit höherer Durchflussgeschwindigkeit zu, wohingegen sie beim Ausbleiben einer Strömung wegfällt. Die Auslenkung  $\theta$  wird in der Regel induktiv an beiden Rohrschenkeln gemessen. [Bonfig 1987; Krohne 1994]

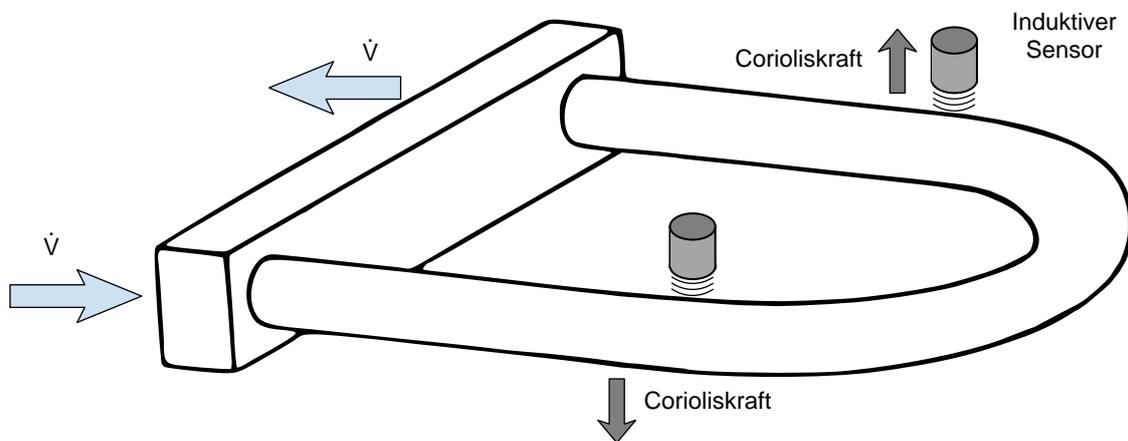


Abbildung 4-8: Schematischer Aufbau eines Coriolis-Sensors

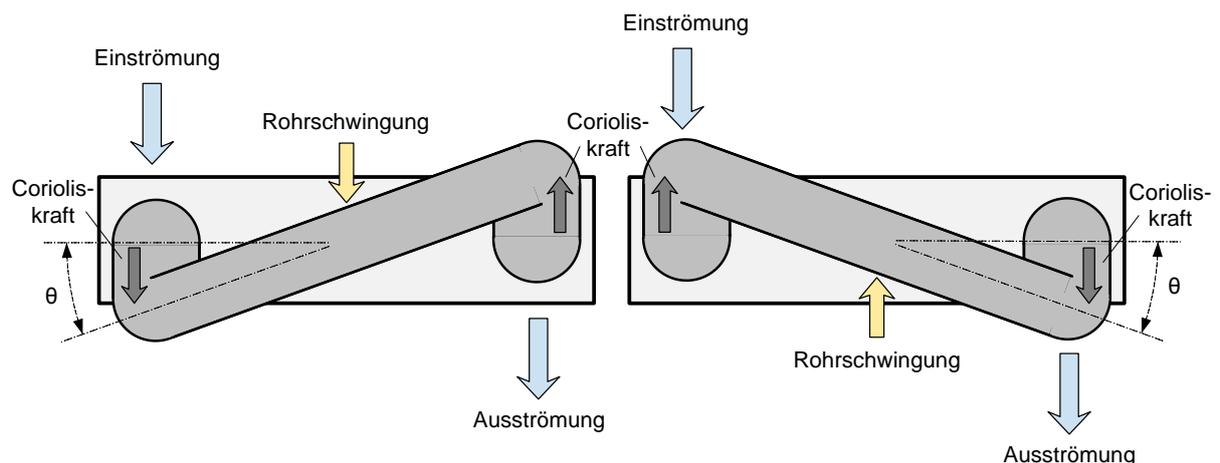


Abbildung 4-9: Torsion der Rohrschleifen infolge der Corioliskraft

Unabhängig von der Torsion der Rohrschleifen wird die Resonanzfrequenz erfasst. Diese ist umso höher, je geringer die Masse der mit Medium gefüllten Rohrschleife ist. Durch Kenntnis des Rohr volumens und der mechanischen Eigenschaften des Rohrsystems wird so auch die Dichte des Fluids direkt bestimmt. [Bonfig 1987]

Massenfluss und Dichte werden mit dem Coriolis-Verfahren unabhängig voneinander und von Temperatur und Viskosität des Fluids gemessen. Für die Messung von Mehrphasengemischen und mit Gas oder Feststoffen beladenen Fluiden sind keine Einschränkungen bekannt. [Krohne 1994; Bonfig 1987]

### **Temperatursensoren**

Die Messung der Temperatur erfolgt mit PT-100 Widerstandsthermometern der Klasse B, mit einer maximalen Messabweichung von  $\pm(0,30+0,005 \cdot \vartheta)$  °K. Diese sind im Vorlagebehälter, im Temperiergerät sowie im Vor- und Rücklauf der Messstrecke angeordnet. In den Rohrleitungen ist die Spitze der Sensoren genau in der Rohrmittelpunkt platziert. Im Vorlagebehälter ist der Sensor auf der Höhe des Rücklaufs fixiert und befindet sich immer unterhalb des Flüssigkeitsspiegels. Die Messung erfolgt mit einer Eintauchtiefe von 17 cm in der Behälterwand.

PT-100 Widerstandsthermometer bestehen aus einem ohmschen Widerstand aus Platin, welcher bei 0 °C genau 100 Ω beträgt. Mit zunehmender Temperatur steigt dieser nahezu linear an. Temperatur-Messumformer vom Typ Martens MU500L-51-0 transformieren den gemessenen Widerstand in ein Einheitssignal von 4 bis 20 mA für den Messbereich von 0 bis 100 °C. Die Messfühler sind in 3-Leiter-Schaltung angeschlossen. [Kurzeja 2010]

### **Automatisches Stellventil**

Der Volumenstrom in den Messrohren wird mit Hilfe eines automatischen Stellventils durch Veränderung des Querschnitts eingestellt. Über einen zusätzlichen Regler kann entweder der Volumenstrom direkt geregelt oder eine prozentuale Öffnung des Stellventils vorgegeben werden. Die Vorgabe erfolgt dabei jeweils über ein Einheitssignal mit 4 bis 20 mA vom Messrechner aus.

### **Entlüftung**

Die Entlüftung erfolgt über ein manuelles Ventil. Dieses ist am höchsten Punkt der Versuchsanlage in einem Rohrstück angebracht, welches nicht durchströmt wird, sodass sich Luft dort ansammeln kann. Das Ventil ist über ein Kupferrohr im Bedienbereich der Anlage erreichbar, wodurch zwischen den Versuchen und nach Befüllen der Versuchsanlage Luft abgelassen werden kann.

### **Ventile**

Über drei Handventile wird der Zufluss zu Bypass, Wärmetauscher und Rohrstrecke eingestellt. Die Rohrstrecke verfügt über vier Absperrhähne, mit denen der Vorlauf von einem der drei Messrohre oder der variablen Einbaustrecke geöffnet bzw. geschlossen wird. Einige weitere Absperrhähne in der Anlage werden zu Wartungszwecken genutzt und dienen der Absperrung bestimmter Rohrabschnitte. Direkt unterhalb des Behälters, hinter der Pumpe und im Rücklauf der Anlage, sind jeweils am tiefsten Punkt Absperrhähne installiert, mit denen die Anlage entleert werden kann.

### **Bypass**

Da die Förderpumpe über keine Regelung verfügt, wird der Bypass bei Bedarf dazu genutzt den Vordruck der Rohrstrecke zu reduzieren. Weiterhin können leichte Druckstöße, welche die Messung von Volumenstrom und Druckverlust negativ beeinflussen, durch eine leichte Öffnung des Bypass deutlich verringert werden. Darüber hinaus kann der Bypass durch vollständiges Öffnen verwendet werden, um kurzzeitig eine starke Durchmischung innerhalb des Vorlagebehälters zu erzwingen.

**Messwertverarbeitung**

Die Einheitssignale der Sensoren werden von zwei A/D-Wandlern (Advantech, ADAM-6024) aufgenommen und an einen Messrechner weitergegeben. Die weitere Verarbeitung der Messdaten sowie die Steuerung erfolgen mit einem Auswerteprogramm, welches mit LabVIEW 2012 realisiert ist. Die anschließende Auswertung der Messwerte erfolgt überwiegend in Excel 2010.

**4.3 Kalibrierung der Messtechnik**

Die Kalibrierung der Sensoren zur Messung von Differenzdruck, Volumenstrom und Temperatur erfolgt bei allen Geräten im eingebauten und endgültig angeschlossenen Zustand, um auch systematische Messfehler der Signalverarbeitung in die Kalibrierung mit einzuschließen. Mit Hilfe der durch die Kalibrierung erhobenen Daten werden Ausgleichskurven für die einzelnen Sensoren erstellt. Diese werden anschließend in die Messsoftware übertragen, sodass die Daten in korrigierter Form angezeigt und gespeichert werden.

**Kalibrierung der Differenzdrucksensoren**

Für den Differenzdrucksensor PDIR1 von Endress+Hauser liegt ein aktuelles Kalibrierzertifikat des Herstellers vor [Endress 2013b]. Über die Datenanzeige im Display des Sensors werden in einem manuellen Abgleich mit den aufgezeichneten Messdaten Fehler in der Datenübertragung ausgeschlossen. Anschließend wird dieser werkskalibrierte Sensor für einen Abgleich des zweiten Sensors PDIR2 von Honeywell genutzt. Hierzu werden definierte Druckdifferenzen auf die Messleitungen aufgebracht, indem diese einseitig geschlossen und auf der anderen Seite mit Hilfe einer Handpumpe mit Druck beaufschlagt werden. Anhand der Abweichungen der beiden Sensoren wird anschließend für den PDIR2 eine Ausgleichskurve erstellt. Die Differenzdrücke (0, 15, 20, 35, 40, 75, 80, 110, 140, 170, 280, 360, 400, 500 mbar) beschränken sich auf den Messbereich des Sensors PDIR1, die weitere Korrektur der Daten wird extrapoliert.

**Kalibrierung der Durchflusssensoren**

Die Durchflusssensoren müssen aufgrund ihres Alters von mindestens 15 Jahren nachkalibriert werden. Die Kalibrierung erfolgt parallel durch Auslitern des Anlagenvolumens in einen 100 l fassenden Glasbehälter (Typ 6076-11) der Firma Schott Duran. Die Volumeneinteilung des Behälters in 1 l-Schritten wird vor den Messungen gravimetrisch überprüft. Die Kalibrierungsmessung erfolgt mit Wasser bei einer Temperatur von 20 °C. Aufgrund der kurzen Messdauer erfolgt keine messbare Aufheizung durch die Zirkulation.

Zunächst werden die Durchflüsse (125, 230, 350, 560, 860, 1145, 1460, 1970, 2270 l/h) mit dem automatischen Stellventil manuell eingeregelt, wobei das Wasser über einen Schlauch zurück in den Vorlagebehälter geleitet wird. Sobald der Volumenstrom konstant ist, wird der Glasbehälter gefüllt. Aus der Messung der benötigten Zeit und der Änderung des Behälterfüllstands wird für jeden Durchgang der mittlere Volumenstrom berechnet. Anschließend wird aus den Daten eine Korrekturfunktion für die Sensoren erstellt.

**Kalibrierung der Temperatursensoren**

Die drei Temperatursensoren, die direkt in die Versuchsanlage integriert sind, werden mit einer 2-Punkt-Temperaturkalibrierung jeweils in Eiswasser und siedendem Wasser kalibriert. Diese ist für PT-100-Temperatursensoren zulässig, da die Sensoren einen linearen Verlauf des Messsignals aufweisen. Während der Kalibrierung werden die Sensoren vorübergehend aus der Anlage ausgebaut

und in entsprechend temperierte Behälter eingeführt. Der elektrische Anschluss wird für die Kalibrierung nicht verändert. Für die Messung wird eine Temperaturkonstanz von fünf Minuten abgewartet.

Auf eine Kalibrierung des Sensors, welcher in das Temperiergerät integriert ist, wird verzichtet. Eine genaue Temperaturmessung an dieser Stelle der Versuchsanlage ist nicht kritisch für die Vermessungen der rheologischen Eigenschaften in den Rohrstrecken.

#### **4.4 Versuchsplanung und -durchführung**

Der Versuchsplan umfasst die Messungen im Rohrviskosimeter, die für die Modellerstellung notwendig sind. Darüber hinaus werden Messungen zur Validierung der Messmethode durchgeführt. Die Reproduzierbarkeit wird anhand von exemplarischen Messwiederholungen sichergestellt. Weiterhin werden Messungen mit Wasser als Referenzmedium mit gut bekannten Stoffdaten durchgeführt. Der Einfluss der Temperaturänderungsrate auf die Genauigkeit der Messergebnisse im Phasenwechsel wird ebenfalls stichprobenartig untersucht. Zuletzt werden Messungen im Rotationsviskosimeter durchgeführt, um einen Abgleich mit Labormessungen herzustellen.

##### **4.4.1 Versuchsplanung Rohrviskosimeter**

In der Modellerstellung sollen die Scherratenabhängigkeit der Viskosität, die Paraffinkonzentration, der Phasenzustand und die Temperatur für die Parametrisierung berücksichtigt werden. Für eine brauchbare mathematische Abbildungsleistung dieser Faktoren ist es erforderlich eine breite Parametervariation mit Messungen abzudecken.

Der Einfluss der Paraffinkonzentration wird durch die Vermessung von drei verschiedenen Proben mit Paraffinkonzentrationen von 25, 30 und 35 % (vgl. Abschnitt 3) untersucht. Die Scherraten werden über die Nutzung der drei Rohrdurchmesser mit verschiedenen Volumenströmen variiert. Die Volumenströme werden gleichmäßig im Bereich laminarer Strömung gewählt. Hierfür wird zunächst die Viskosität bei 20 °C auf Grundlage weniger Messungen bei unterschiedlichen Scherraten abgeschätzt. Mit der abgeschätzten Viskosität werden die Volumenströme berechnet, die zur Erreichung der maximal zulässigen Reynoldszahl erforderlich sind. Begrenzend wirken hier der Umschlag von laminarer zu turbulenter Strömung sowie die notwendige Einströmlänge vor der ersten Messstelle, bis zu der sich ein statisches Fließverhalten ausbilden muss. Da der Phasenzustand der Probe unmittelbar von deren Temperatur abhängt, wird diese ebenfalls variiert. Hierzu wird bei jeder Konzentration und Scherrate eine lineare Temperaturrampe zwischen 10 und 55 °C mit einer ungefähren Temperaturänderungsrate von 0,2 K/min eingestellt.

Die Messung der Probe mit einer Paraffinkonzentration von 25 % erfolgt, abweichend von den anderen Messungen, mit einer Temperaturrampe von 18 bis 38 °C beim Aufheizen und 35 bis 15 °C beim Abkühlen und deckt also nur einen Bereich von  $\pm 10$  °C um den Schmelzpunkt ab. Außerhalb dieses Bereichs wurden einzelne Temperaturen eingestellt und diese Punkte bei unterschiedlichen Volumenströmen vermessen. Da sich im Zuge dieser Messungen jedoch ergeben hat, dass Temperaturrampen über den ganzen Temperaturbereich zu einer besseren Reproduzierbarkeit führen, werden bei den höheren Paraffinkonzentrationen Temperaturrampen zwischen 10 und 55 °C eingestellt.

Die Temperaturrampe hat gegenüber einzeln angefahrenen Temperaturen den Vorteil einer höheren Reproduzierbarkeit. Im Bereich des Phasenwechsels ist der Phasenzustand bei einer bestimmten Temperatur nicht immer gleich. Wird also eine bestimmte Temperatur angefahren sind die Strö-

mungsbedingungen bereits scheinbar konstant, während Änderungen im Phasenzustand noch nicht abgeschlossen sind. Ein stationärer Zustand kann in diesem Fall erst in der Auswertung eindeutig festgestellt werden. Die langsame Temperaturänderungsrate der Rampenfunktion hingegen gibt dem Phasenwechsel ausreichend viel Zeit, sodass die Viskosität über das auszuwertende Zeitintervall annähernd konstant ist. Mit der gewählten Temperaturrampe wird auch ein großer Bereich außerhalb des Phasenwechsels abgedeckt. Somit liegen ausreichend viele Daten vor, um das Fluidverhalten außerhalb des Phasenwechsels abzubilden.

Der Versuchsplan ist zusammengefasst Tabelle 4-2 zu entnehmen. Die vollständige Übersicht der Messpunkte befindet sich in Anhang D. Die Probe mit 30 % Paraffinkonzentration sollte ursprünglich in der Messstrecke D22 bis hin zu 1000 l/h vermessen werden. Aufgrund einer Leckage musste die Messung jedoch vorzeitig abgebrochen werden. Da zu diesem Zeitpunkt bereits ein Großteil der laminaren Messpunkte vermessen war, konnte auf eine Wiederholung der Messung verzichtet werden. Von Versuchen in der Messstrecke D38 wurde aufgrund der sehr geringen Differenzdrücke in den Versuchen mit 25 % Paraffinkonzentration abgesehen, da die erwarteten Messwerte nicht mit einer ausreichenden Genauigkeit zum Fluidmodell beitragen können.

**Tabelle 4-2: Versuchsplan der Messungen**

Paraffinkonzentration	Messstrecke	Volumenstrom (soll) in l/h	Scherrate in 1/s	Temperatur in °C
25 % (PCS-25)	D10 A/C (2 m)	70–320 (5 Messreihen)	198–905 (5 Messreihen)	18–38, 35–15
		50–600	141–1698	10–60 (6 Messreihen)
	D22 A/D (6,5 m)	60–720 (10 Messreihen)	16–191 (10 Messreihen)	18–38, 35–15
		50–1500	13–399	10–60 (6 Messreihen)
30 % (PCS-30)	D10 A/C (2 m)	50–400 (8 Messreihen)	141–1132 (8 Messreihen)	10–55, 55–15
	D22 A/D (6,5 m)	100–500 (5 Messreihen)	27–133 (5 Messreihen)	10–55, 55–15
35 % (PCS-35)	D10 A/C (2 m)	50–500 (10 Messreihen)	141–1415 (10 Messreihen)	10–55, 55–10
	D22 A/D (6,5 m)	200–2000 (10 Messreihen)	53–531 (10 Messreihen)	10–55, 55–15
	D38 A/C (6 m)	500–2250 (5 Messreihen)	26–116 (5 Messreihen)	10–55, 55–15

#### 4.4.2 Versuchsdurchführung

Die Versuche werden nach steigender Paraffinkonzentration durchgeführt. Dabei werden jeweils alle Messreihen einer Messstrecke ohne zwischenzeitlichen Wechsel des Fluids aufgenommen. Aufgrund der langen Temperierzeit der Temperaturrampen werden pro Messtag stets eine Aufheiz- und eine Abkühlrampe gefahren.

Vor jedem Versuch werden zunächst das Fluid und die gesamte Versuchsanlage auf ca. 10 °C gekühlt. Dadurch ist sichergestellt, dass der Kristallisationsprozess des PCS vollständig abgeschlossen ist.

Anschließend wird über das Stellventil der Durchfluss vollständig unterbrochen, wobei der Vordruck der Förderpumpe weiterhin an der Messstrecke anliegt. Unter diesen Betriebsbedingungen wird der Nulldruck ermittelt. Die Temperaturrampen von 10 bis 55 °C werden über vier Stunden gefahren, wobei im Temperiergerät eine lineare Rampenfunktion von 10 bis 58 °C eingestellt wird. Anschließend wird erneut bei Unterbrechung des Durchflusses der Nulldruck gemessen. Die Abkühlung von 55 bis 15 °C über 3,5 h wird mit einer auf 55 bis 12 °C eingestellten Temperaturrampe durchgeführt. Nach Erreichen der Temperaturkonstanz wird ein drittes Mal der Nulldruck bestimmt.

Da die Viskosität stark von der Temperatur abhängt, steigen die Volumenströme mit zunehmender Temperatur ebenfalls. Eine Mittelwertbildung der Volumenströme über einen kurzen Zeitraum ist aufgrund der geringen Temperaturänderungsrate problemlos möglich. So kann auf eine Regelung des Durchflusses innerhalb einer Messung verzichtet werden, die zwangsläufig Schwankungen erzeugen würde. Der Mittelungsbereich von 0,5 K je Messpunkt umfasst ungefähr 150 s, womit eine ausreichende Anzahl an Einzelwerten zur Verfügung steht, um Schwankungen auszugleichen.

#### 4.4.3 Vergleichs- und Überprüfungsmessungen mit Wasser

Die Vergleichsmessungen mit Wasser dienen der Validierung des Messaufbaus und der Versuchsauswertung. Insbesondere Störungen in den Rohrstrecken und andere systematische Fehler sollen damit ausgeschlossen werden. Hierzu werden zwei verschiedene Versuchsreihen durchgeführt.

Analog zu den Messungen mit den Dispersionsproben werden Messreihen mit verschiedenen Volumenströmen und Temperaturen vorgenommen und ausgewertet. Diese Messungen sollen ausschließlich im laminaren Bereich stattfinden, da die Gleichungen zur Auswertung nur dort uneingeschränkte Gültigkeit besitzen. Aus diesem Grund wird die Auswahl der Messstrecken auf D10 und D22 beschränkt, weil die erwarteten Druckdifferenzen aufgrund der niedrigen Viskosität mit der eingesetzten Messtechnik in D38 nicht mehr aussagekräftig sind. In den Versuchsreihen werden sechs verschiedene Temperaturen eingestellt sowie fünf verschiedene Volumenströme in der Messstrecke D10 und sieben Volumenströme in D22 vermessen. Der Versuchsplan der Vergleichsmessungen ist in Tabelle 4-3 zusammengefasst.

Wie bei der Vermessung der Dispersionen werden vor und nach jeder Messreihe die Nulldrücke erfasst. Die Messpunkte werden automatisiert angefahren und jeweils für 600 s gehalten. Damit ist eine ausreichende Zeit für das Einschwingen von Volumenstrom und Druckdifferenz gewährleistet. Vor der Auswertung werden die ersten 360 s jeder Messung verworfen.

**Tabelle 4-3: Versuchsplan der Vergleichsmessungen mit Wasser**

Messstrecke	Volumenstrom (soll) in l/h	Scherrate in 1/s	Temperatur in °C
D10 A/C (2 m)	30, 40, 50, 60, 70	85, 113, 141, 170, 198	10, 20, 30, 40, 50, 60
D22 A/D (6,5 m)	40, 60, 80, 100, 120, 140, 160	11, 16, 21, 27, 32, 37, 43	10, 20, 30, 40, 50, 60

Zusätzlich werden Messungen mit Wasser zur Ermittlung der am besten geeigneten Messabschnittslänge für die Versuche mit den Dispersionsproben durchgeführt. Um Fehlstellen in den eingelöteten Anschlüssen der Messleitungen an die Messrohre und etwaige andere systematische Fehler zu identifizieren, erfolgen diese Messungen in allen drei Messstrecken jeweils über alle verfügbaren

Messabschnitte. Die Untersuchungen erfolgen einheitlich bei einer Temperatur von 20 °C. Eine Übersicht über die Versuche gibt Tabelle 4-4.

**Tabelle 4-4: Versuchsplan zur Ermittlung der geeignetsten Messabschnittslänge**

Messstrecke	Volumenstrom (soll) in l/h	Messabschnitt	Temperatur in °C
D10	130, 260, 390, 520, 650, 780, 910, 1040, 1170, 1300, 1430, 1560, 1690	AB (1,5 m), AC (2 m), BC (0,5 m)	20
D22	130, 260, 390, 520, 650, 780, 910, 1040, 1170, 1300, 1430, 1560, 1690, 1820, 1950	AB (2,5 m), AC (5,5 m), AD (6,5 m), BC (3 m), BD (4 m)	20
D38	130, 260, 390, 520, 650, 780, 910, 1040, 1170, 1300, 1430, 1560, 1690, 1820, 1950	AB (2 m), AC (6 m), BC (4 m)	20

Die gemessenen Datensätze werden anschließend mit theoretisch berechneten Daten verglichen. Hierfür werden entsprechend der gemessenen Volumenströme die Reynoldszahlen (Gleichung 2-35) und die Rohrreibungszahlen (Gleichung 2-37) berechnet. Der Viskositätswert von Wasser bei 20 °C wird der Literatur [VDI 2006] entnommen. Mit Gleichung 2-39 werden die Druckdifferenzen theoretisch ermittelt und mit den Messwerten verglichen.

#### 4.4.4 Reproduzierbarkeitsmessungen

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Messungen werden einige Punkte stichprobenartig erneut gemessen. Dadurch kann festgestellt werden, ob sich die rheologischen Eigenschaften der Proben während der Messungen verändert haben. Eine Übersicht über die durchgeführten Wiederholungsmessungen ist in Tabelle 4-5 zusammengefasst.

**Tabelle 4-5: Versuchsplan der Reproduzierbarkeitsmessungen**

Paraffinkonzentration	Messstrecke	Volumenstrom (soll) in l/h	Scherrate in 1/s	Temperatur in °C
30 % (PCS-30)	D10 A/C (2 m)	50, 100, 200, 300, 400	141, 283, 566, 849, 1132	20
	D22 A/D (6,5 m)	100, 200, 500, 700, 1000	27, 53, 133, 189, 266	20
35 % (PCS-35)	D10 A/C (2 m)	50, 100, 200, 300, 400, 500	141, 283, 566, 849, 1132, 1415	20
	D22 A/D (6,5 m)	200, 400, 600, 1000, 1400, 1800	53, 106, 159, 266, 372, 478	20
		600	159	10–55, 55–10
	D38 A/C (6 m)	1000, 1500, 2000, 2250	52, 77, 103, 116	20

Für höhere Paraffinkonzentration werden deutlichere Änderungen im Fluidverhalten bei Änderung der Parameter erwartet als bei geringen Konzentrationen. Somit sollten auch Abweichungen in der Reproduzierbarkeit deutlicher auffallen. Daher konzentrieren sich die Reproduzierbarkeitsmessungen auf die Proben mit 35 % Paraffin. Bei 20 °C werden einige Messpunkte angefahren und für 600 s vermessen. Zusätzlich wird bei einem Volumenstrom um 600 l/h eine komplette Temperaturrampe nachgemessen. Die Probe mit einem Paraffinanteil von 30 % wird ebenfalls stichprobenartig auf

Reproduzierbarkeit der Messung untersucht. Bei 20 °C werden einzelne Messpunkte über eine Zeitdauer von 240 s erneut vermessen.

#### 4.4.5 Einfluss der Temperaturänderungsrate

Zur Erfassung des Einflusses der Temperaturänderungsrate werden jeweils eine Aufheiz- und eine Abkühlrampe mit einer deutlich verringerten Steigung vermessen. So kann festgestellt werden, ob das Fluid bei geringeren Temperaturänderungen als im regulären Messprogramm ein anderes Verhalten zeigt. Damit würde deutlich, ob die Temperatur der Paraffinpartikel der des Wassers nachfolgt. Dies hätte zur Folge, dass der Phasenzustand der gemessenen Temperatur nicht mehr eindeutig zugeordnet werden kann.

Für die Aufheizrampe wird die Dispersion mit einer Paraffinkonzentration von 35 % zunächst auf 10 °C abgekühlt, um eine komplette Phasenumwandlung der Paraffinfraktion sicherzustellen. Anschließend werden Fluid und Versuchsanlage auf 20 °C vortemperiert. Die Temperaturrampe von 20 bis 40 °C wird mit einem Volumenstrom von 600 l/h und einer Temperaturänderungsrate von 0,067 K/min über fünf Stunden gefahren. Die Abkühlrampe wird analog dazu mit einem kompletten Aufschmelzen des Paraffins bei 40 °C und einer anschließenden Vortemperierung auf 30 °C durchgeführt. Die Temperaturrampe wird von 30 bis 10 °C gefahren. Zu Beginn und zum Ende der Messungen wird ein Nullabgleich der Differenzdrucksensoren durchgeführt.

In Labormessungen im DSC werden keine deutlichen Unterschiede zwischen Messungen mit 2 K/min und 1 K/min festgestellt. Daher wird davon ausgegangen, dass die Temperaturänderungsrate der normalen Messungen mit 0,2 K/min ausreichend gering ist.

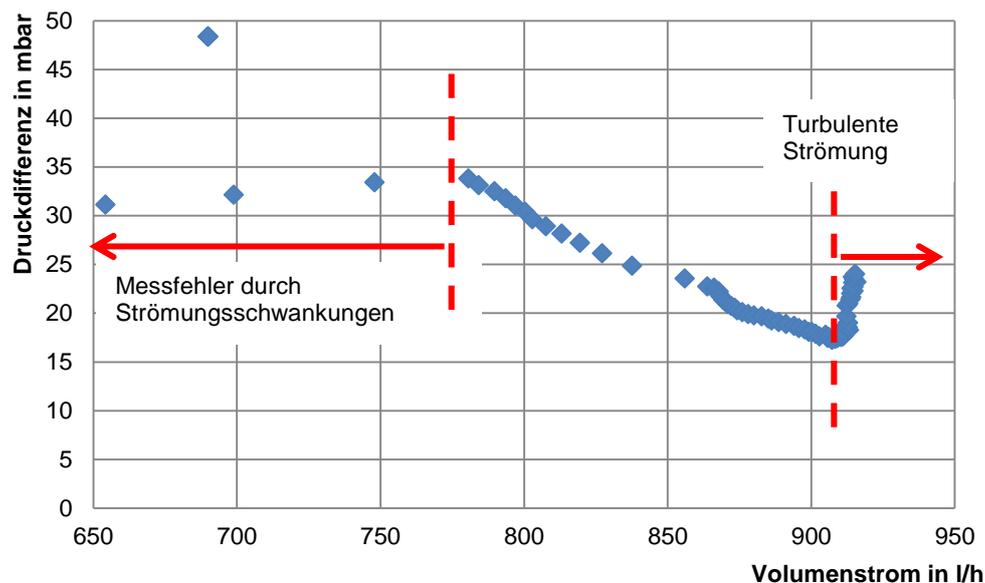
#### 4.4.6 Auswertungsmethodik

Alle Werte werden mit einer Messfrequenz von 1 Hz aufgezeichnet. Die Messwerte der Temperaturrampen werden anschließend in Schritten von 0,5 K zu einem Messpunkt klassiert, was ungefähr einer Messdauer von 150 s entspricht. Die Mittelung der Werte erfolgt jeweils um  $\pm 0,25$  K um den Messschritt. Für den Messpunkt bei 20,5 °C werden folglich alle Messwerte zwischen 20,25 °C und 20,75 °C zusammengefasst.

Die Temperaturmessung kann nicht in der Messstrecke erfolgen, ohne die Strömung zu beeinflussen, weshalb die Temperaturmessstelle an der Einströmung zur Messstrecke positioniert ist. Insbesondere bei geringen Volumenströmen und somit sehr niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten kann jedoch zwischen der Temperaturmessstelle und der Mitte der Messstrecke eine deutliche Temperaturdifferenz auftreten, die korrigiert werden muss. Hierfür wird aus dem Volumenstrom zunächst für jeden Zeitschritt die Fließgeschwindigkeit berechnet. Aus dieser wird anschließend die Zeitdauer ermittelt, die ein Volumenelement vom Temperatursensor bis zur Mitte der Messstrecke benötigt. Zuletzt wird jedem Messdatensatz der entsprechend zurückliegende Temperaturwert zugeordnet.

Die zusammengefassten, temperaturkorrigierten Messdaten werden anschließend um die Nullmessung des Differenzdrucks korrigiert. Hierzu wird aus den Messungen des Differenzdrucks ohne Durchfluss, welche zu Beginn und Ende jeden Versuchs aufgezeichnet werden, eine lineare Funktion des Nulldrucks in Abhängigkeit der Versuchsdauer gebildet. Die im Versuch gemessenen Differenzdrücke werden mit Hilfe dieser Funktion korrigiert. In Vorversuchen wurde nachgewiesen, dass die Änderung des Differenzdrucks über die Zeit linear verläuft und das gewählte Vorgehen somit zur Messwertkorrektur geeignet ist (vgl. dazu Abschnitt 6.1.2).

Von jedem Versuchsdatensatz werden Diagramme von Druckdifferenzen über Volumenströme und Temperaturen erstellt. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 4-10 ein ausgewählter Datensatz einer Temperaturrampe dargestellt. Aufgrund der temperaturbedingten Viskositätsänderung tritt über den Verlauf der Messung eine deutliche Änderung des Volumenstroms auf. Mit Hilfe dieser Diagramme werden Messwerte nicht-laminarer Strömung direkt ersichtlich und von der weiteren Auswertung ausgeschlossen. Weiterhin erlaubt diese Methode die einfache Identifikation von Ausreißern der Messwerte, welche anschließend ebenfalls von der weiteren Auswertung ausgeschlossen werden.



**Abbildung 4-10: Beispiel der Identifikation von unbrauchbaren Messdaten aufgrund von Fehlern oder Turbulenz (Messdaten D22, PCS-35, Temperaturrampe bei ca. 800 l/h)**

Alle Datenpunkte einer Paraffinkonzentration werden nach Schmelz- und Erstarrungskurven aufgeteilt und zu einer Datenmatrix zusammengefasst. Zu jedem Punkt werden nach Gleichung 2-3 und Gleichung 2-7 Schubspannungen ( $\tau_w$ ) und scheinbare Scherraten ( $\dot{\gamma}_s$ ) berechnet. Die Datensätze werden nach aufsteigender Temperatur sortiert, sodass je halbes Grad Temperaturänderung alle Scherratenvariationen und zugehörige Messdaten zur weiteren Auswertung verfügbar sind.

Im Anschluss an die Berechnungen von Schubspannungen und scheinbarer Scherraten werden weitere Ausreißer und systematische Messfehler identifiziert. Mit Hilfe einer Auftragung der logarithmierten Werte von  $\tau_w$  und  $\dot{\gamma}_s$  treten einige Werte der Messstrecke D38 hervor, welche aus dem sonst linearen Verlauf herausfallen. Da bei diesen Datensätzen nur sehr geringe Differenzdrücke nahe 0 mbar gemessen werden, wird von einem Messfehler ausgegangen und die betreffenden Werte werden für die weitere Auswertung verworfen.

#### 4.4.7 Vergleichsmessungen im Rotationsviskosimeter

Zum Vergleich werden neben den Messungen im Rohrviskosimeter auch Messungen in einem Rotationsviskosimeter der Firma Haake (Modell RS75) durchgeführt. Ziel dieser Messungen ist es, ein Messsystem zu identifizieren, bei dem die Unterschiede zu den Messungen im Kapillarviskosimeter sehr gering sind. Das Gesetz von Hagen-Poiseuille (vgl. Gleichung 2-13) ermöglicht einen direkten Vergleich aus Messdaten der Rohrströmung und der im Rotationsviskosimeter ermittelten Viskosität. In der Literatur werden verschiedene Messsysteme für ähnliche Dispersionen vorgeschlagen, die jedoch nicht immer mit den Systemen übereinstimmen, welche die Hersteller für den Viskositätsbe-

reich empfehlen ([Huang 2009; Royon et al. 1998; Pal 1996]: Kegel/Platte, [Tadros 2013]: Zylinder). Im Zuge der Vergleichsmessungen werden diese dennoch mitbetrachtet. Eine Übersicht über die Vergleichsmessungen ist in Tabelle 4-6 dargestellt.

**Tabelle 4-6: Versuchsplan der Vergleichsmessungen im Rotationsviskosimeter**

Fluid	Messsystem	Scherrate in 1/s	Temperatur in °C
Wasser (Referenz)	Kegel/Platte C20/1°	10-1000	20, 25, 30, 50
	Zylinder (Z40) DIN 53019	10-640	10, 20, 30, 40, 50
	Doppelspalt (DG41)	10-1000	10, 20, 30, 40, 50
PCS mit 25 % Paraffin	Kegel/Platte C20/1°	10-1000	20, 25, 30, 50
	Zylinder (Z40) DIN 53019	10-640	10, 20, 30, 40, 50
	Doppelspalt (DG41)	10-1000	10, 20, 30, 40, 50
PCS mit 30 % Paraffin	Kegel/Platte C20/1°	10-1000	20, 25, 30, 50
	Zylinder (Z40) DIN 53019	10-640	10, 20, 30, 40, 50
	Doppelspalt (DG41)	10-1000	10, 20, 30, 40, 50
PCS mit 35 % Paraffin	Kegel/Platte C20/1°	10-1000	20, 25, 30, 50
	Zylinder (Z40) DIN 53019	10-640	10, 20, 30, 40, 50
	Doppelspalt (DG41)	10-1000	10, 20, 30, 40, 50

Zunächst werden Referenzmessungen mit Wasser durchgeführt, anschließend folgen Dispersionen mit den gleichen Paraffinkonzentrationen, wie bei den Versuchen im Kapillarviskosimeter. Drei übliche Messsysteme werden variiert, ein Kegel/Platte-Messsystem, ein Messzylinder nach DIN 53019 und ein Doppelspalt-Sensor nach DIN 53544. Im Kegel/Platte-System Haake C20/1° wird ein abgestumpfter Kegel mit einem Durchmesser von 20 mm und einem Kegelwinkel von 1° eingesetzt. Vom Hersteller wird das System für Viskositäten von 1000 bis 10<sup>8</sup> mPa·s empfohlen [Thermofisher 2007]. Der Messzylinder Haake Z40 weist einen Durchmesser von 40 mm auf und wird für einen Viskositätsbereich von 5 bis 100 000 mPa·s empfohlen [Thermofisher 2007]. Als Doppelspalt-Sensor (Haake DG41) kommt ein Rotor mit Innendurchmesser von 36 mm und einer Dicke von 3,4 mm zusammen mit einem Becher zum Einsatz. Der äußere Spalt beträgt 0,3 mm und der innere Spalt 0,25 mm. Dieses System ist für Viskositäten von 0,5 bis 10 000 mPa·s vorgesehen.

Für jede Messung wird eine konkrete Temperatur im Temperaturbereich zwischen 20 und 50 °C eingestellt und diese in Dreifachbestimmung mit einer logarithmischen Scherratenrampe im CS-Modus gefahren. Über die Rampe werden 200 Einzelpunkte je Messung gemessen. [Thermofisher 2007]

---

# 5 DARSTELLUNG UND AUSWERTUNG DER MESSERGEBNISSE

---

Im Folgenden sind die gemessenen Daten und die daraus berechneten Ergebnisse dargestellt. Zur Validierung des Messvorgehens werden Messungen zur Überprüfung der Einflüsse des Rohrdurchmessers und der Temperaturänderungsrate sowie die Reproduzierbarkeitsmessungen ausgewertet. Anschließend werden die verschiedenen Einflüsse auf die Fließeigenschaften der Paraffin/Wasser-Dispersionen ermittelt. Darüber hinaus erfolgt die Zusammenfassung der Messergebnisse zu einem Fluidmodell. Zuletzt wird ein Vergleich der verschiedenen Messsysteme durchgeführt.

## 5.1 Validierung des Messsystems

### 5.1.1 Reproduzierbarkeitsmessungen

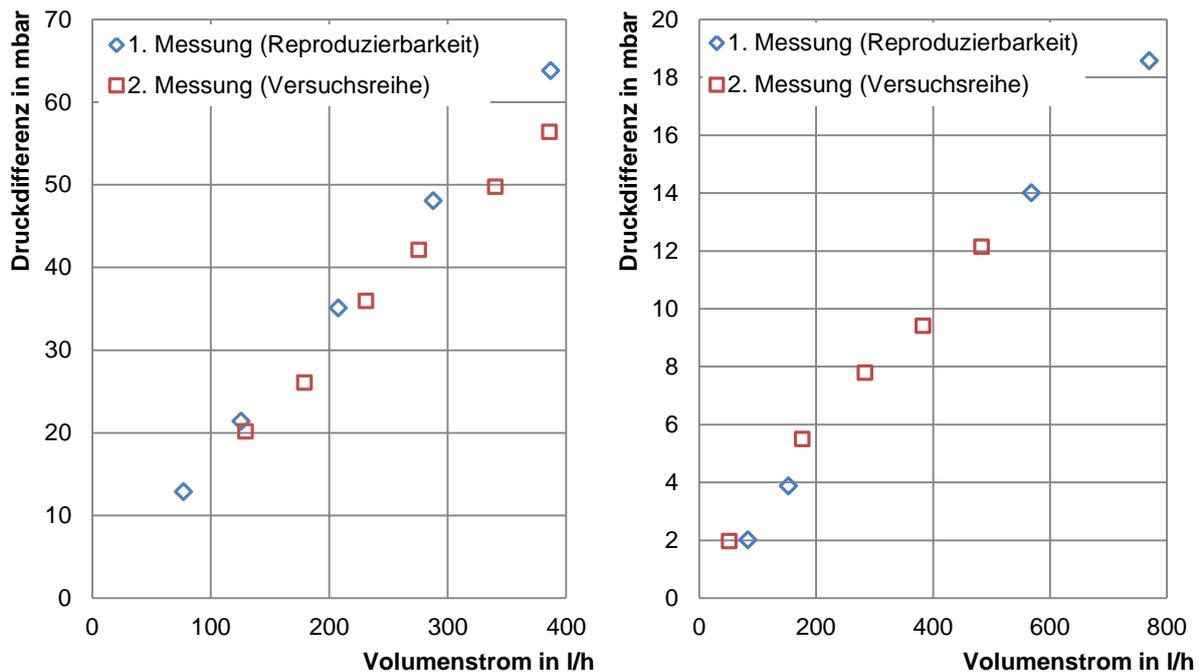
Mit den Messungen wird die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse nachgewiesen. Daraus können etwaige Veränderungen des Fluids im Verlauf der Messungen festgestellt werden. Fluidveränderungen werden zusätzlich durch Partikelgrößenmessungen überwacht.

Es ist festzustellen, dass Volumenströme nicht reproduzierbar eingestellt werden können, da diese abhängig von Temperatur und Volumenstrom mit der Zeit absinken. Dieser Effekt wird insbesondere bei niedrigen Volumenströmen beobachtet und auf Ablagerungen oder Luftansammlungen im Regelventil zurückgeführt. Wird dessen Stellung kurzzeitig verändert, stellt sich zunächst wieder der ursprüngliche Volumenstrom ein, welcher anschließend jedoch erneut absinkt. Die Rate mit welcher der Volumenstrom verringert wird schwankt dabei. Daher werden nicht einzelne Punkte, sondern Verläufe miteinander verglichen. Die Auswirkungen der Volumenstromänderungen auf die Aussagekraft der Messungen werden in Abschnitt 6.1.3 ausführlicher diskutiert.

Bei der Probe PCS-30 werden die Messungen zur Ermittlung der Reproduzierbarkeit vor Durchführung des eigentlichen Versuchsplans ausgeführt. In Abbildung 5-1 ist ein Vergleich dieser beiden Messreihen dargestellt. Die Werte sind als Rohdaten in Form von Differenzdruck abhängig vom Volumenstrom aufgetragen. Im linken Teil der Abbildung werden die Ergebnisse in der Rohrstrecke D10 und im rechten Teil in D22 dargestellt.

Die Messungen in der Strecke D10 zeigen eine geringe Abweichung der gemessenen Differenzdrücke über den gesamten Volumenstromverlauf bis 400 l/h auf. Die Werte der 1. Messung sind höher als die der später durchgeführten Versuchsreihe. Mit zunehmendem Volumenstrom steigt die Abweichung. Während sich bei 130 l/h eine Differenz von ca. 1 mbar einstellt, welche knapp 5 % des Messwerts entspricht, beträgt die Differenz bei 385 l/h ungefähr 7 mbar und damit über 13 % des Werts. Die Messungen liegen je nach Messpunkt der Versuchsreihe ein bis drei Wochen auseinander. Währenddessen ist das Fluid vielen thermischen und mechanischen Zyklen ausgesetzt gewesen.

Der Vergleich der in Messstrecke D22 ermittelten Werte (Abbildung 5-1, rechts) zeigt insgesamt eine gute Übereinstimmung. Bei niedrigen Volumenströmen ist jedoch eine Abweichung der Kurven deutlich erkennbar. Die Druckdifferenzen der Reproduzierbarkeitsmessung sind gegenüber den Messungen des regulären Versuchsplans etwas verringert. Der zeitliche Abstand zwischen den Messungen beträgt ungefähr vier Wochen, währenddessen ca. 20 thermische Zyklen durchlaufen werden. Gründe der Abweichung können Änderungen der Stoffeigenschaften im Fluid, ein Fehler in der Nulldruckbestimmung aufgrund der geringen absoluten Druckdifferenzen oder ein anderer zufälliger Messfehler sein.

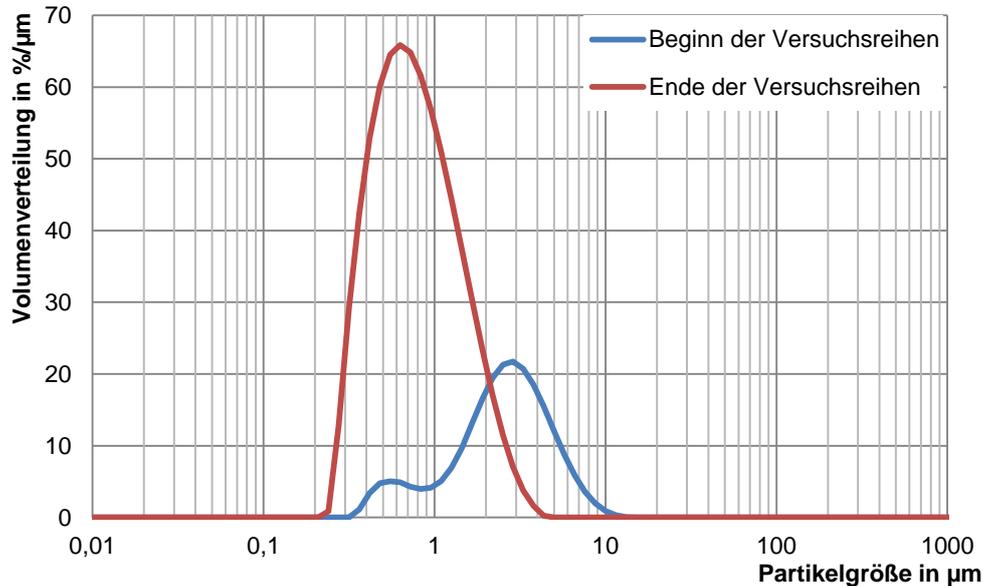


**Abbildung 5-1: Vergleich der Reproduzierbarkeitsmessungen mit den Versuchsreihen von PCS-30 in D10 (links) und D22 (rechts) bei 20 °C und verschiedenen Volumenströmen**

Zur Untersuchung auf Veränderungen des Fluids werden Messungen der Partikelgrößen sowie ihrer Verteilung vorgenommen. In Abbildung 5-2 sind die Partikelgrößen der vollständig unbelasteten Dispersion zu Beginn der Messreihen gemeinsam mit denen der zyklisierten Dispersion zum Ende der Messreihen einander gegenübergestellt. Beide Probenahmen erfolgen im warmen Zustand der Dispersion. Der Vergleich weist eine deutliche Verkleinerung der Partikelgrößen auf. Der Median  $d(0,5)$  sinkt von 3,86 auf 1,18  $\mu\text{m}$ . Die Abweichungen bei den Reproduzierbarkeitsmessungen sind daher vermutlich auf die Änderung der Partikelgröße durch die thermische und mechanische Belastung zurückzuführen. Es wird angenommen, dass die Veränderung der Partikelgrößen bereits nach wenigen Zyklen einsetzt, sodass die späteren Messungen als repräsentativ für die Proben gewertet werden.

Für die Proben mit einer Paraffinkonzentration von 35 % sind Vergleichsmessungen in Abbildung 5-3 bis Abbildung 5-5 aufgetragen. Die in Abbildung 5-3 und Abbildung 5-4 dargestellten Ergebnisse der Reproduzierbarkeitsmessungen werden entsprechend der Versuche mit 30 % Paraffinanteil erhalten. Auch hier werden die Reproduzierbarkeitsmessungen vor der eigentlichen Versuchsdurchführung vorgenommen. Zusätzlich wird die in Abbildung 5-5 dargestellte Temperaturrampe gefahren, die

nach der normalen Versuchsreihe aufgezeichnet wurde. Diese wird mit Messdaten des Versuchsplans bei einem ähnlichen Volumenstrom verglichen.



**Abbildung 5-2: Partikelgrößenverteilung von PCS-30 zu Beginn und Ende der Versuche**

Die Reproduzierbarkeitsmessungen in der Messstrecke D10 werden über zwei Wochen verteilt mehrfach wiederholt, um eventuelle Unterschiede festzustellen. Über eine geringe Streuung hinaus treten dabei keine Abweichungen im Fluidverhalten auf. Allerdings wird anhand der Datenpunkte deutlich, dass die Volumenströme trotz gleicher Ventilstellung nicht vollständig reproduzierbar eingestellt werden können. Im Vergleich der Werte von Reproduzierbarkeitsmessung und Versuchsreihe ist im Bereich von 0 bis 200 l/h eine gute Übereinstimmung der Daten feststellbar. Bei höheren Volumenströmen stellt sich eine deutliche Abweichung der Verläufe ein. Während die Daten der Reproduzierbarkeitsmessung nahezu linear verlaufen, fallen die später durchgeführten Messungen mit zunehmendem Volumenstrom deutlich ab. Zwischen den Messungen werden über einen Zeitraum von drei Monaten die anderen Messreihen von PCS-35 in den Strecken D22 und D38 durchgeführt, sodass das Fluid stark thermisch und mechanisch belastet ist.

Auch die Messungen in der Strecke D22 werden über zwei Wochen verteilt mehrfach wiederholt. Dadurch kommt ebenfalls eine geringe Streuung der Werte zustande, die jedoch auf voneinander abweichende Volumenströme zurückzuführen ist. Die Übereinstimmung zwischen den Reproduzierbarkeitsmessungen und den Daten des Versuchsplans ist hoch und weist nur sehr geringe Abweichungen auf.

In Abbildung 5-4 ist die Reproduzierbarkeitsmessung in der Messstrecke D38 dargestellt. Die Messungen werden direkt hintereinander durchgeführt, weshalb keine Unterschiede der Partikelgrößenverteilung erwartet werden. Die Verläufe zeigen eine gute Übereinstimmung. Die verbliebenen Abweichungen beruhen auf Messfehlern aufgrund der sehr geringen Druckdifferenzen bei gleichzeitig hohen Volumenströmen.

