

**Lehrstuhl für Fluidmechanik und Prozessautomation
der Technischen Universität München**

**Numerische Simulation von Fest-Flüssig-Phasenübergängen
bei der Hochdruckbehandlung**

Wojciech Kowalczyk

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Karl Sommer

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Antonio Delgado
2. Univ.-Prof. Dr.-Ing., Dr.-Ing. habil. Johann Stichtlmair
3. Priv.-Doz. Dr.-Ing. habil. Christoph Hartmann

Die Dissertation wurde am 7.06.2004 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt am 22.07.2004 angenommen.

Meiner Frau gewidmet.

VORWORT

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum vom August 2001 bis Juli 2004 am Lehrstuhl für Fluidmechanik und Prozessautomation der Technischen Universität München. An dieser Stelle geht mein herzlicher Dank an die Personen, die mich während dieser Zeit unterstützt und begleitet haben.

Ich bedanke mich bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Antonio Delgado für sein Vertrauen und die Möglichkeit der Anfertigung dieser Arbeit.

Herrn Priv.-Doz. Dr.-Ing. habil. Christoph Hartmann danke ich besonders für die stete fachliche und persönliche Unterstützung, für die zahlreichen wertvollen Anregungen und Diskussionen, als auch für das sorgfältige Gutachten dieser Arbeit.

Meinen Dank möchte ich ebenfalls aussprechen:

Herrn Prof. Dr.-Ing, Dr.-Ing. habil. Johann Stichlmair für das gründliche Gutachten vorliegender Dissertation,

Herrn Prof. Dr.-Ing. Karl Sommer für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission, meinen Kolleginnen, Kollegen und Studierenden vom Lehrstuhl für Fluidmechanik und Prozessautomation für die angenehme Atmosphäre und anregende Zusammenarbeit.

Nicht zuletzt danke ich vom ganzen Herzen meiner Frau für ihr Verständnis, Geduld, Unterstützung und die wunderbare Tochter.

Freising, im August 2004

Wojciech Kowalczyk

EIGENE VERÖFFENTLICHUNGEN

Begutachtete Beiträge in Zeitschriften und Büchern

- Kowalczyk W., Hartmann C., Delgado A. 2004. Determination of thermophysical properties of foods under high hydrostatic pressure in combined experimental and theoretical approach, eingereicht bei Innovative Food Science and Emerging Technologies
- Kowalczyk W., Hartmann C., Delgado A. 2004. Modelling and numerical simulation of convection driven high pressure induced phase changes, International Journal of Heat and Mass Transfer 47 (5) 1079-1089

Konferenzbeiträge

- Kowalczyk W., Hartmann C., Delgado A. 2004. Influence of convection on the high pressure induced phase changes in a liquid food, 4th European Congress on Computational Methods in Applied Sciences and Engineering (ECCOMAS2004), Jyväskylä, Ed.: Neittaanmäki, T. Rossi, K. Majava, and O. Pironneau, Ass.Ed.: V. Capasso and W. Jäger, Proceedings, Vol. I, 1-10
- Kowalczyk W., Hartmann C., Delgado A. 2003. Freezing and thawing at the high hydrostatic pressure conditions – modelling and numerical simulation, Gesellschaft für Angewandte Mathematik und Mechanik (GAMM), Abano Terme - Padua, Proceedings in Applied Mathematics and Mechanics (PAMM), WILEY-VCH Verlag Weinheim, 3 388-389
- Kowalczyk W., Hartmann C., Delgado A. 2003. Modelling and numerical simulation of pressure induced phase changes of a fluid food system, Advances in High Pressure Bioscience and Biotechnology II, Dortmund, Ed.: R. Winter, Springer Verlag Berlin Heidelberg, 465-469

Vorträge und Poster

- Kowalczyk W., Hartmann C., Delgado A. 2004. *Vortrag*: The influence of convection on the high pressure induced phase changes in a liquid food, 4th European Congress on Computational Methods in Applied Sciences and Engineering (ECCOMAS2004), Jyväskylä, 24.-28.07.2004
- Kowalczyk W., Hartmann C., Delgado A. 2003. *Vortrag*: Numerical simulation of freezing and thawing of food under high hydrostatic pressure in the ice I range, Joint 19th AIRAPT – 41th EHPRG International Conference High Pressure Science and Technology, Bordeaux, 7.-11.07.2003
- Kowalczyk W., Hartmann C., Delgado A. 2003. *Vortrag*: Freezing and Thawing at the High Hydrostatic Pressure Conditions – Modelling and Numerical Simulation, Gesellschaft für Angewandte Mathematik und Mechanik (GAMM), Abano Terme - Padua, 24.-28.03.2003
- Kowalczyk W., Hartmann C., Delgado A. 2003. *Vortrag*: Numerische Simulation von hochdruckunterstützten Gefrier- und Auftauprozessen, VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen GVC-Fachausschuss „Lebensmittelverfahrenstechnik“, Freising-Weihenstephan, 12.-14.03.2003
- Kowalczyk W., Hartmann C., Delgado A. 2002. *Poster*: Modelling and Numerical Simulation of Pressure Induced Phase Changes of a Fluid Food System, High Pressure Bioscience and Biotechnology (HPBB), Dortmund, 16.-19.09.2002

INHALTSVERZEICHNIS

1.	EINFÜHRUNG	1
1.1	Hochdruck in der Lebensmitteltechnologie	1
1.2	Hochdruckinduziertes Gefrieren und Auftauen	6
1.3	Methoden der Modellierung von Phasenübergangsprozessen	14
1.4	Zielsetzung	19
2.	GRUNDLAGEN VON MODELLBILDUNG UND SIMULATION	21
2.1	Physikalische Grundlagen	21
2.2	Mathematisches Modell	28
2.2.1	Grundgleichungen des Hochdruckprozesses	28
2.2.1.1	Der Massenerhaltungssatz für ein homogenes Medium	29
2.2.1.2	Der Impulserhaltungssatz	30
2.2.1.3	Der Energieerhaltungssatz	31
2.2.2	Grundgleichungen des Phasenübergangs unter Hochdruck	34
2.2.2.1	Massenerhaltungssatz beim Phasenübergang	37
2.2.2.2	Impulserhaltungssatz beim Phasenübergang	37
2.2.2.3	Energieerhaltungssatz beim Phasenübergang	38
2.2.2.4	Anfangs- und Randbedingungen	40
2.3	Dimensionsanalyse des Hochdruckprozesses	41
2.3.1	Entdimensionierung der Grundgleichungen für flüssige Medien	42
2.3.1.1	Dimensionsloser Massenerhaltungssatz bei Konvektion	44
2.3.1.2	Dimensionsloser Impulserhaltungssatz bei Konvektion	45
2.3.1.3	Dimensionsloser Energieerhaltungssatz bei Konvektion	51
2.3.1.4	Dimensionsloser Massenerhaltungssatz bei rein freier Konvektion	57
2.3.1.5	Dimensionsloser Impulserhaltungssatz bei rein freier Konvektion	58

2.3.1.6	Dimensionsloser Energieerhaltungssatz bei rein freier Konvektion_____	61
2.3.2	Entdimensionierung der Enthalpiegleichung für feste Lebensmittel_____	62
2.3.3	Entdimensionierung der thermischen Energiegleichung (Temperaturgleichung)	63
2.3.4	Dimensionslose Anfangs- und Randbedingungen _____	66
2.4	Numerische Methoden _____	67
2.4.1	Diskretisierung des Raums _____	67
2.4.2	Diskretisierung entlang der Zeitachse _____	67
2.4.3	Lösungsmethoden der Gleichungen _____	68
2.4.4	Unterrelaxation und Konvergenz _____	69
2.4.5	Beschreibung des numerischen Algorithmusses _____	70
2.4.6	Implementierung der Quellterme _____	73
3.	VORSTELLUNG UND DISKUSSION DER ERGEBNISSE _____	75
3.1	Direkte Kompression infolge einer Kolbenbewegung _____	75
3.2	Diskussion der Dimensionsanalyse _____	78
3.3	Phasenübergang in Wasser _____	82
3.3.1	Numerische Simulation unter Normaldruck _____	82
3.3.2	Numerische Simulationen unter hohem Druck _____	86
3.3.2.1	Vergleich des Phasenübergangs bei Normaldruck und bei Hochdruck _____	86
3.3.2.2	Numerische Simulation des hochdruckunterstützten und des hochdruckinduzierten Gefrier- und Auftauprozesses _____	90
3.3.2.2.1	Hochdruckunterstütztes Gefrieren / Auftauen _____	91
3.3.2.2.2	Hochdruckinduziertes Gefrieren / Auftauen _____	98
3.3.3	Numerische Simulation des Phasenübergangs in Hochdruckanlage _____	102
3.4	Phasenübergang in festen Lebensmittelsystemen _____	113
4.	ZUSAMMENFASSUNG _____	121
5.	LITERATURVERZEICHNIS _____	127