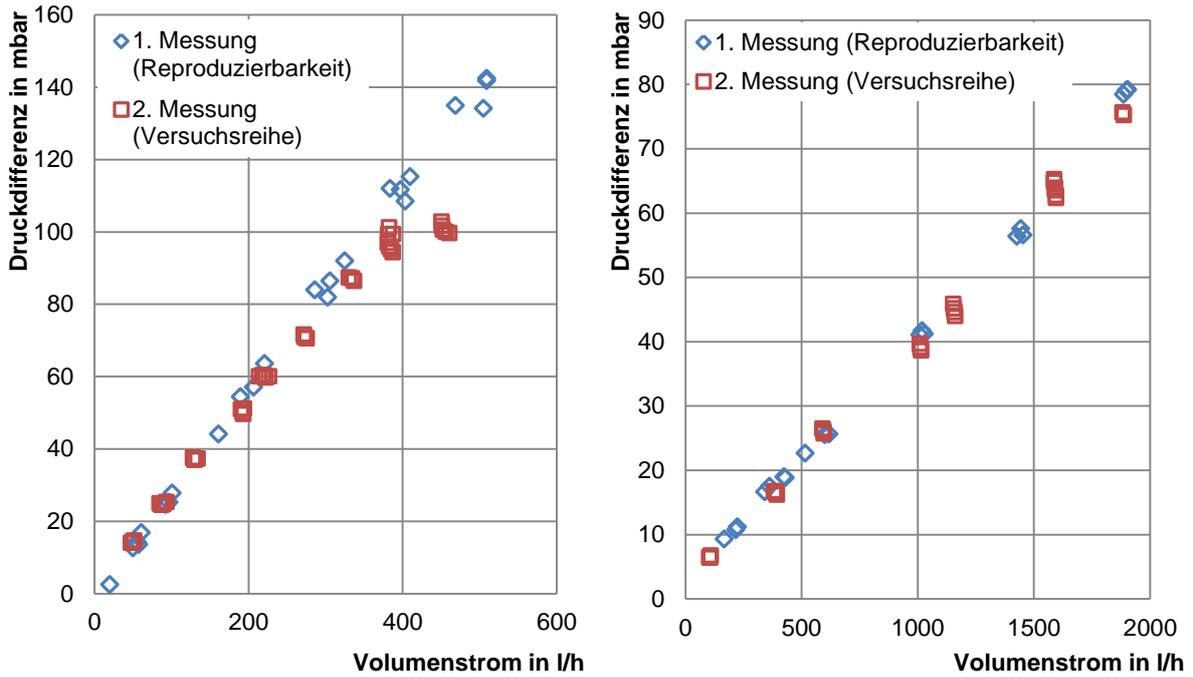


Abbildung 5-3: Reproduzierbarkeitsmessungen von PCS-35 in D10 (links) und D22 (rechts) bei 20 °C und verschiedenen Volumenströmen

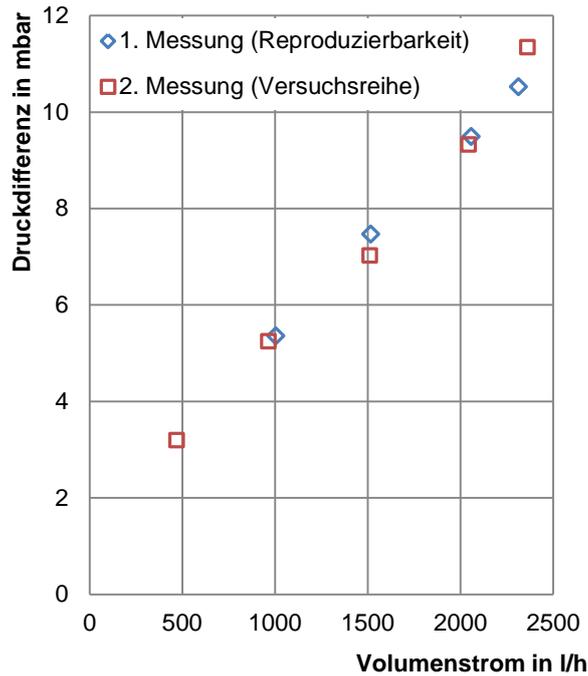


Abbildung 5-4: Reproduzierbarkeitsmessung von PCS-35 in D38 bei 20 °C und verschiedenen Volumenströmen

Abbildung 5-5 zeigt die zur Reproduzierbarkeit durchgeführte Messung einer Temperaturrampe im Vergleich zu dem vorher gemessenen Verlauf. Ein direkter Vergleich der Messungen ist nicht möglich, da die Volumenströme nicht ausreichend ähnlich eingestellt werden können. Auch die entsprechenden Viskositätswerte sind aufgrund der deutlich abweichenden Scherraten nicht mehr vergleichbar.

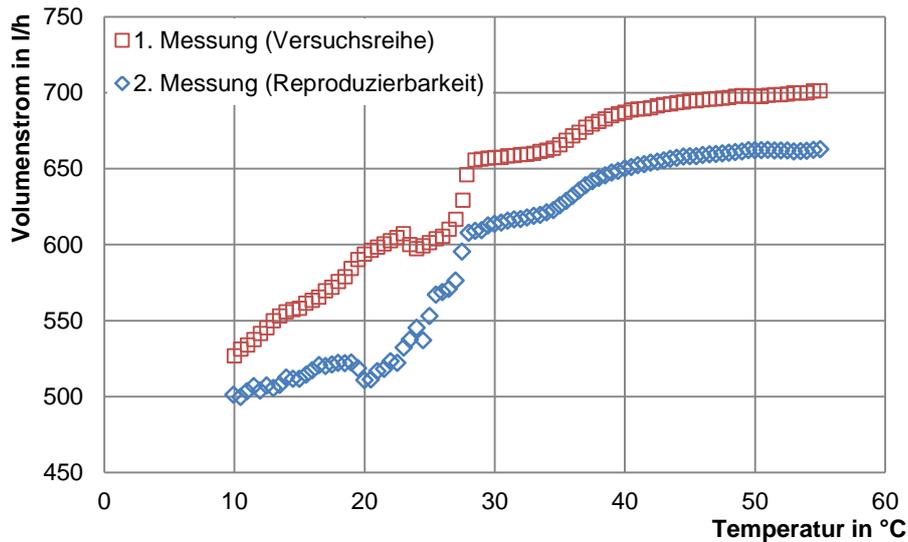


Abbildung 5-5: Reproduzierbarkeitsmessung einer Temperaturrampe von PCS-35 in D22

In Abbildung 5-6 sind die Partikelgrößenverteilungen der Proben mit 35 % Paraffinanteil zu Beginn, nach dem ersten Drittel und zum Ende der Versuche dargestellt. Wie bei PCS-30 findet im Verlauf der Messungen eine Verkleinerung der Partikelgrößen statt. Der sehr schmale Peak vom Beginn der Messreihen weist einen Median von  $1,57 \mu\text{m}$  auf. Vor der Partikelgrößenmessung wird die Probe zur Entgasung bereits mehrfach zyklisiert und somit im Unterschied zu den in Abbildung 5-2 dargestellten Messungen bereits vorbelastet. Nach dem ersten Drittel der Messreihen wird eine weitere Partikelgrößenmessung durchgeführt, deren Peak weniger scharf ausgeprägt ist. Die mittlere Partikelgröße ist sogar leicht auf  $1,74 \mu\text{m}$  erhöht. Die letzte Probe nach Abschluss der Versuchsreihen weist eine nochmals breitere Verteilung der Partikelgrößen auf. Diese sind zusätzlich deutlich verringert mit einem mittleren Wert von  $0,79 \mu\text{m}$ . Alle Probennahmen erfolgen bei vollständig aufgeschmolzener Dispersion. Die Partikelgrößenverteilung nach dem ersten Drittel der Versuche wird als repräsentativ angenommen.

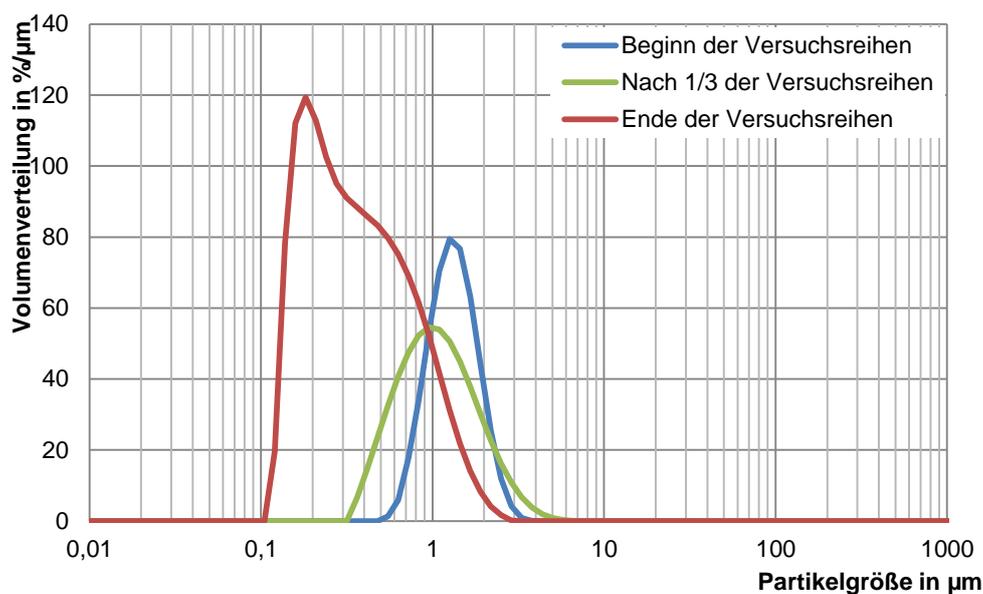


Abbildung 5-6: Partikelgrößenverteilung von PCS-35 über die Versuchsdauer

Insgesamt ist die Wiederholbarkeit der Messungen im Bereich niedriger Volumenströme gut und bei höheren Volumenströmen noch ausreichend. Die Reproduzierbarkeitsmessungen zeigen, dass zu Beginn der Messung einer neuen Probe das Fluidverhalten noch nicht konstant ist. Die Änderungen im Fluid werden anhand der Partikelgrößenmessungen bestätigt. Die Verkleinerung der Partikel führt augenscheinlich zu einer Verringerung des Druckverlustes als Folge einer Viskositätsverringering.

### 5.1.2 Vergleichsmessungen mit Wasser

Nur sehr wenige verwertbare Werte werden im laminaren Bereich gemessen, weil der Umschlag zum turbulenten Bereich bereits bei geringen Volumenströmen erfolgt. Aufgrund der geringen absoluten Messwerte, ist mit einem hohen relativen Messfehler zu rechnen. In der Rohrstrecke D22 sind die gemessenen Druckdifferenzen kleiner als 1 mbar. Die Auswertung ergibt keine aussagekräftigen Ergebnisse, da die berechneten Viskositätswerte zu stark streuen.

In der Rohrstrecke D10 werden Druckdifferenzen von bis zu 2 mbar gemessen. Diese sind wie die maximalen Volumenströme von 70 l/h ebenfalls sehr gering. Ein Vergleich mit zugehörigen Literaturwerten aus [Wagner et al. 2008] zeigt jedoch ebenfalls eine zu hohe Abweichung aufgrund der geringen Viskositätswerte (1,269 mPa·s bei 11 °C und 0,466 mPa·s bei 60 °C). Die Messdaten liegen in der gleichen Größenordnung, weichen jedoch um bis zu 100 % von den Literaturdaten ab. Weitere Vergleichsmessungen mit Fluiden definierter höherer Viskosität konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden, sollten jedoch vor weiteren Versuchen eingeplant werden.

### 5.1.3 Rohrdurchmesser und Messabschnittslänge

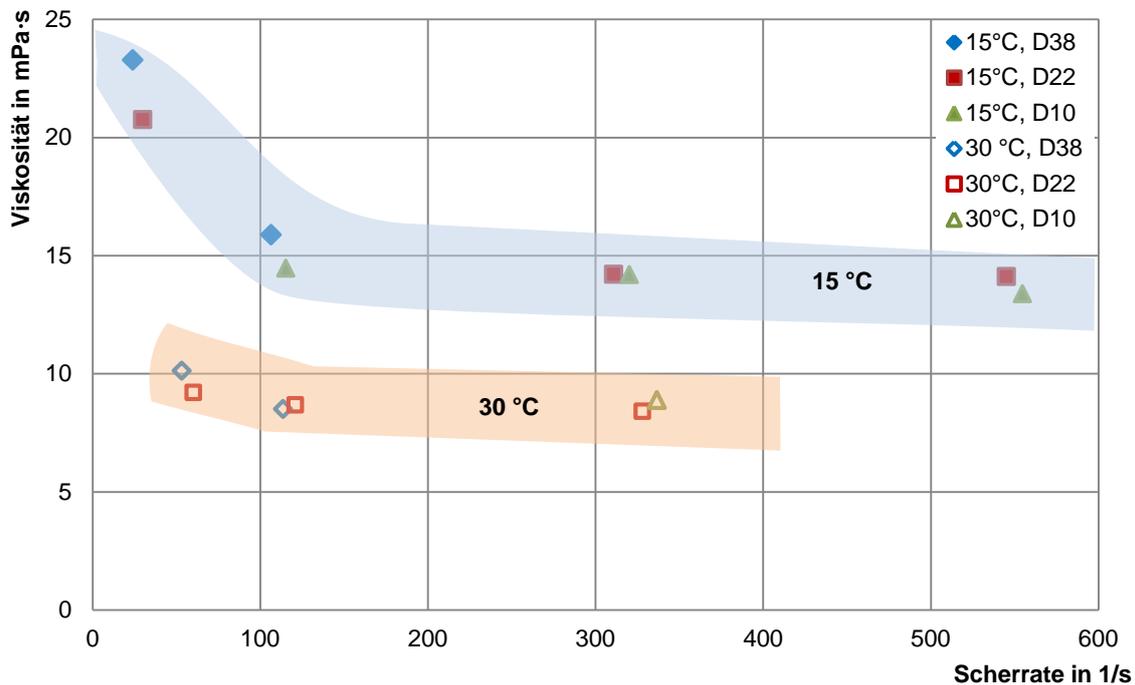
Im laminaren Strömungsbereich sollte der Rohrdurchmesser, wie in Abschnitt 4.1.4 beschrieben, keinen Einfluss auf die Messung der Viskosität haben. Um dies nachzuweisen, werden einzelne Messpunkte des Versuchsplans bei sehr ähnlichen Scherraten miteinander verglichen. Für diesen Vergleich werden Messwerte von PCS-35 bei 15 und 30 °C verwendet. Damit stehen Daten von Messungen unter- und oberhalb des Schmelzpunkts zur Verfügung.

Um Abweichungen festzustellen, sind möglichst ähnliche Scherraten erforderlich, da das Fließverhalten stark von diesen abhängig ist. Der Vergleich von exakt gleichen Scherraten ist nicht möglich, da diese nicht vollständig reproduzierbar einstellbar sind. Überschneidungen der Scherraten sind darüber hinaus nur zwischen den angrenzenden Rohrdurchmessern D38 und D22 sowie D22 und D10 möglich. Der kubische Zusammenhang von Scherrate, Volumenstrom und Rohrdurchmesser (vgl. Gleichung 2-7) führt dazu, dass bei kleinem Rohrdurchmesser bereits mit geringen Volumenströmen vergleichsweise hohe Scherraten erreicht werden, welche in den größeren Rohrdurchmessern nicht mehr erreichbar sind.

In Abbildung 5-7 sind korrigierte Viskositätswerte über zugehörige Scherraten in den drei Rohrstrücken gegeneinander aufgetragen. Die blaue Ebene bzw. die gefüllten Symbole kennzeichnen Messwerte bei 15 °C, während die rote Ebene, bzw. ungefüllte Symbole die Werte bei 30 °C darstellen. Bei 15 °C ist deutlich zu erkennen, dass die Viskosität mit zunehmender Scherrate zunächst stark absinkt. Ab einer Scherrate um 100 1/s flacht die Kurve ab. Die Datenpunkte zeigen geringe Abweichungen zueinander, eine systematische Abweichung zwischen den einzelnen Rohrdurchmessern lässt sich daraus nicht ableiten.

Auch bei 30 °C ist ein Absinken der Viskositätswerte mit zunehmender Scherrate zu erkennen, der Verlauf ist jedoch deutlich flacher als bei 15 °C. Die ersten Wertepaare stehen jedoch erst ab ca. 50 1/s zur Verfügung. Abgesehen von geringen Messwerteschwankungen sind auch hier keine syste-

matischen Unterschiede zwischen den verschiedenen Rohrdurchmessern erkennbar. Ein Einfluss des Rohrdurchmessers auf die Messwerte kann daher wie erwartet nicht festgestellt werden.



**Abbildung 5-7: Vergleich von Viskositätswerten verschiedener Rohrdurchmesser bei 15 °C (Suspension) und 30 °C (Emulsion)**

Die Rohrstreifen werden zudem mit Referenzmessungen auf Fehlstellen der Sensoranschlüsse, wie unsaubere Lötstellen, sowie Ein- und Auslaufeffekte untersucht. Hierzu werden alle Messabschnittlängen mit verschiedenen Messpunkten und Wasser als Medium vermessen, welches auch im turbulenten Bereich gut bekannte Stoffwerte aufweist. Diese werden mit theoretisch berechneten Daten verglichen.

In Abbildung 5-8 sind Messwerte für die Druckdifferenzen aus den Messstrecken D10 und D38 über den zugehörigen Volumenströmen aufgetragen, in Abbildung 5-9 jene aus der Messstrecke D22. Zu den gemessenen Datenpunkten sind jeweils theoretische Verläufe abgebildet. Die Volumenströme in der Strecke D10 reichen von 130 bis 1600 l/h, in den Strecken D22 und D38 von 130 bzw. 260 bis 1900 l/h. Aufgrund der geringen Viskosität des Wassers ist die Strömungsform überwiegend turbulent.

Die Druckdifferenzen sind antiproportional zum Rohrdurchmesser und im linearen Zusammenhang mit der Messabschnittlänge. Des Weiteren steigen die Druckdifferenzen potenziell zur Strömungsgeschwindigkeit an. Daher werden für die Messstrecke D10 bereits bei niedrigen Volumenströmen sehr hohe Messwerte erreicht. In der Messstrecke D38 stellen sich hingegen auch bei hohen Volumenströmen nur sehr niedrige Druckdifferenzen ein, sodass Messabweichungen einen größeren Einfluss besitzen. Abweichungen, die auf fehlerhafte Messstellen hindeuten würden, sind den Messungen nicht zu entnehmen. Insbesondere bei den jeweils längsten Messabschnitten ist die Übereinstimmung von gemessenen und berechneten Werten gut. Damit lässt sich auch ein Einfluss durch Ein- oder Auslaufeffekte ausschließen. Kleine Abweichungen der gemessenen und berechneten Werte sind zu beobachten, die relativen Abweichungen nehmen jedoch mit steigenden absolu-

ten Werten ab. Wenn der Messbereich dies zulässt, sollte daher für alle Messungen immer der längste Messabschnitt jeder Messstrecke gewählt werden, um die geringstmöglichen relativen Messabweichungen zu erzielen (vgl. Abschnitt 4.2).

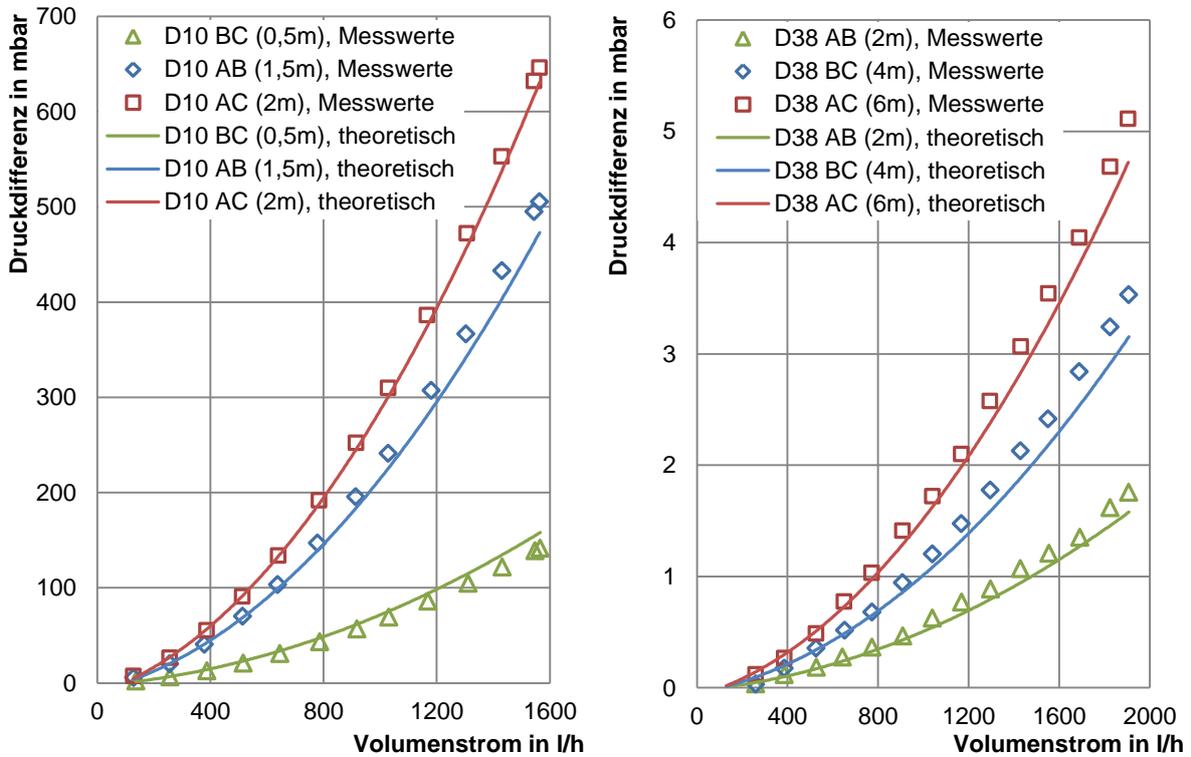


Abbildung 5-8: Gemessene und theoretische Druckdifferenzen verschiedener Messabschnittslängen in den Messstrecken D10 (links) und D38 (rechts) bei 20 °C

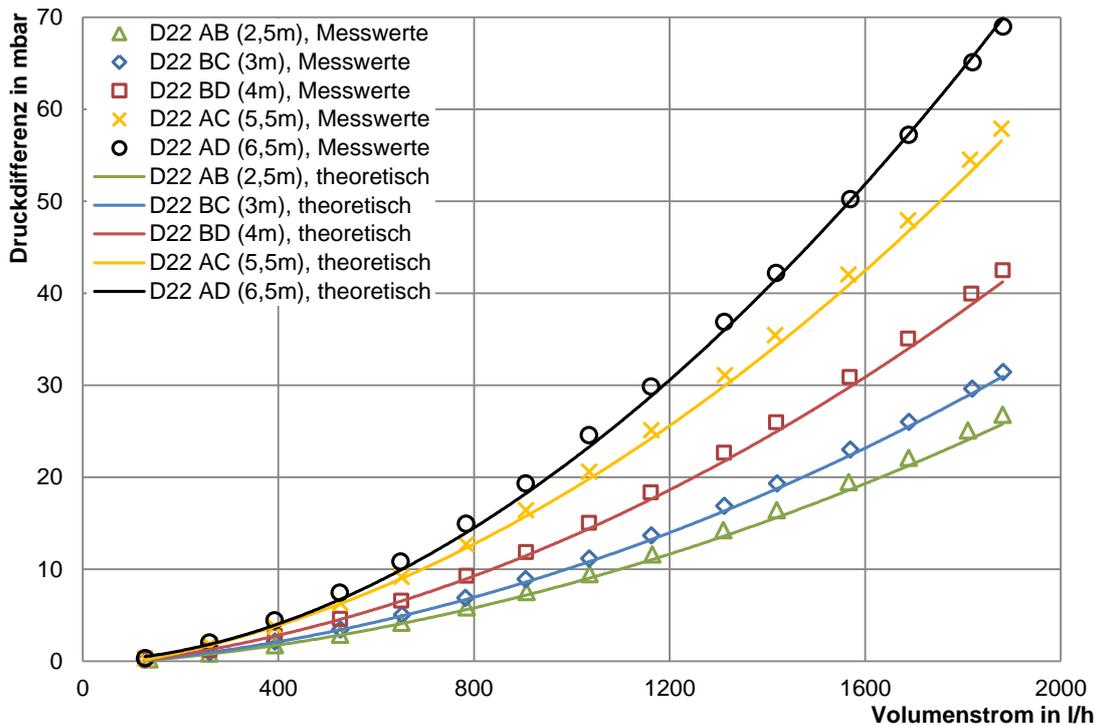


Abbildung 5-9: Druckdifferenzen verschiedener Messabschnittslängen in der Messstrecken D22 bei 20 °C

### 5.1.4 Untersuchung der Temperaturänderungsrate

Zur Ermittlung des Einflusses der Temperaturänderungsrate auf die Messergebnisse wird eine zusätzliche Messung einer Temperaturkurve mit 0,067 K/min bei einem festgelegten Volumenstrom von 600 l/h durchgeführt. Die Messdaten werden mit denen aus einer zuvor gemessenen Temperaturkurve mit dem gleichen vorgegebenen Volumenstrom und einer Temperaturänderungsrate von 0,2 K/min verglichen. Beide Messungen werden in der Rohrstrecke D22 vorgenommen. Für den Vergleich werden die scheinbaren Viskositätswerte der beiden Messungen in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen (Abbildung 5-10). Eine Korrektur der Viskositätswerte ist nicht möglich, da hierzu ein Scherprofil mit verschiedenen Volumenströmen gemessen werden müsste. Für einen direkten Vergleich ist die scheinbare Scherrate jedoch ebenfalls verwendbar.

Beide Kurven zeigen eine hohe Übereinstimmung. Deutliche Abweichungen sind lediglich in zwei Bereichen feststellbar. Bei Temperaturen unterhalb von 21 °C sind die Viskositätswerte der Messung mit 0,067 K/min höher als die der Messung mit 0,2 K/min. Diese Abweichung ist auf einen Unterschied im Volumenstrom zurückzuführen. Grund hierfür ist eine geringe Reproduzierbarkeit bei der Einstellung eines konstanten Volumenstroms. Ab einer Temperatur von 21 °C sind die Strömungsgeschwindigkeiten beider Messungen jedoch vergleichbar.

Eine weitere Abweichung der Messungen tritt im Phasenwechselbereich der Dispersion zwischen 25 und 30 °C auf. Die Messdaten der Temperaturkurve mit 0,2 K/min verlaufen im Schmelzbereich nahezu unverändert und sind stetig. Bei der niedrigeren Temperaturänderungsrate tritt im Schmelzpunkt eine Unstetigkeit auf, und die Viskosität ist deutlich erhöht. Der folgende Verlauf zu höheren Temperaturen ist erneut stetig und nähert sich der anderen Messkurve wieder an. Die Messung weist im Schmelzpunkt in Bezug auf die Temperatur eine höhere Auflösung auf und es können weitere Erkenntnisse gewonnen werden.

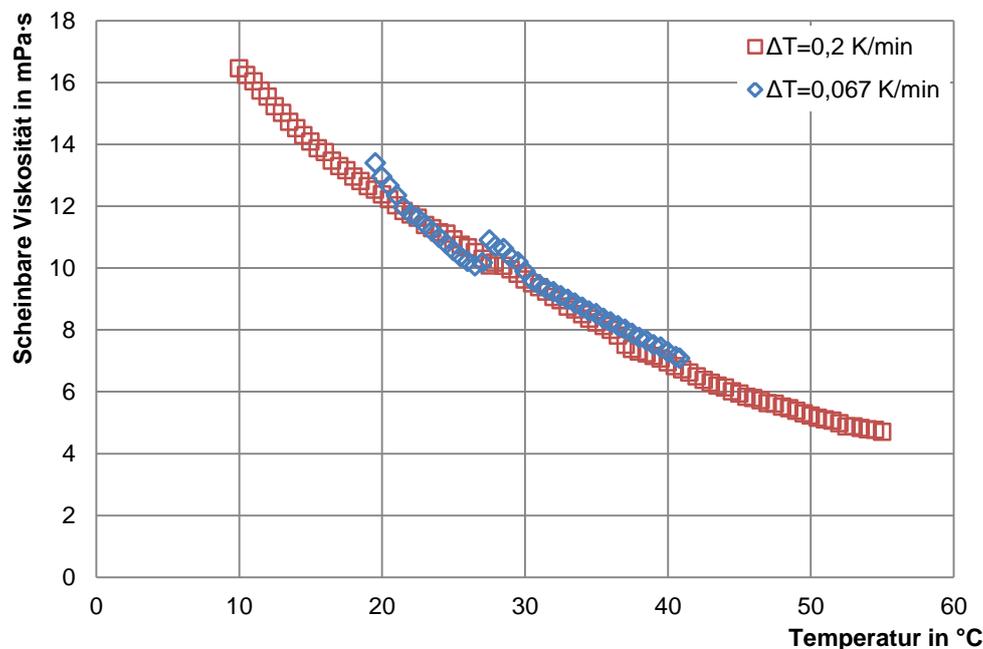


Abbildung 5-10: Vergleich der Viskositäts-Temperatur-Kurven unterschiedlicher Temperaturänderungsraten bei 600 l/h in der Messstrecke D22

Der Einfluss einer niedriger angesetzten Temperaturänderungsrate ist größer als erwartet. Die maximale Abweichung der Messwerte beträgt punktuell ca. 7 %. Bereits die ansonsten gewählte Rate von 0,2 K/min ist allerdings deutlich niedriger angesetzt als in der technischen Anwendung üblich. Auch die Messungen im DSC finden in der Regel bei höheren Änderungsraten statt. Aufgrund der geringen technischen Relevanz der reduzierten Temperaturänderungsrate und aufgrund des damit verbundenen deutlich höheren Messaufwands wird somit davon abgesehen, das Messprogramm anzupassen.

## 5.2 Vorauswahl der Messergebnisse

### 5.2.1 Beschränkung der ausgewerteten Messdaten

Die Schmelz- und Erstarrungskurven weisen grundsätzlich einen ähnlichen Verlauf auf. Aufgrund der deutlichen Unterkühlung der Proben bei der Erstarrung des Paraffins sind jedoch die Daten unterhalb des Schmelzpunkts nicht mehr direkt vergleichbar. Die detaillierte Auswertung wird in der vorliegenden Arbeit auf die Schmelzkurven beschränkt. Für zukünftige Untersuchungen wird angestrebt, die Unterkühlung durch Zugabe von Additiven deutlich zu vermindern.

Zur Veranschaulichung sind in Abbildung 5-11 die scheinbaren Viskositäten der Schmelz- und Erstarrungskurve der Messung von PCS-35 bei 600 l/h in der Messstrecke D22 abgebildet. Darin ist eine Verschiebung der beiden Kurven unterhalb von 28 °C erkennbar. Auffällig ist zudem, dass die beiden Kurven bei niedrigeren Temperaturen nicht erneut übereinander liegen, wie dies bei Temperaturen oberhalb des Schmelzbereichs der Fall ist. Da die Messung der Erstarrungskurve bei 15 °C bereits beendet wurde, wird angenommen, dass die Erstarrung der Paraffintröpfchen noch nicht vollständig abgeschlossen ist.

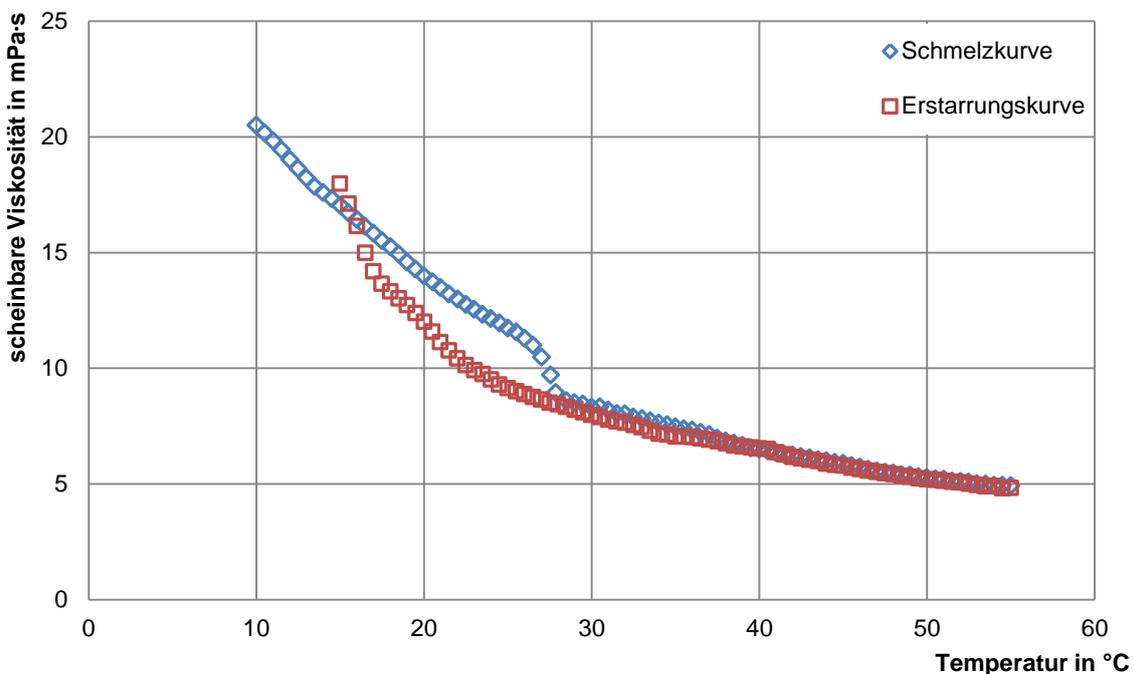


Abbildung 5-11: Vergleich von Schmelz- und Erstarrungskurve einer Messreihe mit PCS-35 bei ca. 600 l/h in der Messstrecke D22

### 5.2.2 Vergleich von Temperaturrampen und einzelnen Temperaturpunkten

Die Messungen mit PCS-25 wurden im Bereich von  $\pm 10$  °C um den Schmelzpunkt mit Temperaturrampen bei jeweils festgelegtem Volumenstrom durchgeführt. Damit ist die Scherrate ebenfalls festgesetzt. Außerhalb dieses Temperaturbereichs wurden zwischen 10 und 55 °C bei festgelegten Temperaturen variierende Volumenströme gefahren. Beide Messverfahren bilden jeweils eine Matrix aus Druckdifferenzen, Temperaturen und Volumenströmen. Diese Matrix wird zur Berechnung der Schubspannungen, der Scherraten und der Viskositäten genutzt.

Einige ausgewählte Datensätze, die mit der Messstrecke D22 erstellt wurden, sind in Abbildung 5-12 dargestellt. Auf der linken Seite sind Messdaten mit Volumenströmen von ca. 400 l/h zusammengefasst und als Viskosität in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Dabei ist eine Abweichung zwischen den Datensätzen der Temperaturrampen und denen der festgelegten Temperaturen erkennbar. Bei letzteren sind die Viskositätswerte gegenüber den Temperaturrampen leicht erhöht.

Auf der rechten Seite der Abbildung sind Viskositätswerte konstanter Temperatur in Abhängigkeit vom eingestellten Volumenstrom wiedergegeben. Da keine Messdaten bei übereinstimmender Temperatur vorliegen, sind für die Darstellung exemplarisch 15 °C für festgelegte Temperaturen und 20 °C für die Temperaturrampen aus der Messpunkte-Matrix ausgewählt. Der Abstand zum Schmelzpunkt ist dabei so groß, dass keine Effekte des Phasenwechsels zu erwarten sind. Weiterhin ist die Temperaturdifferenz zwischen den Datensätzen klein gewählt, da so von einem sehr ähnlichen Fluidverhalten auszugehen ist. Zwischen den beiden Verläufen ist ein Abstand von zunächst 1 mPa·s zu erkennen, der bei höheren Volumenströmen auf 2 mPa·s ansteigt. Die beiden Verläufe weichen also deutlich voneinander ab. Zur Veranschaulichung sind die Trendverläufe als Potenzfunktionen eingefügt.

Es wird ersichtlich, dass beide Vorgehensweisen zur Generierung von Messdaten unterschiedliche Ergebnisse hervorbringen. Eine Ursache könnte darin bestehen, dass bei häufig wechselnden Volumenströmen innerhalb der Messzeit noch keine konstanten Bedingungen erreicht werden. Da die Temperaturänderungsrate der Temperaturrampen wesentlich langsamer ist als die Änderungsgeschwindigkeit der Volumenströme bei den festgelegten Temperaturen, beschränkt sich die weitere Auswertung auf die Messwerte der Temperaturrampen. Hinzu kommt, dass nur mit letztgenannten der Durchlauf des Phasenwechsels kontinuierlich beobachtet werden kann.

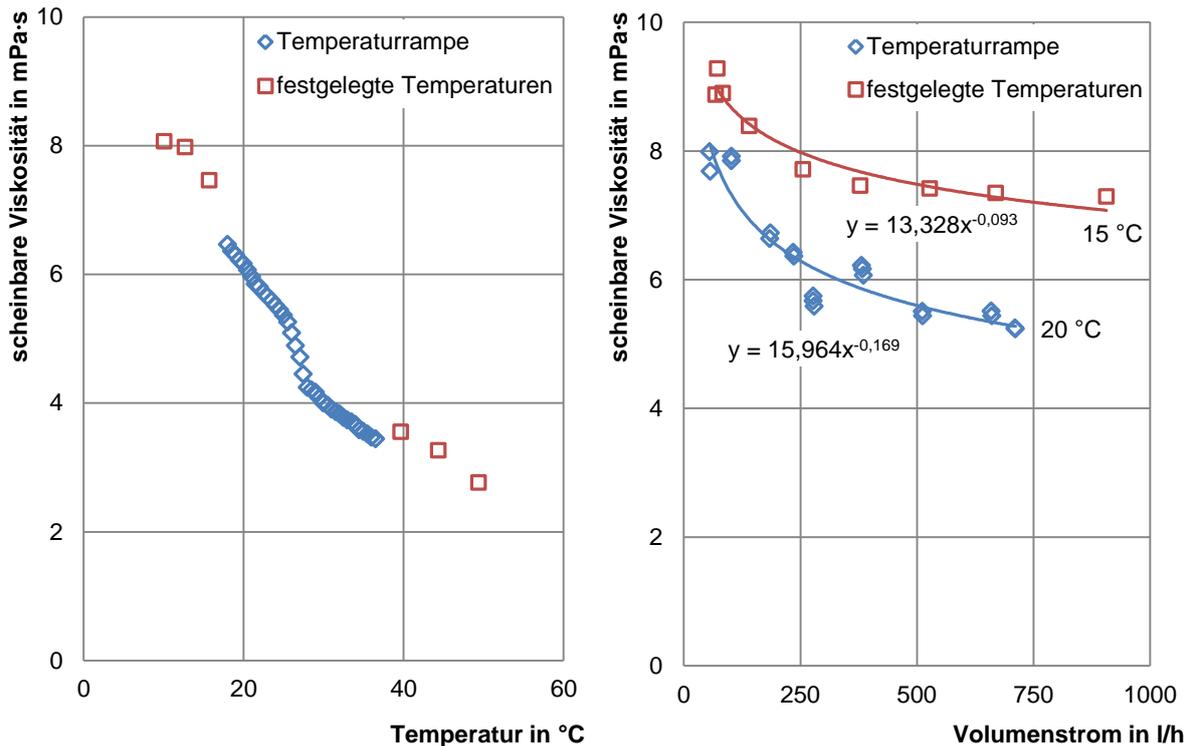


Abbildung 5-12: Vergleich von Temperaturrampen mit festgelegten Temperaturen bei ca. 400 l/h (links) und 15 bzw. 20 °C (rechts)

### 5.3 Übersicht der Messdaten

#### 5.3.1 Exemplarische Darstellung von Rohdaten

In Abbildung 5-13 sind die in 0,5 K-Schritten zusammengefassten Rohdaten Volumenstrom und Druckdifferenz einer Messung von PCS-35 in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Die Messung wurde als Temperaturrampe in der Messstrecke D22 bei einem ungefähren Volumenstrom von 600 l/h durchgeführt. Es ist deutlich erkennbar, dass sich der Volumenstrom über den Verlauf der Messung verändert und von zunächst ca. 500 l/h bei 10 °C bis 700 l/h bei 55 °C ansteigt. Gleichzeitig sinkt die Druckdifferenz mit zunehmender Temperatur von ungefähr 35 mbar auf ca. 11 mbar ab. In den Verläufen beider Datenkurven ist ein deutlicher Sprung um die Temperatur von 28 °C erkennbar, bei der das Paraffin seinen Schmelzpunkt aufweist.

In der Abbildung ist ebenfalls die scheinbare Viskosität eingezeichnet, die aus den Rohdaten berechnet werden kann. Diese sinkt wie die Druckdifferenz mit zunehmender Temperatur ab und weist beim Phasenwechsel einen Sprung auf. Während die scheinbare Viskosität bei 10 °C noch 20 mPa·s beträgt, sinkt deren Wert bis auf 5 mPa·s bei 55 °C ab. Auf diese Viskositätsänderungen werden auch die Veränderungen in Volumenstrom und Druckdifferenz zurückgeführt. Da durch die sinkende Viskosität weniger Energie dissipiert wird, nehmen die Druckdifferenz ab und der Volumenstrom zu.

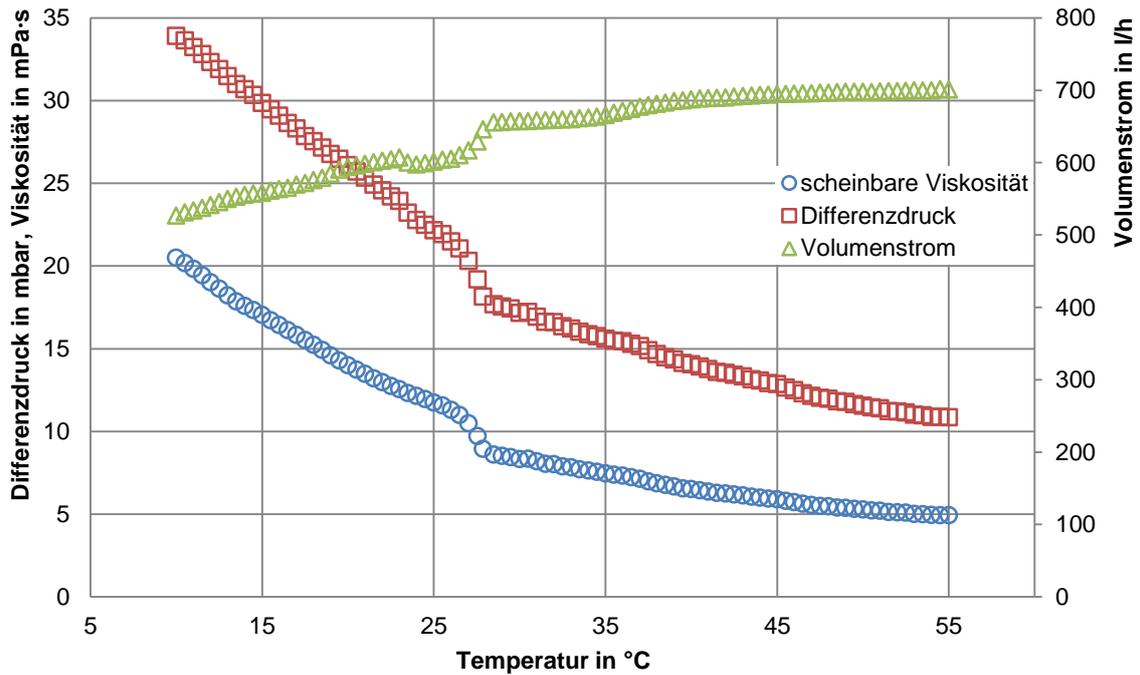


Abbildung 5-13: Messdaten von PCS-35 in der Messstrecke D22 bei einem eingestellten Volumenstrom von 600 l/h

### 5.3.2 Erstellung von Fließkurven aus Rohdaten

In Abbildung 5-14 ist der Datensatz von Messungen bei 20 °C mit PCS-35 dargestellt, welcher zuvor um fehlerhafte Messdaten bereinigt wurde. Im linken Diagramm sind die Rohdaten bestehend aus Druckdifferenz und Volumenstrom nach Rohrdurchmesser getrennt aufgetragen. Die Aufteilung nach dem Rohrdurchmesser ist notwendig, da die Verläufe deutlich unterschiedliche Steigungen aufweisen. In der Auftragung erscheinen die Steigungen jeweils nahezu linear.

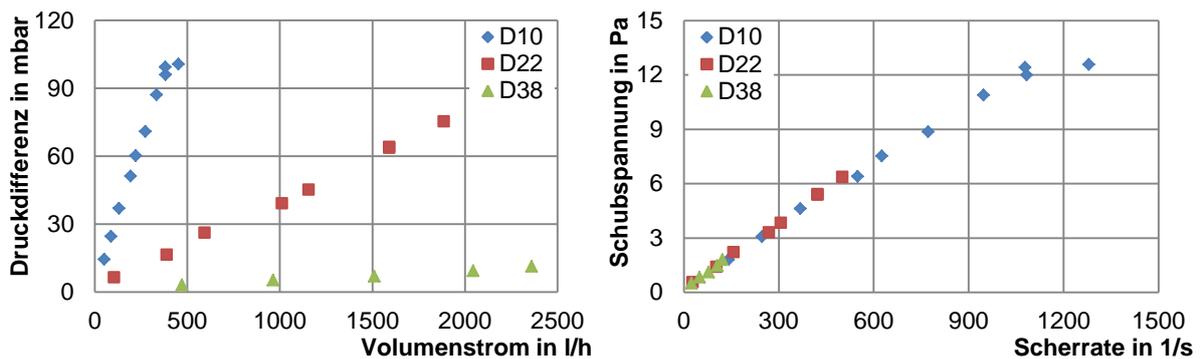


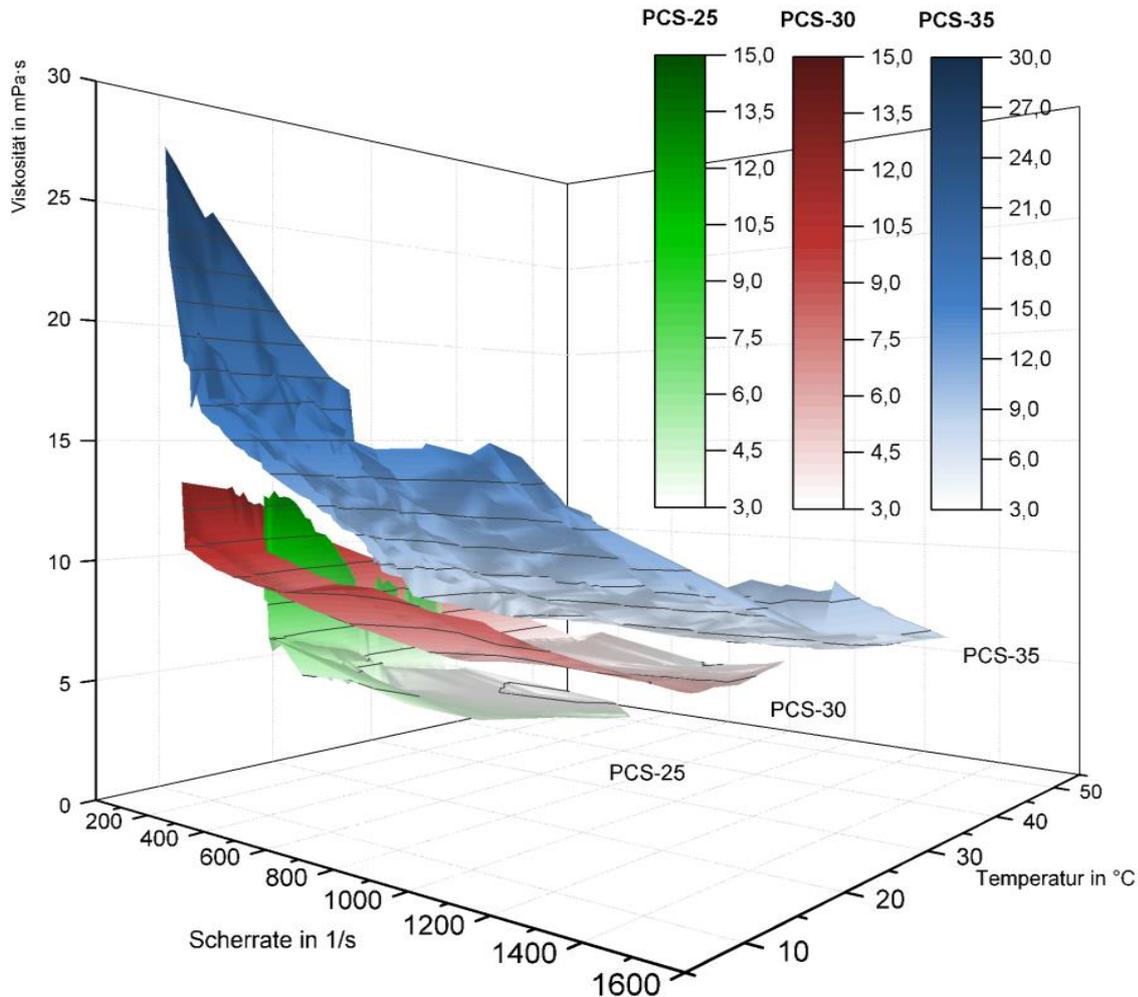
Abbildung 5-14: Darstellung der Rohdaten (links) und zugehöriger Fließkurve (rechts) von PCS-35 bei 20 °C

Durch die Weiterverarbeitung der Messdaten zu Schubspannung und Scherrate wird die Abhängigkeit der Werte vom Rohrdurchmesser aufgehoben. Die entsprechende Fließkurve, die mit zunehmender Scherrate leicht abflacht, ist im rechten Diagramm zu erkennen.

### 5.3.3 Übersicht der gesamten Messdaten

In Abbildung 5-15 sind alle verwerteten Messpunkte aus dem Rohrviskosimeter in Form eines gestapelten dreidimensionalen Diagramms dargestellt. Die Viskosität ist hier abhängig von Scherrate, Temperatur und Paraffinkonzentration aufgetragen und umfasst einen Wertebereich von 0 bis

30 mPa·s. Die Scherraten von 0 bis 1600 1/s und die Temperaturen von 10 bis 55 °C entsprechen dem Versuchsplan. In dieser Darstellung ist bereits zu erkennen, dass mit zunehmender Scherung ebenso wie mit zunehmender Temperatur eine Verringerung der Viskosität einhergeht. Eine höhere Paraffinkonzentration steigert die Viskosität des resultierenden Fluids. Zur besseren Visualisierung sind die Ebenen der Messdaten ihrer Viskosität entsprechend eingefärbt. Die Farbskala reicht bei PCS-35 von 3 bis 30 mPa·s und bei PCS-25 und PCS-30 von 3 bis 15 mPa·s.



**Abbildung 5-15: Auftragung der gesamten Messdaten als Viskosität über Scherrate und Temperatur für PCS-35 (oben), PCS-30 (Mitte) und PCS-25 (unten)**

In der Ebene der 35-prozentigen Dispersion ist erkennbar, dass im Bereich geringer Scherraten und Temperaturen, ebenso wie bei hohen Scherraten und Temperaturen, weniger Messdaten vorliegen als im Bereich mittlerer Werte. Dadurch scheinen die Flächen spitz zuzulaufen. Grund dafür ist, dass sehr niedrige Scherraten nur mit geringen Volumenströmen eingestellt werden können. Damit bekommen Messabweichungen einen hohen Einfluss, sodass viele Messdaten verworfen werden müssen. Bei sehr hohen Scherraten in Verbindung mit hohen Temperaturen sinkt die Viskosität stark ab, wodurch das Fluidverhalten von laminar zu turbulent umschlägt. Diese Messdaten stehen ebenfalls nicht für die Auswertung zur Verfügung. Gut sichtbar ist bei PCS-35 der starke Anstieg der Viskosität unter geringer Scherung. Mit zunehmender Temperatur ist eine Verringerung der Viskosität zu beobachten. Bei PCS-35 ist in der Darstellungsebene der Viskosität in Abhängigkeit von der

Temperatur mit Erreichen des Schmelzpunkts von 28 °C ein abrupter starker Abfall der Viskositäts-  
werte zu erkennen.

Für PCS-30 liegen weniger verwertbare Messdaten vor als für PCS-35, da die Viskositätswerte  
insgesamt niedriger sind und der Umschlag vom laminaren in den turbulenten Zustand bereits bei  
geringeren Volumenströmen erfolgt. Auch sind die Auswirkungen von Messfehlern im Bereich  
niedriger Werte größer, da die absoluten Messwerte geringer sind. Der Verlauf ist an den Seiten  
leicht gewölbt und im Vergleich mit der 35-prozentigen Dispersion etwas flacher.

Die Anzahl der verwertbaren Messdaten von PCS-25 ist gegenüber denen von PCS-30 nochmals  
reduziert. Neben der im Vergleich zur 30-prozentigen Dispersion verringerten Viskosität ist dies auch  
auf eine geringere Zahl von Messpunkten zurückzuführen. Auffällig ist die Überschneidung der  
Messdaten mit PCS-30 bei geringen Scherraten, die auf hohe relative Messunsicherheiten aufgrund  
der niedrigen Viskosität und Scherrate zurückgeführt wird. Verglichen mit PCS-30 ist der Viskositäts-  
abfall um den Schmelzpunkt deutlicher zu erkennen.

## 5.4 Einflussgrößen auf das Fluidverhalten

Die in Abschnitt 4.1 genannten Einflüsse auf die Fließeigenschaften und die Abbildung in einem  
Fluidmodell werden im Folgenden dargestellt. Hierzu werden stets die zuvor nach Weissen-  
berg/Rabinowitsch (vgl. Abschnitt 2.3.5) korrigierten Daten von Scherrate und Viskosität verwendet.  
Die dreidimensionale Darstellung aus Abbildung 5-15 wird dazu in detaillierte zweidimensionale  
Abschnitte unterteilt.

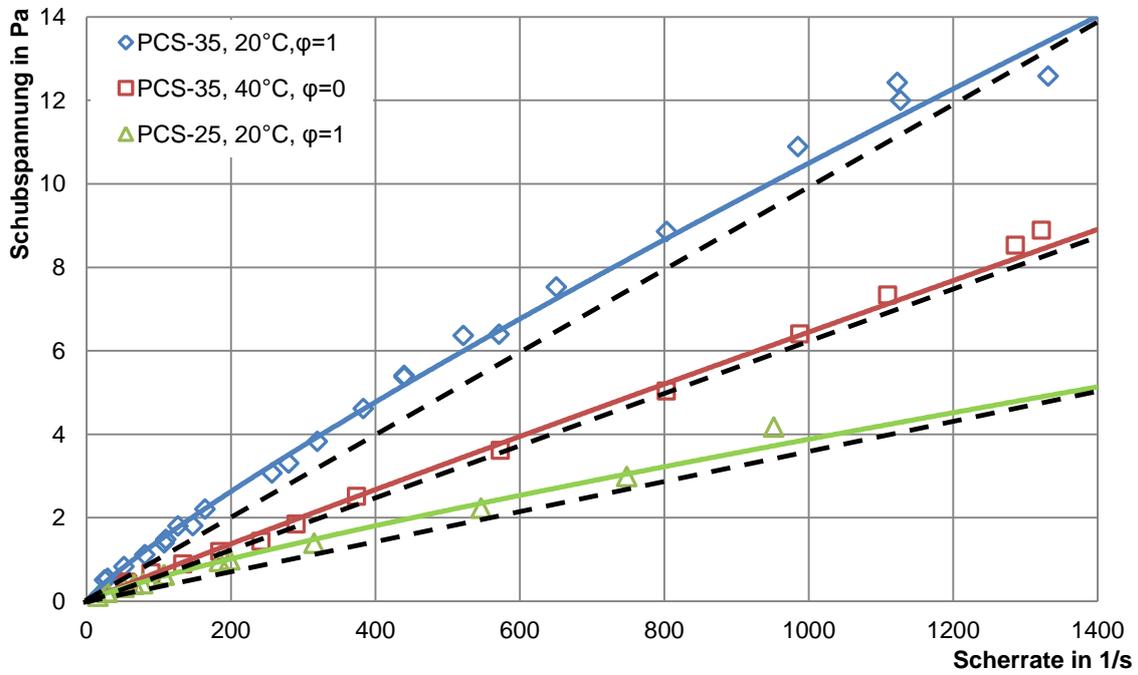
### 5.4.1 Scherrate

In Abschnitt 2.3.2 wurde Dispersionen allgemein bereits ein scherratenabhängiges Fließverhalten  
zugeordnet. Diese Zuordnung wird durch die Messungen im Rohrviskosimeter bestätigt und ist in  
Abbildung 5-16 und Abbildung 5-17 exemplarisch für einige Messpunkte dargestellt.

Abbildung 5-16 zeigt die Auftragung der Schubspannung in Abhängigkeit von der Scherrate. Die  
gezeigten Datensätze bilden die Messungen der höchsten (PCS-35) und niedrigsten (PCS-25) vermes-  
senen Paraffinkonzentrationen sowie von Temperaturen oberhalb ( $\varphi = 0$ ) und unterhalb ( $\varphi = 1$ )  
vom Schmelzpunkt der Paraffinfraktion ab. Die Messdaten umfassen Scherraten von 0 bis 1400 1/s  
und Schubspannungen bis 14 Pa. Die Probe PCS-35 mit einer Temperatur von 20 °C zeigt die höchste  
Schubspannung. Oberhalb des Schmelzpunkts sind die Werte mit 9 Pa anstelle von 14 Pa deutlich  
geringer. Noch geringer sind die Schubspannungen, die sich in der Probe mit 25 % Paraffinanteil  
einstellen, obwohl diese Werte bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunkts aufgenommen  
wurden.

Die Punkte der Messungen bei 20 °C sind über eine Potenzfunktion mit einer Ausgleichskurve  
verbunden. Entsprechend dem Potenzgesetz (vgl. Gleichung 2-42) unterscheiden sich diese Kurven in  
der Steigung, welche dem Konsistenzfaktor  $K$  entspricht, und dem Exponenten, welcher dem  
Fließindex  $n$  entspricht. Zum Vergleich sind Kurven mit linearer Steigung als gestrichelte Linien  
eingezeichnet. Diese würden entstehen, wenn nur der Punkt mit der höchsten Scherrate vermessen  
worden wäre. Aus der Auftragung wird eine Differenz zwischen der linearen und der potenziellen  
Annäherung von bis zu 1 Pa deutlich.

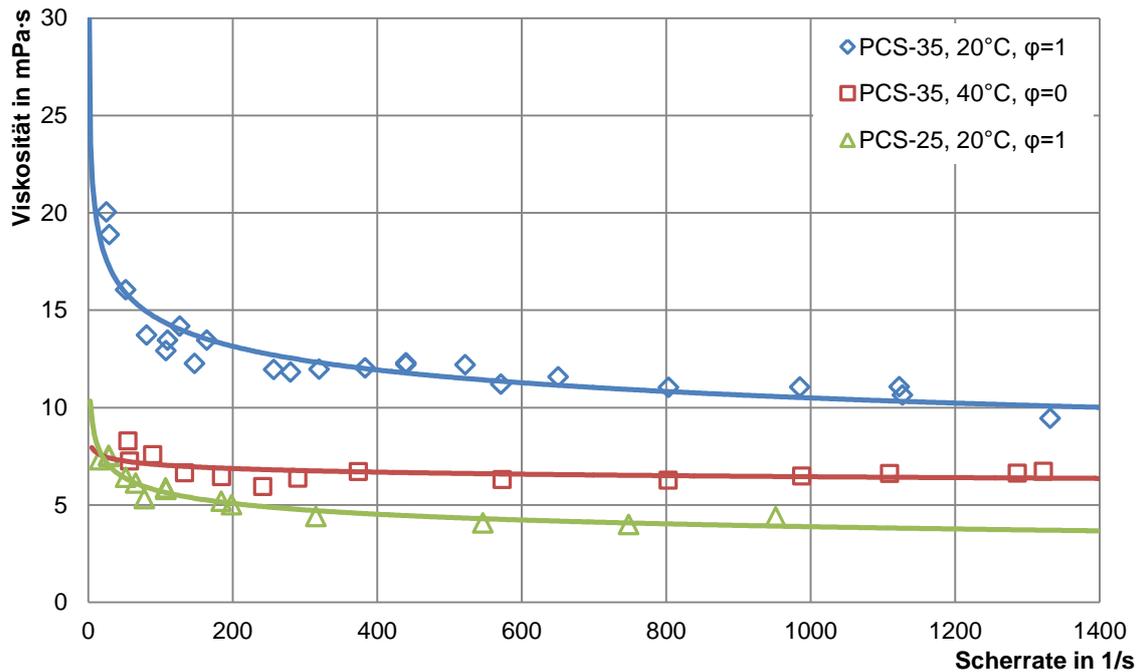
Daraus geht hervor, dass der Zusammenhang zwischen Schubspannung und Scherrate nicht linear ist, sondern dem Potenzgesetz entspricht. Dieses Verhalten ist für Dispersionen mit dem vorliegenden Anteil disperser Phase zu erwarten. Da die Schubspannung mit zunehmender Scherrate stärker vom linearen Verlauf abweicht, ist im Vergleich mit Abbildung 2-13 ersichtlich, dass die Dispersion ein leicht scherverdünnendes Verhalten aufweist.



**Abbildung 5-16: Scherratenabhängigkeit der Schubspannung (gestrichelt: lineare Vergleichsgerade)**

In Abbildung 5-17 sind dieselben Datensätze wie zuvor als Viskosität in Abhängigkeit von der Scherrate aufgetragen. Darin sind den Messdaten Ausgleichskurven in Form von Potenzfunktionen hinzugefügt. Diese Darstellungsform verdeutlicht die Scherratenabhängigkeit des Fluidverhaltens. Die Viskosität der Probe mit 35 % Paraffin sinkt unterhalb des Schmelzpunkts mit wachsender Scherrate deutlich ab. Die Messwerte nehmen im Scherratenbereich von 0 bis 200 1/s von zunächst 20 mPa·s auf ungefähr 13 mPa·s ab und folgen anschließend einem annähernd linearen Verlauf bis zu einer Scherrate von 1400 1/s und einer zugehörigen Viskosität von 10 mPa·s. Bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunkts zeigen Werte einen flacheren Verlauf. Allerdings liegen erst ab Scherraten von ca. 50 1/s Viskositätswerte vor. Diese sinken zunächst von 8,5 auf 7 mPa·s ab und verbleiben dort bis zu hohen Scherraten. Der Datensatz von PCS-25, der bei einer Temperatur von 20 °C erhoben wurde, zeigt einen ähnlichen Verlauf wie der von PCS-35 bei der gleichen Temperatur. Die absoluten Werte sind jedoch deutlich geringer. Die Viskositätswerte sinken bei niedrigen Scherraten zunächst von 7 bis 5 mPa·s und im weiteren Verlauf schließlich auf ca. 4 mPa·s ab.

Aus der Abbildung wird neben dem scherverdünnenden Verhalten ersichtlich, dass mit zunehmender Paraffinkonzentration die absolute Viskosität steigt und auch das scherverdünnende Verhalten ausgeprägter wird. Bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunkts nimmt die Scherratenabhängigkeit stark ab. Weitere Viskositätskurven in Abhängigkeit der Scherrate werden in den nächsten Abschnitten zur Verdeutlichung der anderen Einflüsse gezeigt.



**Abbildung 5-17: Scherratenabhängigkeit der Viskosität von PCS-25 und PCS-35 bei verschiedenen Phasenzuständen**

#### 5.4.2 Temperatur

Neben der Scherrate übt die Temperatur einen großen Einfluss auf die Viskosität der Dispersion aus. Dieser Einfluss gilt für die meisten Stoffe (vgl. Abschnitt 2.3.3), wobei ideale Stoffe einen Zusammenhang entsprechend der Arrheniusgleichung (Gleichung 2-17) aufweisen.

##### Viskosität in Abhängigkeit von der Temperatur

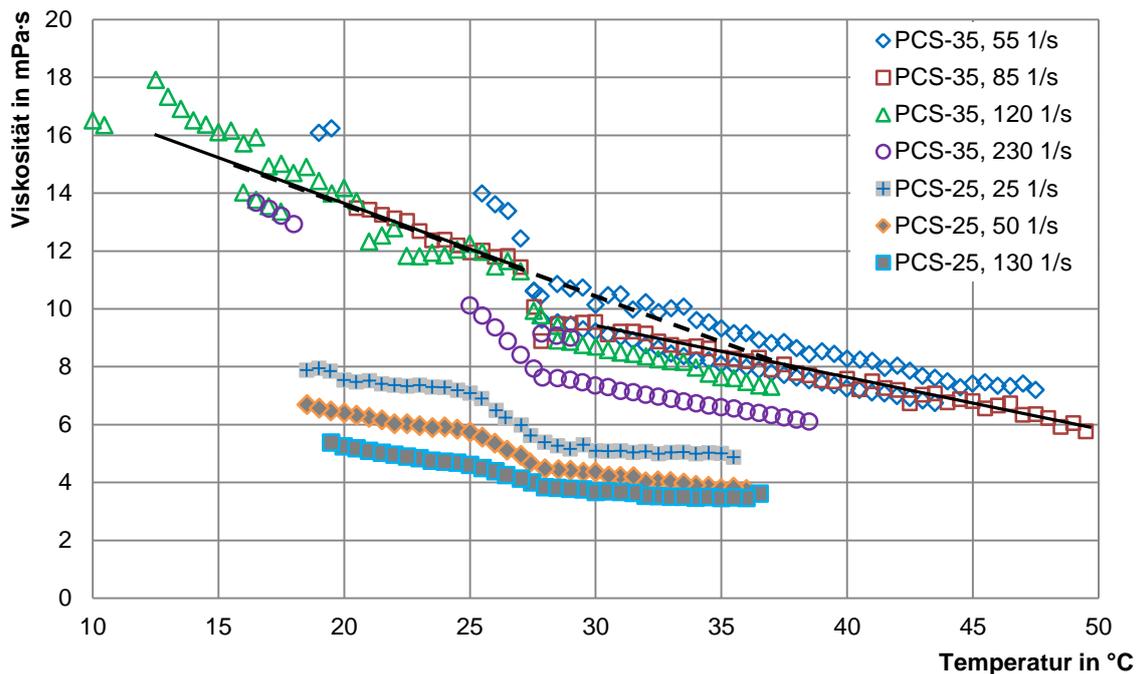
In Abbildung 5-18 ist die Temperaturabhängigkeit der Viskosität anhand exemplarisch ausgewählter Datensätze dargestellt. Aufgrund der besseren Übersichtlichkeit werden nur Messdaten von PCS-35 und PCS-25 abgebildet und jene von PCS-30 ausgelassen. Da mit zunehmender Temperatur die Viskosität des Fluids abnimmt, ändern sich die Scherraten über den Temperaturbereich. Die Messdaten der einzelnen Kurven stammen daher jeweils aus mehreren Messreihen mit ähnlichen Scherraten und sind um  $\pm 5\%$  vom angegebenen Wert klassiert. Da diese Klassierung bei höheren Scherraten aufgrund größerer Unterschiede nicht möglich ist, beschränkt sich diese Darstellung auf eine maximale Scherrate von 230 1/s. Im unteren Scherratenbereich wird ebenfalls nur ein Ausschnitt der gemessenen Daten eingezeichnet.

Die Viskositätswerte der 35-prozentigen Dispersion reichen von 18 mPa·s bei einer Scherrate von 120 1/s und einer Temperatur von 12,5 °C bis zu 6 mPa·s bei 85 1/s und 50 °C. Die aufgetragenen Messreihen umfassen Scherraten von 55 bis 230 1/s. Bei PCS-25 sind Viskositäten zwischen 8 und 3,5 mPa·s bei Scherraten von 25 bis 130 1/s abgebildet. Die Viskosität nimmt antiproportional zur Temperatur ab. Die Verläufe der Messdaten sind jeweils bei Temperaturen unter- und oberhalb des Schmelzbereichs nahezu linear. Zur Verdeutlichung sind für die Messdaten von PCS-35 mit 85 1/s entsprechende Linien eingezeichnet. Es ist auch erkennbar, dass die Verläufe vor und nach dem Schmelzbereich unterschiedliche Steigungen aufweisen. Mit einer gestrichelten Linie, die den Verlauf

der Messdaten unterhalb des Schmelzbereichs fortführt, wird der Unterschied der Steigungen verdeutlicht.

Im Bereich des Phasenwechsels, zwischen 25 und 30 °C, nimmt die Viskosität mit steigender Temperatur deutlich stärker ab als außerhalb dieses Bereichs. Bei den Messdaten von PCS-35 und der Scherrate um 85 1/s nimmt die Viskosität von 11,5 mPa·s bei 27 °C auf 9,5 mPa·s bei 29 °C ab. Ebenfalls deutlich erkennbar ist diese Reduktion der Viskosität bei der Scherrate um 230 1/s. Hier sinkt die Viskosität von 10 auf 7 mPa·s im Temperaturbereich von 25 bis 28 °C. Die Messdaten der Probe mit 25 % Paraffin weisen einen leicht verringerten Sprung auf. Bei einer Scherrate um 50 1/s sinkt die Viskosität zwischen 25 und 28 °C von 6 auf 4,5 mPa·s ab. Während die Differenz der Viskosität vor und nach dem Phasenwechsel bei einer Scherrate um 25 1/s bei ungefähr 2 mPa·s liegt, ist bei der höheren Scherrate von 130 1/s nur noch eine Differenz von ca. 0,5 mPa·s zu erkennen.

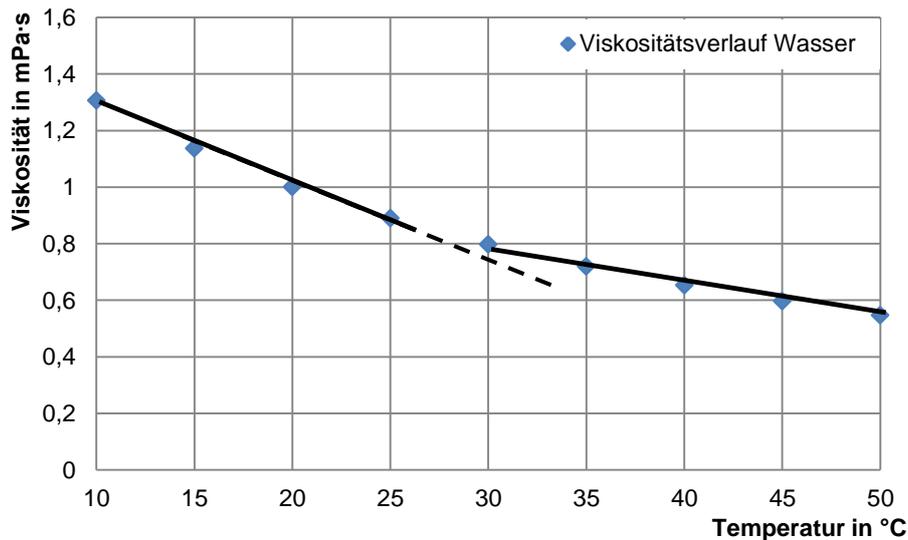
Der Vergleich mehrerer Kurven mit unterschiedlichen Scherraten zeigt weiterhin, dass bei konstanter Temperatur die Viskosität mit zunehmender Scherrate sinkt. Auch der Viskositätsunterschied zwischen den unterschiedlichen Paraffinkonzentrationen ist gut zu erkennen. Die Viskositätswerte von PCS-35 sind bei gleichen Temperaturen stets deutlich größer als jene von PCS-25. Auch die Steigung der Kurvenverläufe ist bei den Messungen geringer Paraffinkonzentration gegenüber den Messungen von PCS-35 niedriger. Dieser Unterschied fällt sowohl ober- als auch unterhalb des Schmelzbereichs auf.



**Abbildung 5-18: Viskositätsverteilung von PCS-25 und PCS-35 abhängig von der Temperatur bei verschiedenen Scherraten (schwarz hervorgehoben: Sprung in Viskositätsverlauf)**

Die unterschiedliche Steigung der Viskositätsverläufe vor und nach dem Schmelzbereich zeigt einen Unterschied des Temperatureinflusses auf die Viskosität zwischen niedrigen und hohen Temperaturen. Es wird vermutet, dass diese Änderung des Temperatureinflusses auf die Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Wasser zurückzuführen ist. Der Literatur [Barnes 2000; Tadros 2010] zufolge wird die Temperaturabhängigkeit von Dispersionen rein von der kontinuierlichen Phase bestimmt, sofern es sich um ein einfaches Fluid handelt, bei dem keine temperaturabhängigen Partikelinterak-

tionen auftreten. Dabei korreliert die relative Temperaturabhängigkeit; eine Verdoppelung der Viskosität der kontinuierlichen Phase entspricht somit auch einer Verdoppelung der Viskosität der Dispersion. Wird der Viskositätsverlauf von Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur zum Vergleich herangezogen, zeigt dieser einen der Arrheniusgleichung (vgl. Abschnitt 2.3.3) entsprechenden exponentiellen Verlauf. Dieser wird in Abbildung 5-19 vereinfachend in zwei lineare Abschnitte unterteilt, wodurch eine deutliche Ähnlichkeit zum Verhalten des PCS zu beobachten ist. Wird der Quotient aus den Steigungen der beiden linearen Abschnitte gebildet, ergibt sich mit einem Wert von 2,2 eine sehr ähnliche Steigungsänderung wie bei PCS (Quotient 2,0 bei PCS-35 mit 85 1/s).



**Abbildung 5-19: Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Wasser (vereinfachend in zwei lineare Abschnitte eingeteilt)**

Für den Bereich des Phasenwechsels gilt die Abhängigkeit von der Viskosität der kontinuierlichen Phase jedoch nur noch eingeschränkt, da zusätzlich der Unterschied im Verhalten von Teilchen und Tröpfchen einen Einfluss auf die Gesamtviskosität ausübt. Der Sprung in den Viskositätswerten im Schmelzbereich rührt daher, dass die Tröpfchen in Emulsionen in der Regel einen geringeren Reibungswiderstand verursachen als feste Teilchen in Suspensionen. Eine Verzahnung ineinander findet nicht statt und eine Ausrichtung in Strömungsrichtung ist aufgrund der Verformbarkeit einfacher möglich.

Bei verschiedenen Paraffinkonzentrationen treten deutliche Unterschiede auf. Diese lassen sich darauf zurückführen, dass die Auswirkungen der dispersen Phase bei höherer Konzentration stärker zum Tragen kommen. Neben der allgemein erhöhten Viskosität ist davon auch der abrupte Viskositätsabfall im Schmelzbereich betroffen. Darüber hinaus wird auch die Temperaturabhängigkeit durch den Paraffingehalt beeinflusst. Einen Einfluss auf dieses Verhalten übt die im Vergleich zu Wasser deutlich erhöhte Temperaturabhängigkeit von Paraffin aus (vgl. Abbildung Anhang B-1 (Viskositätsverlauf Paraffin) und Abbildung Anhang C-1 (Viskositätsverlauf Wasser)).

Bei niedrigen Scherraten ist der Viskositätssprung im Schmelzbereich ausgeprägter. Dieser Effekt ist darauf zurückzuführen, dass bei niedrigen Scherraten anomalviskoses Verhalten generell stärker auftritt. Teilchen sind in diesem Zustand noch kaum in der Strömung ausgerichtet, wohingegen Tröpfchen bei gleicher Scherrate leichter aneinander vorbeigleiten können.

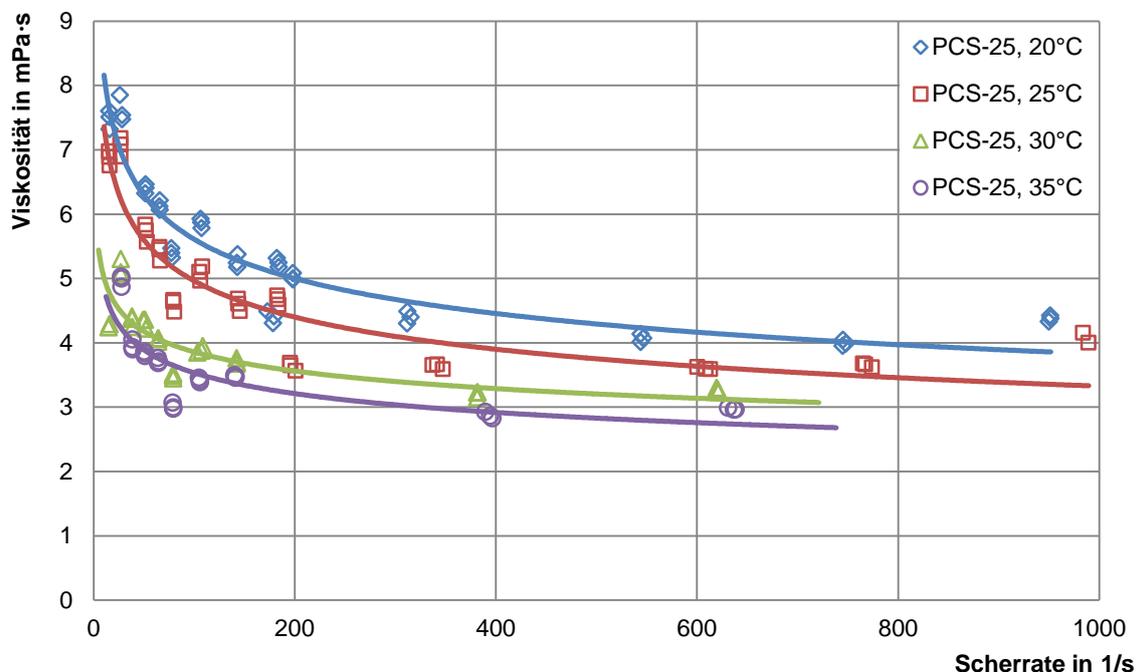
Außerhalb des Phasenwechselbereichs ist jeweils bei niedrigeren und höheren Temperaturen eine lineare Annäherung der Messdaten möglich. Das Verhalten im Bereich des Phasenwechsels wird in Abschnitt 5.4.3 noch eingehender behandelt.

### Viskositätskurven verschiedener Temperaturen

In Abbildung 5-20 bis Abbildung 5-22 sind ergänzend Scherratenverläufe von PCS-25, PCS-30 und PCS-35 in Temperaturschritten von 5 K dargestellt. Zusätzlich sind dem Potenzgesetz folgende Ausgleichskurven in die Abbildungen eingezeichnet.

Die Viskosität der in Abbildung 5-20 aufgetragenen Messdaten von PCS-25 reicht von 8 mPa·s bei Scherraten um 15 1/s und einer Temperatur von 20 °C bis zu 3 mPa·s nahe 600 1/s und 35 °C. Der Verlauf der Messdaten zeigt größtenteils eine gute Übereinstimmung mit dem Verlauf der potenziellen Ausgleichskurve. Die Messdaten bei 20 und 25 °C zeigen allerdings eine etwas größere Streuung von bis zu 1 mPa·s als jene bei 30 und 35 °C. Dort beträgt die Streuung bis zu 0,5 mPa·s.

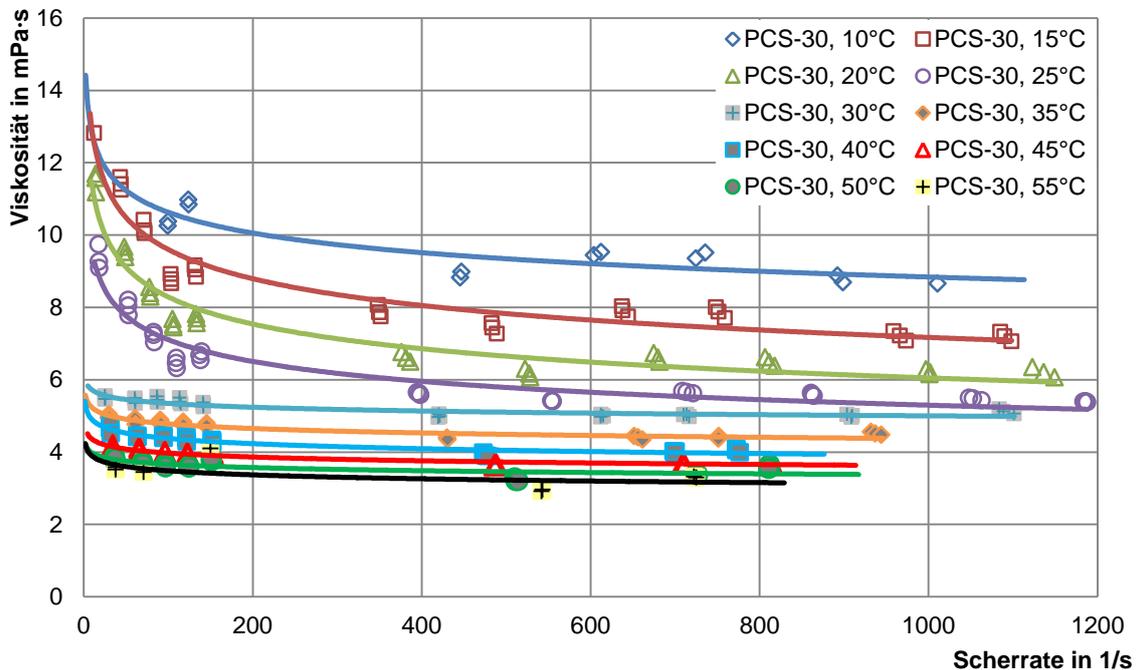
Zwischen den Viskositätskurven verschiedener Temperaturen sind unterschiedlich große Abstände. Ab einer Scherrate von 100 1/s ist der Abstand zwischen den Kurven von 20 und 25 °C nahezu konstant bei 0,5 mPa·s. Zwischen 25 und 30 °C, also im Bereich des Phasenwechsels, nimmt der Kurvenabstand zunächst auf 1 mPa·s zu und sinkt bei höheren Scherraten wieder auf ungefähr 0,5 mPa·s ab. Zwischen 30 und 35 °C stellt sich ab 100 1/s ein Abstand von ca. 0,3 mPa·s ein, der bis zu hohen Scherraten konstant bleibt. Im Bereich sehr niedriger Scherraten findet jeweils zwischen den Messkurven von 20 und 25 °C sowie 30 und 35 °C eine Annäherung statt. Je geringer die Scherraten sind, desto näher liegen die Viskositätswerte der Kurven beieinander. Im Schmelzbereich entsteht allerdings eine deutliche Lücke.



**Abbildung 5-20: Viskosität von PCS-25 in Abhängigkeit von der Scherrate bei verschiedenen Temperaturen**

Die Messdaten der Probe mit 30 % Paraffinkonzentration in Abbildung 5-21 umfassen Viskositätswerte von 3 bis 13 mPa·s in einem Scherratenbereich bis 1200 1/s. Die Temperaturen reichen von 10 bis 55 °C. Im Vergleich mit den Werten von PCS-25 fällt die erhöhte Viskosität bei gleichen Temperatu-

ren auf. Wie zuvor ist die Streuung der Messwerte um die Ausgleichsfunktion unterhalb der Schmelztemperatur höher als bei Temperaturen darüber. Gegenüber den Messwerten mit PCS-25 ist insgesamt eine etwas geringere Streuung zu beobachten.



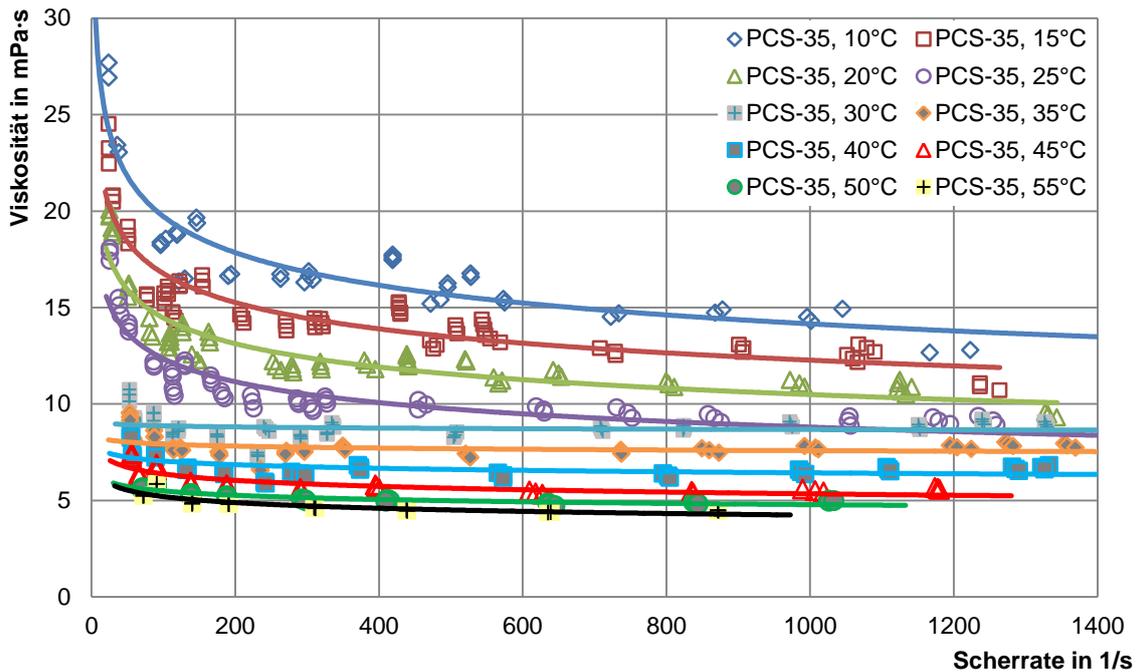
**Abbildung 5-21: Viskosität von PCS-30 in Abhängigkeit von der Scherrate bei verschiedenen Temperaturen**

Die Unterschiede im Kurvenverlauf zwischen Emulsion und Suspension sind deutlich zu erkennen. Im Temperaturbereich der Suspension zwischen 10 und 25 °C sind die Abstände zwischen den Kurven größer als bei den Temperaturen ab 30 °C. Zusätzlich sinkt allgemein der Abstand der Kurven mit zunehmender Temperatur. Das Verhältnis von Viskosität und Temperatur ist demnach nicht vollständig linear. Während bei geringeren Temperaturen die Kurvenverläufe steil sind und sich ein eindeutig scherverdünnender Effekt erkennen lässt, verlaufen die Viskositätskurven bei Temperaturen oberhalb von 30 °C deutlich flacher. Ein scherverdünnender Effekt ist noch bei sehr niedrigen Scherraten bis ca. 50 1/s sichtbar, anschließend bleibt die Viskosität jedoch nahezu konstant.

Wie bei PCS-25 nähern sich jeweils die Kurven der Suspension und Emulsion bei niedrigen Scherraten einander an. Zwischen den beiden Phasenzuständen wird jedoch bei niedrigen Scherraten der Abstand größer.

In Abbildung 5-22 sind Viskositätskurven von PCS-35 über den Temperaturbereich von 10 bis 55 °C aufgetragen. Die Viskositätswerte reichen von 4 bis 28 mPa·s bei Scherraten bis knapp 1400 1/s. Im Vergleich zu den Messungen von PCS-30 ist die Streuung der Messwerte um die Ausgleichskurven bei niedrigen Temperaturen deutlich erhöht. Bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunkts ist die Streuung wie bei PCS-30 sehr gering.

Die gezeigten Kurvenverläufe verhalten sich ähnlich wie bei den Messungen niedrigerer Paraffinkonzentration. Auch bei PCS-35 verringert sich der Abstand zwischen den Kurven mit zunehmender Temperatur. Auffällig ist, dass sich die Viskositätskurven von 25 und 30 °C ab einer Scherrate von ca. 900 1/s so stark einander annähern, dass sie sich überschneiden. Damit ist deutlich erkennbar, dass die Viskositätskurve der Suspension eine stärkere Steigung aufweist als die der Emulsion.



**Abbildung 5-22: Viskosität von PCS-35 in Abhängigkeit von der Scherrate bei verschiedenen Temperaturen**

Die zuvor beobachtete Annäherung der Kurven bei niedrigen Scherraten ist ähnlich wie bei PCS-25 und PCS-30. Die Ausprägung ist jedoch etwas geringer als bei Abbildung 5-21. Dies kann damit zusammenhängen, dass die niedrigsten Scherraten, die bei PCS-35 gemessen wurden, etwas höher sind als jene von der Probe mit 30 % Paraffinanteil.

Die beobachteten Effekte legen nahe, dass zwischen den Einflüssen von Scherrate und Temperatur auf die Viskosität eine Interaktion stattfindet. Insbesondere durch den Phasenwechsel verändert sich der Verlauf der Viskositätskurven deutlich. Während bei Temperaturen unterhalb des Phasenwechsels ein deutlich scherverdünnender Effekt zu beobachten ist, verlaufen die Viskositätskurven bei Temperaturen ab 30 °C fast linear. Die Stärke des scherverdünnenden Effekts ist demnach im vollständig flüssigen Zustand der Dispersion deutlich geringer, als wenn der Paraffinanteil im festen Zustand vorliegt. Dies führt dazu, dass sogar eine Überschneidung der Viskositätskurven unterschiedlicher Temperaturen möglich ist, da das Fluidverhalten im Schmelzbereich umschlägt.

Es fällt auf, dass bei höheren Temperaturen grundsätzlich eine geringere Streuung zu beobachten ist. Weiterhin sind die Abstände zwischen den Viskositätskurven bei den höheren Temperaturen ab 45 °C, insbesondere bei Scherraten ab 200 1/s, deutlich geringer als bei den niedrigeren Temperaturen. Der in Abbildung 5-18 festgestellte lineare Einfluss der Temperatur gilt folglich nur für niedrigere Scherraten oder niedrige Temperaturen.

Bei sehr geringen Scherraten nähern sich jeweils die Kurven der Suspension und Emulsion einander an. Für eine Beurteilung, wie weit diese Annäherung stattfindet, wären weitere Messungen bei Scherraten nahe 0 1/s erforderlich.

### 5.4.3 Phasenzustand

Im vorigen Abschnitt wurde bereits gezeigt, dass bedingt durch den Phasenwechsel eine deutliche Änderung im Fließverhalten einsetzt. Der Phasenzustand wird hier definiert als Verhältnis festen

Paraffins zum gesamten Paraffinanteil in der Dispersion (Gleichung 5-1). Ist das Paraffin vollständig erstarrt, ergibt sich also  $\varphi = 1$ .

$$\varphi = \frac{\text{Paraffinanteil}_{fest}}{\text{Paraffinanteil}_{gesamt}} \quad \text{Gleichung 5-1}$$

Für die Auswertung wird der Anteil festen Paraffins ausschließlich über die Temperatur zugeordnet. Eine genauere Feststellung des Phasenzustands ist möglich, wenn zusätzlich die Dichteänderung mit einbezogen wird (vgl. [Wronski 2010; Eisele 2015]). Für die Darstellung des Zusammenhangs von Phasenzustand und Viskosität reicht jedoch bereits die vereinfachte Zuordnung über die Temperatur. Aus der DSC-Messung in Abbildung 3-2 (vgl. auch Anhang B) geht hervor, dass der Bereich des Phasenwechsels für die Schmelzkurve von reinem Parafol®18 von 25,5 bis 29 °C reicht. Da der Peak des Reinstoffs gut auszuwerten ist und sich die Breite des Schmelzbereichs durch das Dispergieren nicht verändern sollte, werden diese Daten für die Zuordnung des Phasenzustands verwendet. In einer weiteren Vereinfachung wird der Phasenzustand linear mit der Temperatur korreliert.

Zur Verdeutlichung ist in Abbildung 5-23 (links) ein vergrößerter Ausschnitt des Phasenwechselbereichs aus Abbildung 5-18 gezeigt. Da der Einfluss des Phasenwechsels bei hohen Paraffinkonzentrationen und niedrigen Scherraten besonders deutlich zu erkennen ist, werden exemplarisch zwei Datensätze mit PCS-35 und Scherraten von 85 bzw. 120 1/s dargestellt. Für Daten mit der Scherrate 85 1/s sind lineare Ausgleichsgeraden für den Zusammenhang von Temperatur und Viskosität eingezeichnet und in Form gestrichelter Linien auch über den Phasenwechselbereich hinaus verlängert. Hierbei wird die unterschiedliche Steigung im vollständig flüssigen ( $\varphi = 0$ ) und festen ( $\varphi = 1$ ) Zustand der Paraffinfraktion nochmals verdeutlicht.

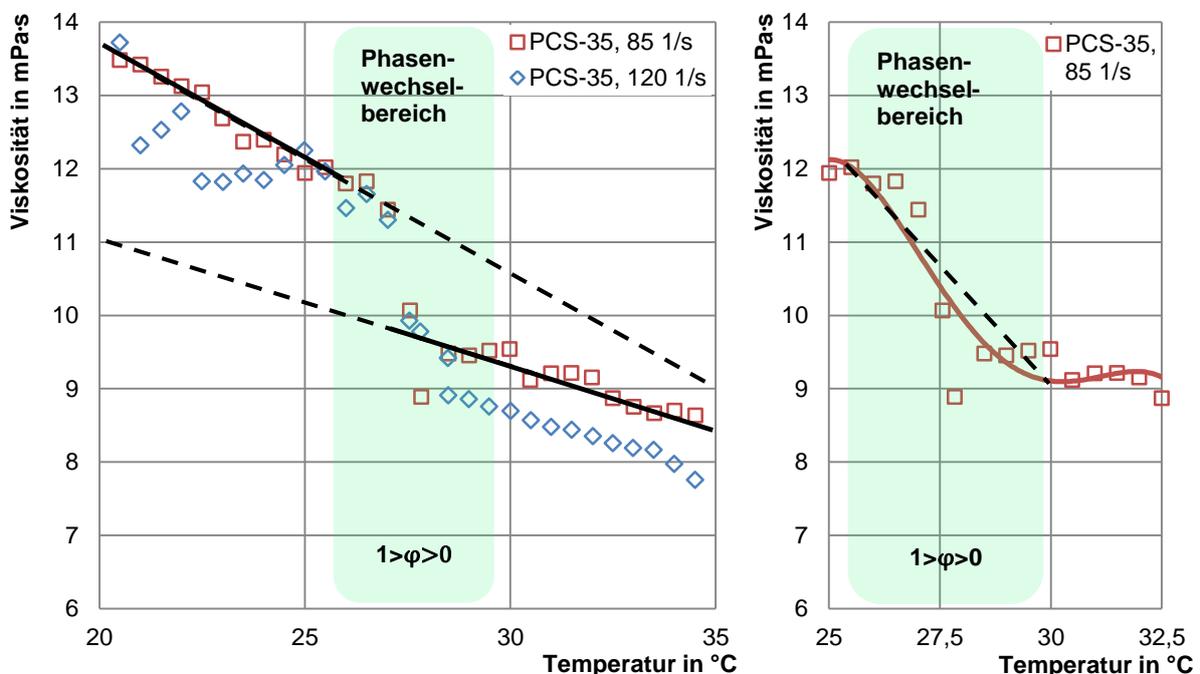


Abbildung 5-23: Änderung der Viskosität von PCS-35 im Phasenwechsel (rechts quartische Näherung)

Auf der rechten Seite ist eine quartische Näherung an die Datenpunkte mit Scherraten von 85 1/s ausgeführt. Wie im vorigen Abschnitt sind auch hier Datenpunkte mehrerer Messbereiche mit einer Schwankungsbreite von  $\pm 5$  1/s kombiniert. Die quartische Näherung bildet mit einem Be-

stimmtheitsmaß von nur 90 % keine exakte Übereinstimmung mit den Messwerten, eine Übereinstimmung des Verlaufs wird jedoch deutlich. Auch eine lineare Näherung ist möglich und mit einer gestrichelten Linie angedeutet. Damit verschlechtert sich für diesen Datensatz der Grad der Annäherung weiter auf ein Bestimmtheitsmaß von 70 %. Aufgrund der geringen Anzahl an Messdaten im Phasenwechsel ist das Bestimmtheitsmaß hier jedoch nur noch eingeschränkt aussagekräftig. Zudem weisen die Daten in diesem Bereich eine große Streuung auf.

Abbildung 5-24 zeigt einen Ausschnitt von Abbildung 5-22, in dem die Temperaturkurven um den Phasenwechsel vergrößert dargestellt werden. Dafür wird der Scherratenbereich auf Werte von 0 bis 400 1/s und der Viskositätsbereich auf Werte von 5 bis 20 mPa·s eingeschränkt. Zusätzlich sind die Temperaturkurven unterhalb des Schmelzpunkts blau und die oberhalb rot hinterlegt, um eine deutliche Abgrenzung aufzuzeigen.

Durch diese Farbgebung wird besonders hervorgehoben, dass bei niedrigen Scherraten der Abstand der Viskositätskurven zwischen Emulsion und Suspension – also im Bereich des Phasenwechsels – größer ist als innerhalb der jeweiligen Phase. Mit zunehmender Scherrate verringert sich der Abstand.

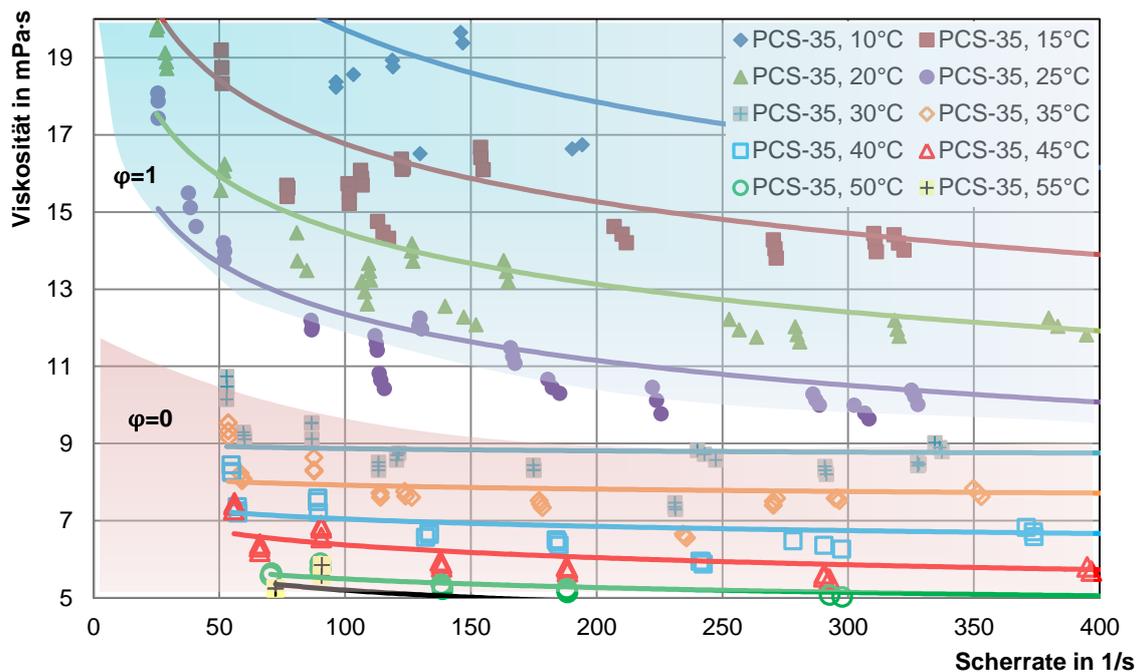


Abbildung 5-24: Änderung des Viskositätsverhaltens von PCS-35 im Phasenwechsel

#### 5.4.4 Paraffinkonzentration

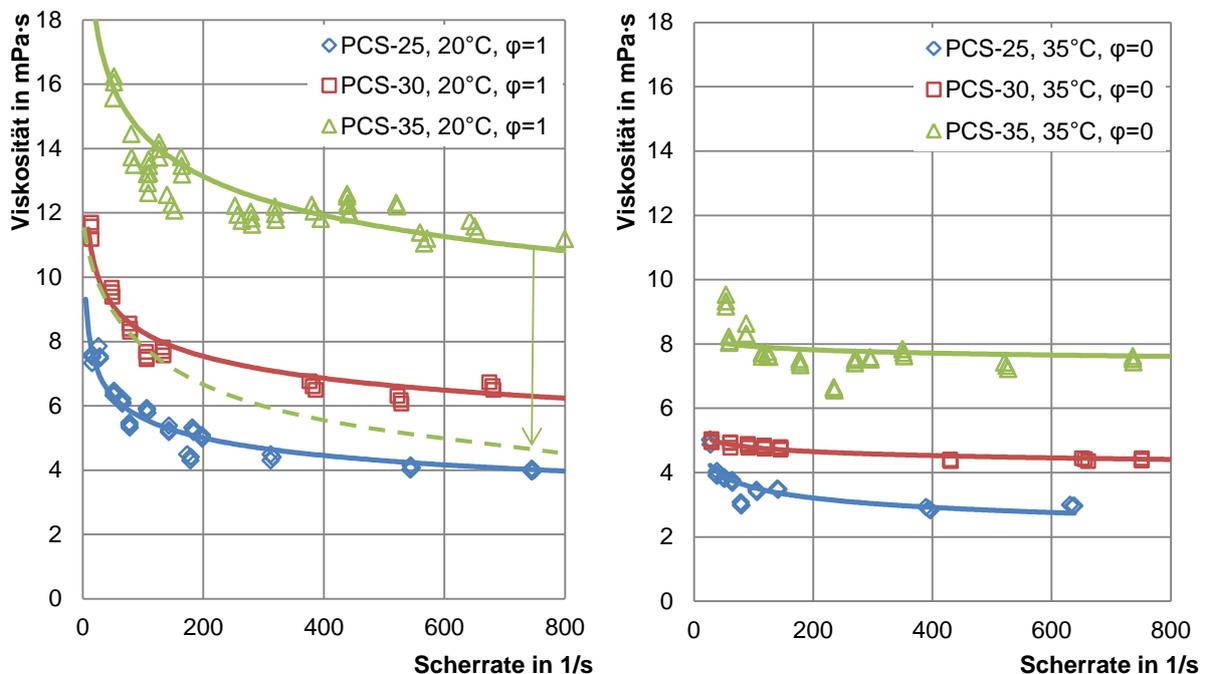
Mit der Paraffinkonzentration ist der Anteil an Partikeln verbunden, welche ein anomalviskoses Fluidverhalten verursachen. Die Auswirkungen unterschiedlicher Konzentrationen sind in Abbildung 5-25 dargestellt. In beiden Diagrammen sind Daten von PCS-25, PCS-30 und PCS-35 als Viskosität in Abhängigkeit von der Scherrate aufgetragen. Links sind Messdaten bei 20 °C dargestellt, bei denen die Paraffinfraktion folglich vollständig erstarrt ( $\varphi = 1$ ) vorliegt. Rechts sind Messungen bei 35 °C aufgetragen, bei denen das Paraffin vollständig geschmolzen ist ( $\varphi = 0$ ). In beiden Diagrammen ist die Skalierung der Viskosität auf 0 bis 18 mPa·s festgelegt, während der Scherratenbereich der Übersichtlichkeit halber auf Werte bis 800 1/s festgesetzt wurde. Zu den Messdatenverläufen sind

über Potenzfunktionen angenäherte Ausgleichskurven eingezeichnet. Die Viskositätskurven sind – wie in den vorigen Abschnitten bereits beschrieben – abhängig von der Scherrate und Temperatur.