SYMBOLVERZEICHNIS

Lateinische Buchstaben

a	Temperaturleitfähigkeit
A	Freie Energie (Helmholtzsche Energie)
c	Exponent in Nusseltfunktion
C	Berechnungskonstante in Porositätsmodell
C_{Nu}	Konstante in Nusseltfunktion
c_p	Spezifische thermische Kapazität bei konstantem Druck
c_v	Spezifische thermische Kapazität bei konstantem Volumen
D	Durchmesser
D_t	Deformationsgeschwindigkeitstensor
e	Spezifische Energie
f	Masseanteil
F_G	Volumenkraft
g	Gravitationskonstante (Erdbeschleunigung)
G	Freie Enthalpie (Gibbsche Energie)
h	Spezifische Enthalpie
H	Enthalpie
\hat{H}	Spezifische Gesamtenthalpie
\bar{H}	Spezifische Gesamtenthalpie ohne Kristallisationsenthalpie
\tilde{H}	Kristallisationsenthalpie
K	Porositätsfunktion
K_0	Durchlässigkeit, Darcy-Konstante
L	Länge
L_f	Latente Enthalpie
M	Masse

p	Druck
q	Vektor der Wärmestromdichte
\bar{R}	Darcy-Quellterm
s	Spezifische Entropie
S	Entropie
S_k	Quellterm (Phasenübergang)
T	Temperatur
\hat{T}	Spannungstensor
ΔT	Temperaturdifferenz
t	Zeit
t_c	Maximale Zeit der Kompression
t_p	Prozesszeit
t_s	Umrechnungszeit
U	Innere Energie
v	Spezifisches Volumen
V	Volumen
w	Geschwindigkeitsfeld
\vec{W}	Geschwindigkeitsvektor
W_x	Geschwindigkeit in x-Richtung
W_y	Geschwindigkeit in y-Richtung
W_z	Geschwindigkeit in z-Richtung
W_0	Kolbengeschwindigkeit, Einlaufgeschwindigkeit - normal zur Einlauffläche
\vec{W}_0	Ein- Auslaufgeschwindigkeitsvektor
x, y, z	Kartesische Koordinaten
Δ	Laplace-Operator
∇	Nabla-Operator, Gradientenoperator

Griechische Buchstaben

ρ	Dichte
η	Dynamische Viskosität
α	Thermischer Ausdehnungskoeffizient
δ	Einheitstensor
γ	Wärmeübergangskoeffizient
β	Isotherme Kompressibilität
ν	Kinematische Viskosität
μ	Chemisches Potential
λ	Wärmeleitfähigkeit
t	Reibungsspannungstensor
ξ	Volumenanteil
ζ	Volumenviskosität
$\vec{\Gamma}$	Ortsvektor
Φ	Dissipationsfunktion
Ω	Beliebige Variable

Indizes

dyn	Dynamisch
ges	Gesamt
l	Flüssig
*	Dimensionslose Größe
0	Eingangswert
n	Wert in der vorherigen Iteration des aktuellen Zeitschritts
n+1	Wert in der aktuellen Iteration des aktuellen Zeitschritts
num	Numerische Form des Quellterms
o	Wert der konvergierten Lösung des vorherigen Zeitschritts
s	Fest
stat	Statisch
w	Wand

Dimensionslose Zahlen

$$\Pi_A = Ga (\alpha_0 \Delta T + \beta_0 \Delta p) \quad \text{Auftriebskraft-Kennzahl}$$

$$\Pi_D = \frac{Ec}{Re} = \frac{W_0 v_0}{c_{p0} T_0} \quad \text{Dissipationskennzahl}$$

$$\Pi_P = \frac{1}{Da Re} = \frac{L_0}{K_0} \frac{\eta_0}{\rho_0 W_0} \quad \text{Durchlässigkeitskennzahl}$$

$$\Pi_T = \alpha_0 T_0 \quad \text{Temperaturanstiegskennzahl}$$

$$\Pi_V = \frac{Ec}{Fr} = \frac{g_0 L_0}{c_{p0} T_0} \quad \text{Volumenkraft-Kennzahl}$$

$$Ar = \frac{Gr}{Re^2} \quad \text{Archimedes-Zahl}$$

$$Da = \frac{K_0}{L_0^2} \quad \text{Darcy- Zahl}$$

$$Ec = \frac{W_0^2}{c_{p0} T_0} \quad \text{Eckert- Zahl}$$

$$Fo = \frac{\lambda_0}{\rho_0 c_{p0} L_0^2} t_p \quad \text{Fourier- Zahl}$$

$$Fr = \frac{W_0^2}{L_0 g} \quad \text{Froude- Zahl}$$

$$Ga = \frac{Re^2}{Fr} = \frac{g_0 L_0^3}{v^2} \quad \text{Galileo- Zahl}$$

$$Gr = Ga \alpha \Delta T = \frac{\alpha \Delta T g_0 L_0^3}{v^2} \quad \text{Grashof- Zahl}$$