Die Viskositätswerte der Probe mit 35 % Paraffinanteil liegen bei 20 °C zwischen 16 und 11 mPa·s. Dabei treten Streuungen um bis zu 1,5 mPa·s auf. Bei der geringeren Paraffinkonzentration von 30 % sind die Messwerte auf 11,5 mPa·s bei einer Scherrate von 15 1/s und bis 6 mPa·s bei höheren Scherraten reduziert. Die Streuung der Messwerte liegt unter 0,5 mPa·s. Mit der 25-prozentigen Dispersion wurden nochmals niedrigere Viskositätswerte gemessen. Diese betragen 8 mPa·s bei 15 1/s und 4 mPa·s bei ca. 750 1/s. Einzelne Werte weisen eine Streuung bis 1 mPa·s auf.

Im Vergleich der unterschiedlichen Konzentrationen flachen die Kurvenverläufe bei 25 und 30 % schnell ab, wohingegen der Verlauf bei 35 % deutlich steiler ist. Zur Veranschaulichung wird der Kurvenverlauf von PCS-35 als gestrichelte Linie über den Verlauf von PCS-30 projiziert. Neben dem Kurvenverlauf wird auch deutlich, dass die Viskositätsunterschiede zwischen den Konzentrationen nicht linear verlaufen. Der Abstand zwischen der Kurve von PCS-25 und PCS-30 ist deutlich geringer als jener zwischen PCS-30 und PCS-35.

Bei 35 °C, wenn die Proben als Emulsion vorliegen, ist die Viskosität gegenüber den niedrigeren Temperaturen deutlich verringert. Die Viskosität von PCS-35 nimmt Werte zwischen 9,5 mPa·s bei 50 1/s und 7,5 mPa·s bei 750 1/s an. Ein Messwert nahe 200 1/s weicht, mit einer Viskosität von nur 6,5 mPa·s, stark ab. Die Viskositätskurve flacht bereits bei geringen Scherraten deutlich ab und zeigt einen flacheren Verlauf als jene bei 20 °C. Die Probe PCS-30 weist bei 35 °C mit Viskositätswerten zwischen 5 und 4,5 mPa·s einen noch flacheren Kurvenverlauf auf. Auch bei PCS-25 zeigt die Viskositätskurve mit einem Verlauf von 4 bis 3 mPa·s nur eine sehr geringe Steigung. Bis auf einen Messwert bei ungefähr 100 1/s liegt nahezu keine Streuung vor.



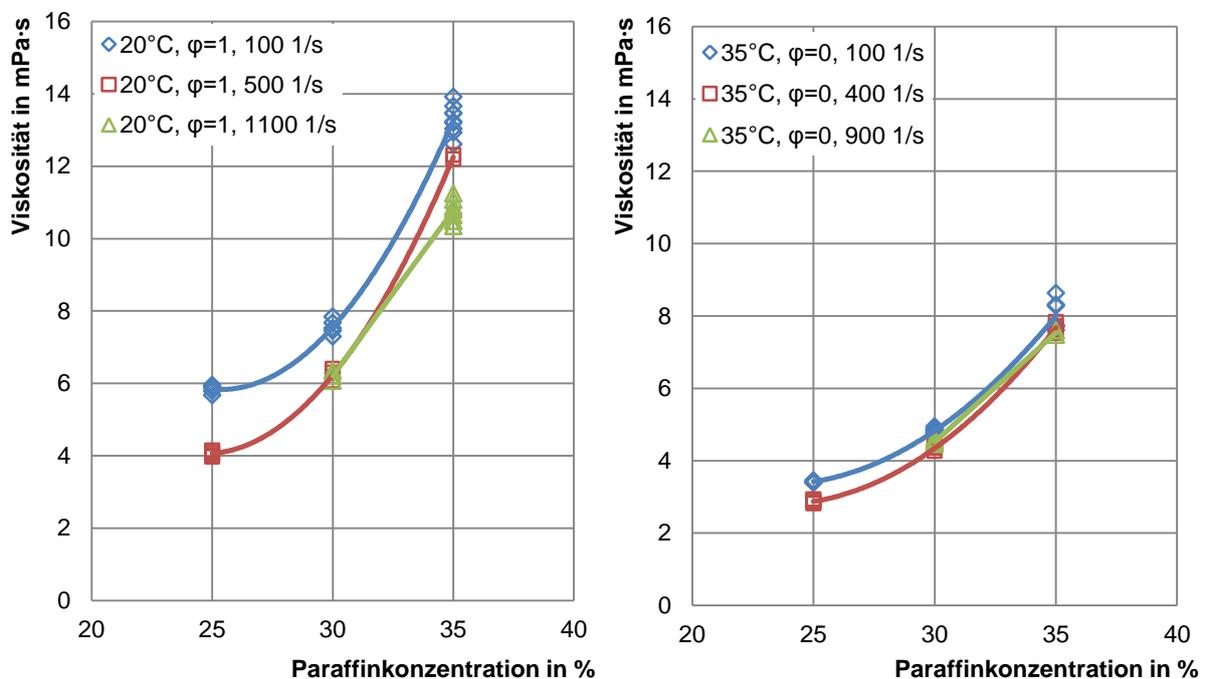
**Abbildung 5-25: Viskosität in Abhängigkeit von Paraffinkonzentration, Scherrate und Phasenzustand**

Im Vergleich zu den Verläufen der Suspensionen ist der Viskositätsunterschied zwischen den verschiedenen Konzentrationen bei den Emulsionen geringer. Allerdings zeigt sich ebenfalls ein nicht-

linearer Anstieg der Viskosität mit steigender Konzentration. Der Abstand zwischen den Kurven mit 25 und 30 % ist geringer als jener zwischen 30 und 35 %. Emulsion und Suspension unterscheiden sich neben den abweichenden Viskositätswerten noch deutlich im Kurvenverlauf. Dieser ist bei den Emulsionen weniger stark von der Scherrate beeinflusst. Bei den Emulsionen sind die Verläufe der unterschiedlichen Konzentrationen überdies deutlich ähnlicher als bei den Suspensionen. Insgesamt ist aber für beide Phasenzustände ein Einfluss der Konzentration auf die Scherratenabhängigkeit der Viskositätskurven festzustellen.

In Abbildung 5-26 ist eine andere Art der Auftragung gewählt, um den Zusammenhang zwischen Viskosität und Paraffinkonzentration zu verdeutlichen. Im linken Diagramm ist für Messungen bei 20 °C ( $\varphi = 1$ ) direkt die Viskosität in Abhängigkeit vom Paraffinanteil mit drei konstanten Scherraten abgebildet. Für die Scherraten wurden Werte aus einem Bereich um  $\pm 10$  1/s um die Punkte 100, 500 und 1100 1/s gewählt. Im rechten Diagramm sind Messdaten, die bei 35 °C ( $\varphi = 0$ ) ermittelt wurden, bei Scherraten von 100, 400 und 900 1/s aufgetragen. Auch diese umfassen jeweils einen Bereich von  $\pm 10$  1/s um den angegebenen Wert. Aufgrund der geringen Viskosität von PCS-25 bei hohen Scherraten stellt sich bereits ein turbulentes Strömungsverhalten ein, weshalb für 1100 bzw. 900 1/s keine verwertbaren Daten für diese Probe vorliegen.

Die Viskositätswerte der Suspensionen reichen von 4 mPa·s bei Scherraten um 500 1/s und einer Paraffinkonzentration von 25 % bis 14 mPa·s bei 100 1/s und einer Konzentration von 35 %. Bei den Emulsionen im rechten Diagramm sind Viskositätswerte zwischen 3 mPa·s bei der 25-prozentigen Dispersion mit 400 1/s und 8,5 mPa·s bei einer Scherrate von 100 1/s und 35 % Paraffinanteil aufgetragen.



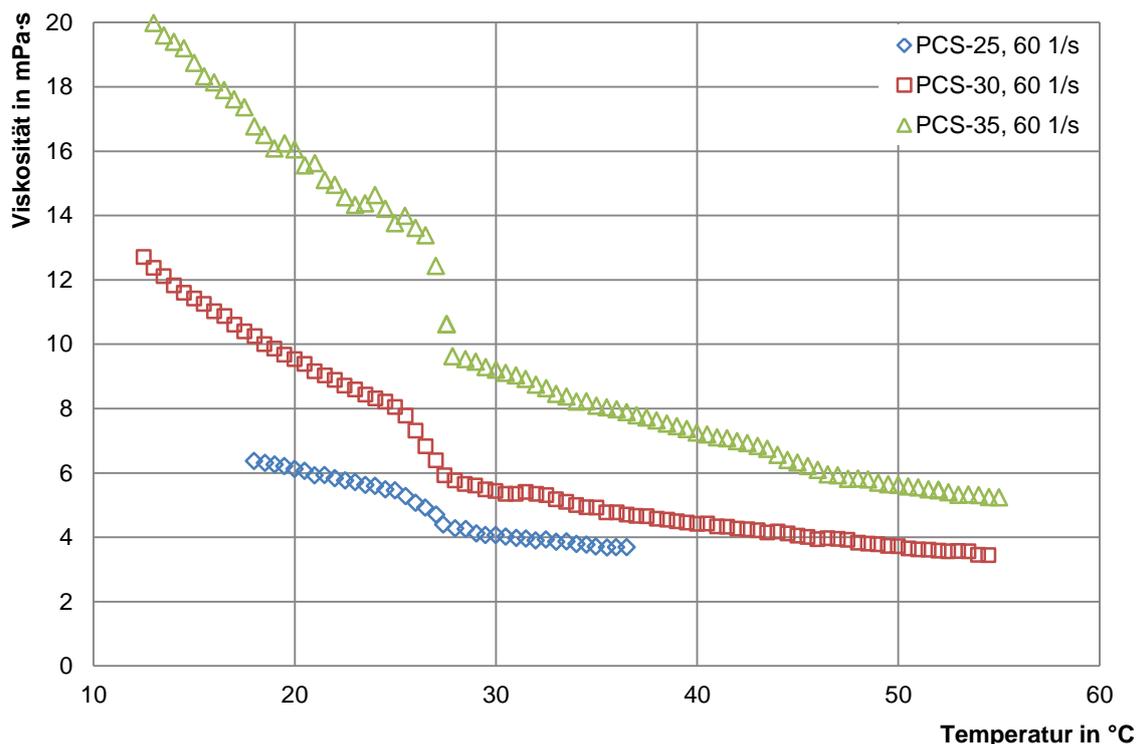
**Abbildung 5-26: Quadratischer Zusammenhang zwischen Paraffinkonzentration und Viskosität bei unterschiedlichen Scherraten**

Bei den eingetragenen Punkten von PCS-35 ist teilweise eine deutliche Streuung zu erkennen. Der Grund ist die Zusammenfassung von Scherratenbereichen um  $\pm 10$  1/s. Hinzu kommt die starke Scherratenabhängigkeit der Viskosität, insbesondere bei niedrigen Temperaturen und Scherraten.

Die einzelnen Punkte sind mit einer quadratischen angenäherten Ausgleichskurve verbunden, welche eine hohe Übereinstimmung zeigt. Die Viskosität steigt somit überproportional mit der Konzentration an.

Für die Messungen bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunkts ergibt sich ein Verlauf, der steiler ist als derjenige bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunkts. Die Abstände zwischen den Punkten gleicher Konzentration zeigen auch in dieser Darstellungsform den scherverdünnenden Effekt, da sich mit zunehmender Scherrate geringere Viskositäten einstellen. Der Effekt ist, wie zuvor bereits festgestellt, bei 35 °C geringer als bei 20 °C.

Abbildung 5-27 zeigt den Temperaturverlauf der Viskosität bei den drei verschiedenen Probenkonzentrationen von 25, 30 und 35 % Paraffin. Die mittlere Scherrate beträgt 60 1/s, wobei sich durch die temperaturabhängige Viskositätsänderung bei niedrigen Temperaturen geringere Scherraten und bei hohen Temperaturen entsprechend höhere Scherraten einstellen. Die Viskositätswerte von PCS-35 verlaufen von 20 mPa·s bei 13 °C bis zunächst 13 mPa·s bei 26 °C. Im Phasenwechsel fällt die Viskosität dann rapide bis auf 9,5 mPa·s bei 28 °C ab. Anschließend sinken die Werte langsam bis 5 mPa·s bei 55 °C. Die Messwerte der anderen Konzentrationen verlaufen ähnlich, mit jeweils geringeren Viskositäten.



**Abbildung 5-27: Viskositäts-Temperatur-Kurven der drei verschiedenen Probenkonzentrationen**

Bei allen drei Konzentrationen weisen die Kurvenverläufe verschiedene Steigungen unter- und oberhalb des Phasenwechsels auf. Überdies unterscheiden sich die Kurvenverläufe je nach Paraffinkonzentration. Die Steigung wird mit zunehmender Konzentration größer und auch der Sprung der Viskosität im Phasenwechsel ist ausgeprägter. Weiterhin ist der Abstand zwischen den Messpunkten von 25 und 30 % – wie in den vorigen Auftragsungen – deutlich geringer als der zwischen 30 und 35 %. Daraus wird ersichtlich, dass die Konzentration nicht nur einen Einfluss auf die Scherratenabhängigkeit der Viskosität hat, sondern überdies auch einen Einfluss auf die Temperaturabhängigkeit zeigt.

## 5.5 Anpassung des Fluidmodells

Die in den vorigen Abschnitten dargestellten Einflüsse auf die Viskosität sollen in einem Fluidmodell zusammengeführt werden. Dafür kommen zwei verschiedene Ansätze in Frage. Der erste Ansatz besteht aus der gleichberechtigten Aufreihung aller Einflussfaktoren gemäß ihrer Auswirkung auf die Viskosität. Gegenseitige Einflüsse werden somit nur indirekt über die Modellparameter berücksichtigt. Die Zusammenhänge der Viskosität und deren Einflussgrößen sind für diesen Ansatz in Tabelle 5-1 zusammengefasst.

**Tabelle 5-1: Zusammenhang der Einflussgrößen auf die Viskosität**

Einflussgröße	Zusammenhang	Proportionalität
Scherrate $\dot{\gamma}$	Potenzfunktion	$\eta(\dot{\gamma}, \vartheta, \varphi, \beta) \sim K \cdot \dot{\gamma}^{n-1}$
Temperatur $\vartheta$	Linear	$\eta(\dot{\gamma}, \vartheta, \varphi, \beta) \sim p_{\vartheta 0} + p_{\vartheta 1} \cdot \vartheta$
Phasenzustand $\varphi$	Quartisch	$\eta(\dot{\gamma}, \vartheta, \varphi, \beta) \sim p_{\varphi 0} + p_{\varphi 1} \cdot \varphi + p_{\varphi 2} \cdot \varphi^2 + p_{\varphi 3} \cdot \varphi^3 + p_{\varphi 4} \cdot \varphi^4$
Paraffinkonzentration $\beta$	Quadratisch	$\eta(\dot{\gamma}, \vartheta, \varphi, \beta) \sim p_{\beta 0} + p_{\beta 1} \cdot \beta + p_{\beta 2} \cdot \beta^2$

Die einzelnen Faktoren werden multiplikativ miteinander verknüpft. Die jeweils ersten Parameter können für das Fluidmodell entfallen, weil in der multiplikativen Verknüpfung kein Parameter kleiner oder gleich Null werden kann. Damit ergibt sich die folgende Modellgleichung:

$$\eta = F(\vartheta, \beta, \varphi, \dot{\gamma}) = (1 - p_{\vartheta 1} \cdot \vartheta) \cdot (1 - p_{\beta 1} \cdot \beta + p_{\beta 2} \cdot \beta^2) \cdot (1 - p_{\varphi 1} \cdot \varphi + p_{\varphi 2} \cdot \varphi^2 + p_{\varphi 3} \cdot \varphi^3 + p_{\varphi 4} \cdot \varphi^4) \cdot K \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \quad \text{Gleichung 5-2}$$

Der Vorteil dieser Variante ist die noch überschaubare Anzahl an zu bestimmenden Parametern. Weiterhin ist es möglich, das gesamte Fluidverhalten mit einer Modellgleichung abzubilden. Da die gegenseitige Interaktion der Einflussfaktoren jedoch nicht direkt berücksichtigt werden kann, müssen möglicherweise größere Abweichungen zwischen Fluidmodell und Messdaten in Kauf genommen werden. Darüber hinaus ist die Regression der Modellparameter nur für alle Einflussfaktoren zusammen möglich, was die mathematische Umsetzung erschwert.

Eine zweite Möglichkeit der Modellanpassung besteht darin, eine der Einflussgrößen auf die Viskosität durch Funktionen der anderen Größen darzustellen. So kann die gegenseitige Interaktion besser berücksichtigt werden. Hierfür wird das Potenzgesetz ausgewählt, da sich damit bei konstanter Konzentration für kleine Temperaturschritte das Fluidverhalten vollständig abbilden lässt. Der Zusammenhang dieser Modellgleichung ist in Gleichung 5-3 gezeigt.

$$\eta = K(\vartheta, \beta, \varphi) \cdot \dot{\gamma}^{n(\vartheta, \beta, \varphi)-1} = [p_{K,0} + f_K(\vartheta) \cdot f_K(\beta) \cdot f_K(\varphi)] \cdot \dot{\gamma}^{[p_{n,0} + f_n(\vartheta) \cdot f_n(\beta) \cdot f_n(\varphi)]-1} \quad \text{Gleichung 5-3}$$

Die Anzahl der zu bestimmenden Parameter ist bei dieser Methode deutlich größer. Dafür ist eine bessere Genauigkeit in der Abbildung der Fluideigenschaften möglich. Zudem ist die Regression der einzelnen Parameter einfacher, da weniger Parameter gleichzeitig bestimmt werden müssen und infolgedessen eine Konvergenz der Anpassungen erleichtert wird.

### 5.5.1 Ermittlung der Modellparameter

#### Variante 1: Multiplikative Verknüpfung der Einflussfaktoren

Für die Bestimmung der Modellparameter werden das Gleichungssystem sowie alle zugehörigen gemessenen bzw. davon abgeleiteten Daten an einen Solver weitergegeben. Dieser ermittelt anhand der Methode der kleinsten Fehlerquadrate Zahlenwerte für alle Parameter. Hierfür wird das mathematische Problem in eine Funktion überführt, die anschließend zu minimieren ist. Ausgehend von Startwerten erfolgt eine Variation der Parameter, die im Idealfall beendet wird, sobald keine signifikante Änderung der Werte mehr erfolgt. Verschiedene Solver nutzen unterschiedliche Strategien, um zu vermeiden, dass die Minimierung in ein lokales anstelle des globalen Minimums der Funktion läuft. Die Vorgabe von guten Startwerten für die Parameter ist dafür oft hilfreich. Auch der Einsatz mehrerer Solver kann unterschiedliche Ergebnisse hervorbringen, da bei manchen Problemstellungen die verschiedenen Lösungsstrategien unterschiedlich gut für die Minimierung geeignet sind.

Für die Regression werden zwei verschiedene Anpassungstools verwendet und deren Ergebnisse miteinander verglichen. In einem Fortran-Programm wird der Solver *n12sol* eingesetzt. Der zweite Durchlauf wird mit Hilfe des Statistikprogramms R und dessen Solver *nlm* durchgeführt. Mit letzterem konnten zunächst keine konvergierenden Ergebnisse berechnet werden, sodass verschiedene Werte für den Parameter  $K$  vorgegeben wurden. Für beide Solver wird die Modellanpassung mit der höchsten Übereinstimmung zwischen gemessenen und mit dem Fluidmodell berechneten Viskositätswerten übernommen.

#### Variante 2: Erweiterung des Potenzgesetzes

Zur Bestimmung der Modellparameter werden zunächst die Parameter  $n$  und  $K$  mittels linearer Regression aus den Fließkurven in 0,5 K-Schritten für alle drei Probenkonzentrationen ermittelt. Wie in Abschnitt 2.4.3 ausgeführt, wird dafür das Potenzgesetz durch Logarithmieren zunächst linearisiert und der Fließindex  $n$  berechnet. Anschließend wird dieser für jeden Schritt in das Potenzgesetz eingesetzt und so der Konsistenzfaktor  $K$  bestimmt. Für die lineare Regression wird die RGP-Funktion von Microsoft Excel verwendet. Dabei wird für jeden Temperaturschritt ein Bestimmtheitsmaß von mindestens 99 % in Bezug auf die Parameteranpassung erreicht.

Mit den so ermittelten Parametern kann das Fluidverhalten für die drei gemessenen Konzentrationen über die gesamte Breite der Temperaturkurven und folglich auch für den Phasenwechsel abgebildet werden. In Abbildung 5-28 sind die Werte der Parameter getrennt nach Paraffinkonzentration und in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Die ungefüllten Symbole kennzeichnen die Werte, welche für die Fließindizes berechnet werden und sind an der primären Y-Achse orientiert. Die Konsistenzfaktoren sind mit äquivalenten gefüllten Symbolen an der sekundären Y-Achse aufgetragen.

Die Fließindizes liegen bei PCS-25 und Temperaturen unterhalb des Schmelzpunkts bei ca. 0,83 und steigen im Schmelzbereich auf ungefähr 0,89 an. Die Werte von PCS-30 und PCS-35 verlaufen sehr ähnlich mit einem Wert um 0,87 unterhalb und 0,97 oberhalb des Schmelzpunkts. PCS-35 zeigt allerdings ab einer Temperatur von 42 °C starke Abweichungen nach unten. Im Vergleich mit den Viskositätskurven aus Abschnitt 5.4.2 könnten diese mit einer geringeren Anzahl an Messwerten aufgrund der niedrigeren Viskosität erklärt werden. Die Werte des Fließindex verlaufen jeweils unter- und oberhalb der Schmelztemperatur näherungsweise linear. Im Schmelzbereich ist der Übergang

zwischen beiden Kurven ebenfalls nahezu linear. Zwischen Konzentration und Fließindex ist keine direkte Korrelation erkennbar.

Die Konsistenzfaktoren der drei Konzentrationen unterscheiden sich deutlich voneinander. Die Werte von PCS-25 verlaufen bei Temperaturen zwischen 19 und 25,5 °C von 0,013 bis 0,011 Pa·s<sup>n</sup>. Im Phasenwechsel fallen sie stark ab und verbleiben anschließend bis zu einer Temperatur von 35 °C nahezu konstant bei 0,006 Pa·s<sup>n</sup>. Bei PCS-30 ergeben sich Werte von 0,019 bis 0,014 Pa·s<sup>n</sup> für Temperaturen von 10 bis 25 °C. Nachdem im Phasenwechsel ebenfalls ein starkes Absinken der Konsistenzfaktoren zu beobachten ist, verlaufen die berechneten Werte anschließend bis zu einer Temperatur von 54 °C von 0,006 bis 0,004 Pa·s<sup>n</sup>. Sowohl ober- als auch unterhalb des Schmelzbereichs ist der Verlauf der Werte nahezu linear. Für PCS-35 stellen sich die höchsten Beträge ein. Diese verlaufen von 0,039 Pa·s<sup>n</sup> bei 10 °C bis 0,025 Pa·s<sup>n</sup> kurz vor Einsetzen des Phasenwechsels. Nach diesem verbleiben die Werte nahezu konstant bei 0,01 Pa·s<sup>n</sup>. Unterhalb des Schmelzpunkts ist der Verlauf der Werte leicht gekrümmt. Ab 42 °C sind entgegengesetzt zu den Abweichungen im Fließindex ebenfalls Ungleichmäßigkeiten im Verlauf zu beobachten. Bei PCS-25 und PCS-30 ist der Verlauf unterhalb des Schmelzbereichs linear, bei PCS-35 jedoch überproportional. Eine Anpassung ist über eine quadratische Funktion möglich. Bei Temperaturen oberhalb des Schmelzbereichs ist der Verlauf bei allen drei Konzentrationen linear abhängig von der Temperatur darstellbar. Die Verbindung zwischen den Kurven ober- und unterhalb des Phasenwechsels ist wie beim Fließindex näherungsweise linear. Zwischen Konzentration und den Konsistenzfaktoren ist unterhalb des Phasenwechsels ein eindeutig nicht-linearer Zusammenhang sichtbar, oberhalb kann jedoch keine eindeutige Aussage getroffen werden.

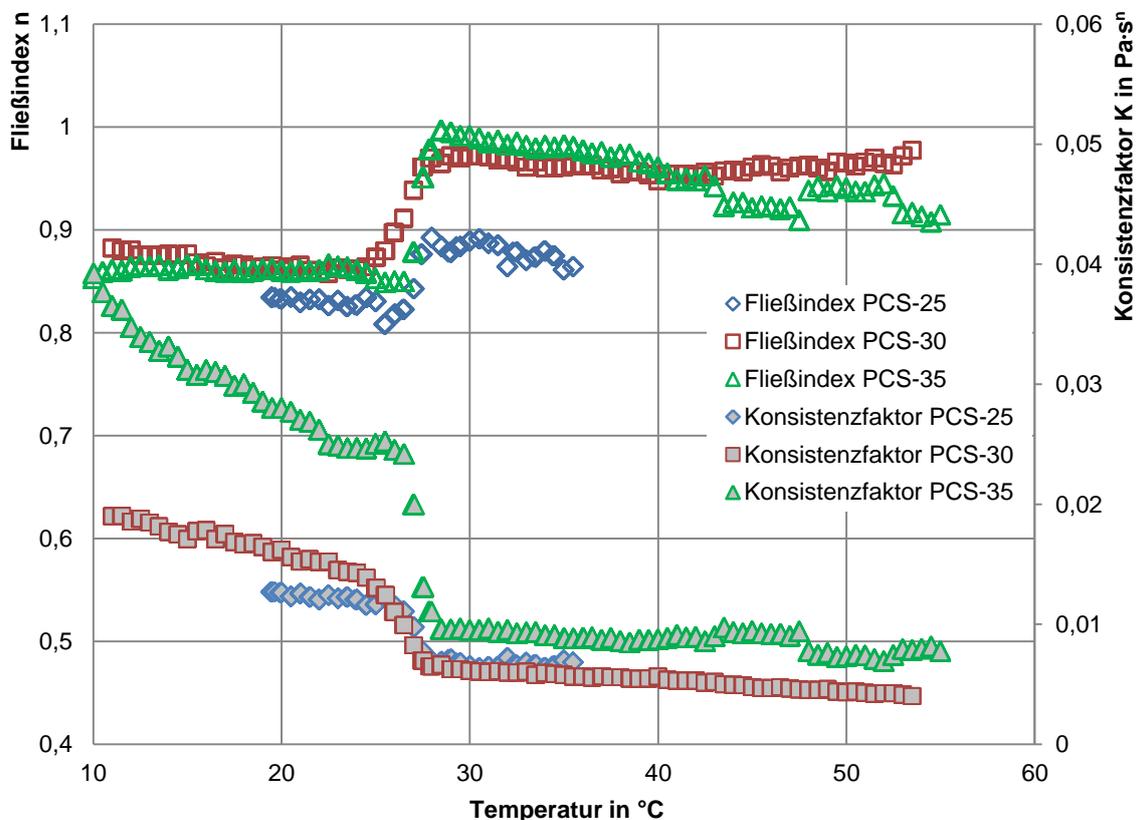


Abbildung 5-28: Fließindizes und Konsistenzfaktoren der Messdaten in 0,5 K-Schritten

Im nächsten Schritt werden die Einzelwerte von  $n$  und  $K$  durch Funktionen von Temperatur und Phasenzustand ersetzt (vgl. Gleichung 5-3). Da die Korrelation mit der Konzentration nicht eindeutig ist, wird auf eine Anpassung verzichtet. Die Werte für Fließindex und Konsistenzfaktor werden mit je einem Parametersatz pro Konzentration dargestellt. Die Parameter des Fließindex werden jeweils ober- und unterhalb des Phasenwechsels als lineare Funktionen bestimmt. Im Bereich des Phasenwechsels werden diese wiederum linear miteinander verbunden. Für die Parameter des Konsistenzfaktors wird ebenso verfahren, unterhalb des Schmelzbereichs findet jedoch eine quadratische Annäherung statt.

Daraus resultiert die folgende Modellgleichung:

$$\eta = K_c(\vartheta, \varphi) \cdot \dot{\gamma}^{n_c(\vartheta, \varphi)-1} \\ = \left[ (p_{K,s1} + p_{K,s2} \cdot \vartheta + p_{K,s3} \cdot \vartheta^2) \cdot \varphi + (p_{K,l1} + p_{K,l2} \cdot \vartheta) \cdot (\varphi - 1) \right] \\ \cdot \dot{\gamma}^{[(p_{n,s1} + p_{n,s2} \cdot \vartheta) \cdot \varphi + (p_{n,l1} + p_{n,l2} \cdot \vartheta) \cdot (\varphi - 1)] - 1}$$

Gleichung 5-4

Für jede Konzentration sind also zur vollständigen Abbildung des Fließverhaltens neun Parameter erforderlich. Die Anpassung der Parameter wird durch lineare und quadratische Regression mit der *fit*-Funktion der Software gnuplot durchgeführt.

### 5.5.2 Ergebnisse der Modellbildung

In Tabelle 5-2 sind die berechneten Modellparameter der multiplikativ verknüpften Modellanpassung mit dem Fortran-Solver und dem R-Solver zusammengefasst. Beide Solver kommen bei der Berechnung der Parameter zu unterschiedlichen Ergebnissen. Die Größenordnungen der Parameter stimmen jedoch überein. Probesthalber wurde auch der mit dem Fortran-Solver ermittelte Parameter für  $K$  als Eingangsgröße an den R-Solver übergeben. Die auf diese Weise ermittelten Modellparameter zeigen jedoch eine größere Abweichung zu den mit dem Fortran-Solver bestimmten und überdies ein geringeres Bestimmtheitsmaß der gemessenen und berechneten Viskositätswerte. Die mit dem R-Solver berechneten Parameter sind um die jeweiligen Standardfehler und t-Tests ergänzt, die der Solver während der Anpassung ermittelt.

**Tabelle 5-2: Modellparameter der multiplikativ verknüpften Modellanpassung**

Parameter	Anpassung Fortran	Anpassung R	Standardfehler	t-Test
K	0,05969	0,025		
n	0,90202	0,8714	±0,22 %	453,0
$p_{\vartheta 1}$	0,01243	0,01395	±0,95 %	109,9
$p_{\beta 1}$	0,07518	0,09319	±0,92 %	108,3
$p_{\beta 2}$	0,00166	0,00288	±1,30 %	76,9
$p_{\varphi 1}$	-0,84000	-0,6333	±37,19 %	-2,7
$p_{\varphi 2}$	-1,96724	-1,655	±70,88 %	-1,4
$p_{\varphi 3}$	0,31879	0,1891	±991,54 %	0,1
$p_{\varphi 4}$	1,01573	1,011	±92,73 %	1,1

Die Standardfehler der Parameter für den Phasenzustand sind sehr groß. Die Regressionsanalyse mittels t-Test zeigt zudem, dass diese Parameter nur einen geringen Einfluss auf das Fluidmodell ausüben. Erkennbar ist dies an den sehr geringen Beträgen. Es ist daher anzunehmen, dass die Einflüsse des Phasenzustands in dieser Modellanpassung bereits durch die Temperaturfunktion abgedeckt sind.

Die Modellparameter des erweiterten Potenzgesetzes – im Folgenden Potenzmodell genannt – sind in Tabelle 5-3 für die Konzentrationen 25, 30 und 35 % aufgeführt. In Anhang E sind die Zahlenwerte mit weiteren Nachkommastellen aufgeführt.

**Tabelle 5-3: Modellparameter des Potenzmodells mit den jeweiligen Standardfehlern**

Parameter	PCS-25		PCS-30		PCS-35	
$p_{K,s1}$	0,01315	±20,51 %	0,01971	±1,67 %	0,05359	±0,65 %
$p_{K,s2}$	0,00007	±327,86 %	0,00006	±67,48 %	-0,00186	±2,22 %
$p_{K,s3}$	-0,00001	±105,58 %	-0,00001	±8,38 %	0,00003	±4,18 %
$p_{K,l1}$	0,00749	±5,85 %	0,00885	±0,32 %	0,01167	±0,84 %
$p_{K,l2}$	-0,00003	±50,63 %	-0,00009	±0,76 %	-0,00007	±3,36 %
$p_{n,s1}$	0,85928	±0,45 %	0,88918	±0,14 %	0,86385	±0,06 %
$p_{n,s2}$	-0,00130	±13,31 %	-0,00116	±5,66 %	-0,00016	±17,68 %
$p_{n,l1}$	0,96588	±1,19 %	0,96777	±0,17 %	1,08861	±0,19 %
$p_{n,l2}$	-0,00270	±13,28 %	-0,00015	±26,04 %	-0,00324	±1,60 %

Abbildung 5-29 zeigt exemplarisch mit dem Potenzmodell berechnete Viskositätskurven bei 20 und 40 °C für die drei Konzentrationen. Diese bilden die Scherratenabhängigkeit ab sowie die Änderungen im Kurvenverlauf in Abhängigkeit von Konzentration, Temperatur und Phasenzustand.

Ergänzend dazu sind in Abbildung 5-30 Temperaturkurven der drei Konzentrationen bei konstanten Scherraten von 60 und 120 1/s dargestellt. Hierzu wurde ebenfalls das Potenzmodell herangezogen. Aus der Auftragung ist deutlich erkennbar, dass die Parameter bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunkts deutlich voneinander abweichen. Auch die starke Änderung der Eigenschaften im Phasenwechsel ist sichtbar. Während bei niedrigeren Temperaturen ein nicht-lineares Verhältnis zwischen Viskosität und Temperatur besteht, wechselt dieses im Schmelzpunkt zu einem linearen Verhältnis. Der Einfluss unterschiedlicher Scherraten beschränkt sich in dieser Auftragung hingegen auf eine Verschiebung der berechneten Werte.

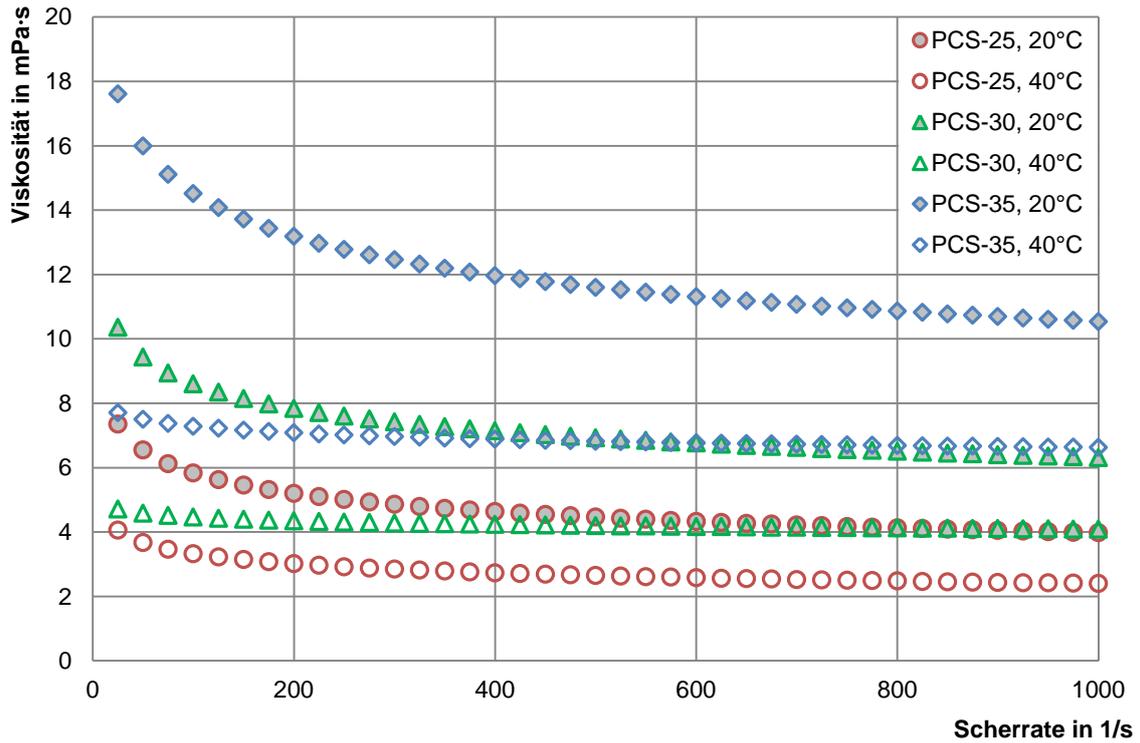


Abbildung 5-29: Mit dem Potenzmodell für verschiedene Konzentrationen und Temperaturen berechnete Viskositätskurven

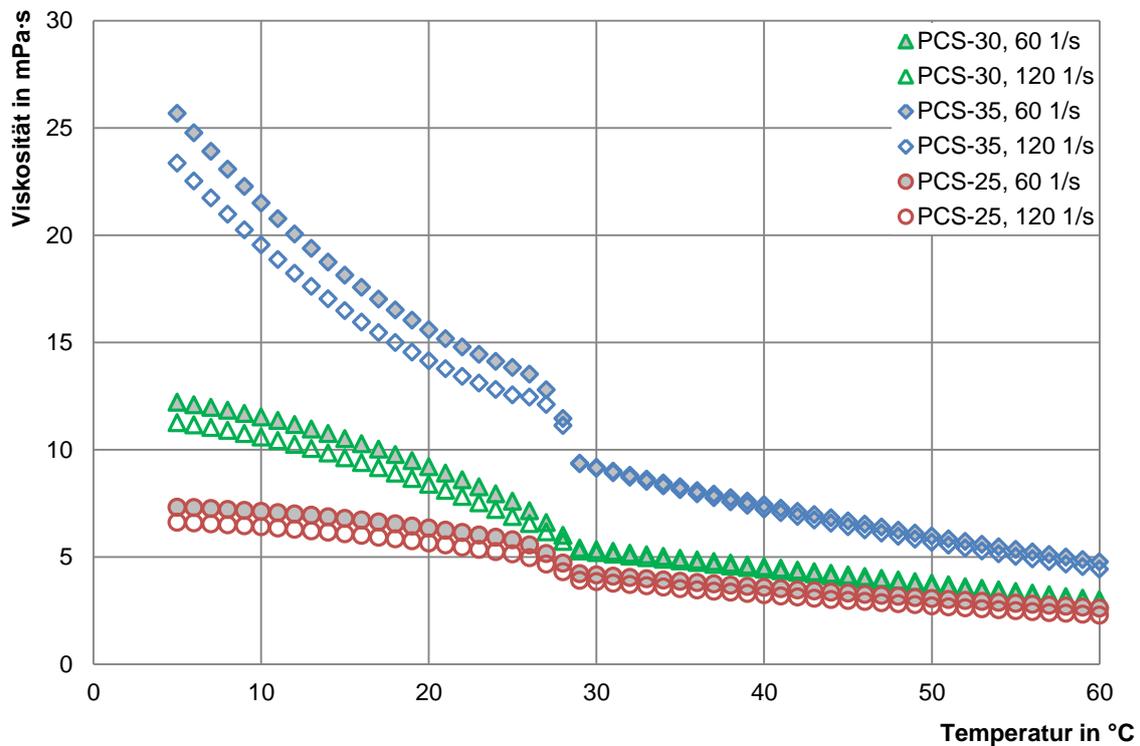
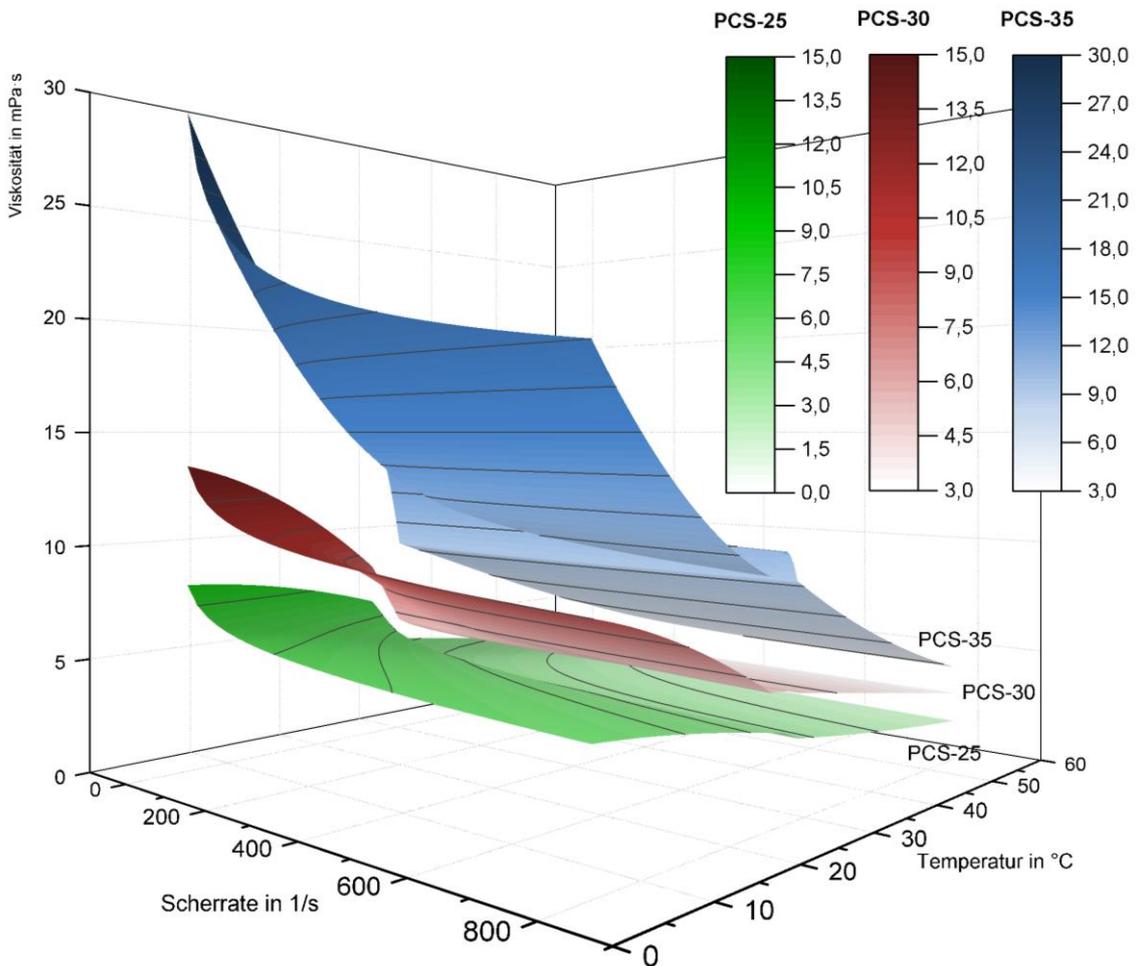


Abbildung 5-30: Mit dem Potenzmodell für verschiedene Konzentrationen und Scherraten berechnete Temperaturkurven

Exemplarisch werden mit dem Potenzmodell Datenpunkte für den gesamten Bereich über 5 bis 55 °C und 25 bis 800 1/s für die drei Konzentrationen berechnet. Diese sind in Abbildung 5-31 in einem

Flächendiagramm dargestellt. Im Vergleich zu den Messdaten (siehe hierzu Abbildung 5-15) sind die berechneten Ebenen stetig und schneiden sich nicht. Im Temperaturbereich des Schmelzpunkts ist jeweils ein deutlicher Sprung in der Viskosität erkennbar. Ebenso ist die Scherratenabhängigkeit insbesondere bei niedrigen Temperaturen deutlich sichtbar.



**Abbildung 5-31: Modelldaten der Viskosität in Abhängigkeit von Scherrate und Temperatur für PCS-35 (oben), PCS-30 (Mitte) und PCS-25 (unten)**

### 5.5.3 Modellvalidierung

Zur Validierung der Fluidmodelle und deren Parameter werden mit den Modellen berechnete Daten den Messdaten gegenübergestellt. Neben den Standardfehlern, welche die Solver von R und gnuplot für die jeweilige Anpassung ausgeben und dem t-Test des R-Solvers werden weitere Kennzahlen zur Bestimmung der Anpassungsgüte berechnet. Diese umfassen das Bestimmtheitsmaß der berechneten Viskositätswerte zu den Messdaten, die maximale negative und positive Abweichung, sowie den Mittelwert der Abweichung und die Standardabweichung. Die berechneten Daten sind in Tabelle 5-4 aufgeführt.

Zusätzlich zu den bisher dargestellten Fluidmodellen ist eine Modellanpassung mit dem R-Solver ohne explizite Berücksichtigung des Phasenwechsels erfolgt. Der Phasenzustand hat im t-Test für diese Modellanpassung nur eine geringe Signifikanz gezeigt. Bei dieser zusätzlichen Variante wird der Phasenwechsel durch den Temperatureinfluss mit abgedeckt.

Das Bestimmtheitsmaß des Potenzmodells ist mit 97,4 % höher als das der anderen Modellanpassungen, womit die Genauigkeit der Messdatenabbildung über den gesamten Bereich die höchste Güte aufweist. Die Bandbreite der Abweichungen ist beim Potenzmodell geringer als bei den anderen Anpassungen, womit auch die maximalen Fehler reduziert sind. Lediglich die Modellanpassung mit dem Fortran-Solver zeigt eine kleinere negative Abweichung. Die Standardabweichung der Fehler ist ebenfalls ein Indikator für die Streubreite der Fehler. Den niedrigsten Wert weist das Potenzmodell auf.

Wird auf die explizite Abbildung des Phasenzustands im Fluidmodell verzichtet, sinkt das Bestimmtheitsmaß gegenüber der ursprünglichen Anpassung um etwa einen Prozentpunkt. Die Streuung der Fehler nimmt deutlich zu. Somit ist die Berücksichtigung des Phasenzustands in der Modellanpassung zur Verringerung der Fehlervarianz der anderen Parameter sinnvoll.

**Tabelle 5-4: Kennzahlen der Anpassungsgüte der Modellparameter**

	Potenzmodell	Fortran-Solver	R-Solver	R-Solver (ohne Phasenwechsel)
Bestimmtheitsmaß	97,40 %	94,21 %	94,46 %	93,29%
Max. negative Abweichung	-43,42%	-32,13%	-47,71%	-56,71%
Max. positive Abweichung	19,34%	34,20%	43,38%	55,14%
Mittelwert der Abweichungen	-2,80%	0,77%	-0,81%	-0,85%
Standardabweichung	7,14%	10,04%	12,33%	15,19%

In Abbildung 5-32 bis Abbildung 5-34 sind Vergleiche zwischen den gemessenen und mit den Fluidmodellen berechneten Daten bei je zwei Temperaturpunkten für PCS-25 (Abbildung 5-32), PCS-30 (Abbildung 5-33) und PCS-35 (Abbildung 5-34) dargestellt. Die gewählten Temperaturpunkte liegen jeweils unter- und oberhalb des Schmelzbereichs, um die Unterschiede im Abbildungsverhalten von Suspension und Emulsion zu berücksichtigen. Die gemessenen Daten sind als einzelne Punkte dargestellt, die per Fluidmodell berechneten Daten als verschieden gestrichelte Linien.

Bei der Analyse der Modellkurven für PCS-25 (Abbildung 5-32) bei 20 °C fällt auf, dass diese sich im Bereich zwischen 200 und 300 1/s schneiden. Dem Verlauf der Messdaten folgt dabei das Potenzmodell mit geringen Abweichungen, während die Anpassung mit dem R-Solver etwas größere Unterschiede zeigt. Am deutlichsten sind die Abweichungen der Modellparameter, die mit dem Fortran-Solver berechnet wurden. Die Messdaten bei 35 °C zeigen bei allen drei Modellanpassungen eine hohe Übereinstimmung, wobei die Kurven von Potenzmodell und Fortran-Solver die Messdaten etwas besser treffen als die des R-Solvers.

Bei dem Vergleich der Werte von PCS-30 (Abbildung 5-33) schneiden sich die Kurven der Anpassung des Potenzmodells und des Fortran-Solvers bei 20 °C wie zuvor im Scherratenbereich zwischen 200 und 300 1/s. Beide Kurven zeigen eine hohe Übereinstimmung mit den Messdaten, wobei die des Potenzmodells geringfügig höher ist. Die Modellanpassung des R-Solvers weicht deutlich von den Messdaten und den anderen Modellkurven ab. Bei der Auftragung der Werte bei 40 °C ist eine Überschneidung im Scherratenbereich um 300 1/s erkennbar. Das Potenzmodell zeigt insbesondere bei niedrigen Scherraten eine gute Übereinstimmung mit den Messdaten. Das Fluidmodell mit den Fortran-Parametern zeigt sichtbare Abweichungen. Mit Einsetzen der Parameter des R-Solvers in das Modell sind bei niedrigen Scherraten noch größere Abweichungen erkennbar.

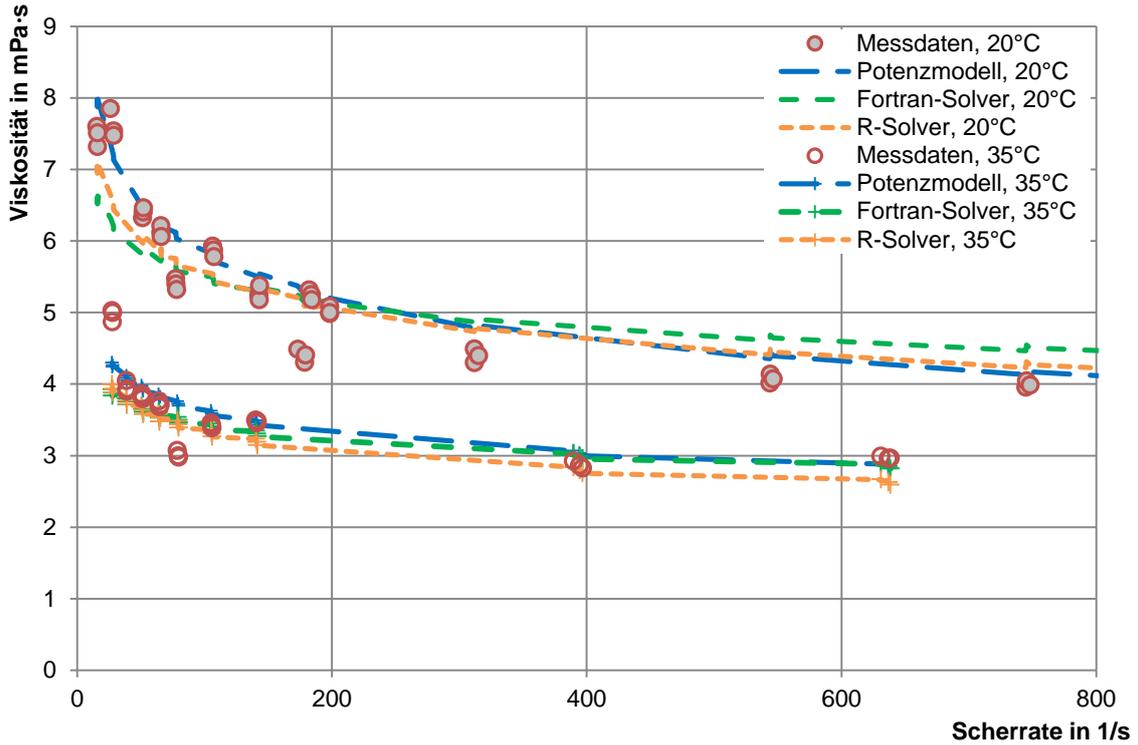


Abbildung 5-32: Vergleich gemessener und berechneter Viskositätskurven von PCS-25

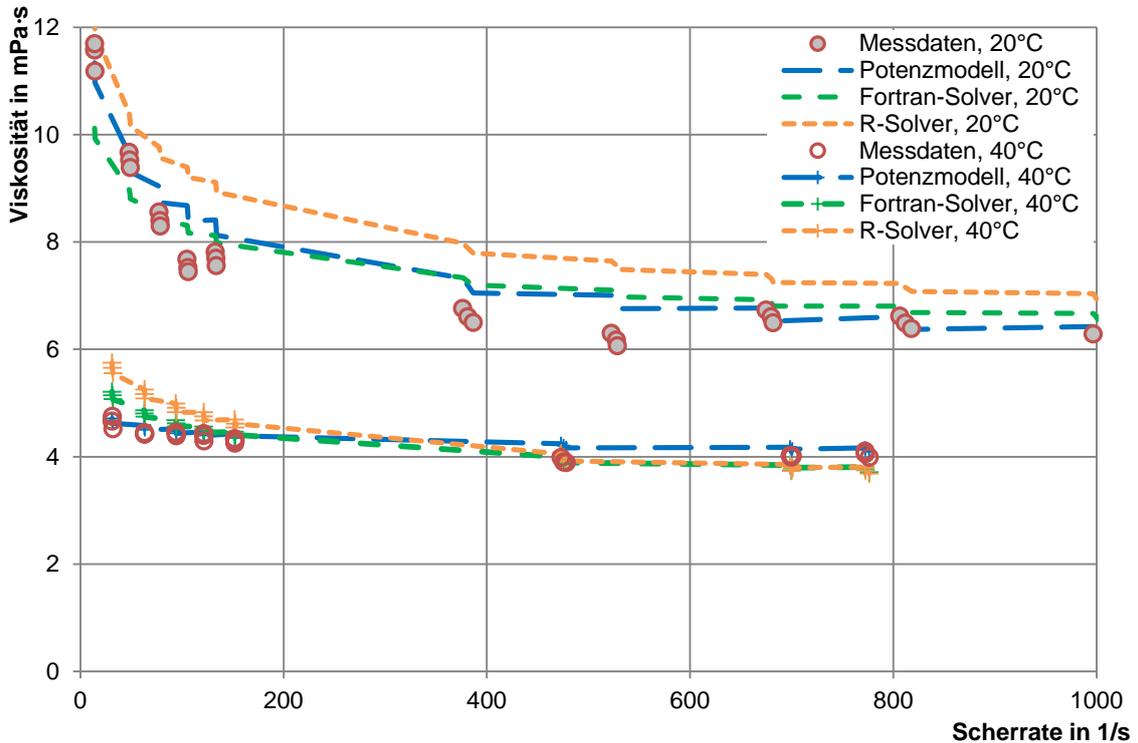
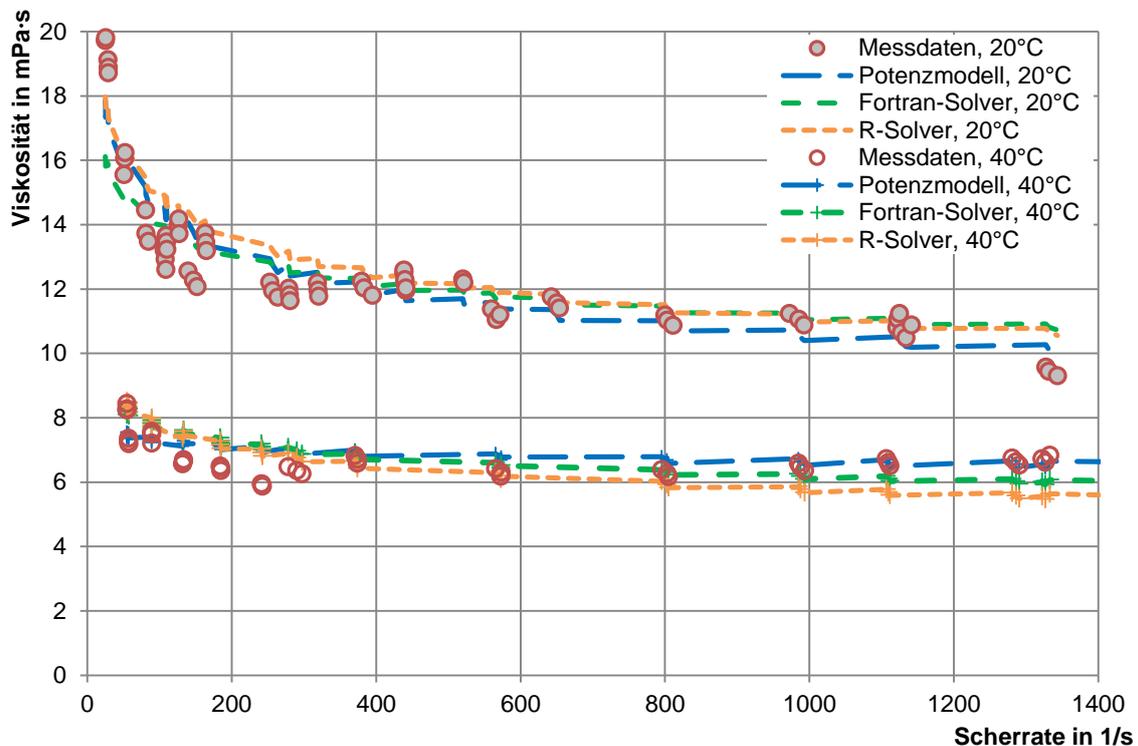


Abbildung 5-33: Vergleich gemessener und berechneter Viskositätskurven von PCS-30

Bei den Viskositätskurven bei 20 °C von PCS-35 (Abbildung 5-34) schneiden sich die Kurven der verschiedenen Fluidmodelle bei einer Scherrate um 400 1/s. Dabei zeigen alle drei Modellansätze eine Übereinstimmung mit den Messdaten. Bei höheren Scherraten ab ca. 800 1/s ist eine geringe Abweichung des Potenzmodells von den übrigen Kurven und den Messdaten erkennbar. Bei niedri-

gen Scherraten der Viskositätskurven um 40 °C streuen die Messwerte um die drei verschiedenen Anpassungen. Um eine Scherrate von 200 1/s ist eine deutliche Abweichung zwischen den Messdaten und den drei Modellanpassungen erkennbar. Diese kommt jedoch wahrscheinlich durch einen Fehler der Messdaten zustande, da deren Viskositätswerte zunächst absinken und anschließend wieder ansteigen. Bei höheren Scherraten zeigt das Potenzmodell die beste Anpassung, während die Kurve des R-Solver-Modells eine Abweichung von bis zu 1 mPa·s aufweist.



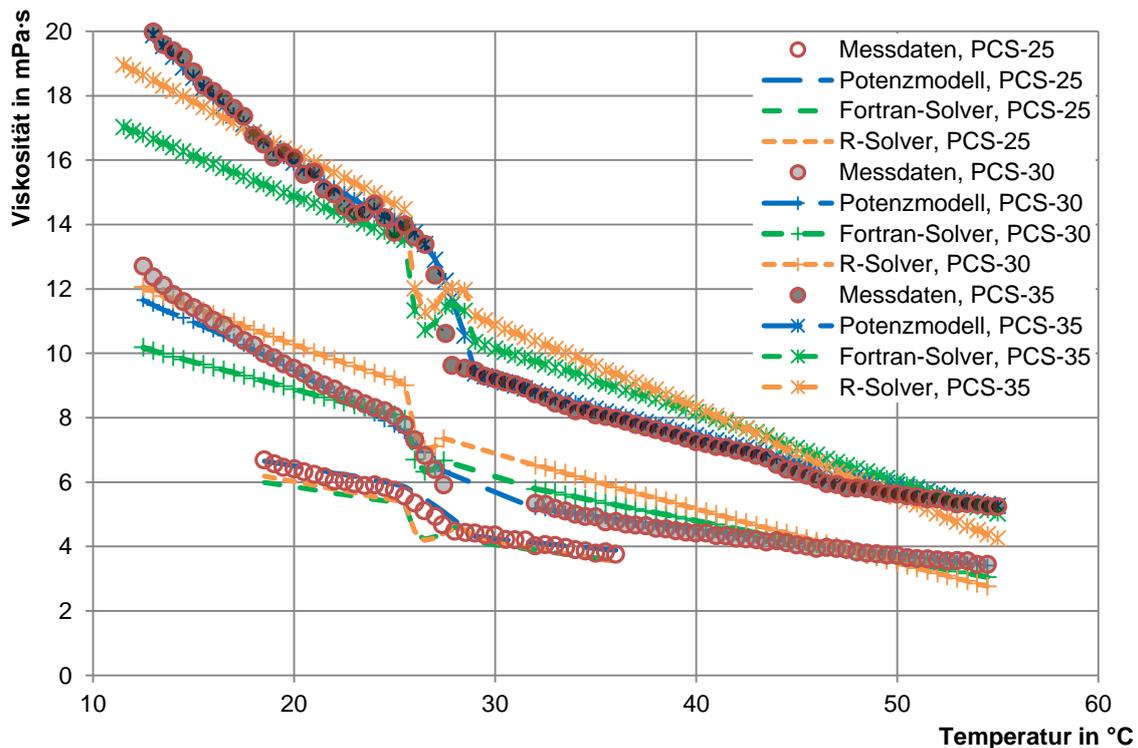
**Abbildung 5-34: Vergleich gemessener und berechneter Viskositätskurven von PCS-35**

Als Ergänzung sind in Abbildung 5-35 Temperaturkurven für die drei Konzentrationen bei vorgegebenen Scherraten um 60 1/s aufgetragen. Die Messdaten, welche als Einzelpunkte eingezeichnet sind, entsprechen denen aus Abbildung 5-27. Die Modelldaten sind jeweils mit zu den Messdaten gehörigen Eingangsparametern aus Temperatur, Konzentration, Phasenzustand und Scherrate berechnet und in Form von Kurven aufgetragen. Die zugrunde liegenden Scherraten entsprechen daher ebenfalls denen der Messdaten und sind nicht ganz konstant.

Mit dem Potenzgesetz berechnete Kurven werden in der Darstellung größtenteils von den Messdaten überlagert. Dies zeigt eine hohe Übereinstimmung des Fluidmodells mit den Originaldaten. Lediglich im Temperaturbereich von 13 bis 16 °C ist bei PCS-30 eine sichtbare Abweichung erkennbar sowie im Schmelzbereich von PCS-35.

Die mit dem Fortran-Solver bestimmte Modellgleichung zeigt bei PCS-25 geringe Abweichungen unterhalb und deutliche Abweichungen im Schmelzbereich. Bei höheren Temperaturen ist die Übereinstimmung recht hoch. Bei PCS-30 hingegen ist kaum eine Übereinstimmung des Kurvenverlaufs erkennbar. Die größte Abweichung von mehr als 2 mPa·s ist bei 12 °C sichtbar. Auch bei PCS-35 ist die Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Daten gering, da die Verläufe nur grob übereinstimmen. Die Abweichungen betragen größtenteils ungefähr 1 mPa·s, bei den niedrigsten Temperaturwerten werden über 3 mPa·s festgestellt.

Die Kurvenverläufe der Modellanpassung durch den R-Solver zeigen ähnlich hohe Abweichungen wie die des Fortran-Solvers. Während bei PCS-25 noch eine Übereinstimmung zwischen den berechneten und gemessenen Werten sichtbar ist, fallen bei den höheren Konzentrationen starke Unterschiede auf. Der Vergleich mit den Kurven des Fortran-Solvers zeigt eine deutliche Verschiebung im Kurvenverlauf. Bei niedrigen Temperaturen sind die mit der Anpassung des R-Solvers berechneten Viskositätswerte größer als die der Modellanpassung des Fortran-Solvers. Die Kurven schneiden sich jedoch bei höheren Temperaturen und das Verhältnis kehrt sich um.



**Abbildung 5-35: Vergleich gemessener und berechneter Temperaturkurven bei einer Scherrate um 60 1/s**

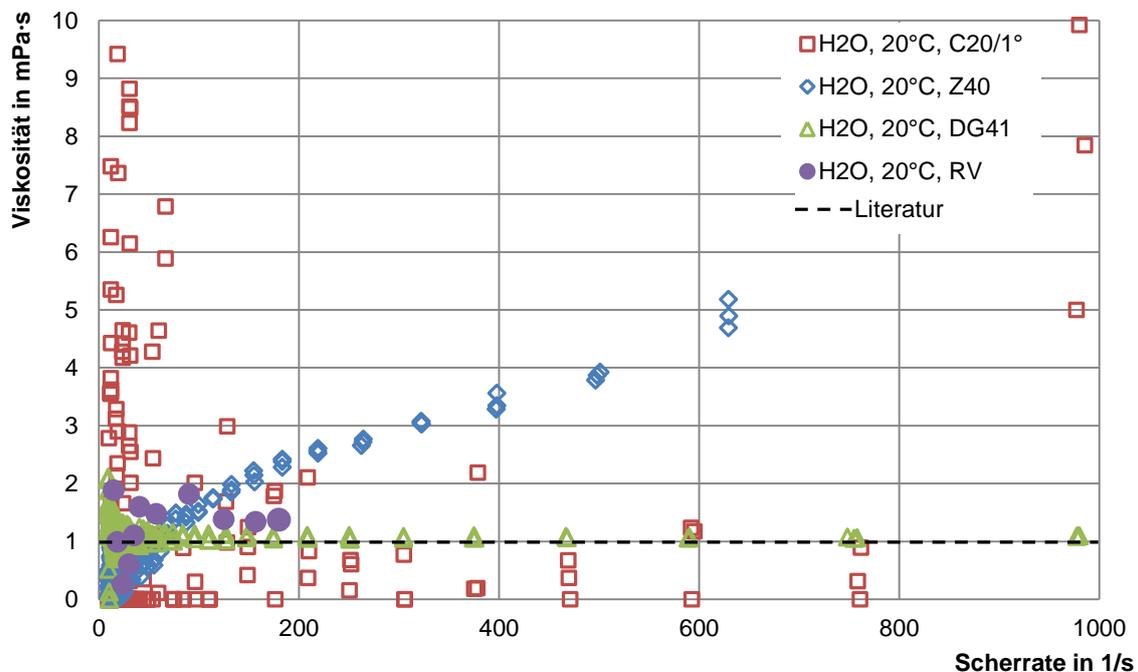
Im Bereich des Phasenwechsels fällt bei den Modellen der multiplikativ verknüpften Parameter auf, dass der Verlauf der Messwerte fehlerhaft abgebildet wird. Die Anpassung über eine quartische Funktion, die in Abschnitt 5.4.3 festgelegt wurde, scheint daher für die Modellierung nicht ideal. Die lineare Verknüpfung der Parametersätze unter- und oberhalb des Schmelzbereichs, wie sie im Potenzmodell vorgenommen wird, zeigt hingegen eine gute Übereinstimmung mit den Messdaten. Diese ist auf die multiplikative Verknüpfung der Modellparameter jedoch nicht direkt übertragbar.

## 5.6 Vergleichsmessungen im Rotationsviskosimeter

Die Ergebnisse der Messungen in den verschiedenen untersuchten Geometrien eines Rotationsviskosimeters werden zunächst für das Medium Wasser und anschließend für PCS in verschiedenen Konzentrationen dargestellt und ausgewertet. Zum Vergleich sind jeweils entsprechende Messdaten des Rohrviskosimeters eingezeichnet. Bei der Analyse wird darauf geachtet, dass die Messwerte stimmig sind. Weiterhin wird im Vergleich mit den Messdaten des Rohrviskosimeters untersucht, welches Rotationsviskosimeter-Messsystem die höchste Übereinstimmung der Messdaten aufweist. Die Auswertung der Untersuchungen wird für verschiedene Konzentrationen und Temperaturen durchgeführt, um die Grenzen der jeweiligen Systeme für die Messungen aufzuzeigen.

### 5.6.1 Referenzmessung mit Wasser

Die Referenzmessungen mit Wasser sollen zeigen, wie genau die drei Messgeometrien Fluide mit einer Viskosität ähnlich der von Paraffin/Wasser-Dispersionen messen können. In der Literatur ist das Fluidverhalten von Wasser bereits sehr genau beschrieben. Bei 20 °C beträgt die dynamische Viskosität nach [VDI 2006] unabhängig von der Scherrate 1,00 mPa·s. Die bei 20 °C in den verschiedenen Systemen gemessenen Werte sind in Abbildung 5-36 aufgetragen.



**Abbildung 5-36: Referenzmessungen von Wasser bei 20 °C mit verschiedenen Messgeometrien im Rotationsviskosimeter**

Die Messwerte des Kegel/Platte-Systems C20/1° weisen im Scherratenbereich von 0-50 1/s eine starke Streuung auf. In diesem Bereich werden Viskositätswerte von 0 bis 10 mPa·s gemessen. Ab Scherraten von 50 1/s sinkt die Streuung, die gemessenen Viskositätswerte liegen größtenteils unter 1 mPa·s, viele sogar nahe 0 mPa·s. Bei Scherraten nahe 1000 1/s steigen die Messwerte sprunghaft an. Im Anfangsbereich ist die Streuung somit zu groß um qualifizierte Aussagen zu treffen, danach wird systematisch eine zu niedrige Viskosität gemessen. Als Grund für die starke Streuung wird eine zur genauen Detektion zu geringe Schubspannung vermutet. Da die Flächen, an denen die innere Fluidreibung wirken kann, im Kegel/Platte-System sehr klein sind, ist das Messsystem eher für höhere Viskositäten geeignet. Der Anstieg der Werte bei hohen Scherraten ist vermutlich auf Wirbelbildung im Messspalt und damit auf einen Messfehler zurückzuführen (vgl. Abschnitt 2.5.1).

Im Zylinder-System Z40 werden mit der Scherrate ansteigende Viskositätswerte von 0 bis 5 mPa·s aufgezeichnet. Diese bilden einen Verlauf, der für scherverdickende Fluide charakteristisch ist. Da für Wasser ein solches Verhalten nicht bekannt ist, scheint die Messung fehlerhaft zu sein. Auch hier werden die Gründe für die Abweichung in zu geringer Viskosität und einer Wirbelbildung im Messspalt vermutet.

Das Doppelspaltsystem DG41 zeigt im Bereich niedriger Scherraten bis 25 1/s eine normalverteilte Streuung der Viskositätswerte von 0 bis 2 mPa·s. Bei höheren Scherraten liegen die Messwerte

nahezu konstant bei 1 mPa·s. Die gemessenen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein und das Messsystem kann bei dieser Viskosität als ausreichend genau angesehen werden.

Messwerte im Rohrviskosimeter RV liegen für Wasser nur im Scherratenbereich von 0 bis 200 1/s vor, da bei höheren Scherraten in der Rohrströmung bereits Turbulenz eintritt. Die zugehörigen Viskositätswerte streuen bei Scherraten bis 50 1/s von 0 bis 2 mPa·s. Danach werden Werte um 1,4 mPa·s gemessen. Da die Messwerte sehr nah an der Grenze des Messbereichs liegen, ist das Rohrviskosimeter nur eingeschränkt für Messungen von Wasser brauchbar. Die ermittelten Werte zeigen allerdings nach den im Doppelspaltsystem gemessenen Daten den geringsten Fehler zu den Literaturangaben.

Aufgrund der Referenzmessungen wird eine Eignung des Kegel/Platte-Systems und des Zylinder-Systems für Messungen von PCS in Frage gestellt. In der Literatur werden diese Systeme jedoch zum Teil genutzt, sodass in der Eignung weiterer Klärungsbedarf besteht. Daher werden auch das Kegel/Platte-System und das Zylinder-System im weiteren Verlauf detailliert mit betrachtet.

### 5.6.2 Messungen PCS

Die Ergebnisse der Vermessung von PCS mit den verschiedenen Messsystemen werden mit aufsteigender Paraffinkonzentration in den folgenden Abbildungen dargestellt. Dabei werden Messungen von PCS-25 und PCS-30 bei 20 °C sowie von PCS-35 bei 50 °C exemplarisch ausgewählt.

#### PCS-25

In Abbildung 5-37 ist der Vergleich von Messungen bei 20 °C mit einer Paraffinkonzentration von 25 % in den verschiedenen Messgeometrien dargestellt. Der Viskositätsbereich ist zur besseren Übersichtlichkeit auf 0 bis 25 mPa·s beschränkt.

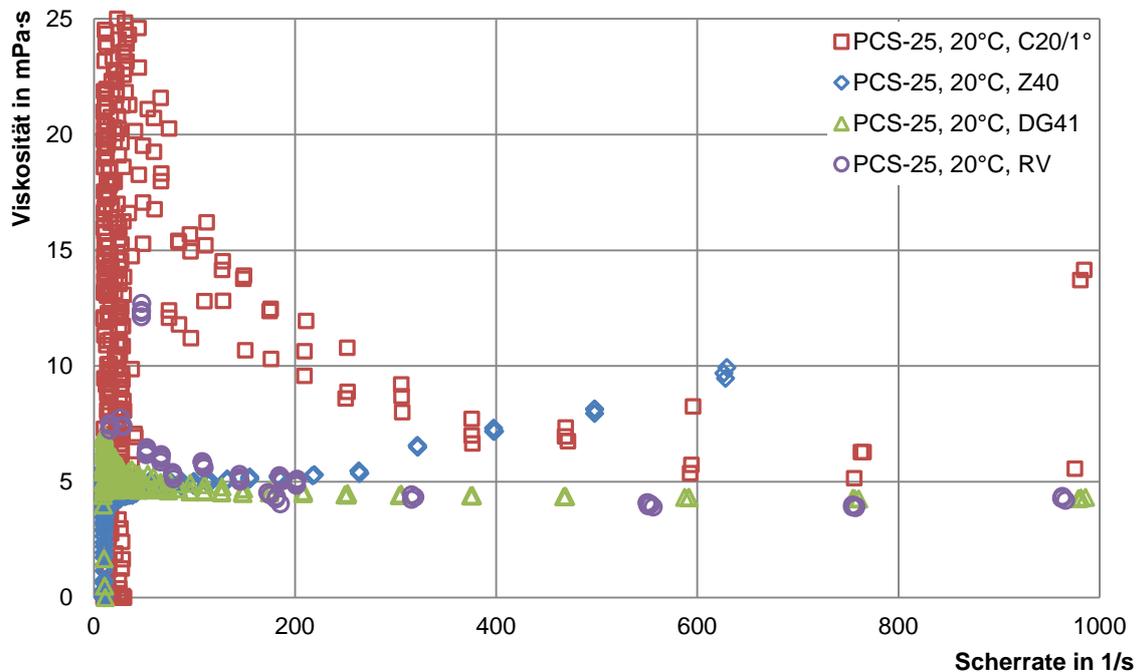


Abbildung 5-37: Messdaten von Rotationsviskosimeter und Rohrviskosimeter im Vergleich (PCS-25, 20 °C)

Im Kegel/Platte-System werden im Bereich geringer Scherraten Viskositätswerte bis zu 75 mPa·s gemessen. Ab einer Scherrate von etwa 50 1/s sinken die gemessenen Viskositäten deutlich ab und

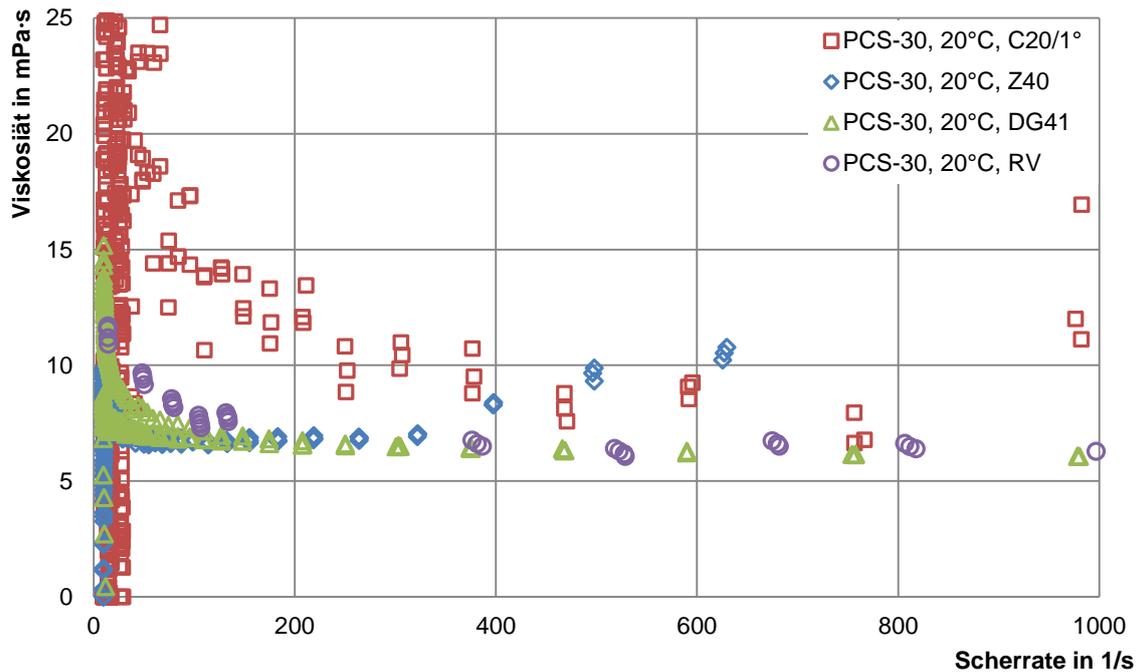
nähern sich einem Grenzwert von ungefähr 5 mPa·s an. Bei hohen Scherraten um 1000 1/s steigen die Werte erneut stark an. Die Messwerte des Zylinder-Systems verlaufen mit einer Steigung wie bei den Messungen mit Wasser von Viskositäten zwischen 0 und 10 mPa·s. Der Verlauf deutet auch hier auf ein scherverdickendes Verhalten hin. Das Doppelspaltssystem weist nur eine geringe Streuung der Messwerte im Bereich bis 25 1/s auf und zeigt dort Werte von 0 bis 7 mPa·s. Anschließend sinkt die Viskosität über den Scherratenverlauf bis 1000 1/s auf einen Endwert von 4,3 mPa·s ab. Dabei stellt sich ab 100 1/s ein nahezu linearer Verlauf ein. Die Viskositätswerte des Rohrviskosimeters weisen einen ähnlichen Verlauf auf wie die des Doppelspaltsystems. Da die Messwerte bereits zu Messpunkten zusammengefasst wurden, zeigt sich keine ausgeprägte Streuung. Die Viskositätswerte sinken von ca. 7,5 mPa·s bei sehr niedrigen Scherraten auf einen Endwert von 4,3 mPa·s. Bei einer Scherrate von 50 1/s ist ein Ausreißer der Messwerte zu sehen.

Das Kegel/Platte-System weist bei niedrigen Scherraten eine sehr starke Streuung auf. Anschließend ist ein deutlich scherverdünnender Verlauf erkennbar. Im Vergleich zu den Messwerten des Doppelspalt-Systems und des Rohrviskosimeters sind die Viskositätswerte deutlich erhöht. Mit zunehmenden Scherraten findet jedoch eine Annäherung statt. Als Grund für die scheinbar starke Zunahme der Viskosität bei hohen Scherraten wird die Bildung von Wirbeln im Messspalt vermutet. Der scheinbar scherverdickende Effekt der Messung des Zylinder-Systems wird ebenfalls auf einen Messfehler zurückgeführt, da mit Wasser ein ähnlicher Verlauf gemessen wurde. Die im Doppelspalt-System ermittelten Messwerte weisen über den ganzen Messbereich nur sehr geringe Schwankungen auf und entsprechen dem erwarteten scherverdünnenden Verhalten. Mit Ausnahme einer geringen Streuung der Messwerte und einem Messausreißer sind die Daten des Rohrviskosimeters ebenfalls eindeutig. Der scherverdünnende Effekt ist im Bereich geringer Scherraten gut erkennbar. Hier liegt die Abweichung zwischen Rohrviskosimeter und Doppelspalt-System bei bis zu 25 %. Ab einer Scherrate von ca. 200 1/s liegt hingegen eine nahezu vollständige Übereinstimmung vor.

### PCS-30

Abbildung 5-38 zeigt die Messdaten von PCS-30 bei Temperaturen von 20 °C in den untersuchten Systemen im Vergleich. Wie zuvor ist der dargestellte Viskositätsbereich auf 0 bis 25 mPa·s eingeschränkt.

Die Streuung des Kegel/Platte-Systems ist mit Viskositätswerten bis 70 mPa·s geringer als bei der Messung mit PCS-25. Ab Scherraten von 50 1/s sinkt die Viskosität mit zunehmender Scherrate von ca. 20 auf 7 mPa·s ab, steigt jedoch nahe 1000 1/s erneut stark an. Im Zylinder-System streuen die Messwerte bis zu einer Scherrate von 10 1/s im Bereich von 0 bis 10 mPa·s und sinken anschließend auf einen Wert von ungefähr 7 mPa·s. Bis zu einer Scherrate um 300 1/s bleiben die Werte nahezu konstant, danach erfolgt ein Anstieg auf 11 mPa·s. Die im Doppelspalt-System gemessenen Viskositätswerte sinken im Scherratenbereich von 0 bis 100 1/s von 15 mPa·s auf ungefähr 7 mPa·s ab. Im weiteren Verlauf bis 1000 1/s erfolgt eine weitere näherungsweise lineare Reduktion auf 6 mPa·s. Mit dem Rohrviskosimeter wird bei einer Scherrate um 20 1/s zunächst eine Viskosität von 12 mPa·s gemessen. Diese verringert sich mit steigender Scherrate auf ca. 7 mPa·s. Von 200 bis 1000 1/s sinkt diese analog zur Messung im Doppelspalt-System weiter auf 6 mPa·s ab.



**Abbildung 5-38: Messdaten von Rotationsviskosimeter und Rohrviskosimeter im Vergleich (PCS-30, 20 °C)**

Gegenüber den Messungen mit PCS-25 ist bei allen Messsystemen die Viskosität aufgrund des höheren Paraffinanteils leicht erhöht. Die Streuung des Kegel/Platte-Systems ist ähnlich wie bei der vorherigen Messung im Bereich geringer Scherraten sehr hoch. Die Messwerte sind wie zuvor im Vergleich mit den anderen Messsystemen deutlich erhöht. Bei hohen Scherraten um 1000 1/s tritt trotz der höheren Viskosität ein systembedingter Messfehler auf. Insgesamt ist ein scherverdünnender Verlauf der Messwerte erkennbar. Die Messwerte des Zylinder-Systems zeigen mit dem Doppelspalt-System und dem Rohrviskosimeter bis zu Scherraten von 300 1/s eine Übereinstimmung. Im anschließend steigenden Viskositätsverlauf wird ein Messfehler vermutet. Der deutlich scherverdünnende Verlauf der Messwerte des Doppelspalt-Systems entspricht dem erwarteten Verhalten. Die Wiederholungsmessungen weisen im unteren Scherratenbereich eine eingeschränkte Reproduzierbarkeit auf. Mit den Messungen im Rohrviskosimeter besteht eine hohe Übereinstimmung. Auch bei diesen ist der scherverdünnende Verlauf gut erkennbar. Die Streuung der Messwerte ist im Vergleich zu den Messungen mit PCS-25 sichtbar reduziert.

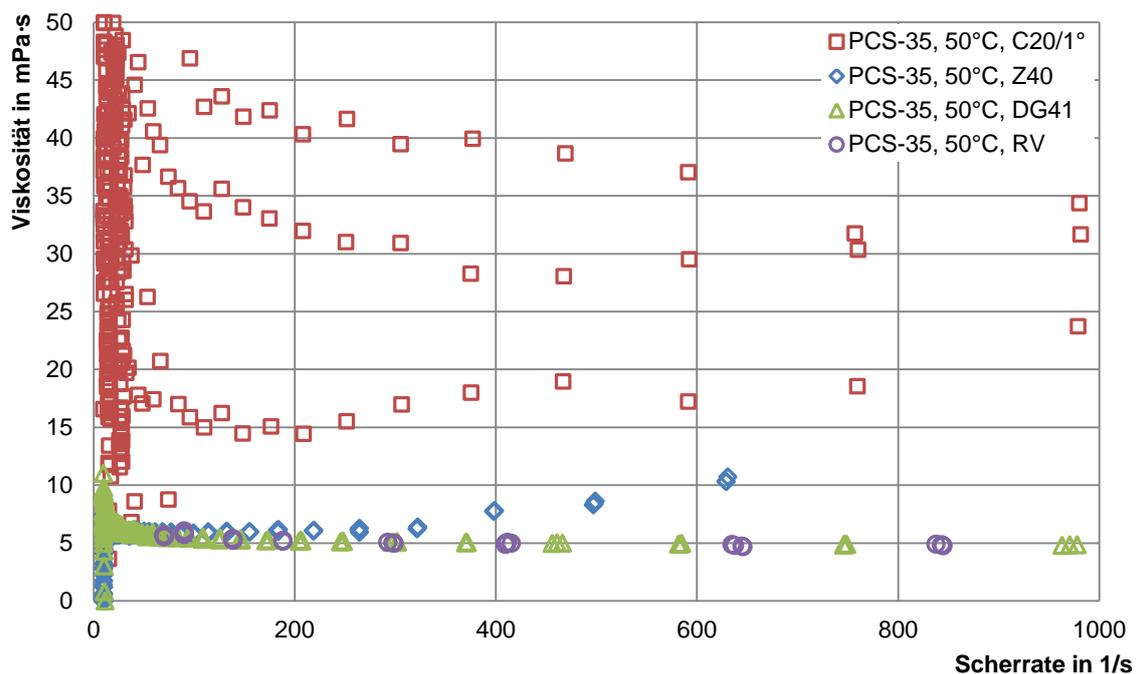
### PCS-35

Die Messwerte von PCS-35 bei 50 °C sind in Abbildung 5-39 aufgetragen. Aufgrund der hohen Streuung der Viskositätswerte des Kegel/Platte-Systems ist die Achse der Viskosität von 0 bis 50 mPa·s skaliert.

Die Messwerte streuen im Scherratenbereich von 0 bis 50 1/s bis 120 mPa·s. Im weiteren Verlauf schwanken die Verläufe der drei Messwiederholungen sowohl in sich als auch untereinander sehr stark. Die Abweichungen betragen bei einer Scherrate von 200 1/s bis zu 25 mPa·s. Das Zylinder-System zeigt nach kurzer Einschwingphase konstante Viskositätswerte von 6 mPa·s bis zu einer Scherrate von 300 1/s, dann steigen die Werte jedoch auf bis zu 11 mPa·s an. Im Doppelspalt sinkt die Viskosität von 10 bis auf 5 mPa·s bei einer Scherrate von 25 1/s. Dieser Wert bleibt anschließend über den ganzen Scherratenverlauf konstant. Für das Rohrviskosimeter liegen bis zu einer Scherrate

von 50 1/s keine Messwerte vor. Danach werden annähernd konstante Viskositätswerte von 5 mPa·s gemessen.

Da die Messwiederholungen im Kegel/Platte-System untereinander keine Übereinstimmung zeigen und überdies die Streuung der einzelnen Messungen sehr groß ist, sind diese nicht verwertbar. Das Zylinder-System zeigt bei geringen Scherraten eine Übereinstimmung mit dem Doppelspalt-System und mit dem Rohrviskosimeter. Mit letzteren werden über den ganzen Scherratenbereich sehr ähnliche Werte mit sehr geringer Streuung gemessen. Ein scherverdünnender Effekt ist nur noch bei sehr niedrigen Scherraten erkennbar. Da vom Rohrviskosimeter im Bereich niedriger Scherraten keine Daten für die Auswertung zur Verfügung stehen, erscheint der Viskositätsverlauf nahezu konstant.



**Abbildung 5-39: Messdaten von Rotationsviskosimeter und Rohrviskosimeter im Vergleich (PCS-35, 50 °C)**

Im Vergleich der Messsysteme ergibt sich, dass das Doppelspaltsystem und das Rohrviskosimeter über den gesamten gemessenen Scherratenbereich eine hohe Übereinstimmung mit geringen Schwankungen zeigen. Mit dem Zylinder-System werden im Bereich niedriger Scherraten ähnliche Werte wie in den zuvor genannten Systemen gemessen. Mit höheren Scherraten steigt jedoch die Abweichung deutlich. Anhand der Referenzmessung mit Wasser wird angenommen, dass es sich hierbei um eine systematische Messabweichung handelt. Die Messdaten des Kegel/Platte-Systems streuen sehr stark und liegen deutlich über denen der anderen Systeme.

Aufgrund dieser Erkenntnisse kommt das Doppelspalt-System daher für zukünftige Viskositätsmessungen als Alternative zum Rohrviskosimeter in Betracht. Neben dem verringerten Messaufwand ist von Vorteil, dass auch bei geringen Scherraten verwertbare Messungen durchgeführt werden können.

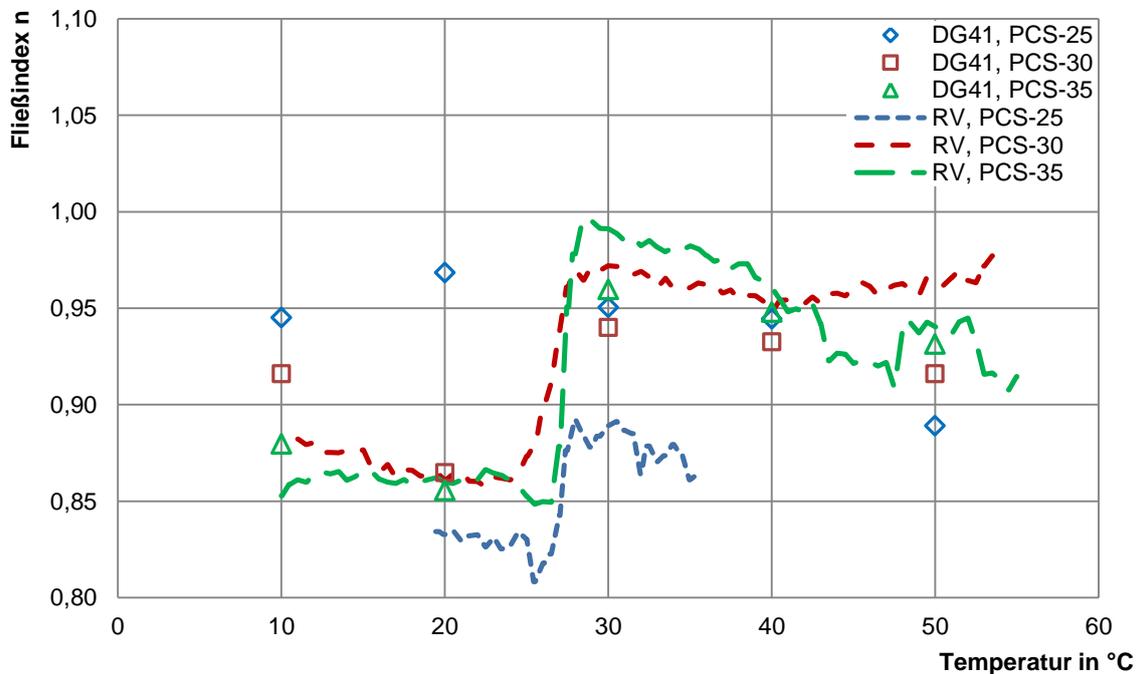
### 5.6.3 Vergleich der Modellparameter

In Abbildung 5-40 und Abbildung 5-41 werden die Modellparameter  $n$  bzw.  $K$  der Messwerte im Doppelspalt-Messsystem mit denen des Rohrviskosimeters verglichen. Die drei vermessenen Kon-

zentrationen sind für das Doppelspalt-System in 10 K-Schritten mit Symbolen abgebildet. Für das Rohrviskosimeter liegen kontinuierliche Daten zwischen 10 und 55 °C (PCS-30 und PCS-35) respektive 18 bis 38 °C (PCS-25) vor, die als gestrichelte Linien dargestellt sind.

Zur Bestimmung der Modellparameter des Doppelspalt-Systems werden einzelne Messdaten ausgewählt, da diese logarithmisch skaliert vorliegen und deshalb im Bereich niedriger Scherraten eine zu starke Gewichtung der Modellanpassung erfolgen würde. Im Scherratenbereich von 0 bis 100 1/s werden Daten in 10er-Schritten, darüber in Schritten zu je 100 1/s ausgewählt.

Für die Probe mit einer Paraffinkonzentration von 25 % sind die Abweichungen der Fließindizes (Abbildung 5-40) zwischen den beiden Messsystemen so groß, dass keine Korrelation zu erkennen ist. Bei PCS-30 und PCS-35 besteht eine Übereinstimmung der Daten. Die Fließindizes von PCS-30 zeigen jedoch über fast den gesamten Messbereich deutliche Abweichungen voneinander. Für PCS-35 sind die Abweichungen geringer, aber dennoch gut erkennbar.



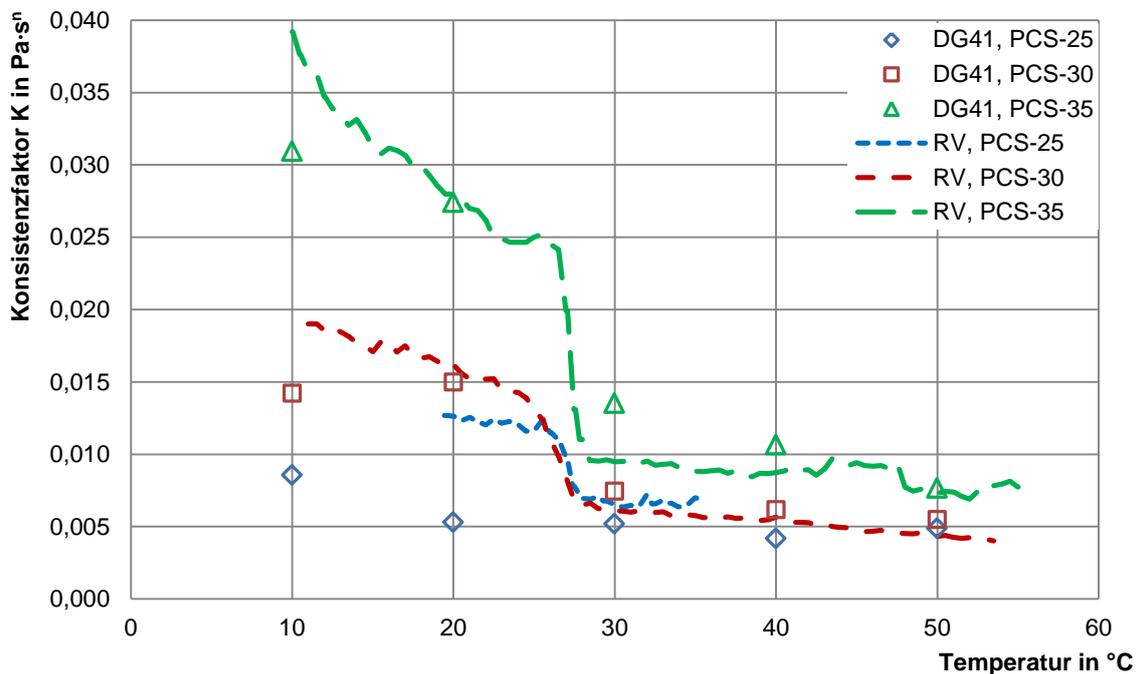
**Abbildung 5-40: Vergleich der Fließindizes von Rohrviskosimeter- und Doppelspalt-Messungen**

Auch im Vergleich der Konsistenzfaktoren (Abbildung 5-41) sind die Abweichungen der berechneten Parameter zwischen Rohrviskosimeter und Doppelspalt-System bei einer Paraffinkonzentration von 25 % sehr deutlich. Bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunkts findet eine Annäherung statt. Da beide Parameter Fließindex und Konsistenzfaktor im direkten Verhältnis zur Viskosität stehen, führt eine Abweichung des einen Parameters zu einer Abweichung des zweiten. Ein ähnliches Verhalten ist auch bei den Konsistenzfaktoren für PCS-30 und PCS-35 sichtbar. Die Verläufe der Werte stimmen grundsätzlich überein. Insbesondere die Werte bei 10 und 30 °C weichen, wie die Fließindizes, deutlich voneinander ab.

Die Unterschiede der Modellparameter deuten auf unterschiedlich ausgebildete Scherprofile hin. Das anomalviskose Verhalten wird von den verschiedenen Systemen unterschiedlich aufgenommen. Hierfür existieren mehrere Erklärungsansätze. Das Scherprofil im Rohrviskosimeter bildet sich aufgrund der Strömung deutlich anders aus als im Doppelspalt-Messsystem, in dem eine rotierende

Bewegung ein Profil aufzwingt. In dieser Hinsicht entsprechen die mit dem Rohrviskosimeter ermittelten Daten eher der typischen Anwendung als die des Doppelspalt-Systems und sind daher zu favorisieren.

Darüber hinaus liegen deutliche Unterschiede im Messbereich vor. Im Doppelspalt-System werden auch für sehr niedrige Scherraten verwertbare Messdaten aufgezeichnet. Insbesondere bei steigenden Temperaturen können im Rohrviskosimeter aufgrund der verringerten Viskosität erst bei erhöhten Scherraten die zugehörigen Differenzdrücke in ausreichender Genauigkeit aufgenommen werden. Datenpunkte geringer Scherraten müssen aufgrund zu großer Messungenauigkeiten verworfen werden. Im Bereich niedriger Scherraten ist allerdings der scherverdünnende Effekt am deutlichsten ausgeprägt, sodass diese Daten einen starken Einfluss auf die Modellierung haben.



**Abbildung 5-41: Vergleich der Konsistenzfaktoren von Rohrviskosimeter- und Doppelspalt-Messungen**

Bei der Berechnung der Modellparameter wurde mit den zusammengefassten Messwerten des Doppelspalt-Systems stets ein Bestimmtheitsmaß von 99 % erreicht. Die Modellanpassung kann folglich als ausreichend genau betrachtet werden. Diese Genauigkeit wird auch bei der Berechnung der Fließindizes und Konsistenzfaktoren im Rohrviskosimeter erreicht (vgl. 5.5.1).

Im direkten Vergleich sind also die Messwerte des Rohrviskosimeters potenziell realitätsnäher, da sich wie in der Anwendung eine Strömung ausbildet. Das Doppelspaltssystem ist allerdings besser dazu geeignet die gesamte Bandbreite möglicher Scherraten mit einer hohen Genauigkeit zu vermessen. Somit bieten beide Systeme unterschiedliche Vor- und Nachteile und sind gleichermaßen für die Messung von Daten zur Erstellung eines Fluidmodells geeignet.

---

## 6 DISKUSSION

---

Für eine Einordnung der Ergebnisse ist zunächst eine kritische Analyse der Messgenauigkeiten notwendig. Hierzu gehören eine Quantifizierung der Messgenauigkeit sowie eine Bewertung der Messmethode und der Modellbildung. Weiterhin ist eine Betrachtung der Vorgänge im Phasenwechsel erforderlich, um die auftretenden Anomalien des Fluidverhaltens zu erklären.

### 6.1 Fehleranalyse

Auf eine Auftragung von Fehlerbalken wird in der Darstellung der Ergebnisse bewusst verzichtet, um trotz der vielen Daten die Übersichtlichkeit zu erhalten. Die Fehler der einzelnen Messstellen und deren Auswirkungen werden daher nachfolgend untersucht und diskutiert.