$$\text{Nu} = \frac{\gamma L}{\lambda}$$

Nusselt- Zahl

$$\text{Pe} = \text{Re} \text{ Pr}$$

Peclet- Zahl

$$\text{Pr} = \frac{c_{p0} \eta_0}{\lambda_0}$$

Prandtl- Zahl

$$\text{Ra} = \text{Gr} \text{ Pr}$$

Rayleigh- Zahl

$$\text{Re} = \frac{\rho_0 W_0 L_0}{\eta_0}$$

Reynolds- Zahl

$$\text{Ste} = \frac{c_{p0} \Delta T}{L_f}$$

Stefan- Zahl

$$\Theta = \frac{T_0 - T_1}{T_0}$$

Dimensionsloses Temperaturverhältnis

Abkürzungen

CFD	Computational Fluid Dynamics
IAPWS-IF1997	International Association of the Properties of Water and Steam–Industrial Formulation 1997
LSG	Linke Seite der Gleichung
PIV	Particle Image Velocimetry
TGP-Verteilung	Temperatur-, Geschwindigkeits- und Phasenverteilung

1. EINFÜHRUNG

Die Hochdruckbehandlung von Lebensmitteln erlaubt neue Möglichkeiten bei der Prozess- und Produktentwicklung. Diese moderne Technologie bietet eine produktschonendere Bearbeitung von Rohstoffen und Produkten im Vergleich zu den traditionellen („Temperatur-Zeit“) Prozessen. Bei Lebensmitteln liegen die Anwendungsgebiete des Hochdrucks in der Sterilisation und Pasteurisation, der Inaktivierung von Enzymen, der Beeinflussung der Struktur und der Gestaltung von Phasenübergängen. Um zu einem besseren Verständnis der Hochdruckprozesse ohne großen experimentellen bzw. apparativen Aufwand zu gelangen, lässt sich das Potential der Modellierung und der numerischen Simulation nutzen. Mithilfe numerischer Verfahren besteht die Möglichkeit, in relativ kurzer Zeit viele Untersuchungen durchzuführen, um vorherzusagen wie sich ein Produkt während der Hochdruckbehandlung verhalten wird. Überdies erlaubt die numerische Simulation eine Prognose der thermophysikalischen Zustände und Änderungen im Produkt. Die vorliegende Arbeit widmet sich der Beschreibung von hochdruckinduzierten Phasenübergängen. Erstmalig werden letztere mathematisch modelliert und numerisch simuliert.

1.1 Hochdruck in der Lebensmitteltechnologie

Bei der Suche nach neuen ressourcenschonenden Technologien in der Lebensmittelindustrie kommt der Hochdruckbehandlung eine große Bedeutung zu. Sie zeichnet sich im Vergleich zu den traditionellen Technologien durch die Möglichkeit der Nutzung des Einflusses eines weiteren Parameters aus. Zusätzlich zu Zeit und Temperatur bestimmt auch der Druck den Prozess, so dass sich Ansätze für neue Produkte und neue Verfahren ergeben. Der in der Lebensmitteltechnologie nutzbare Druckbereich beträgt bis zu 1000 MPa.

Bild 1 zeigt schematisch das Prinzip der Hochdruckbehandlung. Zu Beginn der Applikation erfolgt die Platzierung der Lebensmittel in einem Behälter mit einer anschließenden Komprimierung auf ein bestimmtes Druckniveau, bis 1000 MPa. Im nächsten Schritt wird der hydrostatische Druck für eine entsprechende Zeit konstant gehalten. Das Druckniveau und die Druckhaltezeit unterscheiden sich für verschiedene Produkte und Verfahren. Die Hochdruckbehandlung endet mit einer Entspannung auf Umgebungsdruck. Das Lebensmittel

ist während der Hochdruckapplikation entweder im verpackten oder im unverpackten Zustand. Offensichtlich können flüssige Lebensmittel auch selbst als Druckmedium dienen.