#### 6.1.1 Fehler der Temperaturmessung

Die Messunsicherheit der Temperatursensoren entspricht der [DIN EN 60751:2009-05] zufolge für PT-100 der Klasse B einem Wert von  $\vartheta = \pm(0,30 + 0,005 \cdot \vartheta) \text{ }^\circ\text{C}$ . Im Messbereich von 10 bis 55 °C bedeutet dies einen Messfehler von  $\pm 0,35$  bis  $\pm 0,575$  °C. Durch eine 2-Punkt-Nachkalibrierung wird ein Abgleich der Temperatursensoren untereinander vorgenommen. Damit wird die maximale Abweichung der Messsensoren voneinander auf  $\pm 0,1$  °C begrenzt. Da bei der Kalibrierung der Einfluss des Luftdrucks nicht berücksichtigt werden konnte, wird eine zusätzliche Unsicherheit von  $\pm 0,2$  °C abgeschätzt. Eine hohe Genauigkeit der Temperaturmessung spielt vor allem für die Zuordnung des Schmelzpunkts eine Rolle. Weiterhin geht die Messunsicherheit mit in die Bestimmung der Modellparameter ein. Von größerer Bedeutung ist jedoch der Abgleich der Sensoren untereinander, damit die Messwerte in sich konsistent sind.

Neben der Bestimmung der Messunsicherheit ist die Quantifizierung von Wärmeverlusten innerhalb der Messstrecke notwendig. Wie in Abschnitt 4.4.6 beschrieben, wird die Temperatur in der Mitte der Messstrecke nachträglich aus Volumenstrom, Temperaturmessung im Vorlauf und Abstand zwischen Temperaturmessstelle und Mitte der Messstrecke berechnet, da eine direkte Messung das Strömungsprofil beeinflussen würde. Um die Wärmeverluste, die zwischen Sensor und Messstrecke auftreten sowie die Verluste innerhalb der Messstrecke zu quantifizieren, werden bei konstanter Temperatur von 50 °C verschiedene Volumenströme angefahren und die Temperaturverläufe analysiert. Analog zum Vorgehen zur Berechnung der Temperatur innerhalb der Messstrecke wird ausgehend von der Temperaturmessstelle des Vorlaufs die Temperatur an der Position des Sensors im Rücklauf berechnet. Je nach eingestelltem Volumenstrom wird eine Temperaturdifferenz von 0,04 K (bei 750 l/h) bis 1,26 K (bei 130 l/h) festgestellt. Daraus wird ein mittlerer Verlustwärmestrom von 98 W zwischen den beiden Sensoren errechnet. Auf die längste der drei Messstrecken übertragen, resultieren daraus ein Wärmeverlust von bis zu 38 W und eine Temperaturdifferenz von 0,02 bis 0,48 K zwischen Beginn und Ende der Messstrecke. Da der Abstand zwischen dem ersten Temperatursensor und der Mitte der Messstrecke lediglich ca.  $\frac{1}{4}$  der Strecke zwischen den beiden Sensoren beträgt, wird dieser Sensor für die Berechnung der Messstreckentemperatur genutzt. Bei nähe-

rungsweise konstantem Wärmeverlust über den Verlauf der Rohrleitungen nimmt der zusätzliche Messfehler für die mittlere Messstreckentemperatur je nach Strömungsgeschwindigkeit einen Wert bis  $-0,32$  K an.

Mit einer detaillierten Untersuchung der Wärmeverluste kann ein thermisches Modell der Rohrstrecke erstellt werden, mit dem eine Korrektur dieses systematischen Messfehlers vorgenommen werden kann. Eine nachträgliche Korrektur der Ergebnisse dieser Arbeit ist jedoch nicht mehr möglich, da die Wärmeverluste unter anderem auch von den Umgebungsbedingungen im Technikum abhängen, die dazu aufgezeichnet werden müssen. Daher werden für die Festlegung der maximalen Messunsicherheit der Grundwert entsprechend der [DIN EN 60751:2009-05] und die Temperaturänderung aufgrund des Wärmeverlustes zu einer maximal möglichen Gesamtunsicherheit von  $\pm 0,895$  °C addiert. Dieser hohe Wert wird dadurch relativiert, dass der aus den Messungen ersichtliche Temperaturbereich des Phasenwechsels gut mit dem der DSC-Messung übereinstimmt (vgl. Abbildung 5-23 und Abbildung Anhang A-4). Der tatsächliche Fehler scheint also deutlich geringer zu sein als die Gesamtunsicherheit. Daher werden in dieser Arbeit keine weiteren Korrekturen der Temperaturmessung durchgeführt.

### 6.1.2 Fehler der Differenzdruckmessung

Beide Differenzdrucksensoren weisen laut Herstellerangaben eine maximale Messabweichung von  $\pm 0,075$  % der eingestellten Messspanne auf. Für den Sensor PDIR1, der auf einen Messbereich von  $-10$  bis  $100$  mbar festgelegt ist, resultiert daraus eine Messunsicherheit von  $\pm 0,0825$  mbar. Der zweite Sensor PDIR2 deckt einen Messbereich von  $0$  bis  $1500$  mbar ab und weist somit eine nominale Messunsicherheit von  $\pm 1,125$  mbar auf. Aufgrund des Alters des Sensors muss dieser Wert jedoch überprüft werden. Vor Durchführung der Versuche erfolgte daher ein Abgleich mit dem PDIR1, welcher zu diesem Zweck vorübergehend auf eine Messspanne von  $0$  bis  $500$  mbar eingestellt wurde (vgl. Abschnitt 4.3).

Ein Großteil der Messergebnisse basiert auf den Messdaten, die mit dem PDIR1 erhoben werden. In der Messstrecke D38 werden bei laminarer Strömung maximale Differenzdrücke von  $14,2$  mbar gemessen. In der Strecke D22 überschreiten lediglich 4 von über  $1200$  Messwerten eine Druckdifferenz von  $100$  mbar. Im kleinsten Rohrdurchmesser D10 stammen 70 von  $1300$  Messwerten vom PDIR2. Zusätzlich zu den nominalen Messabweichungen treten während der Messungen gleichmäßige Streuungen der Werte um  $\pm 0,25$  mbar beim Sensor PDIR1 und  $\pm 0,5$  mbar beim Sensor PDIR2 auf (vgl. Abbildung Anhang F-1). Durch Dämpfung der Messung innerhalb der Sensoren und durch nachträgliche Mittelung der Messwerte kann diese Streuung jedoch eliminiert werden.

Beide Sensoren weisen mit der Zeit Abweichungen vom justierten Nulldruck auf. Diese Abweichungen treten auch auf, wenn die Messleitungen miteinander verbunden sind, sodass kein Differenzdruck mehr anliegt. Die Ursache für dieses Phänomen konnte nicht abschließend geklärt werden. Da diese Abweichung jedoch beträchtliche Auswirkungen auf die Messergebnisse hat, wird vor und nach jeder Messung der jeweilige Nulldruck der Sensoren über mindestens  $3$  min aufgezeichnet. Anschließend wird eine lineare Korrekturfunktion für die Dauer der Messung gebildet. Die Messdaten werden damit nachträglich um den Fehler bereinigt. Über längere Messungen des Nulldruckdrifts konnte nachgewiesen werden, dass die Abweichung für die Dauer eines Tages als linear betrachtet werden kann (vgl. Abbildung Anhang F-1)

### 6.1.3 Fehler der Durchflussmessung

Für die Durchflusssensoren weisen die Hersteller mehrere Messabweichungen aus. Für das Gerät von Krohne, welches den Durchflussbereich bis 1500 l/h abdeckt, werden eine Messgenauigkeit von  $\pm 0,5\%$  des Messwerts und zusätzlich ein maximaler Fehler des Stromausgangs von  $\pm 0,062\%$  vom Endwert angegeben. Letztere Angabe resultiert in einem absoluten Fehler von 0,93 l/h. Endress+Hauser geben für den Sensor, der auf einen Messbereich von 0 bis 3000 l/h eingestellt ist, eine Unsicherheit in Höhe von  $\pm 0,5\%$  vom Messwert zuzüglich  $\pm 0,01\%$  vom Endwert an. Letztere entspricht einem absoluten Fehler von 0,3 l/h. Hinzu kommt eine maximale Abweichung des Stromausgangs in Höhe von  $\pm 10\ \mu\text{A}$ . Bezogen auf den Messbereich von 3000 l/h und ein Stromsignal von 4 bis 20 mA führt dies zu einer zusätzlichen absoluten Unsicherheit von 1,875 l/h und einer Gesamtunsicherheit von 2,175 l/h.

Durch die Kalibrierung der Sensoren kann die Messgenauigkeit, insbesondere für hohe Durchflusgeschwindigkeiten, deutlich verbessert werden. Bei niedrigen Volumenströmen bleibt jedoch ein absoluter Fehler in der Größenordnung der Herstellerangaben bestehen. Dieser Bereich hat sich während der Auswertung als besonders sensibel gegenüber Messfehlern gezeigt. Daher werden für die Fehlerrechnung die angegebenen Unsicherheiten der Hersteller genutzt.

Eine zusätzliche Messunsicherheit ergibt sich durch das Absinken der Volumenströme über den Verlauf der einzelnen Messpunkte. Nach Einstellen eines bestimmten Durchflusses wird dieser zunächst scheinbar stabil eingehalten. Über den Zeitraum mehrerer Minuten sinkt er jedoch ab. Die tatsächliche Verringerung des Volumenstroms wird auch durch ein Absinken des gemessenen Differenzdrucks bestätigt. Die Ursache für diesen Effekt kann nicht abschließend geklärt werden. Mechanische Änderungen der Ventilstellung können ebenso ausgeschlossen werden wie elektrische Fehler in der Messstrecke oder Störungen der Förderpumpe. Vermutet wird, dass im Stellventil aufgrund der starken Druckänderung Gasblasen austreten und den Querschnitt mit der Zeit weiter verengen. Der Effekt kann durch wiederholte Entlüftung der Versuchsanlage bei Temperaturen um  $60\ \text{°C}$  etwas abgemildert werden. Wird die Stellung des Ventils geändert, wird der Effekt zunächst aufgehoben, tritt anschließend jedoch erneut auf. Die zeitliche Abnahme des Volumenstroms ist dabei jedoch nicht vollständig reproduzierbar, weshalb auch kaum reproduzierbar gleiche Volumenströme im System eingestellt werden können. Bei Vergleichsmessungen mit Wasser tritt der Effekt deutlich vermindert auf.

Um den entstehenden Messfehler möglichst gering zu halten, werden hauptsächlich Temperaturrampen vermessen ohne den Volumenstrom zu ändern. Nach einer Einschwingzeit von ca. 15 min ist die zeitliche Abnahme des Volumenstroms bei konstanter Ventilstellung sehr gering. Die Mittelung in Temperaturschritten zu 0,5 K erfolgt bei der Auswertung über einen Zeitraum von je 2,5 min pro Messpunkt und somit ausreichend kurz, um die Auswirkung der Volumenstromänderung zu vernachlässigen. Um eine ähnliche Stabilität bei Messungen variierender Volumenströme zu erhalten, werden diese in der Regel für 20 min je Messpunkt durchgeführt, wovon die ersten 15 min verworfen werden. Bei den Messungen von PCS-25 war der beobachtete Effekt zunächst nicht bekannt, weshalb die Messzeiten deutlich kürzer waren. Für die Auswertung mussten diese Messungen daher verworfen werden.

### 6.1.4 Fehler des Rohrdurchmessers

Der Durchmesser der vermessenen Rohrstrrecken bestimmt die aus dem Durchfluss resultierenden Strömungsgeschwindigkeiten und somit auch die Scherraten. Da für die Rohre keine Dokumentation

der Fertigungstoleranz vorliegt, wird die Unsicherheit in Orientierung an die [DIN 11850] festgelegt. Diese gibt für DN10, DN20 und DN40 jeweils eine Unsicherheit in der Wandstärke von  $\pm 0,1$  mm an. Die Rohrrinnendurchmesser bekommen damit eine absolute Gesamtunsicherheit von jeweils  $\pm 0,2$  mm zugeordnet.

### 6.1.5 Gesamtfehler der Viskositätsmessung

Für die Ermittlung der Gesamtfehler werden die Unsicherheiten entsprechend des „*Guide to the expression of uncertainty in measurement - (GUM)*“ mit der gaußschen Fehlerfortpflanzung ([JCGM 100:2008; DIN 1319-3; DIN 1319-4]) kombiniert. In Tabelle 6-1 sind die Unsicherheiten der verschiedenen Messgrößen zusammengefasst.

**Tabelle 6-1: Unsicherheiten der Messgrößen**

Messgröße	Messbereich	Rel. Messungenauigkeit	Abs. Messungenauigkeit
Temperatur	0–100 °C	$\pm 0,50\%$	$\pm 0,820$ °C
Differenzdruck	0–100 mbar		$\pm 0,0825$ mbar
	100–1500 mbar		$\pm 1,125$ mbar
Durchfluss	0–1500 l/h	$\pm 0,50\%$	$\pm 0,93$ l/h
	1500–3000 l/h	$\pm 0,50\%$	$\pm 2,175$ l/h
Rohrdurchmesser	D10, D22, D38		$\pm 0,2$ mm

Für die Berechnung der Messunsicherheit wird zunächst die Zielgröße  $\eta$  in Abhängigkeit der einzelnen Messgrößen dargestellt. Hierzu wird im Gesetz von Hagen-Poiseuille der Rohrradius durch den Rohrdurchmesser ersetzt (Gleichung 6-1). Da die Messgrößen voneinander unabhängig sind, erfolgt anschließend die Berechnung der kombinierten Messunsicherheit der Viskosität  $u_\eta$  mit Hilfe der Gleichung 6-2 für alle Messdatensätze. Darin stellen die partiellen Ableitungen die Sensitivitätskoeffizienten für die Messunsicherheit dar. Damit werden die unterschiedlichen Gewichtungen der jeweiligen Messgröße auf die Gesamtunsicherheit entsprechend ihres Anteils an der Messgröße selbst berücksichtigt. Eine Auflösung der partiellen Ableitungen wird in Gleichung 6-3 bis Gleichung 6-5 vorgenommen. Die einzelnen Unsicherheiten  $u_x$  werden entsprechend Gleichung 6-6 mit den absoluten und relativen Messunsicherheiten und der jeweiligen Messgröße  $x$  berechnet.

$$\eta = \frac{\pi \cdot D^4 \cdot \Delta p}{128 \cdot \dot{V} \cdot l} \quad \text{Gleichung 6-1}$$

$$u_\eta = \sqrt{\left(\frac{\delta\eta}{\delta D} \cdot u_D\right)^2 + \left(\frac{\delta\eta}{\delta \Delta p} \cdot u_{\Delta p}\right)^2 + \left(\frac{\delta\eta}{\delta \dot{V}} \cdot u_{\dot{V}}\right)^2} \quad \text{Gleichung 6-2}$$

$$\frac{\delta\eta}{\delta D} = \frac{4 \cdot \pi \cdot D^3 \cdot \Delta p}{128 \cdot \dot{V} \cdot l} = 4 \cdot \frac{\eta}{D} \quad \text{Gleichung 6-3}$$

$$\frac{\delta\eta}{\delta \Delta p} = \frac{\pi \cdot D^4}{128 \cdot \dot{V} \cdot l} = \frac{\eta}{\Delta p} \quad \text{Gleichung 6-4}$$

$$\frac{\delta\eta}{\delta \dot{V}} = -\frac{\pi \cdot D^4 \cdot \Delta p}{128 \cdot \dot{V}^2 \cdot l} = -\frac{\eta}{\dot{V}} \quad \text{Gleichung 6-5}$$

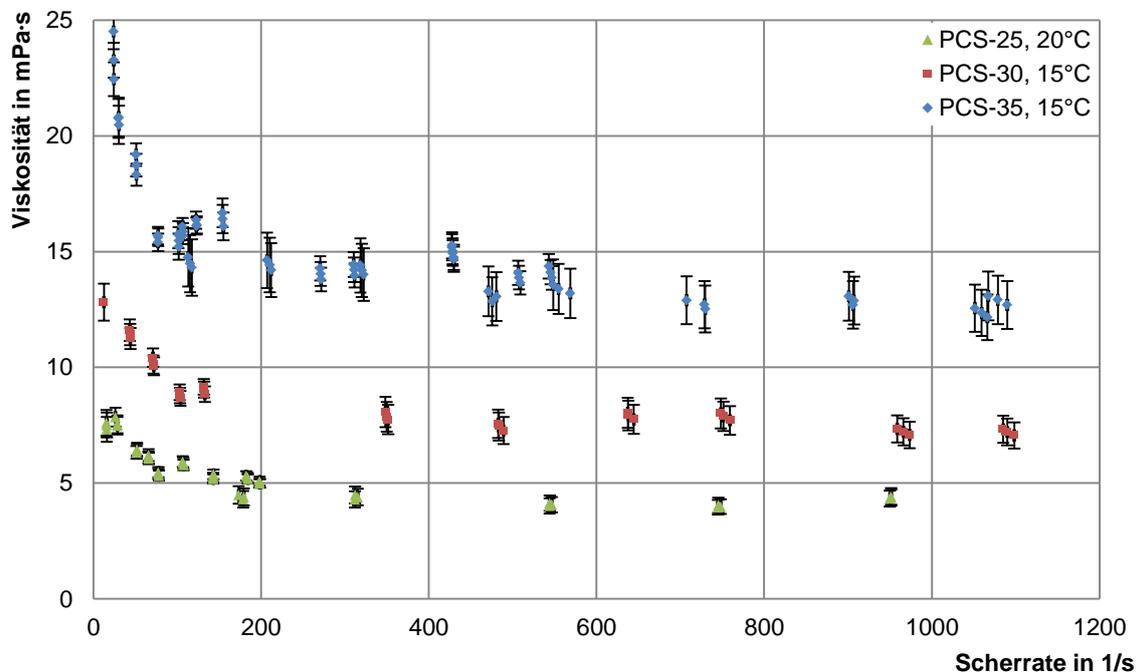
$$u_x = u_{x,abs} + u_{x,rel} \cdot x$$

Gleichung 6-6

Eine genaue Analyse der berechneten Messunsicherheiten ergibt, dass die Ungenauigkeit des Rohrdurchmessers den Hauptanteil der Messunsicherheit ausmacht. Insbesondere bei dem kleinsten Rohrdurchmesser D10 ist diese Dominanz sehr deutlich. Bei sehr geringen gemessenen Druckdifferenzen kann deren Anteil an der Gesamtunsicherheit die anderen Unsicherheiten übertreffen. Der Anteil der Messunsicherheit des Volumenstroms hingegen bleibt stets vergleichsweise niedrig. Der maximale Anteil an der Gesamtunsicherheit beträgt 22 %, während bei den Druckverlusten bis zu 87 % und bei den Rohrdurchmessern maximal 99 % erreicht werden.

Exemplarisch sind Viskositätskurven der drei Konzentrationen bei 15 °C (PCS-30 und PCS-35) bzw. 20 °C (PCS-25) mit den berechneten Unsicherheiten in Abbildung 6-1 dargestellt. Abhängig von der Konzentration weisen die Kurven Viskositätswerte zwischen 4 und 25 mPa·s auf. Bei hohen Viskositätswerten sind die zugehörigen absoluten Messunsicherheiten ebenfalls höher, relativ bleiben sie jedoch ungefähr gleich groß. Weiterhin ist ersichtlich, dass bei niedrigen Scherraten bis ca. 25 1/s die Unsicherheit deutlich größer ist, als bei höheren Scherraten. Grund dafür sind die absoluten Messfehler, die in diesem Messbereich sehr geringer Volumenströme und Druckdifferenzen stärker gewichtet wirken, als die relativen Unsicherheiten.

Die Streuungsbreite der Messpunkte bleibt bei hohen Scherraten ab ca. 500 1/s im Rahmen der Messunsicherheit. Im Scherratenbereich zwischen 200 und 500 1/s in dem keine starken Änderungen der Viskosität mehr zu beobachten sind, überschreitet die Streuungsbreite der Messpunkte jedoch zum Teil die eingezeichneten Messunsicherheiten. Dies tritt gleichermaßen bei Verwendung scheinbarer wie korrigierter Scherraten und Viskositätswerte auf.



**Abbildung 6-1: Viskositätskurven von PCS-25, PCS-30 und PCS-35 mit eingezeichneten Messunsicherheiten**

Für die Streuungsbreite der Messwerte kommen mehrere Ursachen in Betracht. So werden Schwankungen im Volumenstrom beobachtet, die von den Sensoren für Druckdifferenz und Durchfluss möglicherweise zeitlich versetzt aufgenommen und in der nachträglichen Mittelung der Messwerte

nicht vollständig ausgeglichen werden. Weiterhin sind Fehler in der Nulldruckkorrektur der Differenzdrucksensoren nicht auszuschließen. Da die Ursache für diesen Drift nicht geklärt werden kann, könnten bisher nicht erkannte Auswirkungen auf die Messung bestehen. Schließlich ist ein Einfluss des Alters der Durchflusssensoren möglich. Wird für diese probeweise eine um Faktor 2,5 größere Messunsicherheit angenommen, vergrößert sich das Messunsicherheitsintervall derart, dass die Streuung dieses nicht mehr überschreitet. Eine gleichermaßen erhöhte Messunsicherheit in der Differenzdruckmessung, die dem Drift der Nulldrücke Rechnung tragen würde, hat nur geringe Auswirkungen auf die Werte im Scherratenbereich bis 200 1/s und schließt daher die wesentlichen Abweichungen nicht mit ein. Darum wird die Erhöhung der Messunsicherheit der Durchflussmessung zugerechnet.

Damit wird eine maximale Messunsicherheit der Viskosität von  $\pm 1,39$  mPa·s bzw.  $\pm 11,7$  % erzielt. Die durchschnittliche Messunsicherheit beträgt  $\pm 0,46$  mPa·s bzw.  $\pm 5,9$  % bei einer Standardabweichung von 0,26 mPa·s respektive 2,2 %.

## **6.2 Bewertung der Methodik**

### **6.2.1 Bewertung der Messmethode**

In Abschnitt 2.4 wurden verschiedene Messmethoden vorgestellt und das Rohrviskosimeter für die Versuchsdurchführung ausgewählt. Dieses hat sich im Verlauf der Arbeit als geeignet zur Vermessung der rheologischen Eigenschaften der Paraffin/Wasser-Dispersionen gezeigt. In der praktischen Erprobung sind neben den Vorteilen der Methode auch einige Einschränkungen ersichtlich geworden.

Die Genauigkeit bei niedrigen Messwerten von Differenzdruck und Durchfluss ist zum Teil nicht ausreichend für die Auswertung, sodass diese Werte verworfen werden müssen. Davon betroffen sind Messungen bei niedrigen Scherraten ebenso wie die Vermessung geringer Paraffinkonzentrationen. Bei letzteren ist überdies der Messbereich eingeschränkt, da sich aufgrund der geringen Viskosität bereits bei mittleren Volumenströmen eine turbulente Strömung einstellt.

Bei einer Konzentration von 35 % haben sich bereits Probleme mit der Dichtigkeit der Pumpen-Gleitringdichtung gezeigt. Im Zusammenhang mit dem erzeugten Druck von 8 bar kann es mit der Dispersion zu Undichtigkeiten kommen. Grund hierfür scheint zu sein, dass in der einfach dichtenden Gleitringdichtung Wasser zur Kühlung der Dichtflächen verdampft und Paraffintröpfchen an den Flächen haften bleiben. Bei einem späteren Abkühlen kristallisiert das Paraffin aus und vermindert die Dichtfähigkeit. Im Einsatz der Dispersion in anderen Anlagen, deren Pumpen eine geringere Förderhöhe erzeugen, ist dieser Effekt bislang nicht beobachtet worden.

Die Messgenauigkeit des Rohrviskosimeters hat insgesamt die Erwartungen nicht vollständig erfüllt. Schwankungen im Volumenstrom und Vordruck verursachen Effekte, die durch eine Mittelung nur bedingt ausgeglichen werden können. Weiterhin sind die Veränderungen im Nulldruck der Differenzdrucksensoren sowie das Absinken der eingestellten Volumenströme Fehlerquellen, die zuvor nicht abzusehen waren. Eine Korrektur scheint durch eine systematische Nullwertkorrektur bzw. Auswertung der Messwerte in Zeitintervallen ohne deutliche Änderung der Volumenströme zulässig. Da diese Fehler teilweise fluidabhängig auftreten, lässt sich die verbleibende Messunsicherheit jedoch nicht genau quantifizieren. Hinzu kommt eine Veränderung der Partikelgrößen während der Messung (vgl. Abbildung 5-6). Durch thermische und mechanische Belastung vor der Versuchsdurchführung

kann dieser Effekt deutlich reduziert werden. Weitere Korrekturen scheinen nicht notwendig, da dieses Verhalten das Fluid mit charakterisiert und in praktischen Anwendungen ebenfalls auftritt.

Im Vergleich zu anderen Messmethoden ist die Nutzung des Rohrviskosimeters sehr aufwändig. Die Vorbehandlung des Fluids sowie die großen benötigten Probenvolumina von ungefähr 100 l verhindern Messungen zur schnellen Kontrolle der Produktqualität. Hinzu kommt die zeitaufwändige Durchführung der Versuche aufgrund der langsamen Temperierung, welche insbesondere im Phasenwechselbereich notwendig für eine hohe Qualität der Messwerte erscheint.

Die Stärken des verwendeten Rohrviskosimeters liegen in der realitätsnahen Anwendung und der sehr gut kontrollierbaren Temperierung. Die Temperatur kann in sehr weiten Bereichen mit einer hohen Konstanz eingestellt werden. Auch beliebige Rampen lassen sich gut reproduzierbar und mit verschiedenen Temperaturänderungsgeschwindigkeiten programmieren. Das Fließverhalten im Rohrviskosimeter entspricht dem in anvisierten Anwendungen und auch das Strömungsprofil bildet sich entsprechend aus. Über die Variation der Rohrdurchmesser kann auch bei komplexen Fluiden ein Einfluss auf die Strömung mit untersucht werden. Die Einschränkung der messbaren Scherratenbereiche stimmt mit den Bereichen realer Anwendungen überein. Fluide können also trotz der Einschränkungen innerhalb der technisch genutzten Grenzen gut charakterisiert werden.

Im Vergleich zu Messungen üblicher Rotationsviskosimeter ist eine Messung unter anwendungstypischen Drücken und hohen Scherbelastungen innerhalb der Pumpe möglich. Diese Belastung beeinflusst zwar die Partikelgrößenverteilung, sorgt jedoch auch für die Ausbildung eines Gleichgewichts. Im Rotationsviskosimeter nehmen die auftretenden Scherkräfte ebenfalls Einfluss auf die Partikelgrößen, wie sich in anderen Versuchen gezeigt hat. Dabei führt eine anhaltende Scherung mittelfristig stets zur Zerstörung der Dispersion.

Zur Optimierung der Messgenauigkeit sollte für weitere Messungen ein anderes Stellventil eingesetzt werden, welches die Ansammlung von Luftblasen am Austritt konstruktiv vermeidet. Die Schwankungen in Druck und Volumenstrom könnten durch Einbau eines Membranbehälters im Vorlauf vor Eintritt in die Messstrecken verringert werden. Eine mögliche Maßnahme zur Reduktion der schwankenden Nulldrücke ist die Neupositionierung der Messaufnehmer. Weiterhin könnte eine Reduktion der Messstellen auf die jeweils längsten Messstrecken pro Durchmesser die Messgenauigkeit erhöhen.

### **6.2.2 Bewertung von Versuchsplanung und Auswertung**

Die Versuchsplanung hat sich als grundsätzlich nutzbar für die Charakterisierung der Fluideigenschaften herausgestellt. Zwar ist die Anzahl der Messpunkte nicht für jede Konzentration gleich, die wesentlichen Eigenschaften konnten ermittelt werden. Die geringste Anzahl an Messpunkten ist für PCS-25 geplant worden. Im Gegensatz zu den höher konzentrierten Proben liegen nur Messungen im Temperaturbereich von 18 bis 38 °C vor. Die Messungen der höher konzentrierten Proben zeigen, dass eine Verbreiterung des gemessenen Temperaturbereichs für die Schmelzkurven zu keinen weiteren Änderungen der Fluideigenschaften führt (vgl. Abbildung 5-21, Abbildung 5-22 und Abbildung 5-27). Auch die Überlagerung von Scherratenbereichen in verschiedenen Rohrdurchmessern belegt, dass kein systematischer Einfluss des Durchmessers vorliegt (vgl. Abbildung 5-7). Daher sind durch fehlende Messpunkte einzelner Messreihen keine negativen Konsequenzen für die Güte der Ergebnisse insgesamt zu erwarten.

Zur Verringerung des Messaufwands ist es für weitere Messungen sinnvoll, die Messpunkte zu vereinheitlichen und zu reduzieren. Hierfür hat sich als zielführend herausgestellt, vorab Messungen zur Einschätzung der zu erwartenden Viskosität durchzuführen, um Versuche besser zu planen. Das empfohlene Vorgehen ist in Abschnitt 4.4.1 beschrieben. Nach Festlegung gewünschter Messbereiche sollten die Rohrdurchmesser für jeden Messpunkt nach maximalen Durchflüssen und Differenzdrücken, bei denen noch sicher eine laminare Strömung erhalten wird, gewählt werden. Die Festlegung notwendiger Messpunkte richtet sich vor allem nach der Berechnung der Modellparameter. Diese wird in Abschnitt 6.2.3 diskutiert.

Die für die Auswertung der Messdaten festgelegte Vorgehensweise ist ebenfalls grundsätzlich geeignet. Aufgrund der stark mit dem Phasenzustand variierenden Viskosität ist es kaum vermeidbar, dass Messdaten im Übergang von laminarer zu turbulenter Strömung anfallen, weshalb eine nachfolgende Korrektur erforderlich ist. Nicht verwertbare Messwerte am Rande des Gültigkeitsbereichs müssen verworfen werden. Weiterhin kann es zu zufälligen Messfehlern kommen, sei es durch fehlerhafte Bedienung des Messgeräts oder durch externe Störungen. Die damit fehlerhaft generierten Messdaten müssen ebenso vor der Auswertung verworfen werden. Andernfalls würden sie die Korrektur der scheinbaren zu wahren Scherraten sowie der Viskositätswerte beeinträchtigen und darüber hinaus auch die Berechnung der Modellparameter stark beeinflussen. Diese Messdaten sind in der Regel eindeutig erkennbar.

Bisher wird die Identifikation der Ausreißer und Messbereichsgrenzen mit einer manuellen Analyse der Daten durchgeführt. Ein formalisiertes, über Skripte automatisiertes Vorgehen könnte die Auswertung insgesamt erleichtern und Fehlern vorbeugen. Diese Automatisierung wäre beispielsweise über die Berechnung von Kurvenverläufen der Rohdaten möglich. Im laminaren Bereich ist der Zusammenhang zwischen Druckdifferenz und Volumenstrom linear, während er im turbulenten Bereich quartisch ansteigt. Über einen schrittweise erfolgenden Abgleich der Kurvensteigungen kann dieser abrupte Anstieg ebenso identifiziert werden wie einzelne Ausreißer.

### 6.2.3 Bewertung des Fluidmodells

Beide in Abschnitt 5.5 vorgestellten Modellansätze zur Abbildung des rheologischen Verhaltens von Paraffin/Wasser-Dispersionen sind ausreichend genau für technische Anwendungen. Aufgrund des geringeren Modellfehlers wird das erweiterte Potenzmodell gegenüber dem Ansatz einer multiplikativen Verknüpfung aller Einflussgrößen favorisiert. Mit dem Potenzmodell wird im Vergleich mit den gemessenen Daten ein Bestimmtheitsmaß von 97,40 % erzielt, wohingegen der beste multiplikative Ansatz lediglich einen Wert von 94,46 % erreicht. Weiterhin ist die Standardabweichung des Potenzmodells um mehrere Prozentpunkte geringer (vgl. Tabelle 5-4). Mit beiden Ansätzen kann möglicherweise mit der Verwendung alternativer Solver oder durch Variationen der Startpunkte noch eine Verbesserung der Anpassung erzielt werden.

Eine Anpassung der Parameter über mehrere Konzentrationen ist nach dem derzeitigen Kenntnisstand auch für eine weiter optimierte Modellanpassung nicht empfehlenswert. Die berechneten Parameter für Fließindex und Konsistenzfaktor (vgl. Abbildung 5-40) zeigen keinen formellen Zusammenhang mit der Konzentration, obgleich die errechnete Viskosität eine eindeutige Korrelation mit der eingesetzten Paraffinkonzentration aufweist (vgl. Abbildung 5-26). Die Scherratenabhängigkeit als entscheidende Einflussgröße auf die Viskosität weicht jedoch davon ab (vgl. Abbildung 5-25).

Der Anwendung des Modells zur Berechnung der Fluidcharakteristik sind einige Grenzen gesetzt. Eine Interpolation zwischen verschiedenen Fluidkonzentrationen ist, aufgrund der zuvor genannten Änderung der Scherratenabhängigkeit der Viskosität, nur mit großer Unsicherheit möglich. Eine Extrapolation ist mit dem multiplikativ verknüpften Modellansatz theoretisch möglich, wird jedoch nicht empfohlen. Bei sehr niedrigen Scherraten ist die Modellanwendung eingeschränkt, da viele Messdaten hier eine zu hohe Unsicherheit aufweisen, die sich auch auf das Fluidmodell überträgt. Zum Teil wurden die Messwerte aufgrund ihrer Unsicherheit verworfen, weshalb die Anzahl der für die Modellierung verfügbaren Daten gering ist. Für Scherraten unter 25 1/s wird die Nutzung des Fluidmodells mit den bisher ermittelten Parametern daher nicht empfohlen.

Für Temperaturen im Bereich von  $\pm 10$  K um den Schmelzpunkt herum sind für alle drei vermessenen Konzentrationen ausreichend viele Messwerte für eine hohe Anpassungsgenauigkeit des Fluidmodells verfügbar. Für die Konzentrationen 30 und 35 % ist eine Anwendung des Modells über den gesamten Temperaturbereich von 10 bis 55 °C ohne Abstriche in der Genauigkeit möglich. Bei einer Konzentration von 25 % wird eine Extrapolation der Messwerte über diesen Temperaturbereich hinaus als zulässig angesehen, da sich die Fluideigenschaften nicht mehr unerwartet verändern (vgl. Abbildung 5-21, Abbildung 5-22 und Abbildung 5-27).

Das erweiterte Potenzgesetz wird für die weitere Anwendung empfohlen und kann in der bestehenden Form an Fluide mit anderen Konzentrationen, Schmelztemperaturen und Zusammensetzungen angepasst werden. Hierzu sind Messungen und Berechnungen entsprechender Parameter nötig. Die Stützpunkte für die Parameterbestimmung sollten verstärkt bei niedrigen Scherraten gemessen werden. Insgesamt sollte ein Scherratenbereich von 0 bis ca. 1000 1/s vermessen werden. Die rein logarithmisch verteilten Messpunkte der Messung im Rotationsviskosimeter gewichten niedrige Scherraten übermäßig, wodurch die Kurvenanpassung im späteren Verlauf schlechter wird. Vollständig linear verteilte Messpunkte gewichten den späteren Kurvenverlauf zu stark, sodass die potenzielle Scherratenabhängigkeit zu wenig repräsentiert wird. Anhand der gewonnenen Erfahrung wird empfohlen, in 10er Schritten Messpunkte von 10 bis 100 1/s und in 100er Schritten bis 1000 1/s zu vermessen. Eine potenzielle Verteilung der Messpunkte ist ebenfalls denkbar, beispielsweise in Schritten von  $1,5^i$  1/s, mit  $i$  als Index der Messpunkte.

Als Temperaturstützpunkte werden im Phasenwechselbereich Abstände von maximal 0,5 K empfohlen. Für die Bestimmung des Phasenwechselbereichs bietet sich die Vermessung des Fluids im DSC an. Außerhalb des Phasenwechsels wird ein Abstand der Messpunkte von 5 K als ausreichend erachtet. Um den nicht-linearen Verlauf des Konsistenzfaktors abzubilden, sind mindestens drei Messpunkte bei Temperaturen unterhalb des Phasenwechsels erforderlich. Damit ergeben sich insgesamt 285 einzelne Messpunkte je Fluidzusammensetzung. Diese können in Form von 19 Temperaturkurven bei jeweils konstanter Scherrate oder 15 Scherratenkurven bei jeweils konstanter Temperatur durchgeführt werden. Im Rotationsviskosimeter könnten diese Messungen an einem Tag durchgeführt werden. Bei grundsätzlich anderer Fluidzusammensetzung wird empfohlen, den Messplan ausführlicher zu gestalten, um die Übertragbarkeit des Fluidmodells abzusichern.

## 6.3 Bewertung des Fließverhaltens

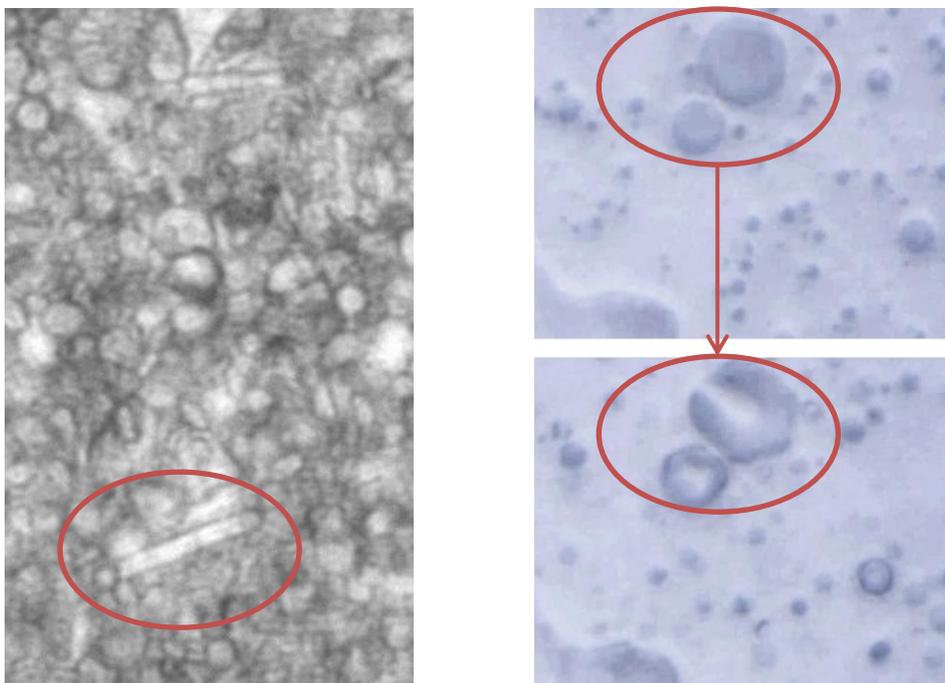
### 6.3.1 Änderung des Fließverhaltens im Phasenübergang

Im Bereich des Phasenwechsels ändern sich die Fluideigenschaften stark. Dies betrifft neben der Viskosität auch – wie in Abschnitt 5.4.3 beschrieben – die Abhängigkeit der Viskosität von den

Einflussparametern Temperatur, Konzentration und Scherrate. Es verändert sich also ebenfalls die Art des anomalviskosen Verhaltens (vgl. Abbildung 5-28). Während die Fließindizes im Zustand einer Suspension auf ein eindeutig scherverdünnendes Fluid hindeuten, wird im Zustand der Emulsion bei Paraffinkonzentrationen von 30 und 35 % ein nahezu newtonsches Verhalten festgestellt.

Neben dem Wechsel des Phasenzustands trägt auch die dabei einsetzende Formänderung der Paraffinpartikel zu der Änderung im Fluidverhalten bei. Die Paraffintröpfchen in der Emulsion richten sich relativ schnell und schon bei sehr geringer Scherung in der Strömung aus und werden anschließend kaum noch von der Scherung beeinflusst. Beim Übergang in die Suspension bilden sich aus den Tröpfchen Teilchen in verschiedenen Kristallstrukturen. Mikroskopaufnahmen von Proben zweier verschiedener Dispersionen bei einer Vergrößerung um den Faktor 2000 sind in Abbildung 6-2 dargestellt. Die stark verdünnten Proben bilden beim Abkühlen zum Teil nadelförmige Strukturen aus (links). Da der Phasenwechsel eine Änderung der Dichte der Paraffinfraktion um ca. 10 % bewirkt, fallen die Tröpfchen plötzlich in sich zusammen (rechts). Auch dabei verändert sich die Form aufgrund der Erstarrung deutlich.

Liegt die Paraffinfraktion im festen Zustand vor, sind die Teilchen weniger flexibel und beeinflussen sich daher stärker gegenseitig als die Tröpfchen in der Emulsion. Dadurch wird das Fluid ebenfalls stärker anomalviskos als mit flüssiger disperser Phase. Hinzu kommen Effekte der Tenside, die an das Paraffin gebunden sind. Durch die Änderung der Tröpfchenform zu nadelförmigen Teilchen oder zu anderen verzweigten Formen nimmt die äußere Oberfläche im Vergleich zum Volumen zu und die Tenside müssen eine größere Oberfläche benetzen.



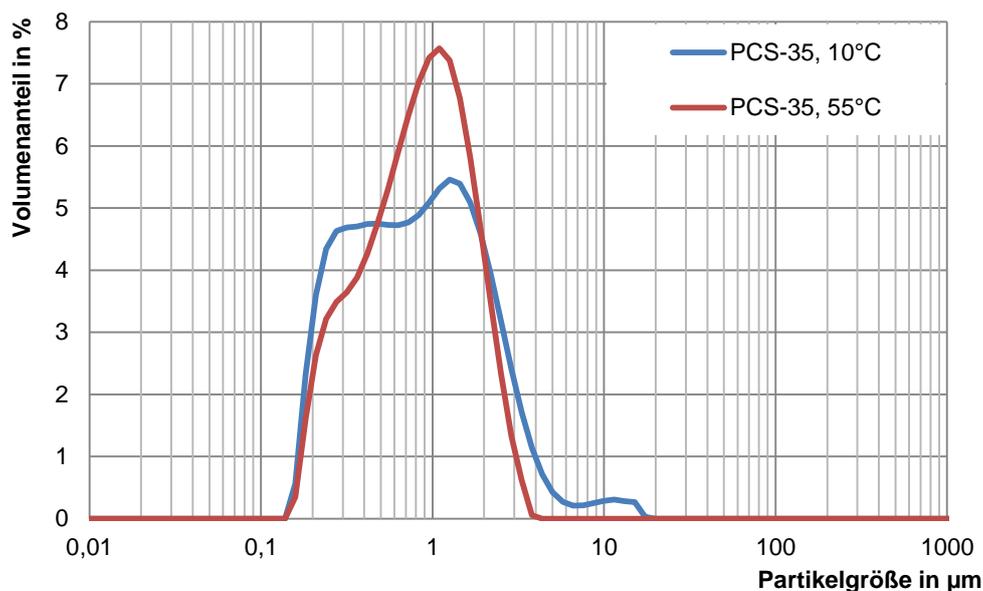
**Abbildung 6-2:** Mikroskopaufnahmen (2000x) einer RT-20-Probe bei 17,8 °C (Suspension, [Schossig et al. 2008]) (links) und vom Übergang Emulsion zu Suspension einer Parafol®18-Probe (rechts)

Auch die Partikelgrößenverteilung wird durch den Phasenwechsel beeinträchtigt. In Abbildung 6-3 sind die Partikelgrößenverteilungen von zwei Proben PCS-35, die bei 10 bzw. 55 °C entnommen wurden, dargestellt. Die Probennahme erfolgte im Anschluss an die Versuchsdurchführung, sodass das Fluid bereits viele Zyklen durchlaufen hat. Zwischen den beiden Probennahmen wurde die

Dispersion lediglich von 55 auf 10 °C abgekühlt und währenddessen durch die Zirkulation mechanisch belastet. Aus dem Vergleich wird eine deutliche Änderung der Partikelgrößenverteilung ersichtlich. Aufgrund der Dichtezunahme der Teilchen gegenüber den Tröpfchen, ist ein größerer Volumenanteil von kleineren Partikelgrößen zu beobachten. Andererseits treten in der Suspension auch einige Teilchen auf, die deutlich größer sind als die größten Tröpfchen. Die maximale Teilchengröße beträgt ungefähr 17 µm, während die der Tröpfchen bei 3,8 µm liegt. Bei Vergleichsproben, die nicht mechanisch, sondern rein thermisch, belastet werden, wird eine geringere Änderung der Teilchengröße beobachtet. Weiterhin wurde bei der Dispersionsentwicklung festgestellt, dass eine Destabilisierung bevorzugt während der Erstarrung stattfindet. Daher wird vermutet, dass während der Erstarrung die mechanischen Kräfte zu einer Interaktion der Partikel führen. Möglicherweise spielt die Formänderung der Partikel dabei eine Rolle, da sich die stabilisierenden Tenside währenddessen neu anordnen müssen und somit in Ihrer Wirkung eingeschränkt sind.

Diese breitere Verteilung und die vereinzelt vorkommenden größeren Partikel beeinflussen das Fluidverhalten. Die Partikel richten sich in der Strömung aneinander aus und nehmen mit zunehmender Scherung Zwischenräume besser ein. Die sehr großen Partikel erhöhen deutlich den Strömungswiderstand, können jedoch bei sehr hohen Scherkräften, wie sie beispielsweise in der Pumpe auftreten, wieder zerkleinert werden. Aufgrund einer stetigen Neubildung der größeren Partikel stellt sich ein Gleichgewicht der Verteilung ein.

Bei PCS-25 ist der Umschlag im Fluidverhalten weniger stark ausgeprägt als bei den höheren Konzentrationen (vgl. Abbildung 5-28). Der Fließindex zeigt auch im Zustand der Emulsion ein deutlich anomalviskoses Verhalten an. Aufgrund der niedrigeren Viskosität und dem damit verbundenen kleineren Messbereich innerhalb einer laminaren Strömung, steht für diese Konzentration eine geringere Anzahl an Messdaten zur Verfügung. Auch im Bereich kleiner Scherraten ist die Datenmenge wegen der geringen Druckdifferenzen eingeschränkt. Somit kann es zu einer Verzerrung in der Berechnung der Fließindizes kommen.



**Abbildung 6-3: Partikelgrößenverteilung von PCS-35 bei 10 und 55 °C**

Weiterhin ist die Interaktion zwischen den Partikeln aufgrund der niedrigeren Konzentration geringer als bei PCS-30 und PCS-35. Diese Überlegung wird auch im Vergleich der Fließindizes, die mit Mess-

daten aus dem Rotationsviskosimeter berechnet werden, bestätigt (Abbildung 5-40). Dabei wird für PCS-25 bereits im Zustand der Suspension ein eher newtonsches Verhalten ermittelt. Die berechneten Fließindizes von Rohr- und Rotationsviskosimeter widersprechen sich jedoch. Daher ist ein Fehler durch die geringere Anzahl der Messpunkte des Rohrviskosimeters für die Berechnung der Fließindizes wahrscheinlich.

### 6.3.2 Zusammenfassung der Messergebnisse

Die zu Beginn der Arbeit angenommenen Abhängigkeiten für die Viskosität von Paraffin/Wasser-Dispersionen werden anhand der Messergebnisse bestätigt. Die wichtigsten Erkenntnisse und Zusammenhänge werden hier zusammengefasst.

Wie bei den Ausgangsstoffen der Dispersion besteht eine Abhängigkeit zwischen der Temperatur und der Viskosität des Fluids. Diese kann aufgrund der Messergebnisse im betrachteten Temperaturbereich vereinfachend als linear angesehen werden. Je nach Paraffinkonzentration und Scherrate beträgt die Viskositätsänderung 0,1 bis 0,4 mPa·s pro K, wobei höhere Paraffinkonzentrationen und niedrigere Scherraten stets zu einer Erhöhung des Temperatureinflusses führen (vgl. Abbildung 5-18 bis Abbildung 5-22). Als Grund für die Temperaturabhängigkeit gilt vor allem die brownsche Molekularbewegung, die eine Bewegung der Teilchen und ein Aneinander-Vorbeigleiten begünstigt.

Im Phasenwechsel ändert sich die Viskosität der Dispersion sprunghaft über einen kleinen Temperaturbereich. So sind die Viskositätswerte in der Suspension zwischen 1 und 3 mPa·s höher als in der Emulsion. Wie bei der Temperaturabhängigkeit führen auch hierbei höhere Konzentrationen und niedrigere Scherraten zu den höheren Werten (vgl. Abbildung 5-24).

Änderungen der Scherrate zeigen den größten Einfluss auf die Fließeigenschaften innerhalb der technischen Randbedingungen. Der angenommene potenzielle Zusammenhang wird anhand der Messungen bestätigt. Mit zunehmender Scherung nimmt die Viskosität einer Potenzfunktion entsprechend ab. Bei geringen Scherraten reagiert die Viskosität sehr stark auf Änderungen, während der Einfluss mit zunehmender Scherrate geringer wird. Im Scherratenbereich von 0 bis 100 1/s treten daher Viskositätsänderungen zwischen 2 und 10 mPa·s auf. Im Bereich zwischen 100 und 200 1/s verringert sich dieser Einfluss auf eine Änderung um 0,5 bis 2 mPa·s. Ab 200 bis 800 1/s wird der Effekt weiter verringert und beläuft sich auf lediglich 0,1 bis 0,4 mPa·s je 100 1/s (vgl. Abbildung 5-20 bis Abbildung 5-22). Die höheren Werte gelten jeweils für Konzentrationen von 35 % Paraffin und Temperaturen unterhalb des Schmelzpunkts. Oberhalb des Schmelzbereichs besteht ab einer Scherrate von ca. 100 1/s kaum mehr eine Abhängigkeit der Viskosität von der weiteren Zunahme der Scherrate. Für niedrigere Scherraten liegen nicht ausreichend viele Messergebnisse für eine quantitative Bewertung vor. Die verfügbaren Messdaten deuten allerdings auch unterhalb des Phasenwechsels auf eine ähnliche Abhängigkeit der Viskosität von der Scherrate hin. Die Abhängigkeit der Viskosität von der Scherrate beruht darauf, dass die Teilchen in der Strömung ausgerichtet werden. Während Tröpfchen bereits bei geringer Scherrate in Strömungsrichtung gedehnt werden können, tritt bei den Teilchen der Suspension eine verstärkte Interaktion auf und die vollständige Ausrichtung erfordert höhere Scherkräfte.

Die Paraffinkonzentration zeigt einen quadratischen Einfluss auf die Viskosität. Mit zunehmender Konzentration steigt auch die Viskosität der Dispersion. Der Einfluss ist jedoch ähnlich wie bei den anderen Parametern stark abhängig vom Phasenzustand. Während in der Suspension ein Unterschied von ungefähr 2,5 mPa·s zwischen den Proben PCS-25 und PCS-30 gemessen wird, beträgt

dieser 5 mPa·s zwischen PCS-30 und PCS-35. In der Emulsion fällt die Steigerung mit 2 und 3 mPa·s etwas geringer aus. Der Einfluss der Paraffinkonzentration wird auf eine mit der Konzentration zunehmende gegenseitige Interaktion der Teilchen zurückgeführt. Weiterhin ist das pro Teilchen verfügbare Volumen in der dispersen Phase abhängig von der Konzentration. Somit steht bei höheren Konzentrationen dem einzelnen Teilchen auch weniger Platz zur Ausrichtung in Strömungsrichtung zur Verfügung.

Die absoluten Viskositätswerte liegen je nach Temperatur, Phasenzustand, Scherrate und Konzentration zwischen 2,8 und 27,7 mPa·s. Der untere Wert wurde mit PCS-25, bei einer Temperatur von 35 °C und einer Scherrate von 400 1/s gemessen. Der obere Wert entstammt einem Messpunkt von PCS-35 bei 10 °C und einer Scherrate von 24 1/s.

### 6.3.3 Einordnung der Ergebnisse

Zur Einordnung der gewonnenen Erkenntnisse werden diese mit den Arbeiten anderer Autoren verglichen (siehe auch Abschnitt 2.6). Während die Autoren [Royon et al. 1998; Chen et al. 2006; Pollerberg et al. 2005] ein annähernd oder vollständig newtonsches Verhalten von Paraffin/Wasser-Dispersionen feststellen, wird in dieser Arbeit ein eindeutig scherverdünnendes Verhalten für Paraffinkonzentrationen von 25, 30 und 35 % nachgewiesen. Liegen die Dispersionen als Emulsion vor, beschränkt sich der Einfluss der Scherrate jedoch auf einen kleinen Messbereich. Es ist wahrscheinlich, dass dieser Bereich von den anderen Autoren nicht vermessen wurde.

#### Vergleich der Viskositätsmessungen

In Abbildung 6-4 und Abbildung 6-5 sind Viskositätswerte in Abhängigkeit von Temperatur bzw. Scherrate von den Autoren [Huang et al. 2015; Taetz 2014; Chen et al. 2006] im Vergleich mit den in dieser Arbeit gemessenen Daten dargestellt. [Huang et al. 2015] vermisst die Paraffinmischung RT10 von Rubitherm mit einem Schmelzpunkt von 10 °C und verwendet dazu ein Kegel/Platte-Rotationsviskosimeter. [Taetz 2014] nutzt das auch in dieser Arbeit verwendete Parafol®18 (vgl. Abschnitt 3.1) in einem Doppelspalt-Messsystem. Die Dispersion wird in zwei Partikelgrößen untersucht. Das Kürzel  $\mu\text{m}$  kennzeichnet Proben, mit Partikelgrößen im Bereich von 1-10  $\mu\text{m}$ , während das Kürzel  $\text{nm}$  für Partikelgrößen im unteren Nanometer-Bereich steht. [Chen et al. 2006] untersucht eine Dispersion eines Alkans, welches eine Länge von 14 Kohlenstoffatomen und somit einen Schmelzpunkt um 4 °C hat. Die Messungen werden in einem Rohrviskosimeter durchgeführt, die Partikelgrößen sind mit 50  $\mu\text{m}$  vergleichsweise groß.

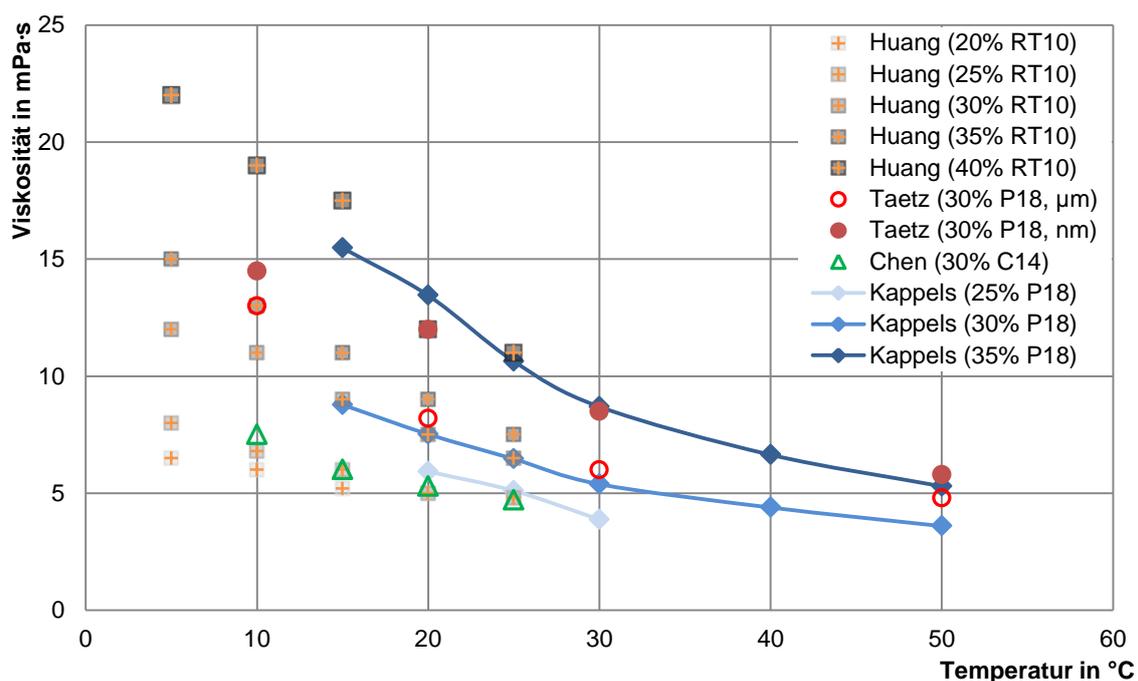
Die Daten von [Royon et al. 1998] und [Pollerberg et al. 2005] sind nicht detailliert genug, um diese in den Vergleich mit einzubeziehen. Weiterhin gehen die Autoren davon aus, dass die Viskosität unabhängig von der Scherrate ist. [Royon et al. 1998] hat mit 50 % Paraffinanteil eine deutlich höher konzentrierte Dispersion vermessen. Die in den Messungen festgestellte Viskosität von ungefähr 25 mPa·s erscheint jedoch im Vergleich mit den Daten aus der vorliegenden Arbeit sehr gering. Die Messwerte von [Pollerberg et al. 2005] scheinen hingegen für die geringen Paraffinkonzentrationen von 10 bis 20 % mit Viskositäten von 2 bis 8 mPa·s etwas zu hoch. Beide Autoren nutzen Kegel/Platte-Systeme, die sich in dieser Arbeit als unzureichend genau herausgestellt haben, zur Messung. Daher wird vermutet, dass die Unterschiede durch Messfehler verursacht werden.

Die Messwerte von [Chen et al. 2006] (siehe Abbildung 6-4) stammen aus Messungen oberhalb des Schmelzpunkts. Aufgrund der hohen Abhängigkeit der Viskosität vom Phasenzustand des Paraffins in der Dispersion, scheinen die Daten daher im Einklang mit denen dieser Arbeit zu stehen. Wird der

Beginn der Messkurve gedanklich auf 30 °C gelegt, ist ein direkter Vergleich mit der in dieser Arbeit bei 30 % Paraffinkonzentration gemessenen Probe möglich. Letztere weist bei 30 °C eine ähnliche Temperaturdifferenz zum Schmelzpunkt auf wie die Probe von Chen bei 10 °C. Zusätzlich muss die temperaturbedingte Viskositätsabnahme von ca. 1 mPa·s je 10 K für die Emulsion mit berücksichtigt werden. Damit ist eine Übereinstimmung der Messdaten erkennbar.

Die von [Huang et al. 2015] gemessenen Viskositätswerte sind bei 25 und 30 % Paraffinkonzentration den in dieser Arbeit gemessenen Werten betragsmäßig recht nahe. In dem überlappenden Temperaturbereich liegen die Proben von Huang allerdings bereits als Emulsion vor, wohingegen die Proben mit Parafol®18 als Suspension vorliegen. Im Vergleich sollten die Viskositätswerte der Proben von Huang somit bei gleicher Temperatur niedriger sein, als diejenigen dieser Arbeit. Aufgrund der Vergleichsmessungen verschiedener Messsysteme (siehe Abschnitt 5.6) wird angenommen, dass die Messungen von Huang durch das verwendete Kegel/Platte-System überschätzt wurden.

Die Messwerte von [Taetz 2014], die in Abbildung 6-4 dargestellt sind, unterscheiden sich deutlich abhängig von der eingestellten Partikelgröße. Bei einer Scherrate von 100 1/s sind die Viskositätswerte der Nanodispersion noch größer als die der Partikelgrößen im µm-Bereich. Die Zusammensetzung der von Taetz genutzten Dispersionen ist vergleichbar mit der Zusammensetzung der in dieser Arbeit verwendeten Proben. Die Abweichung der Viskositätswerte ist daher gering.



**Abbildung 6-4: Vergleich von Temperaturkurven mit Messdaten anderer Autoren bei je ca. 100 1/s**

Ähnlich stellt sich auch der Vergleich der Viskositätskurven bei verschiedenen Temperaturen in Abbildung 6-5 dar. Bei Temperaturen oberhalb des Phasenwechsels ist ab Scherraten um 100 1/s eine hohe Übereinstimmung zu erkennen. Unterhalb der Schmelztemperatur tritt jedoch eine sichtbare Abweichung des Verlaufs auf. Als Grund dafür wird vermutet, dass der von Taetz eingesetzte Keimbildner zur Verringerung der Unterkühlung die Viskosität anhebt. Ein solcher Effekt wurde auch in eigenen Versuchen festgestellt [Müller et al. 2014].

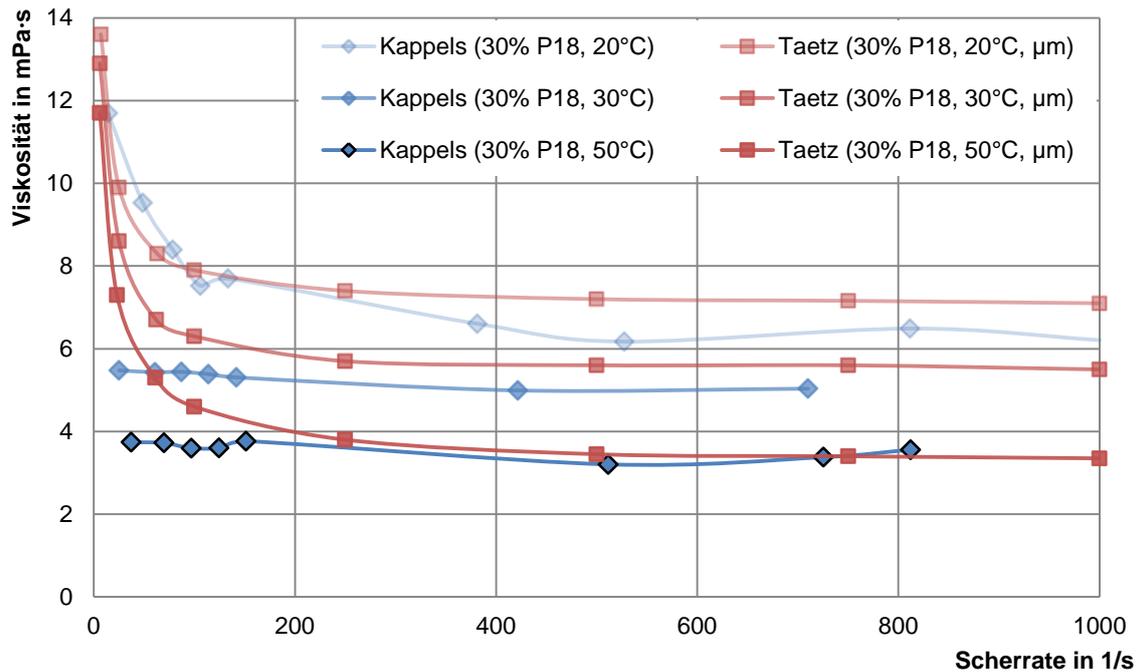


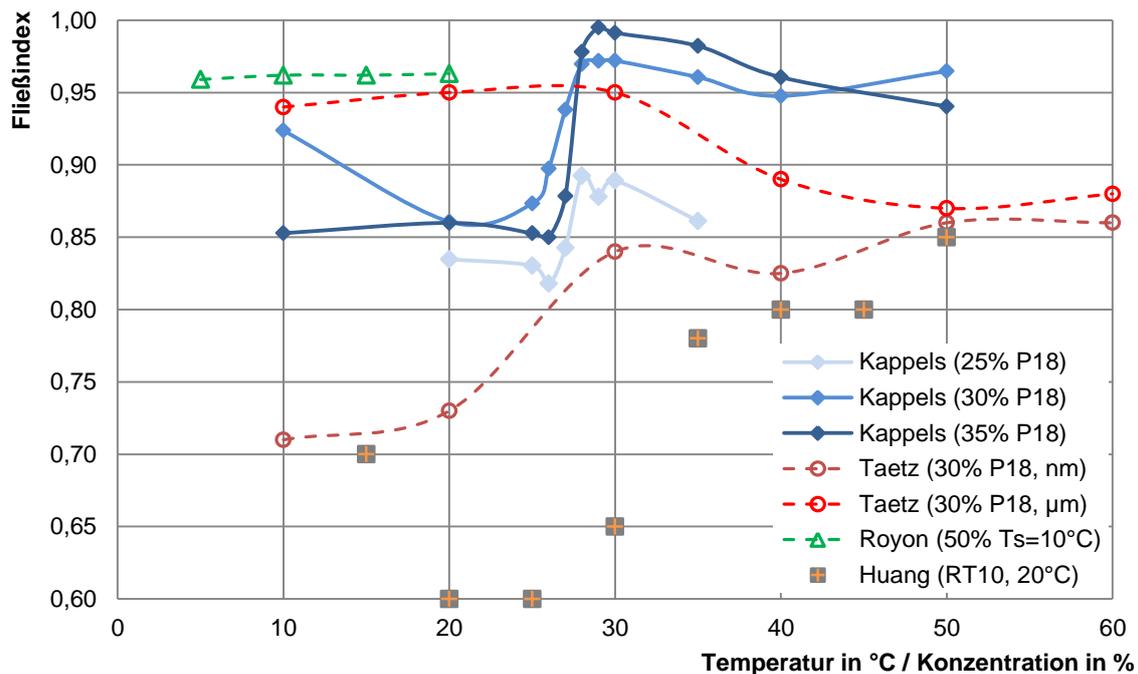
Abbildung 6-5: Viskositätskurven im Vergleich mit Messungen von [Taetz 2014]

#### Vergleich der Modellparameter

Die Arbeiten von [Royon et al. 1998; Taetz 2014; Huang et al. 2015] ordnen dem Fluid ein scherverdünnendes Verhalten zu und schlagen ebenfalls das Potenzgesetz zu deren Abbildung vor. Die Fließindizes und Konsistenzfaktoren, welche von diesen Autoren berechnet wurden, sind in Abbildung 6-6 und Abbildung 6-7 im Vergleich mit den in dieser Arbeit ermittelten Werte dargestellt. Die berechneten Parameter sind jeweils über die Temperatur aufgetragen. Eine Ausnahme stellt der Datensatz von Huang dar. Die Werte liegen darin nur bei einer Temperatur von 20 °C, dafür jedoch für verschiedene Konzentrationen vor. Die Auftragung erfolgt für die Daten gegen die Konzentration.

Im Vergleich zu den Daten der vorliegenden Arbeit stellt [Royon et al. 1998] nur sehr geringe Änderungen der Fließindizes durch den Phasenwechsel fest (Abbildung 6-6). Der Schmelzpunkt des verwendeten Paraffingemischs ist mit ca. 10 °C angegeben. Die berechneten Fließindizes sind nahezu konstant bei 0,95 und liegen sehr nah an den in dieser Arbeit ermittelten Werten für den Zustand einer Emulsion.

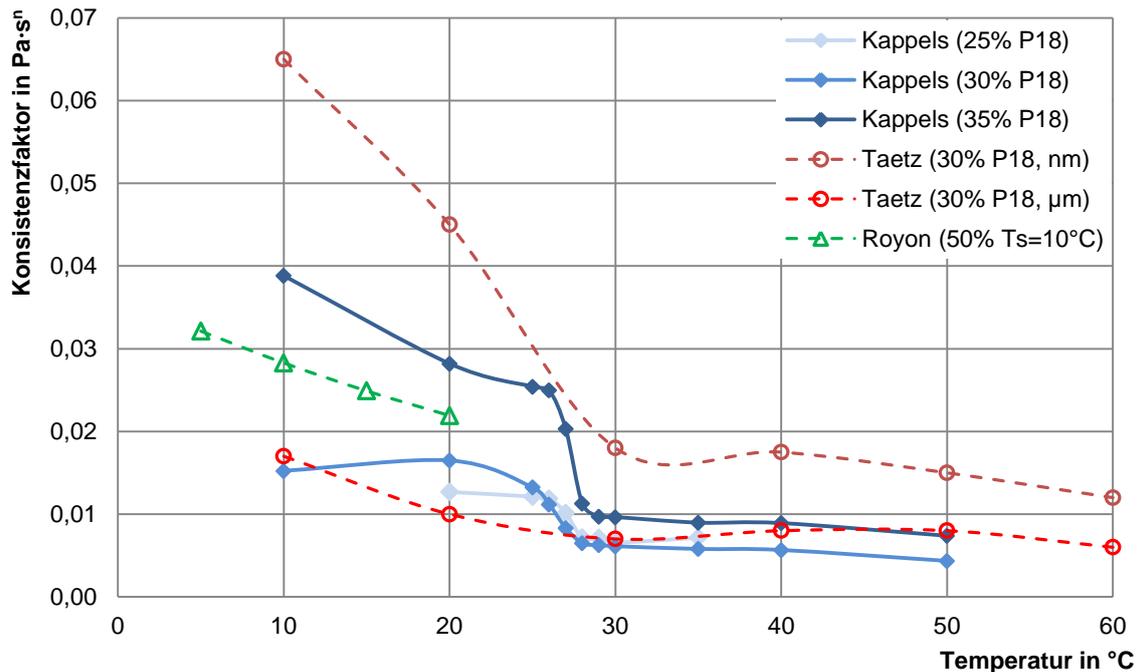
Die von [Taetz 2014] berechneten Fließindizes zeigen, je nach Partikelgröße, ein deutlich voneinander abweichendes Verhalten. Für die Nanodispersion wird ein ähnliches Verhalten wie in dieser Arbeit festgestellt, für die Suspension werden niedrigere Werte ermittelt als für die Emulsion. Die absoluten Zahlenwerte sind alle niedriger als die hier ermittelten Daten. Bei Partikelgrößen im Bereich einiger  $\mu\text{m}$  kehrt sich der Verlauf jedoch um. Aufgrund der Viskositätskurven in Abbildung 6-5 wäre zu erwarten, dass der Suspension ein ebenso stark scherverdünnendes Verhalten zugeordnet werden kann, wie der Emulsion. Die Originaldaten lassen eine etwas zu starke Gewichtung höherer Scherdaten beim Fitting der Fließindizes vermuten.



**Abbildung 6-6: Vergleich der ermittelten Fließindizes mit Literaturdaten anderer Autoren in Abhängigkeit von der Temperatur (bzw. der Konzentration für [Huang et al. 2015])**

Von [Huang et al. 2015] werden nur Parameter bei Temperaturen oberhalb des Schmelzbereichs angegeben. Diese sind bei sehr geringen Konzentrationen überraschend niedrig, da ein nicht-newtonsches Verhalten erst ab Konzentrationen oberhalb von 20 % erwartet wird. Möglicherweise ist dafür ebenfalls das Kegel/Platte-System verantwortlich. Mit diesem System kann, aufgrund der hohen Messabweichung insbesondere bei niedrigen Scherraten, auch bei Messungen mit reinem Wasser ein scheinbar scherverdünnendes Verhalten beobachtet werden (vgl. Abbildung 5-36).

Ein Vergleich der Konsistenzfaktoren ist in Abbildung 6-7 dargestellt. Die Unterschiede der verschiedenen Verläufe kommen durch die Abweichungen in den Fließindizes zustande. Bei den Daten von [Taetz 2014] ist gut erkennbar, dass im Phasenwechsel ebenfalls ein deutlicher Sprung in den Werten stattfindet. Die Abbildung des genauen Verlaufs ist aufgrund der geringen Anzahl an Messpunkten jedoch nicht möglich, die eingezeichneten Kurven stellen lediglich eine Interpolation zwischen den Punkten dar. Dem Verlauf der Daten nach zu urteilen, können diese mit dem hier entwickelten erweiterten Potenzgesetz abgebildet werden. Dazu wäre jedoch eine größere Anzahl an Datenpunkten erstrebenswert, insbesondere im Bereich des Phasenwechsels.



**Abbildung 6-7:** Vergleich der ermittelten Konsistenzfaktoren mit Literaturdaten anderer Autoren in Abhängigkeit von der Temperatur

#### 6.4 Fazit

Mit der vorliegenden Arbeit wird das Wissen über Phasenwechselfluidе erweitert. Insbesondere in Bezug auf die rheologischen Eigenschaften von Paraffin/Wasser-Dispersionen konnten wesentliche Erkenntnisse erzielt werden.

Im Vergleich zu den Arbeiten anderer Autoren wurde eine Paraffin/Wasser-Dispersion unter Variation der Einflussparameter auf die rheologischen Eigenschaften mit einem hohen Detailgrad vermessen. Insbesondere im Bereich des Phasenwechsels liegen nun wesentlich höher aufgelöste Messergebnisse vor als bisher. Auf Grundlage dieser Daten wurde ein rheologisches Fluidmodell abgeleitet, mit dem zukünftig die Hydraulik thermischer Versorgungssysteme bei Einsatz von PCS ausgelegt werden kann. Der Modellansatz ist für die Anpassung an weitere PCS mit anderen Konzentrationen, Additiven oder PCM geeignet, da die wesentlichen Einflussgrößen und deren formeller Zusammenhang mit der Viskosität identifiziert wurden.

Auch die erarbeitete Methodik zur Vermessung der Paraffin/Wasser-Dispersionen kann für weitere PCS verwendet werden. Rohrviskosimeter bilden das reale Strömungsverhalten ab und sind, bei ausreichender Genauigkeit der verwendeten Messtechnik, gut geeignet die rheologischen Eigenschaften anomalviskoser Fluide wie PCS zu vermessen. Überdies wurde ein Vergleich mit anderen Messsystemen durchgeführt. Dabei wurde festgestellt, dass die Wahl des richtigen Messsystems entscheidend für die Qualität der Ergebnisse ist. Mit weniger geeigneten Systemen sind die Ergebnisse scheinbar stimmig, weisen jedoch hohe Fehler auf. Für Rotationsviskosimeter mit einem empfindlichen Doppelspalt-Messsystem wurde, im Vergleich mit dem Rohrviskosimeter, eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse nachgewiesen. Die Charakterisierung zukünftig entwickelter PCS kann damit nun effizienter durchgeführt werden. Aus den Erkenntnissen dieser Arbeit konnte zudem

ein angepasster Versuchsplan abgeleitet werden, der das Verhältnis von Messaufwand zu Erkenntnisgewinn deutlich verbessert.

Paraffin/Wasser-Dispersionen wurden in den Versuchen als eindeutig scherverdünnend identifiziert und weisen zudem starke Abhängigkeiten der Fließeigenschaften von der Temperatur, dem Phasen-zustand und der Paraffinkonzentration auf. Die Ergebnisse mit Viskositätswerten von 2,8 bis 27,7 mPa·s zeigen, dass eine angepasste Auslegung der Hydraulik für Anwendungen von PCS von elementarer Bedeutung ist. So empfiehlt sich für die Auslegung effizienter Systeme unbedingt der Einsatz von drehzahlgeregelten Pumpen, um die Förderleistung an die stark veränderliche Viskosität anzupassen.

Im Betrieb wird die Viskosität sowohl durch Änderungen der Scherrate, als auch der Temperatur und daher auch durch den Phasenwechsel beeinflusst. Daher ist zu erwarten, dass die Pumpenregelung komplexer sein wird, als bei rein wasserbasierten Systemen. Dieser Umstand muss bei der Systemauslegung berücksichtigt werden. Höhere Scherraten können in einigen Szenarien sinnvoll sein, da durch die sinkende Viskosität der Energieaufwand pro transportiertem Volumen verringert wird. Aufgrund der, im Vergleich mit Wasser, höheren Viskosität, setzt Turbulenz erst bei wesentlich höheren Strömungsgeschwindigkeiten ein. Dieser Aspekt ist vorteilhaft in Versorgungsnetzen mit Rohrströmungen, deren Volumenströme bei der Verwendung von Wasser nicht weiter gesteigert werden können. In Rohrleitungen ist daher eine Steigerung der Transportleistung oder eine Verkleinerung der Rohrdurchmesser möglich. Bedingt durch den Phasenwechsel wird das Verhältnis transportierter nutzbarer Energie zum Volumenstrom noch weiter gesteigert.

Auf Grundlage der gewonnenen Erkenntnisse ist es nun möglich, Systeme für die effiziente Anwendung von PCS auszulegen. Überdies kann mit Hilfe des Fluidmodells das Verhältnis von Pumpaufwand zu transportierter Wärmeenergie für verschiedene Szenarien und in Abhängigkeit des Fluidzustands besser bestimmt werden. Infolgedessen ist es möglich, Fluid und Anwendung optimal aufeinander abzustimmen. Damit kann das Potenzial von PCS gegenüber dem vorigen Stand des Wissens deutlich besser ausgenutzt werden.

---

# 7 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

---

## 7.1 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Paraffin/Wasser-Dispersionen als ein bedeutender Vertreter von Phasenwechselfluiden auf ihre rheologischen Eigenschaften hin untersucht. Da diese Dispersionen mehrphasige Stoffgemische sind und zusätzlich einen Phasenwechsel durchlaufen, ändern sich ihre rheologischen Eigenschaften deutlich während der Nutzung. Zudem weicht das Verhalten wesentlich von dem bisher in der Literatur bekannter Fluide ab. Genaue Kenntnisse der Fluideigenschaften sind aber zur Auslegung thermischer Energiespeicher- und Versorgungssysteme erforderlich. Die vorliegende Arbeit liefert deshalb einen Beitrag zur Verbesserung der Nutzbarkeit derartiger Fluide in technischen Anwendungen.

Aufbauend auf einer Analyse verschiedener Messsysteme wurde zunächst ein Rohrviskosimeter für die Messung der Fluideigenschaften sowie deren wesentlicher Einflussfaktoren ausgelegt und konstruiert. Mit diesem Viskosimeter wurden in experimentellen Untersuchungen die rheologischen Eigenschaften der Paraffin/Wasser-Dispersionen charakterisiert. Als relevante Einflussparameter wurden Scherrate, Temperatur, Phasenzustand und Paraffinkonzentration identifiziert.

Anschließend wurde der Wirkungszusammenhang zwischen den Einflussparametern und den Fließeigenschaften analysiert. Aus den Erkenntnissen wurde ein rheologisches Modell abgeleitet, um die Berechnung der Fließeigenschaften für beliebige Anwendungsszenarien zu ermöglichen. Auf Grundlage der gewonnenen Erkenntnisse wurden abschließend die Parameter zur Abbildung des Fließverhaltens der vermessenen Proben in einem rheologischen Modell ermittelt.

In den Dispersionsproben wurde das Paraffin Parafol®18 mit einem Schmelzpunkt von 28 °C untersucht. Dieses wurde mit Tensiden in Wasser stabilisiert und weist Partikelgrößen zwischen 1 und 10 µm auf. Die Scherrate als einer der Einflussparameter auf die Fließeigenschaften wurde im Bereich zwischen 0 und 1700 1/s variiert. Die Temperatur wurde in Rampen zwischen 10 und 55 °C gefahren, womit beide Phasenzustände – Emulsion und Suspension – sowie der Phasenwechsel abgedeckt wurden. Die Paraffinkonzentration wurde in drei Schritten untersucht: 25, 30 und 35 %.

Das zuvor für Paraffin/Wasser-Dispersionen angenommene, anomalviskose, scherverdünnende Verhalten konnte in den Messungen nachgewiesen werden. Die gesamte Bandbreite der gemessenen Viskositätswerte reicht von 2,8 bis 27,7 mPa·s. Im Scherratenbereich von 0 bis 100 1/s wurde mit zunehmender Scherrate ein Absinken der Viskosität um bis zu 10 mPa·s beobachtet. Die Temperatur weist mit bis zu 0,4 mPa·s pro K Temperaturänderung ebenfalls einen großen Einfluss auf die Viskosität auf. Weiterhin wurde im Phasenwechsel sowohl eine sprunghafte Änderung der Viskosität als auch der Abhängigkeit der Viskosität von Scherrate und Temperatur festgestellt. Der Einfluss der Paraffinkonzentration ist im untersuchten Bereich quadratisch. Eine Steigerung der Konzentration von 30 auf 35 % bewirkt bei niedrigen Scherraten eine Viskositätszunahme um bis zu 15 mPa·s. Im

Mittel liegt der Viskositätsunterschied zwischen Dispersionen der beiden Konzentrationen bei ungefähr 5 mPa·s.

Zur Abbildung der rheologischen Eigenschaften mit einem Fluidmodell wurden mehrere Modellansätze verfolgt. Die höchste Übereinstimmung mit den Messdaten weist eine Erweiterung des bestehenden Potenzgesetzes auf, welches für die weitere Nutzung ausgewählt wurde. Darin wird die Scherratenabhängigkeit als Funktion von Temperatur und Phasenzustand ausgedrückt. Dieser Parametersatz wurde für jede Konzentration einzeln berechnet, da die Scherratenabhängigkeit bei den hier durchgeführten Messungen keine Korrelation mit der Konzentration zeigt. Für die Modellanpassung wurden neun Parameter je Konzentration berechnet, mit denen ein Bestimmtheitsmaß gegenüber den Messdaten von 97,4 % erreicht wird. Der Gültigkeitsbereich des Fluidmodells entspricht dem Bereich der Messdaten für Temperatur und Scherrate und ist für jeden Parametersatz auf eine Fluidzusammensetzung begrenzt.

Die im Rohrviskosimeter ermittelten Ergebnisse wurden mit denen anderer Messsysteme verglichen, um das methodische Vorgehen für zukünftige Untersuchungen auf ein Messsystem mit geringerem Aufwand übertragen zu können. Hierbei hat sich herausgestellt, dass die Wahl des richtigen Messsystems von großer Bedeutung zur korrekten Erfassung der Fluideigenschaften ist. Während Messungen im Rotationsviskosimeter mit Doppelspalt-Messsystem eine hohe Übereinstimmung mit den Daten des Rohrviskosimeters zeigen, weichen die im Kegel/Platte- und im Zylinder-System ermittelten Messergebnisse in einer Größenordnung von bis zu 100 % ab.

Neben der umfangreichen Charakterisierung der rheologischen Eigenschaften einer Paraffin/Wasser-Dispersion wurde in dieser Arbeit ein Messverfahren entwickelt, mit dem weitere PCS umfassend untersucht werden können. Weiterhin konnte festgestellt werden, dass einige in der Literatur zur Untersuchung von PCS genutzte Laborsysteme fehlerhafte Ergebnisse liefern, ohne dass dies direkt erkennbar ist. Es konnte jedoch ein Laborsystem identifiziert werden, dessen Ergebnisse eine hohe Übereinstimmung mit denen des hier verwendeten Rohrviskosimeters aufweisen. Mit diesem System – einem Rotationsviskosimeter mit Doppelspalt-Messsystem – können zukünftige Messungen wesentlich einfacher und schneller durchgeführt werden, als mit dem Rohrviskosimeter. Zur mathematischen Abbildung der Fließeigenschaften wurde ein rheologisches Modell entwickelt, welches ebenfalls für weitere PCS genutzt werden kann. Mit diesem Instrument sind Auslegung und Betrieb thermischer Speicher- und Versorgungssysteme mit PCS nun genauer möglicher als bisher, sodass das Potential der Fluide voll ausgenutzt und die Systemeffizienz gesteigert werden können.

## **7.2 Ausblick**

Für weiterführende Untersuchungen von PCS mit anderer Zusammensetzung oder Konzentration wird ein überarbeiteter Versuchsplan auf Basis der in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse vorgeschlagen. Dieser ist in Abschnitt 6.2.3 kurz skizziert. Bei seiner Anwendung könnte insbesondere der Bereich niedriger Scherraten, in denen der Scherraten-Einfluss besonders ausgeprägt ist, ausgewogener als bisher repräsentiert werden. Aus Gründen der Zeitersparnis wird empfohlen, in Zukunft verstärkt Messungen mit einem Doppelspalt-Rotationsviskosimeter durchzuführen. Zuvor sollten jedoch weiterführende Vergleichsmessungen zwischen Rohrviskosimeter und Doppelspalt-System im Bereich niedriger Scherraten durchgeführt werden, um die Übertragbarkeit dort abzusichern. Die Messpunkte bei niedrigen Scherraten haben einen entscheidenden Einfluss auf die Modellanpassung und sollten daher näher untersucht werden.

Vor der Durchführung weiterer Untersuchungen mit dem Rohrviskosimeter sollte zur Steigerung der Messgenauigkeit eine Temperaturkorrektur unter Einbeziehung der Wärmeverluste etabliert werden. Dazu ist eine Messung der Umgebungstemperatur im Technikum erforderlich, wodurch die Berechnung der Wärmeströme aus oder in die Messstrecke ermöglicht wird. Weiterhin wird die Installation eines Ausgleichsbehälters zur Verminderung der Schwankungen von Druck und Durchfluss empfohlen. Zum Ausschluss von Fehlerquellen in der Messung der Druckdifferenzen sollten die Leitungswege der Druckaufnehmer verkürzt und die Anzahl der Messstellen auf die jeweils längsten Abschnitte reduziert werden. Wenn möglich sollten die Messungen zudem jeweils möglichst auf einen Rohrdurchmesser beschränkt werden. Es wurde zwar keine systematische Messabweichung zwischen den verschiedenen Rohrdurchmessern festgestellt, jedoch wird die Streuung der Messwerte durch den Wechsel der Messstrecken erhöht. Weiterhin wird empfohlen, das Messprinzip durch die Vermessung von Referenzfluiden mit einer Viskosität von mindestens 5 mPa·s umfangreicher abzusichern, als es im Zuge dieser Arbeit möglich war. Infrage kommen hierfür beispielsweise Zuckerlösungen oder Wasser/Glykol-Mischungen.

Die Qualität der Fluidmodellierung kann noch gesteigert werden. Ansatzpunkte sind neben Variationen der Modellgleichung die Verwendung anderer Solver und die Vorgabe verschiedener Startpunkte zur Parameteranpassung.

Für weitere Erkenntnisse sind zusätzliche Untersuchungen des Konzentrationseinflusses der verwendeten Tenside sinnvoll. Ebenso bringt die Untersuchung anderer Paraffine mit entsprechend höheren oder niedrigeren Schmelzpunkten möglicherweise weitere Erkenntnisse. Zudem wäre die detaillierte Untersuchung höherer und niedrigerer Paraffinkonzentrationen interessant. Da niedrige Konzentrationen im Rohrviskosimeter nur mit großen Ungenauigkeiten vermessen werden können und es bei hohen Konzentrationen in der verwendeten Pumpe zu Undichtigkeiten kommen kann, sollten entsprechende Untersuchungen im Rotationsviskosimeter durchgeführt werden. Abschließend stehen noch detaillierte Untersuchungen zum Einfluss der Temperaturänderungsrate auf das Fluidverhalten aus. Hierbei wäre im Bereich des Phasenwechsels eine zusätzliche Information über den Anteil zwischen flüssigem und festem Paraffin wünschenswert. Eine entsprechende Messtechnik ist jedoch nach dem derzeitigen Stand der Technik noch nicht verfügbar ist.

---

## 8 LITERATURVERZEICHNIS

---

- [Alfiltra 2015] *Alfiltra GmbH*: Wasserhärte in Oberhausen, Rheinland (46045) Nordrhein-Westfalen, <http://www.wasserhaerte.net/deutschland/nordrhein-westfalen/46045-oberhausen-rheinland.html>; Zugriff am 28.05.2015.
- [Alvarado et al. 2007] *Alvarado, J. L.; Marsh, C.; Sohn, C.; Phetteplace, G.; Newell, T.*: Thermal performance of microencapsulated phase change material slurry in turbulent flow under constant heat flux. *International Journal of Heat and Mass Transfer* (2007), 50 (9-10), S. 1938–1952.
- [Baehr 1989] *Baehr, H. D.*: Thermodynamik - Eine Einführung in die Grundlagen und ihre technischen Anwendungen. Springer-Verlag, Berlin, 1989.
- [Bagley 1957] *Bagley, E. B.*: End Corrections in the Capillary Flow of Polyethylene. *Journal of Applied Physics* (1957), 28 (5), S. 624.
- [Barnes et al. 1993] *Barnes, H. A.; Hutton, J. F.; Barnes, H. A.; Walters, K.*: An Introduction to Rheology. Elsevier, Amsterdam, New York, 1993.
- [Barnes 2000] *Barnes, H. A.*: A handbook of elementary rheology. University of Wales, Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, Aberystwyth, 2000.
- [Beaumont 2012] *Beaumont, J. P.*: Auslegung von Anguss und Angusskanal: Spritzgießwerkzeuge erfolgreich einsetzen. Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2012.
- [Beitler 2012] *Beitler, A.*: Emulgieren mit mikroporösen Strukturen am Stoffsystem Öl / Wasser: Eine experimentelle Untersuchung von Emulgierparametern. Diplomica Verlag, 2012.
- [Bingham 1916] *Bingham, E. C.*: An investigation of the laws of plastic flow. *Bulletin of the Bureau of Standards* (1916), 13 (2), S. 309–353.
- [Bode 2015] *Bode, B.*: Grundlagen der Quarzviskosimetrie, <http://flucon.de/produkte/quarzviskosimeter/grundlagen-der-quarzviskosimetrie/>; Zugriff am 30.01.2015.
- [Bohlin 2001] *Bohlin Instruments GmbH*: Benutzerhandbuch für Bohlin Rheometer, 2001.
- [Bonfig 1987] *Bonfig, K. W.*: Technische Durchflussmessung: Mit besonderer Berücksichtigung neuartiger Durchflussmessverfahren. Vulkan-Verlag, Essen, 1987.
- [Chen et al. 2006] *Chen, B.; Wang, X.; Zhang, Y.; Xu, H.; Yang, R.*: Experimental research on laminar flow performance of phase change emulsion. *Applied Thermal Engineering* (2006), 26 (11-12), S. 1238–1245.

- [Chiu et al. 2009] *Chiu, J. N. W.; Martin, V.; Setterwall, F.:* A Review of Thermal Energy Storage Systems with Salt Hydrate Phase Change Material for Comfort Cooling. 11th International Conference on Thermal Energy Storage, June 14-17 2009, Stockholm, Sweden, Stockholm, 2009.
- [Delahaye et al. 2011] *Delahaye, A.; Fournaison, L.; Jerbi, S.; Mayoufi, N.:* Rheological Properties of CO<sub>2</sub> Hydrate Slurry Flow in the Presence of Additives. *Industrial & Engineering Chemistry Research* (2011), 50 (13), S. 8344–8353.
- [Delgado et al. 2012] *Delgado, M.; Lazaro, A.; Mazo, J.; Zalba, B.:* Review on phase change material emulsions and microencapsulated phase change material slurries: Materials, heat transfer studies and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (2012), 16 (1), S. 253–273.
- [DIN 54453] *Deutsches Institut für Normung e.V.* DIN 54453: Prüfung von Metallklebstoffen und Metallklebungen - Bestimmung der dynamischen Viskosität von anaeroben Klebstoffen mittels Rotationsviskosimetern. Beuth Verlag GmbH, Berlin, 1982.
- [DIN 1319-3] *Deutsches Institut für Normung e.V.* DIN 1319-3: Grundlagen der Messtechnik - Teil 3: Auswertung von Messungen einer einzelnen Messgröße, Messunsicherheit. Beuth Verlag GmbH, Berlin, 1996.
- [DIN ISO 11465:1996] *Deutsches Institut für Normung e.V.* DIN ISO 11465:1996: Bodenbeschaffenheit - Bestimmung des Trockenrückstandes und des Wassergehalts auf Grundlage der Masse - Gravimetrisches Verfahren. Beuth Verlag GmbH, Berlin, 1996.
- [DIN 53019-2] *Deutsches Institut für Normung e.V.* DIN 53019-2: Viskosimetrie - Messung von Viskositäten und Fließkurven mit Rotationsviskosimetern - Teil 2: Viskosimeterkalibrierung und Ermittlung der Messunsicherheit. Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2001.
- [DIN 1342-1] *Deutsches Institut für Normung e.V.* DIN 1342-1: Viskosität Teil 1: Rheologische Begriffe. Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2003.
- [DIN 1342-2] *Deutsches Institut für Normung e.V.* DIN 1342-2: Viskosität Teil 2: Newtonsche Flüssigkeiten. Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2003.
- [DIN 1342-3] *Deutsches Institut für Normung e.V.* DIN 1342-3: Viskosität Teil 3: Nicht-newtonsche Flüssigkeiten. Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2003.
- [DIN 53019-1] *Deutsches Institut für Normung e.V.* DIN 53019-1: Viskosimetrie - Messung von Viskositäten und Fließkurven mit Rotationsviskosimetern - Teil 1: Grundlagen und Messgeometrie. Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2008.
- [DIN 53019-3] *Deutsches Institut für Normung e.V.* DIN 53019-3: Viskosimetrie - Messung von Viskositäten und Fließkurven mit Rotationsviskosimetern - Teil 3: Messabweichungen und Korrekturen. Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2008.
- [DIN EN 60751:2009-05] *Deutsches Institut für Normung e.V.* DIN EN 60751:2009-05: Industrielle Platin-Widerstandsthermometer und Platin-Temperatur Sensoren. Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2009.

- [DIN 11850] *Deutsches Institut für Normung e.V.* DIN 11850: Rohre aus nichtrostendem Stahl für Lebensmittel und Chemie - Maße, Werkstoffe. Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2009.
- [DIN 1319-4] *DIN Deutsches Institut für Normungen E.V.* DIN 1319-4: Grundlagen der Messtechnik - Teil 4: Auswertung von Messungen, Messunsicherheit. Beuth Verlag GmbH, Berlin, 1999.
- [Dodge et al. 1959] *Dodge, D. W.; Metzner, A. B.*: Turbulent flow of non-newtonian systems. *AIChE Journal* (1959), 5 (2), S. 189–204.
- [Dötsch 2001] *Dötsch, C.*: Experimentelle Untersuchung und Modellierung des rheologischen Verhaltens von Ice-Slurries. Dissertation, Dortmund, 2001.
- [Eisele 2015] *Eisele, M.*: Dichte- und temperaturbasierte Ladezustandsbestimmung eines Latentwärmespeichers auf Basis einer Wasser-Paraffin Dispersion. Masterarbeit, Köln, 2015.
- [Eisenschitz et al. 1929] *Eisenschitz, R.; Rabinowitsch, B.; Weissenberg, K.*: Zur Analyse des Formänderungswiderstandes. *Mitteilungen der deutschen Materialprüfungsanstalten* (1929), S. 91–94.
- [Eisenschitz 1933] *Eisenschitz, R.*: Über die Viskosimetrie von Kolloiden, insbesondere der Lösungen von Zelluloseestern. *Kolloid-Zeitschrift* (1933), 64 (2), S. 184–195.
- [Endress 2013a] *Endress+Hauser*: Deltabar S, PMD70, PMD75, FMD76, FMD77, FMD78: Technische Information. Differenzdruckmessung, 2013.
- [Endress 2013b] *Endress+Hauser*: Kalibrierzertifikat: Deltabar M, 2013.
- [Endress 2014] *Endress+Hauser*: Durchfluss-Messtechnik für Flüssigkeiten, Gase und Dampf, 2014.
- [Gersten 2003] *Gersten, K.*: Einführung in die Strömungsmechanik. Shaker, Aachen, 2003.
- [GF 2014] *Georg Fischer Piping Systems*: PROGEF Standard Systemspezifikation, 2014.
- [Giesekus et al. 1977] *Giesekus, H.; Langer, G.*: Die Bestimmung der wahren Fließkurven nicht-newtonischer Flüssigkeiten und plastischer Stoffe mit der Methode der repräsentativen Viskosität. *Rheologica Acta* (1977), 16 (1), S. 1–22.
- [Giesekus 1994] *Giesekus, H.*: Phänomenologische Rheologie: Eine Einführung. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1994.
- [Gloss 2009] *Gloss, D.*: Der Einfluss von Wandrauheiten auf laminare Strömungen: Untersuchungen in Mikrokanälen: Dissertation. Cuvillier, Göttingen, 2009.
- [Günther et al. 2011] *Günther, E.; Huang, L.; Mehling, H.; Dötsch, C.*: Subcooling in PCM emulsions – Part 2: Interpretation in terms of nucleation theory. *Thermochimica Acta* (2011), 522 (1-2), S. 199–204.
- [Hadorn 2005] *Hadorn, J.-C.*: Thermal energy storage for solar and low energy buildings: State of the IEA Solar Heating and Cooling Task 32. Edicions de la Universitat de Lleida, Lleida, 2005.

- [Ham et al. 2011] *Ham, J.-H.; Lohse, R.; Platzer, B.:* Modellierung der Einlaufstrecke und deren Auswirkungen auf die Verweilzeitverteilung in laminar durchströmten Rohren und Kanälen. *Chemie Ingenieur Technik* (2011), 83 (8), S. 1245–1255.
- [Hanu et al. 2012] *Hanu, L. G.; Kappels, T.; Pollerberg, C.; Knels, A.; Jahangiri, P.:* Phase Change Slurries in Panel Cooling Systems for Buildings. *Innostock 2012 - The 12th international Conference on Energy Storage, Lleida, 2012.*
- [Hauer et al. 2011] *Hauer, A.; Gläser, R.:* Thermochemische Sorptionsspeicher: Potential und Grenzen neuer Materialien und Prozesse, 2011.
- [Hauer et al. 2012] *Hauer, A.; Hiebler, S.; Reuß, M.:* Wärmespeicher. Fraunhofer IRB Verlag, Stuttgart, 2012.
- [Herwig 2008] *Herwig, H.:* Strömungsmechanik: Einführung in die Physik von technischen Strömungen. Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, 2008.
- [Huang et al. 2009] *Huang, L.; Petermann, M.; Doetsch, C.:* Evaluation of paraffin/water emulsion as a phase change slurry for cooling applications. *Energy* (2009), 34 (9), S. 1145–1155.
- [Huang 2009] *Huang, L.:* Paraffin/water phase change emulsion for cold storage and distribution applications. Dissertation, Bochum, 2009.
- [Huang et al. 2010a] *Huang, L.; Doetsch, C.; Pollerberg, C.:* Low temperature paraffin phase change emulsions. *International journal of refrigeration* (2010), 33 (8), S. 1583–1589.
- [Huang et al. 2010b] *Huang, L.; Günther, E.; Doetsch, C.; Mehling, H.:* Subcooling in PCM emulsions—Part 1: Experimental. *Thermochimica Acta* (2010), 509 (1-2), S. 93–99.
- [Huang et al. 2015] *Huang, L.; Petermann, M.:* An experimental study on rheological behaviors of paraffin/water phase change emulsion. *International Journal of Heat and Mass Transfer* (2015), 83, S. 479–486.
- [Jirka 2007] *Jirka, G. H.:* Einführung in die Hydromechanik. KIT Scientific Publishing, 2007.
- [JCGM 100:2008] *Joint Committee for Guides in Metrology. JCGM 100:2008: Guide to the expression of uncertainty in measurement - GUM, 2008.*
- [Kalus 2013] *Kalus, J. R.:* Untersuchung der Fließeigenschaften von Paraffin/Wasser-Dispersionen und Erstellung eines rheologischen Modells. Bachelorarbeit, Dortmund, 2013.
- [Kappels et al. 2013] *Kappels, T.; Sarosiek, K.; Hanu, L. G.; Pollerberg, C.:* Heat Exchange Measurements of Phase Change Slurries. *2nd International Conference on Sustainable Energy Storage, Dublin, 2013.*
- [Kleuker et al. 1993] *Kleuker, H.-H.; Laurenzis, A.; Althaus, W.; Steiff, A.; Weinspach, P.-M.:* Hydrodynamische Einlauflänge und Widerstandsgesetz von reibungsmindernden kationischen Tensidlösungen. *Forschung im Ingenieurwesen* (1993), 59 (1-2), S. 8–18.

- [Köhler 2012] *Köhler, K.* (Hrsg.): Emulgiertechnik: Grundlagen, Verfahren und Anwendungen. Behr's Verlag, 2012.
- [Krohne 1994] *KROHNE Messtechnik GmbH*: CORIMASS: Bedienungsanleitung, 1994.
- [Kübler et al. 2005] *Kübler, R.; Fisch, N.*: Wärmespeicher. TÜV-Verl., Köln, 2005.
- [Kudo et al. 2004] *Kudo, K.; Nakata, K.; Kuroda, A.; Oguma, M.*: Study on super cooling of slurry containing phase change material. *Therm. Sci. Eng.* (2004), 12 (4), S. 53–54.
- [Kulicke 1986] *Kulicke, W.-M.* (Hrsg.): Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen. Hüthig & Wepf Verlag, Basel, 1986.
- [Kurzeja 2010] *Kurzeja, N.*: Skriptum Temperaturmessverfahren: Messtechnisches Praktikum, 2010.
- [Lagaly et al. 1997] *Lagaly, G.; Schulz, O.; Zimehl, R.*: Dispersionen und Emulsionen: Eine Einführung in die Kolloidik feinverteilter Stoffe einschließlich der Tonminerale. Steinkopff, Darmstadt, 1997.
- [MacDevette et al. 2012] *MacDevette, M. M.; Myers, T. G.*: Contact melting of a three-dimensional phase change material on a flat substrate. *International Journal of Heat and Mass Transfer* (2012), 55 (23-24), S. 6798–6807.
- [Malvern 2000] *Malvern Instruments Ltd.*: Mastersizer 2000 Benutzerhandbuch (MAN0247G-2.0), 2000.
- [McClements 2005] *McClements, D. J.*: Food emulsions: Principles, practices, and techniques. CRC Press, Boca Raton, 2005.
- [Medrano et al. 2009] *Medrano, M.; Yilmaz, M.; Nogués, M.; Martorell, I.; Roca, J.; Cabeza, L. F.*: Experimental evaluation of commercial heat exchangers for use as PCM thermal storage systems. *Applied Energy* (2009), 86 (10), S. 2047–2055.
- [Mehling et al. 2008] *Mehling, H.; Cabeza, L. F.*: Heat and cold storage with PCM: An up to date introduction into basics and applications. Springer, Berlin, 2008.
- [Mehling 2014] *Mehling, H.*: Analysis of the phase change solid-liquid – new insights on the processes at the atomic and molecular level. Eurotherm #99: Advances in Thermal Energy Storage, 2014.
- [Mette et al. 2011] *Mette, B.; Kerskes, H.; Drück, H.*: Process and Reactor Design for Thermo Chemical-Energy Stores: Solar World Congress, Kassel, Germany, 2011.
- [Metzner et al. 1955] *Metzner, A. B.; Reed, J. C.*: Flow of non-newtonian fluids—correlation of the laminar, transition, and turbulent-flow regions. *AIChE Journal* (1955), 1 (4), S. 434–440.
- [Metzner 1956] *Metzner, A.*: Non-Newtonian Technology: Fluid Mechanics, Mixing, and Heat Transfer. *Advances in Chemical Engineering* (1956), 1, S. 77–153.
- [Mezger 2006] *Mezger, T.* (Hrsg.): Das Rheologie-Handbuch: Für Anwender von Rotations- und Oszillations-Rheometern. Vincentz Network, Hannover, 2006.