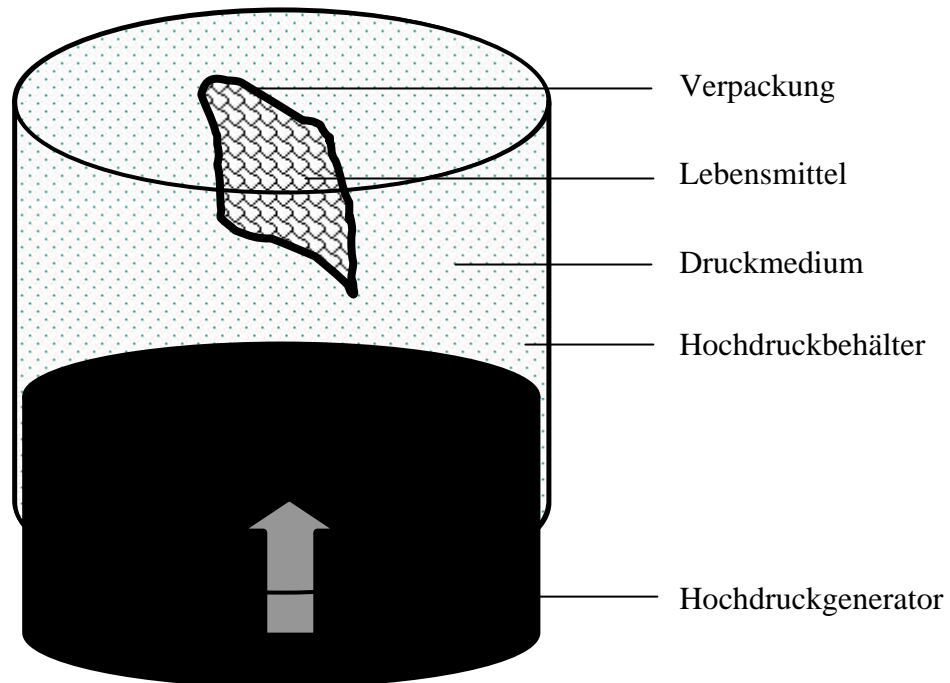


Bild 1: Schematische Darstellung der Hochdruckbehandlung von Lebensmitteln

Die ersten Experimente zum Einfluss des Hochdruckes auf Lebensmittel gehen auf das Ende des 19. Jahrhunderts zurück. Im Jahre 1899 beobachtete Hite [1] eine Reduzierung der Mikroorganismen nach der Hochdruckbehandlung in Milch. Einige Jahre später berichtete der überragende Hochdruckforschungspionier und Nobelpreisträger für Physik Bridgman [2] über die irreversible Denaturierung von Hühnereiweiß unter einem Druck von 700 MPa. Studien zu Änderungen der Wärmeleitfähigkeit von fünf Flüssigkeitssorten unter Hochdruck im Bereich bis zu 1200 MPa und bei Temperaturen von 303 K und 348 K, publizierte Bridgman in [3]. In seinem Nobelvortrag berichtete Bridgman über die Physik des Hochdruckes und gab allgemeine Informationen über die Hochdruckbehandlung.

Allerdings erlangte die Hochdruckbehandlung von Lebensmitteln erst in den letzten 15 Jahren industrielle Bedeutung. Die ersten unter hohem Druck verarbeiteten Produkte erschienen in Japan, USA und Europa. Mit der industriellen Anwendung des Hochdruckes traten erneut Forschungsintensitäten auf diesem Wissenschaftsfeld auf.

In der Gegenwart beschäftigt sich die Forschung auf dem Gebiet der HD-Technologie mit der Möglichkeit der Verlängerung der Haltbarkeit durch die Hochdruckbehandlung. Besondere Aufmerksamkeit wird dabei auf gleichzeitige Schonung und Erhaltung der wertvollen Inhaltsstoffe, wie Vitamine oder Aromastoffe, gelegt.

Raso und Barbosa-Cánovas [4] stellen eine Übersicht von alternativen bis zu traditionellen Konservierungsmethoden von Lebensmitteln zusammen. Neben der Ultraschalltechnologie, dem gepulsten elektrischen Feld und der Bestrahlung scheint gerade die Möglichkeit der Hochdruckbehandlung, kombiniert mit den oben genannten Methoden und mit Parametern wie Wärme, niedriger pH-Wert, antimikrobielle Substanzen, modifizierte Atmosphären und Kohlendioxid als sehr attraktive Verarbeitungstechnik der Lebensmittel.

Die Beschreibung allgemeiner Prinzipien der Hochdruckverarbeitung verschiedener Lebensmittel und die Einwirkung von Hochdruck auf einzelne Bestandteile des Lebensmittels stellen z.B. San Martin et al. [5] und Cheftel [6] dar.

Knorr [7] zeigt die Vorteile und die bedeutenden Möglichkeiten der Hochdrucktechnologie bei der Lebensmittelbearbeitung auf. Zudem weist er auf die Herausforderungen hin, welche bei der Realisierung eines besseren Verständnisses und einer optimalen Anwendung dieser innovativen Technik bestehen.

Pfister et al. [8] beschreiben in einem vom Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin herausgegebenen Band die Aspekte des Einflusses des Hochdruckes auf Lebensmittel. Hierbei gehen sie insbesondere auf chemische Veränderungen in Lebensmitteln ein.

Mit Anwendungsmöglichkeiten des Hochdruckes und der thermophysikalischen Eigenschaften von Wasser in der Biotechnologie beschäftigt sich Makita [9].

Krebbes et al. [10, 11] untersuchen die Qualität von grünen Bohnen und Basilikumkräutern während der Lagerung nach der Sterilisation und Pasteurisation mit bis zu 1000 MPa. Die Ergebnisse der Hochdruckbehandlung stehen im Vergleich mit den traditionellen Sterilisations- und Pasteurisationsprozessen. Bei dem Hochdruckverfahren ergeben sich im Fall der grünen Bohnen und der Basilikumkräuter wesentlich bessere Eigenschaften hinsichtlich Textur, Farbe und des Nährwertes. Die durchgeführten Experimente erfolgen gemäß den patentierten Methoden der Lebensmittelkonservierung unter hohem Druck von

Meyer [12]. Die Innovation im Patent von Meyer besteht in der zweistufigen Hochdruckbehandlung bei Temperaturen über 343 K.

Die Änderungen in den funktionalen Eigenschaften, wie dem Gehalt an gesundheitsunterstützenden Stoffen, die Wasserretention, die Extrahierbarkeit und die In-vitro-Bioverfügbarkeit von flüssigem Extrakt oder gepressten Karotten, Tomaten und Broccoli nach der Hochdruckbehandlung diskutiert Butz et al. [13]. Die Untersuchungen zeigen, dass in fast allen Fällen Hochdruck nicht den Verlust an nützlichen Substanzen in den Gemüseproben veranlasst, aber Strukturänderungen mit höherer Glukoseabbremung und Wasserretention und niedrigerer Extrahierbarkeit verursacht.

Die Entwicklungstätigkeit im Bereich der Anwendung der Hochdrucktechnologie bei Milchprodukten ist auch sehr aktiv. Trujillo et al. [14] geben einen Überblick über die Anwendung von Hochdruck in der Milchindustrie. Hierbei führen sie die Bedingungen der Hochdruckbearbeitung von Milch, Käse, Joghurt, Butter und Speiseeis auf. Die Hauptaufgabe dieses Verfahrens besteht in der schonenden Herstellung der Milchprodukte mit der Gewährleistung einer sehr guten mikrobiellen Qualität. Vergleichsuntersuchungen der Mikrostruktur von Joghurt, aus thermisch behandelte, hochdruckbehandelte und unbehandelte Milch diskutiert Harte [15].

Fachin et al. [16] untersuchen die Inaktivierung des aus Tomaten extrahierten Enzyms Polygalacturonase (PG). Diese Verfasser bestimmen die kinetischen Parameter dieses Prozesses bei isothermen und isotherm-isobaren Bedingungen. Überdies entwickeln sie ein auf thermodynamischen Gleichungen basierendes mathematisches Modell.

Der Hochdruckprozess selbst und die Inaktivierung von Enzymen werden erst in jüngster Zeit auch mit numerischen Methoden untersucht. Hartmann [17] und Hartmann et al. [18, 19] stellen nicht nur Resultate von numerischen Simulationen der thermodynamischen und fluiddynamischen Prozesse während der Hochdruckbehandlung dar, sondern auch die Ergebnisse der konvektiven und diffusiven Transporteffekte bei der Inaktivierung des Enzyms *Bacillus subtilis* α -amylase (BSA) in verpackten und nicht verpackten Modell-Lebensmitteln. Gute Übereinstimmung mit dem Experiment von Rademacher [20] bestätigt die Gültigkeit und Genauigkeit des mathematischen Modells.

Bei der Untersuchung des Hochdruckprozesses werden auch experimentelle In-situ-Methoden entwickelt. Mit solchen Methoden misst Först et al. [21, 22] die Viskosität von Wasser und

anderen flüssigen Lebensmitteln. Pehl et al. [23, 24] verwendet die In-situ-Methoden zur Visualisierung der Temperatur- und Geschwindigkeitsfelder in flüssigen Biosubstanzen.

Hayakawa et al. [25] inaktiviert Mikroorganismen mit Hilfe des Hochdruckes, wie Hefe (*Saccharomyces cerevisiae*, *Zygosaccharomyces rouxii*), Bakterien (*Lactobacillus brevis*, *Escherichia coli*) und Pilze (*Aspergillus niger*, *Aspergillus oryzae*). Durch das Gefrieren der Proben in einem geschlossenen Behälter bei Temperaturen von 268 K, 263 K, 258 K, 253 K und 251 K entstehen hohe Drücke. Die erzeugten Hochdruckniveaus sind entsprechend 60 MPa für 268 K, 103 MPa für 263 K und blieben konstant bei 140 MPa für 258 K und kleinere Temperaturen. Nach dieser Hochdruckbehandlung sind alle oben genannten Mikroorganismen völlig inaktiviert. Im Vergleichsexperiment, in einem geöffneten Behälter, tritt fast keine Abtötung von Mikroorganismen auf.

Die Möglichkeiten der Hochdruckbehandlung von Fleisch stellt Hugas et al. [26] und Cheftel und Culioli [27] dar.