- [Mollet et al. 1999] *Mollet, H.; Grubenmann, A.*: Formulierungstechnik: Emulsionen, Suspensionen, feste Formen. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 1999.
- [Müller et al. 2014] *Müller, D.; Pollerberg, C.; Hanu, L. G.; Kappels, T.; Knels, A.; Jahangiri, P.*: Emulsionen aus Paraffin und Wasser für Anwendungen in Versorgungssystemen der Gebäudetechnik in Kombination mit Reibungsminderern bei der Energieverteilung: Abschlussbericht Eneff: Wärme, Aachen, 2014.
- [Netzsch 2012] *Netzsch*: Dynamische Differenz-Kalorimetrie: Methode, Technik, Applikationen. DSC 204 F1, 2012.
- [Newton 1872] *Newton, I.*: Mathematische Principien der Naturlehre. Robert Oppenheim, Berlin, 1872.
- [Noeres et al. 2003] *Noeres, P.; Bertling, J.; Sengespeik, A.; Pollerberg, C.*: Abschlussbericht zum IL-Projekt Hybride Wärmeträger, Oberhausen, 2003.
- [Nomura et al. 2010] *Nomura, T.; Okinaka, N.; Akiyama, T.*: Technology of Latent Heat Storage for High Temperature Application: A Review. ISIJ International (2010), 50 (9), S. 1229–1239.
- [Oertel 2008] *Oertel, D.*: Energiespeicher - Stand und Perspektiven: Sachstandsbericht zum Monitoring »Nachhaltige Energieversorgung«, Berlin, 2008.
- [Pal 1996] *Pal, R.*: Anomalous effects in the flow behaviour of oil-in-water emulsions. The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal (1996), 63 (3), S. 195–199.
- [Pardo et al. 2014] *Pardo, P.; Deydier, A.; Anxionnaz-Minvielle, Z.; Rougé, S.; Cabassud, M.; Cognet, P.*: A review on high temperature thermochemical heat energy storage. Renewable and Sustainable Energy Reviews (2014), 32, S. 591–610.
- [Pietzsch 2003] *Pietzsch, R.*: Thermophysikalische Modelle für Wärmeübertrager mit Latentwärmespeichern. KI Luft- und Kältetechnik (2003), (7), S. 311–316.
- [Pollerberg et al. 2005] *Pollerberg, C.; Noeres, P.; Dötsch, C.*: PCS-Systems in cooling and cold supply networks. Sixth Workshop on Ice Slurries of the International Institute of Refrigeration, Yverdon-les-Bains, Switzerland, 2005.
- [Pollerberg et al. 2013] *Pollerberg, C.; Dötsch, C.; Kappels, T.; Hanu, L. G.*: Paraffin-in-Wasser-Dispersion mit verringertem Unterkühlungseffekt sowie Verfahren zu deren Herstellung, Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V. DE 10 2013 109 054 A1, 2013.
- [Prandtl 1961] *Prandtl, L.*: Gesammelte Abhandlungen zur angewandten Mechanik, Hydro- und Aerodynamik. Springer, 1961.
- [Rabinowitsch 1929] *Rabinowitsch, B.*: Über die Viskosität und Elastizität von Solen. Zeitschrift für physikalische Chemie (1929), 145 (1), S. 1–26.
- [Ree et al. 1958] *Ree, F.; Ree, T.; Eyring, H.*: Relaxation Theory of Transport Problems in Condensed Systems. Industrial & Engineering Chemistry (1958), 50 (7), S. 1036–1040.

- [Römpf 2015] *Römpf*: Aräometer, <https://roempf.thieme.de/roempf4.0/do/data/RD-01-03117>; Zugriff am 15.02.2015.
- [Royon et al. 1998] *Royon, L.; Perrot, P.; Guiffant, G.; Fraoua, S.*: Physical properties and thermorheological behaviour of a dispersion having cold latent heat-storage material. *Energy Conversion and Management* (1998), 39 (15), S. 1529–1535.
- [Rubitherm 2009] *Rubitherm*: Rubitherm RT 42. Product Data Sheet, 2009.
- [Rubitherm 2014] *Rubitherm*: Rubitherm RT: Latentwärmematerial.
- [Sasol 2010] *Sasol*: Parafol 18-97. Safety Data Sheet, 2010.
- [Sasol 2011] *Sasol*: Parafol. Product Data Sheet, 2011.
- [Sasol 2014] *Sasol*: Parafol 18-97. Analysenzertifikat, Brunsbüttel, 2014.
- [Schossig et al. 2008] *Schossig, P.; Gschwander, S.; Huang, L.; Pollerberg, C.; Dötsch, C.; Klingele, M.; Fieback, K.*: Entwicklung von Mikro-PCM-Emulsionen und Ionischen Liquiden zur Wärme- und Kältespeicherung und Transport. Abschlussbericht, 2008.
- [Schramm 2004] *Schramm, G.*: Einführung in die Rheologie, Karlsruhe, 2004.
- [Schubert 2010] *Schubert, J.*: Fortbildungskurs Mastersizer 2000, Oberhausen, 2010.
- [Sharma et al. 2009] *Sharma, A.; Tyagi, V.; Chen, C.; Buddhi, D.*: Review on thermal energy storage with phase change materials and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (2009), 13 (2), S. 318–345.
- [Stieß 2008] *Stieß, M.*: Mechanische Verfahrenstechnik - Partikeltechnologie 1. Springer Berlin Heidelberg, 2008.
- [Tadros 2008] *Tadros, T. F.*: Applied surfactants: Principles and applications. Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
- [Tadros 2010] *Tadros, T. F.*: Rheology of Dispersions: Principles and Applications. Vch Verlagsgesellschaft Mbh, 2010.
- [Tadros 2013] *Tadros, T. F.*: Emulsion Formation and Stability. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2013.
- [Taetz 2014] *Taetz, C.*: Laminar Heat Transfer of Phase Change Dispersions. Dissertation, Bochum, 2014.
- [Thermo Haake 1999] *Thermo Haake*: Instruction Manual: Rotovisco RT20, RheoStress RS75/RS80 and RS150, Karlsruhe, 1999.
- [Thermofisher 2007] *Thermo Fisher Scientific Inc.*: HAAKE RheoStress 6000: The Universal Rheometer, 2007.
- [Trausel et al. 2014] *Trausel, F.; Jong, A.-J. de; Cuypers, R.*: A Review on the Properties of Salt Hydrates for Thermochemical Storage. *Energy Procedia* (2014), 48, S. 447–452.

- [Urbaneck 2012] *Urbaneck, T.*: Kältespeicher: Grundlagen, Technik, Anwendung. Oldenbourg, München, 2012.
- [VDI 2006] *Verein Deutscher Ingenieure* (Hrsg.): VDI-Wärmeatlas. Springer, Berlin [u.a.] 2006.
- [Velraj et al. 1999] *Velraj, R.; Seeniraj, R.; Hafner, B.; Faber, C.; Schwarzer, K.*: Heat transfer enhancement in a latent heat storage system. *Solar Energy* (1999), 65 (3), S. 171–180.
- [Wagner 1992] *Wagner, W.*: Strömung und Druckverlust: Mit Beispielsammlung. Vogel, Würzburg, 1992.
- [Wagner 2006a] *Wagner, M.*: Druckverlust bei der Strömung nichtnewtonscher Flüssigkeiten. In: *Verein Deutscher Ingenieure (VDI)* (Hrsg.): VDI-Wärmeatlas. Springer, Berlin [u.a.] 2006.
- [Wagner 2006b] *Wagner, W.*: Rohrleitungstechnik. Vogel, Würzburg, 2006.
- [Wagner et al. 2008] *Wagner, W.; Kretzschmar, H.-J.*: International steam tables: Properties of water and steam based on the industrial formulation IAPWS-IF97 tables, algorithms, diagrams, and CD-ROM electronic steam tables all of the equations of IAPWS-IF97 including a complete set of supplementary backward equations for fast calculations of heat cycles, boilers, and steam turbines. Springer, Berlin, 2008.
- [Wang et al. 2007] *Wang, X.; Niu, J.; Li, Y.; Chen, B.; ZENG, R.; SONG, Q.; Zhang, Y.*: Flow and heat transfer behaviors of phase change material slurries in a horizontal circular tube. *International Journal of Heat and Mass Transfer* (2007), 50 (13-14), S. 2480–2491.
- [Wronski 2010] *Wronski, J.*: Determining the Solid Content of Dispersions — Development of a Charge State Sensor for Phase Change Slurries: Untersuchungen zur Bestimmung des Feststoffgehalts von Dispersionen — Entwicklung eines Ladesensors für PCS-Systeme. Diplomarbeit. Ruhr-Universität Bochum, Bochum, 2010.
- [Yamagishi et al. 1999] *Yamagishi, Y.; Takeuchi, H.; Pyatenko, A. T.; Kayukawa, N.*: Characteristics of microencapsulated PCM slurry as a heat-transfer fluid. *AIChE Journal* (1999), 45 (4), S. 696–707.
- [Youssef et al. 2013] *Youssef, Z.; Delahaye, A.; Huang, L.; Trinquet, F.; Fournaison, L.; Pollerberg, C.; Doetsch, C.*: State of the art on phase change material slurries. *Energy Conversion and Management* (2013), 65, S. 120–132.
- [Zalba et al. 2003] *Zalba, B.; Marín, J. M.; Cabeza, L. F.; Mehling, H.*: Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications. *Applied Thermal Engineering* (2003), 23 (3), S. 251–283.
- [Zhang et al. 2011] *Zhang, G. H.; Zhao, C. Y.*: Thermal and rheological properties of microencapsulated phase change materials. *Renewable Energy* (2011), 36 (11), S. 2959–2966.

---

# ANHANG

---

## Anhang A: Stoffdaten Dispersionen

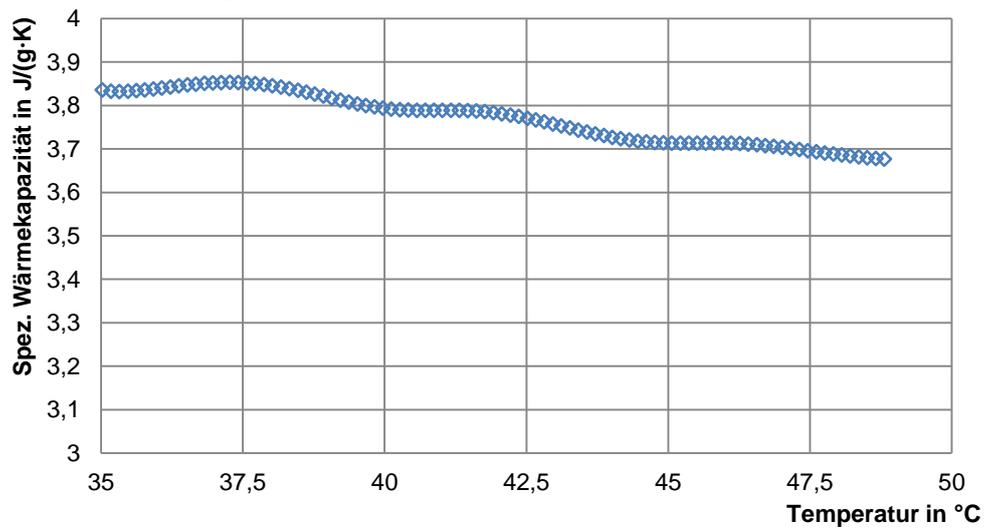


Abbildung Anhang A-1: Spezifische Wärmekapazität von PCS-30

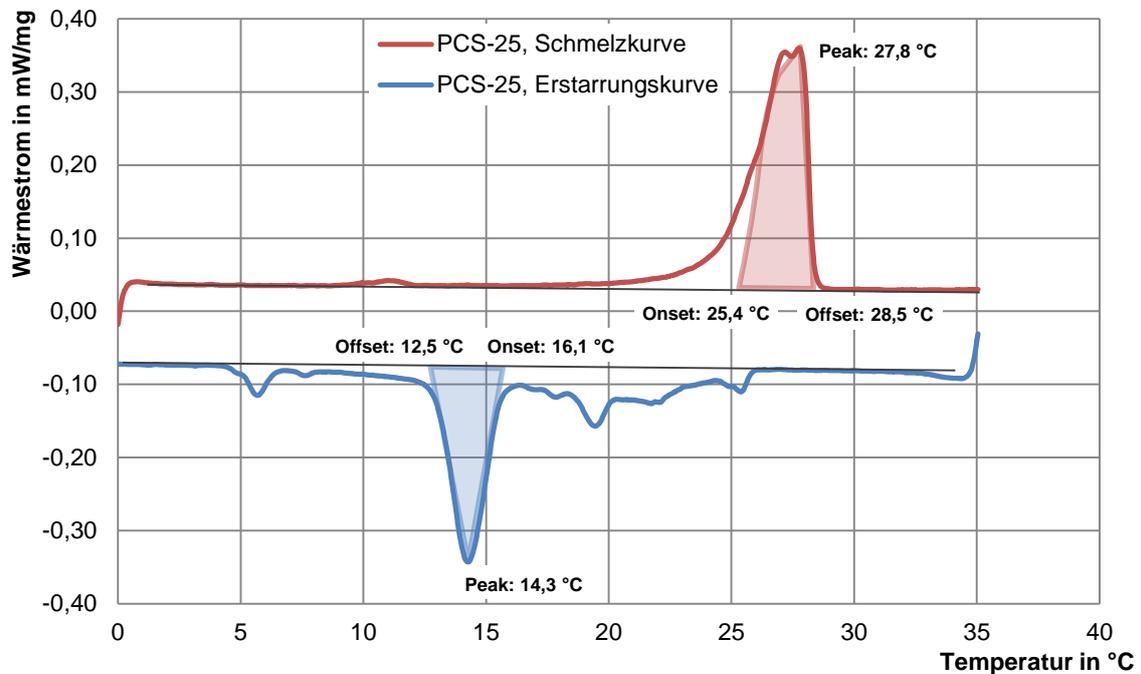


Abbildung Anhang A-2: DSC-Kurven PCS-25

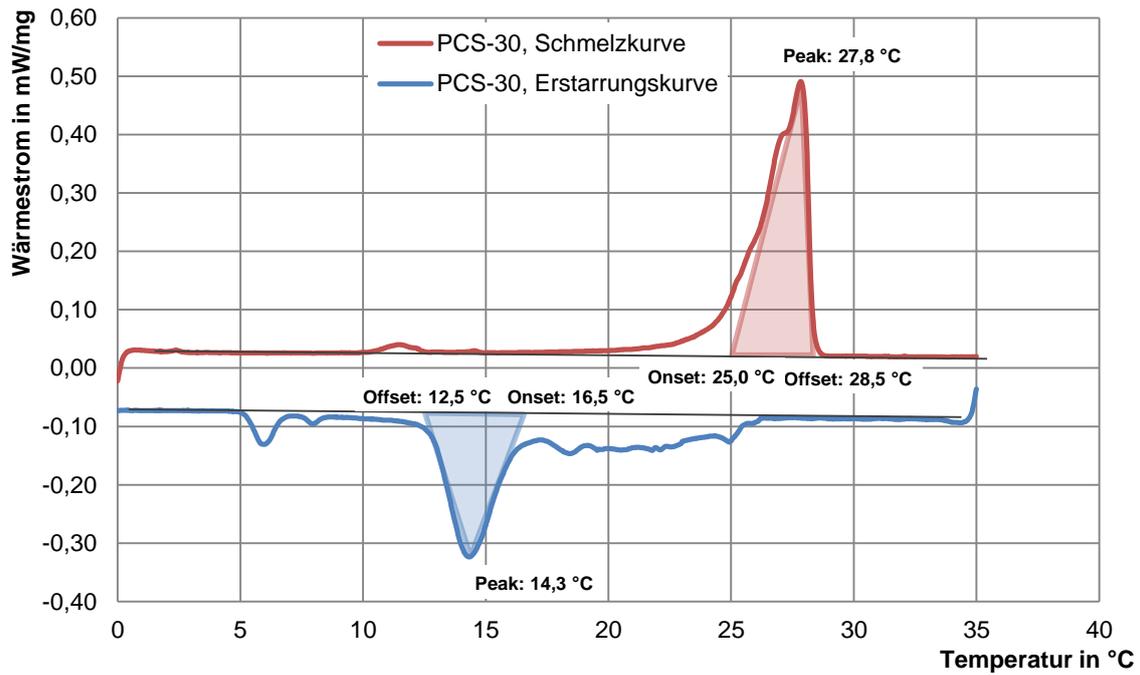


Abbildung Anhang A-3: DSC-Kurven PCS-30

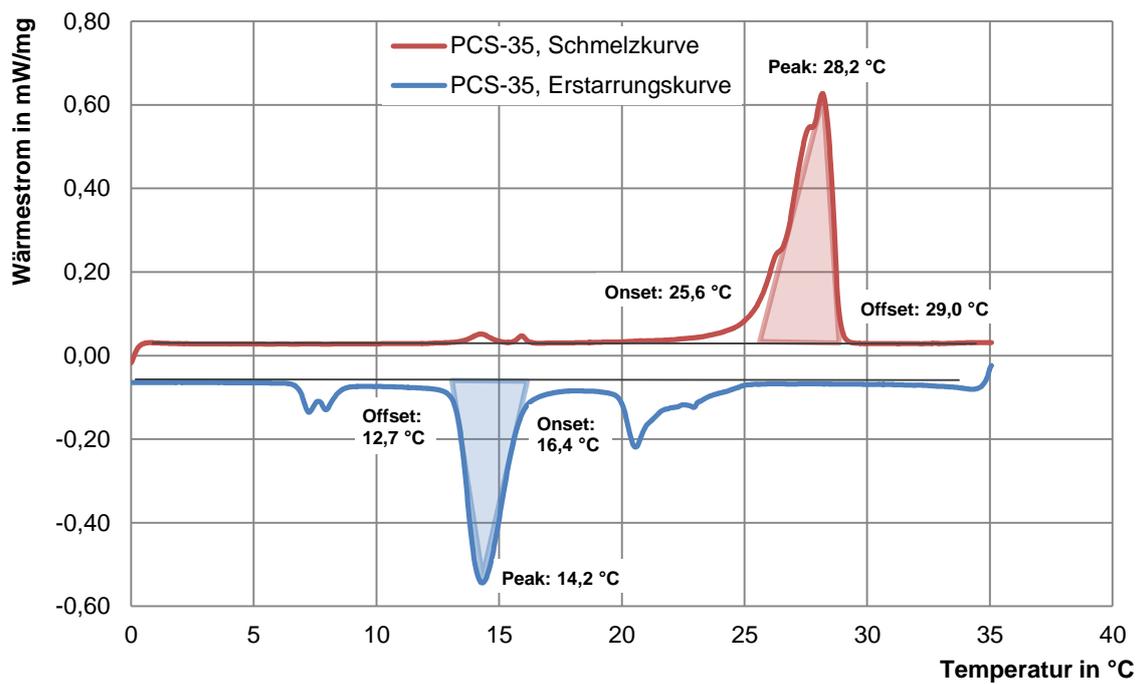
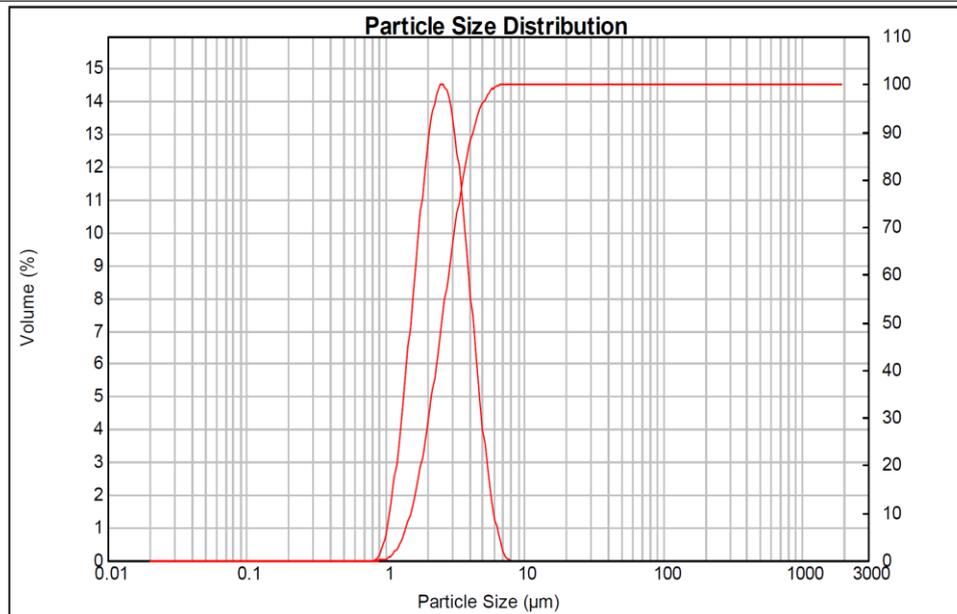


Abbildung Anhang A-4: DSC-Kurven PCS-35

**Messgerät: Malvern Mastersizer 2000 - Hydro 2000S**

Messbereich:	0.0... b...2000.0... µm	Ungleichmäßige Form:	On	Lichtschwächung (rot):	17.40
Dispergierflu...	Water	Analysemodell:	General purpose	Lichtschwächung	17.34

<b>d(0.1):</b>	<b>1.522 µm</b>	<b>Volumen Mittelwert D[4,3]:</b>	<b>2.757 µm</b>	<b>Breite der Verteilung:</b>	<b>1.077</b>
<b>d(0.5):</b>	<b>2.557 µm</b>	<b>Oberflächen Mittelwert D[3,2]:</b>	<b>2.367 µm</b>	<b>Gleichförmigkeit:</b>	<b>0.337</b>
<b>d(0.9):</b>	<b>4.277 µm</b>	<b>spezifische Oberfläche</b>	<b>2.53 m<sup>2</sup>/g</b>		

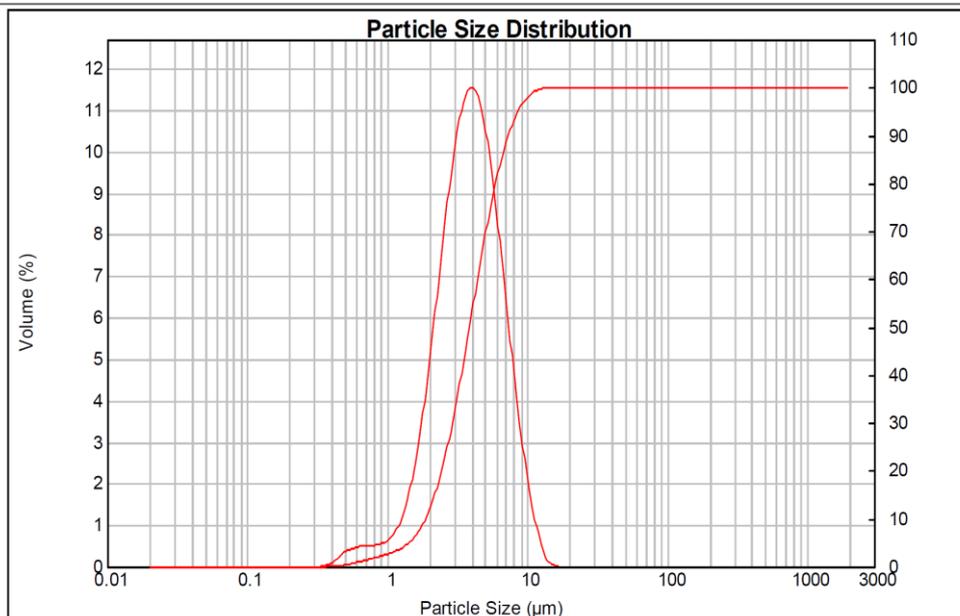


**Abbildung Anhang A-5: Partikelgrößenverteilung von PCS-25 (Messbeginn)**

**Messgerät: Malvern Mastersizer 2000 - Hydro 2000S**

Messbereich:	0.0... b...2000.0... µm	Ungleichmäßige Form:	On	Lichtschwächung (rot):	17.02
Dispergierflu...	Water	Analysemodell:	General purpose	Lichtschwächung	16.12

<b>d(0.1):</b>	<b>1.875 µm</b>	<b>Volumen Mittelwert D[4,3]:</b>	<b>4.283 µm</b>	<b>Breite der Verteilung:</b>	<b>1.408</b>
<b>d(0.5):</b>	<b>3.863 µm</b>	<b>Oberflächen Mittelwert D[3,2]:</b>	<b>3.093 µm</b>	<b>Gleichförmigkeit:</b>	<b>0.44</b>
<b>d(0.9):</b>	<b>7.315 µm</b>	<b>spezifische Oberfläche</b>	<b>2.2 m<sup>2</sup>/g</b>		



**Abbildung Anhang A-6: Partikelgrößenverteilung von PCS-30 (Messbeginn)**

**Measurement equipment: Malvern Mastersizer 2000 - Hydro 2000S**

Size Range: 0.020 to 2000 µm Irregular Shape Mode: On Obscuration : 15.14  
 Dispersant Name: Water Analysis Model: General purpose Obscuration - blue : 20.38

d(0.1): 1.021 µm Volume Weighted Mean D[4,3]: 1.639 µm Span: 0.853  
 d(0.5): 1.565 µm Surface Weighted Mean D[3,2]: 1.478 µm Uniformit... 0.267  
 d(0.9): 2.355 µm Specific Surface Area: 4.61 m<sup>2</sup>/g

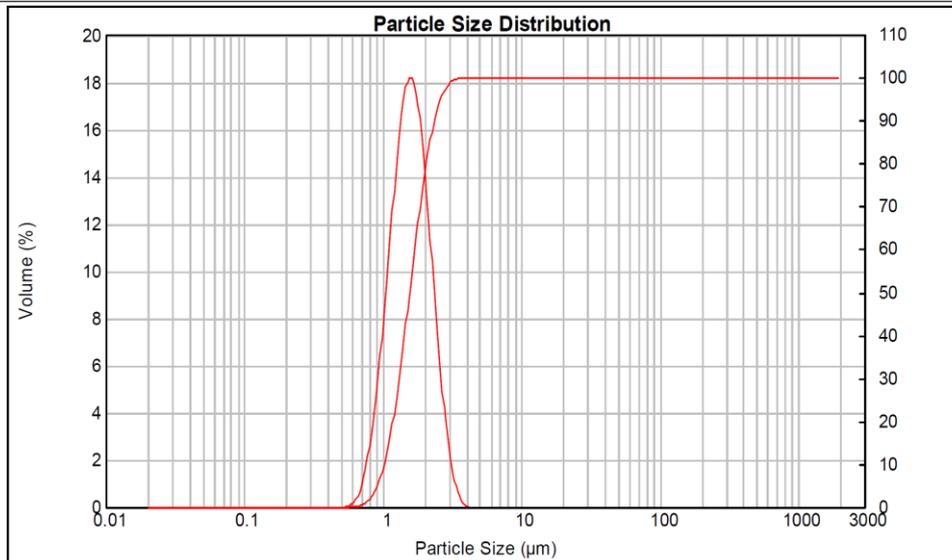


Abbildung Anhang A-7: Partikelgrößenverteilung von PCS-35 (Messbeginn)

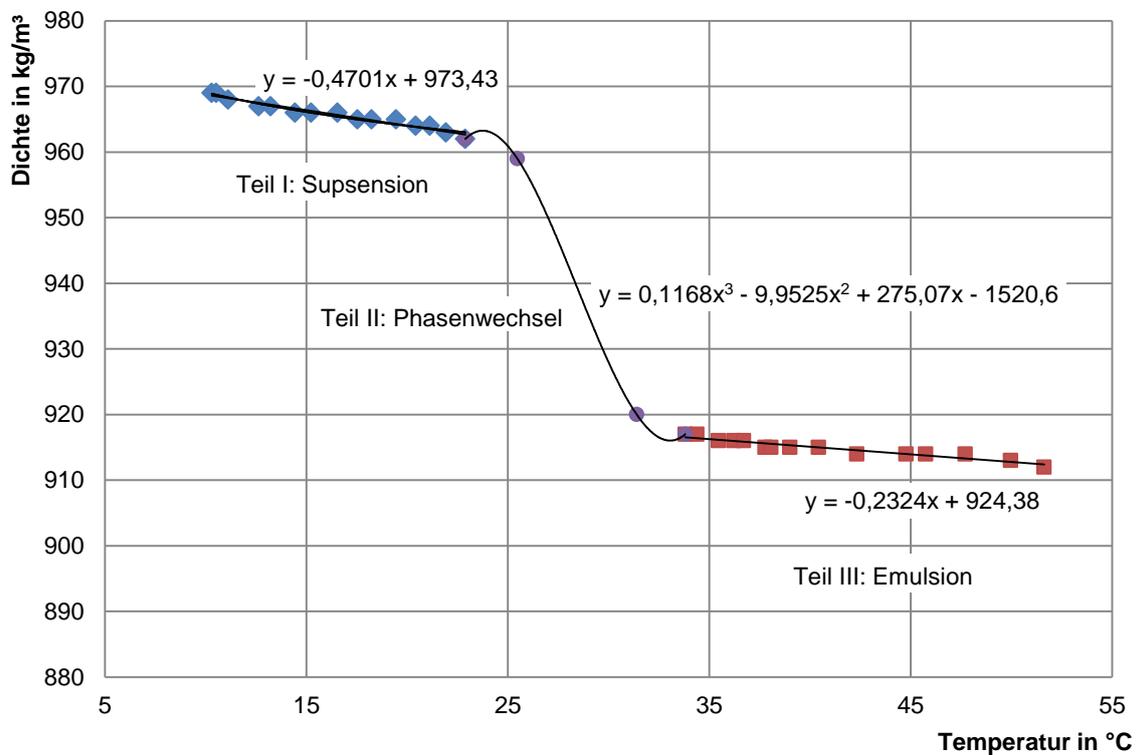


Abbildung Anhang A-8: Mittels Aerometer gemessene Dichtekurve von PCS-30

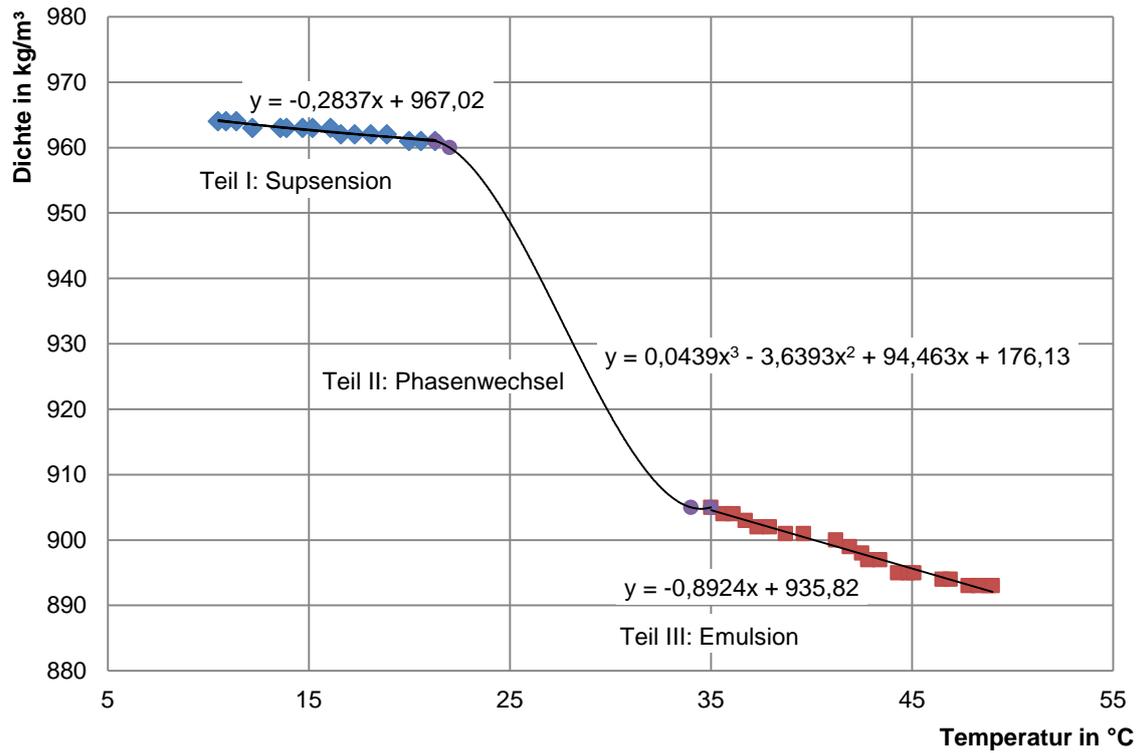


Abbildung Anhang A-9: Mittels Aerometer gemessene Dichtekurve von PCS-35

## Anhang B: Stoffdaten Paraffin

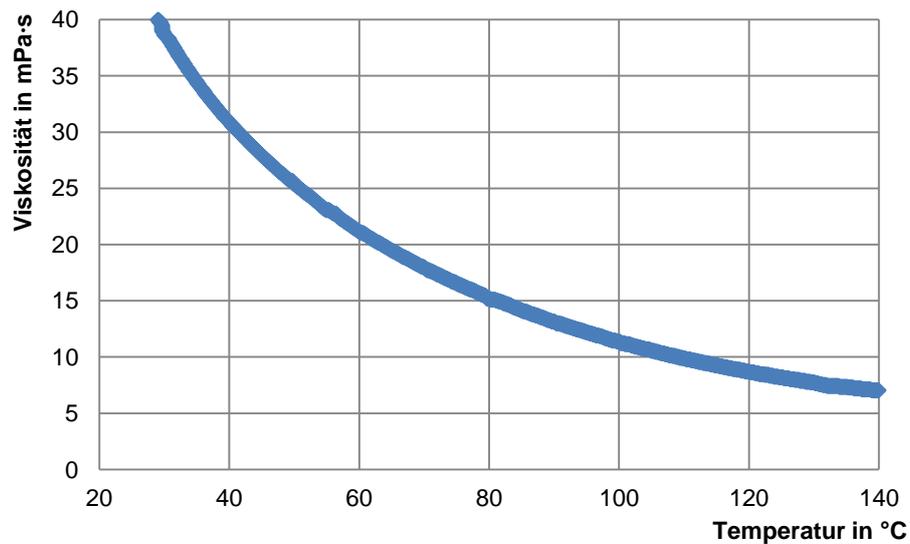


Abbildung Anhang B-1: Viskosität von Parafol®18 in Abhängigkeit von der Temperatur [Sasol 2011]

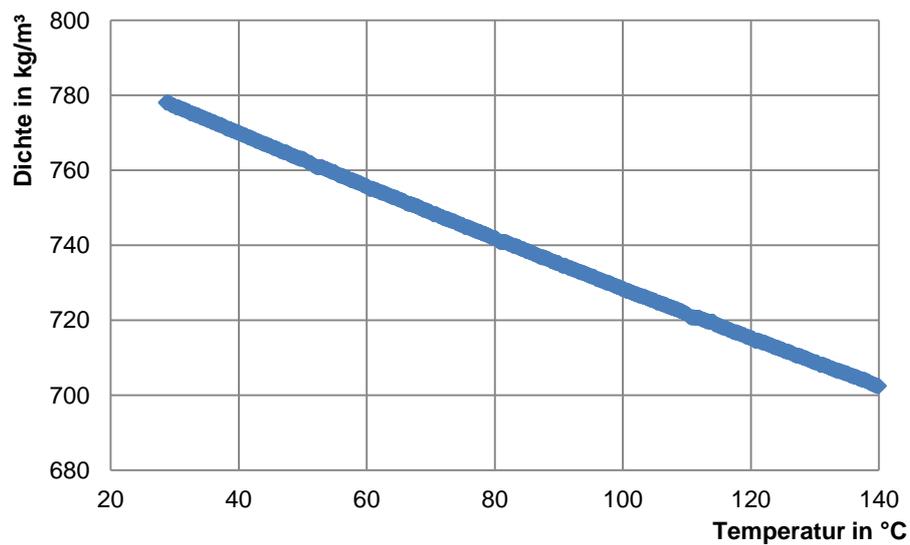
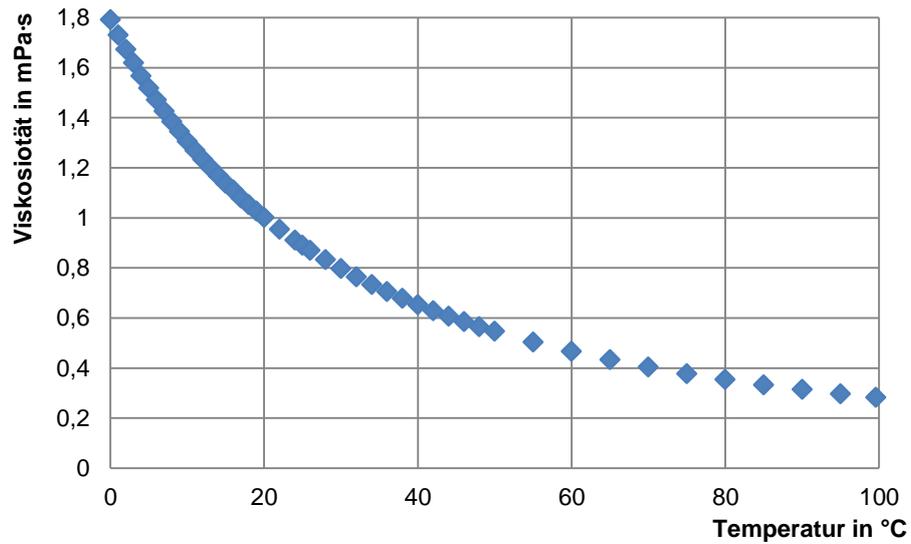
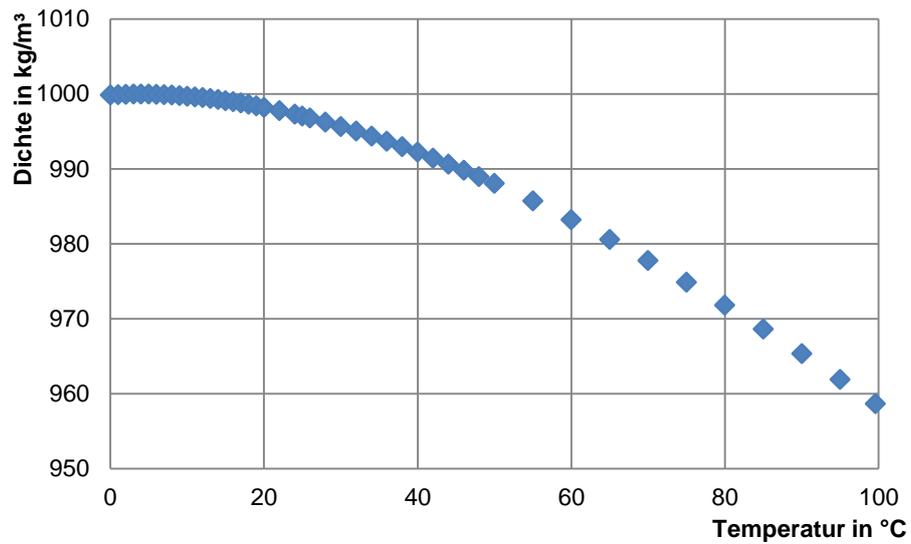


Abbildung Anhang B-2: Dichte von Parafol®18 in Abhängigkeit von der Temperatur [Sasol 2011]

Tabelle Anhang B-1: Zusammensetzung Parafol®18 [Sasol 2014]

Bestandteil	Anteil
$C_{16}H_{34}$	0,18 %
$C_{18}H_{38}$	97,63 %
$C_{18}H_{38}$ (Isomere)	1,16 %
$C_{20}H_{42}$	0,03 %
<b>Paraffine gesamt</b>	<b>99,56 %</b>

**Anhang C: Stoffdaten Wasser****Abbildung Anhang C-1: Viskosität von Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur [VDI 2006]****Abbildung Anhang C-2: Dichte von Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur [VDI 2006]**

**Anhang D: Versuchsplan der Messungen****Tabelle Anhang D-1: Versuchsplan der Messungen**

Paraffinkonzentration	Messstrecke	Volumenstrom (soll) in l/h	Scherrate in 1/s	Ventilöffnung in %	Temperatur in °C
25 %	D10 A/C (2 m)	70	198	9	18–38, 35–15
		120	340	16	18–38, 35–15
		180	509	24	18–38, 35–15
		250	707	28	18–38, 35–15
		320	905	33	18–38, 35–15
		50, 75, 100, 130, 200, 300, 450, 600	141, 212, 283, 368, 566, 849, 1273, 1698	9, 10, 14, 20, 27, 33, 40, 46	10, 12,5, 40, 45, 50, 60
		60	16	9	18–38, 35–15
	100	27	17	18–38, 35–15	
	140	37	21	18–38, 35–15	
	190	50	25	18–38, 35–15	
	240	64	28	18–38, 35–15	
	280	74	31	18–38, 35–15	
	D22 A/D (6,5 m)	380	101	37	18–38, 35–15
		510	136	43	18–38, 35–15
		660	175	46	18–38, 35–15
		720	191	49	18–38, 35–15
		50, 75, 100, 130, 200, 300, 450, 600, 750, 1000, 1250, 1500	13, 20, 27, 35, 53, 80, 120, 159, 199, 266, 332, 399	9, 10, 14, 20, 27, 33, 40, 46, 53, 58, 64, 69	10, 12,5, 40, 45, 50, 60
		900	46	54	18–38, 35–15
		D38 A/C (6 m)	200, 300, 450, 600, 750, 1000, 1250, 1500, 1750	10, 15, 23, 31, 39, 52, 64, 77, 90	27, 33, 40, 46, 53, 58, 64, 69, 73
D10 A/C (2 m)	50		141	9	10–55, 55–15
	100		283	16	10–55, 55–15
	150	424	22,5	10–55, 55–15	
	200	566	27	10–55, 55–15	
	250	707	30	10–55, 55–15	
	300	849	33	10–55, 55–15	
	350	990	36	10–55, 55–15	
	400	1132	38	10–55, 55–15	
D22 A/D (6,5 m)	100	27	17	10–55, 55–15	
	200	53	27	10–55, 55–15	
	300	80	33	10–55, 55–15	
30 %	D10 A/C (2 m)	50	141	9	10–55, 55–15
		100	283	16	10–55, 55–15
		150	424	22,5	10–55, 55–15
		200	566	27	10–55, 55–15
		250	707	30	10–55, 55–15
		300	849	33	10–55, 55–15
		350	990	36	10–55, 55–15
		400	1132	38	10–55, 55–15
	D22 A/D (6,5 m)	100	27	17	10–55, 55–15
		300	80	33	10–55, 55–15

		400	106	38	10-55, 55-15
		500	133	43	10-55, 55-15
*		600	159		10-55, 55-15
*		700	186		10-55, 55-15
*		800	213		10-55, 55-15
*		900	239		10-55, 55-15
*		1000	266		10-55, 55-15
		50	141	19	10-55, 55-10
		100	283	25	10-55, 55-10
		150	424	29	10-55, 55-10
		200	566	33	10-55, 55-10
	D10 A/C (2 m)	250	707	35	10-55, 55-10
		300	849	38	10-55, 55-10
		350	990	40	10-55, 55-10
		400	1132	42	10-55, 55-10
		450	1273	44	10-55, 55-10
		500	1415	46	10-55, 55-10
		200	53	32	10-55, 55-15
		400	106	42	10-55, 55-15
35 %		600	159	49	10-55, 55-15
		800	213	55	10-55, 55-15
	D22 A/D (6,5 m)	1000	266	61	10-55, 55-15
		1200	319	65	10-55, 55-15
		1400	372	70	10-55, 55-15
		1600	425	74	10-55, 55-15
		1800	478	77	10-55, 55-15
		2000	531	81	10-55, 55-15
		500	26	45	10-55, 55-15
		1000	52	60	10-55, 55-15
	D38 A/C (6 m)	1500	77	71	10-55, 55-15
		2000	103	80	10-55, 55-15
		2250	116	90	10-55, 55-15

\* Messung konnte wegen Leckage nicht durchgeführt werden

## Anhang E: Modellparameter

Tabelle Anhang E-1: Modellparameter des erweiterten Potenzgesetzes

Parameter	Konzentration	PCS-25	PCS-30	PCS-35
$\rho_{K,s1}$		1,3147E-02	1,9711E-02	5,3588E-02
$\rho_{K,s2}$		7,3995E-05	5,5481E-05	-1,8582E-03
$\rho_{K,s3}$		-5,1439E-06	-1,2202E-05	2,7877E-05
$\rho_{K,l1}$		7,4895E-03	8,8519E-03	1,1673E-02
$\rho_{K,l2}$		-2,7119E-05	-8,8163E-05	-7,1772E-05
$\rho_{n,s1}$		8,5928E-01	8,8918E-01	8,6385E-01
$\rho_{n,s2}$		-1,3003E-03	-1,1635E-03	-1,5889E-04
$\rho_{n,l1}$		9,6588E-01	9,6777E-01	1,0886E+00
$\rho_{n,l2}$		-2,7035E-03	-1,5290E-04	-3,2431E-03

## Anhang F: Messfehler Differenzdruck

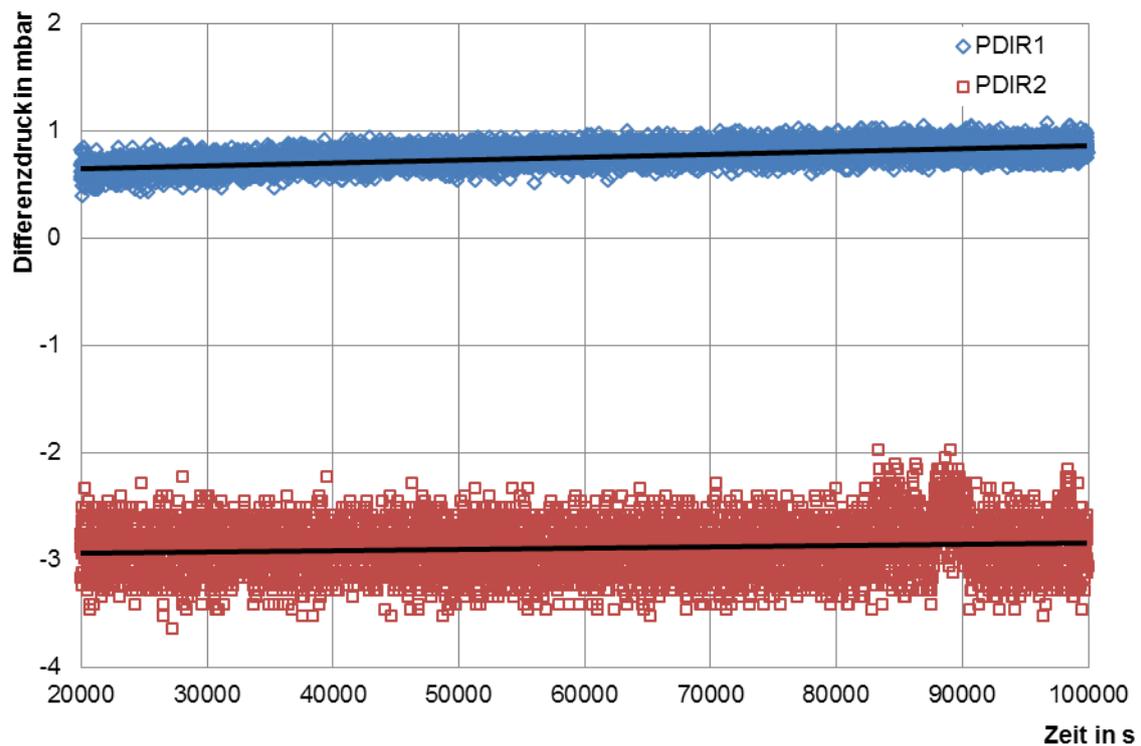


Abbildung Anhang F-1: Drift der Nulldrücke



# LEBENS LAUF

## ANGABEN ZUR PERSON

Name **TOBIAS KAPPELS**  
Geburtsdatum **12. NOVEMBER 1984**  
Geburtsort **Duisburg**

## WERDEGANG UND AKADEMISCHER BILDUNGSWEG

**Seit November 2010**

### PROMOTION

Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik  
UMSICHT in Kooperation mit dem Lehrstuhl für Feststoffverfahrenstechnik an der Ruhr-Universität Bochum

**10/2005-10/2010**

### STUDIUM „UMWELTTECHNIK UND RESSOURCENMANAGEMENT“

Ruhr-Universität Bochum  
Diplom-Ingenieur  
Vertiefung in Energietechnik

**12/2004-08/2005**

### ZIVILDienst

Familien- und Krankenpflege Bochum  
Mobiler sozialer Hilfsdienst

**09/1995-06/2004**

### ALLGEMEINE HOCHSCHULREIFE

Internationale Gesamtschule Heidelberg  
Allgemeine Hochschulreife (Abitur)

**08/1991-06/1995**

### GRUNDSCHULE

Concordiaschule Oberhausen

## BERUFLICHE ERFAHRUNG

**Seit November 2010**

### WISSENSCHAFTLICHER MITARBEITER

Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik  
UMSICHT  
Abteilung Thermische Speicher und Systeme

**März 2010 – Oktober 2010**

### STUDENTISCHE AUSHILFE

Evonik Energy Services GmbH  
Abteilung Energietechnik  
Projektassistenz

**November 2009 – Februar  
2010**

### PRAKTIKUM

Evonik Energy Services GmbH  
Abteilung Energietechnik  
Projektassistenz

**April 2008 – Dezember 2009**

### STUDENTISCHE HILFSKRAFT

Lehrstuhl für Thermodynamik, Ruhr-Universität Bochum