Am häufigsten erfahren Lebensmittel eine Hochdruckbehandlung in verpackter Form. Bis jetzt gibt es wenig Forschungsarbeiten und Literaturstellen, die sich mit diesem Thema auseinandersetzen. Beispielsweise untersucht Lambert et al. [28] den Einfluss des Hochdruckprozesses auf die Eigenschaften und die eventuelle Eignung verschiedener Verpackungen zur Anwendung bei diesem Prozess. Die Experimente finden bei Drücken von 200 MPa, 350 MPa und 500 MPa für 30 min bei der Temperatur von 293 K für unterschiedliche Zusammenstellungen der Folien PP (Polyamide), PE (Polyethylen) und PP (Polypropylen) statt. Zu dieser Untersuchung dienen als verpackte Modell-Lebensmittel Wasser, 3 % Essigsäure, 15 % Ethanol und Olivenöl. Es stellt sich heraus, dass nur eine der Verpackungen, d.h. RC326 (40 μm PA, 20 μm Klebstoff, 40 μm PE), die Anforderungen wegen der Delaminierung nicht erfüllt. Die restlichen Verpackungen kann man bei einer Hochdruckbehandlung bis zu 500 MPa bei Raumtemperatur einsetzen.

Einen Überblick über den Einfluss der Hochdrucktechnologie auf chemische Änderungen in zahlreichen Lebensmitteln und deren Inhaltsstoffen findet sich bei Pfister et al. [8]. Außerdem präsentiert diese Veröffentlichung die thermodynamischen Grundlagen des Hochdruckprozesses.

Viele Forscher gehen davon aus, dass Veränderungen im Lebensmittel während der Hochdruckbehandlung unmittelbar und deshalb homogen in der gesamten Probe verlaufen. Die Unmittelbarkeit des Hochdruckprozesses bestätigen auch Delgado und Hartmann [29],

vertreten aber die Gegenmeinung, wenn es um die Homogenität des Prozesses geht. Sie beweisen, dass Veränderungen in Lebensmitteln durch eine Hochdruckbehandlung nicht homogen verlaufen. Der Hochdruck wirkt sich durch unterschiedliche Temperaturerhöhungen jedes Lebensmittelinhaltsstoffes aus und bewirkt somit lokale Temperaturdifferenzen. Dadurch werden lokale Dichteänderungen verursacht. Infolgedessen tritt in einem flüssigen Lebensmittel freie Konvektion auf, die die Inhomogenität des Produktes fördert.

1.2 Hochdruckinduziertes Gefrieren und Auftauen

Der größte Teil der vorliegenden Arbeit befasst sich mit der Forschung an hochdruckinduzierten Gefrier- und Auftauprozessen. Nach Li [30] gehören Gefrier- und Auftauprozesse unter hohem Druck als schnelle Phasenübergangsmethoden, neben einigen Gefriermethoden wie dem Dörren, der Zugabe von Antiegefrierproteinen oder Kristallisationskeim bildende Proteine und Auftaumethoden wie dem Mikrowellen-, Akustik- und Ohmschen Auftauen, zu Alternativen traditioneller Prozesse. Da dieses Verfahren viele Vorteile bietet gibt es zahlreiche Literaturstellen, welche die Grundlagen und die Ergebnisse verschiedener Experimente darstellen. Der Erste, der schon Anfang des zwanzigsten Jahrhunderts Untersuchungen an Phasenübergängen von Wasser unter hohem Druck durchgeführte, war Bridgman. In seinem Artikel präsentiert Bridgman [31] die experimentellen Ergebnisse der Untersuchung des Phasenwechsels von Wasser in fünf Eistypen in Abhängigkeit von Druck-Temperatur-Bedingungen. Die Gleichgewichtslinien zwischen Wasser und Eis I, II, V und VI, sowie zwischen den benachbarten Eisarten, hängen vom Druck und der Temperatur ab. Darüber hinaus stellt er Parameter wie die Änderung des spezifischen Volumens und der latenten Wärme entlang der Gleichgewichtslinien in Tabellen zusammen.

In ihren Übersichtsartikeln nennen Cheftel et al. [32, 33] und Kalichevsky et al. [34] folgende Vorteile des hochdruckinduzierten Gefrierens und Auftauens:

- schnellere Phasenumwandlung im Vergleich zu traditionellen Phasenübergangsprozessen durch sich unter Hochdruck veränderten thermophysikalischen Eigenschaften von Lebensmitteln z.B. kleinere Kristallisationswärme und größere Wärmeleitfähigkeit;

- kleinere und homogen verteilte Eiskristalle;
- kleinere Beschädigung tierischer und pflanzlicher Gewebe;
- bessere hygienische Bedingungen der Prozesse, da die Prozessführung bei niedrigen Temperaturen in ungefrorenem Zustand stattfinden kann.

Die Nachteile der Gefrier- und Auftauprozesse unter hohem Druck liegen zur Zeit vor allem in den hohen Kosten der Apparatur und Verpackungen der Produkte.

Da fast alle Lebensmittel Wasser beinhalten, dient das Druck-Temperatur Phasendiagramm von Wasser als Basis zur Modellierung des Gefrierens und Auftauens unter Hochdruckbedingungen. Unter bestimmten Druck-Temperatur-Bedingungen entstehen verschiedene Typen von Eis. Das Druck-Temperatur-Phasendiagramm von Wasser im Bereich bis zu über 2 GPa stellt Bild 2 dar. Im Phasendiagramm lassen sich neun Typen von Eis erkennen. Die genauen Werte der Tripelpunkte von gegebenen Eisarten und Wasser, und die Funktionen der Schmelzlinien von Eis I bis Eis VII sind in [35] dargestellt. Darüber hinaus präsentierten Nagornov und Chizhov [36] und Chizhov [37] die Zustandsgleichungen der einzelnen Eissorten im Bereich bis 700 MPa. Zu den vorherigen ähnlichen Zustandsgleichungen für Wasser und Eis und Methoden zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit stellt Otero et al. [38] im Bereich von 233 bis 393 K und von 0 bis 500 MPa, und für Eis I im Temperaturbereich von 243 bis 273 K und Druckbereich von 0 bis 210 MPa zur Verfügung. León [39] bestimmt die Zustandsgleichung von Eis II. Die Zustandsgleichung und die Beschreibung der Parametern an der Schmelzlinie zwischen Wasser und Eis VII finden sich in der Arbeit von Fei [40].

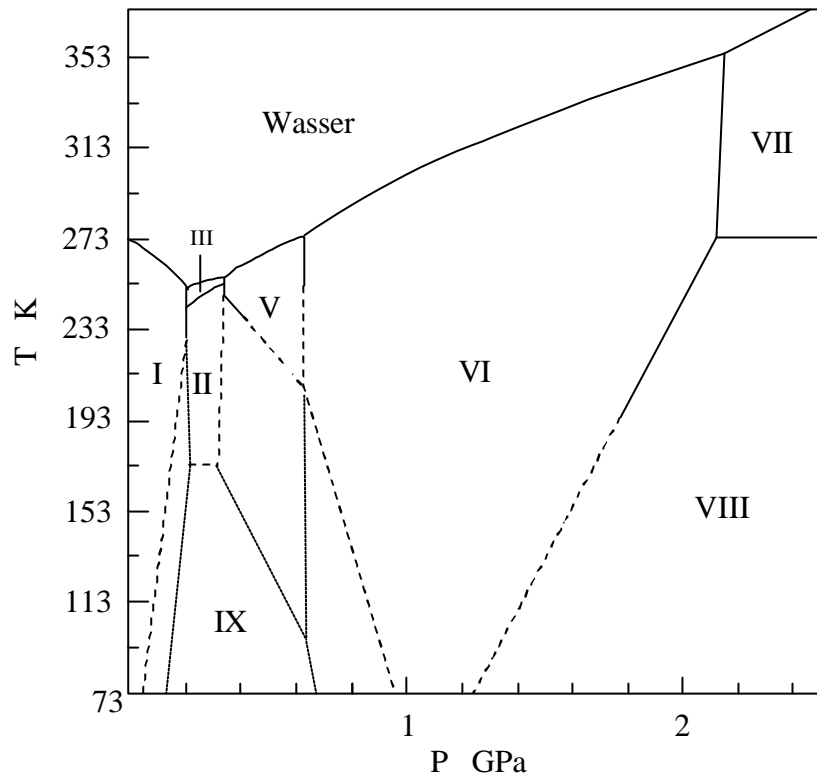


Bild 2: Druck-Temperatur Phasendiagramm von Wasser bis zu 2,4 GPa

Die thermodynamischen Eigenschaften von Wasser oberhalb der Schmelzlinie bis zu 1273 K und bis zu einem Druck von 25000 MPa beschreibt Wagner [41]. Die Gleichungen von Wagner haben die Akzeptanz der International Association of the Properties of Steam (IAPS). Die International Association of the Properties of Water and Steam – Industrial Formulation 1997 (IAPWS-IF1997) publiziert in [42] eine offizielle Empfehlung zur Bestimmung der thermodynamischen Eigenschaften von Wasser und Dampf im Bereich von 0÷100 MPa und 273.15÷2273.15 K.

Sato [43] hat die Zustandsgleichung für die thermodynamischen Eigenschaften von Wasser in der flüssigen Phase unter Berücksichtigung des metastabilen Zustandes im Temperaturbereich von 240 K bis 423 K und bis zu 100 MPa aufgestellt.

Minassian et al. [44] stellt die Berechnungen der thermodynamischen Eigenschaften von Wasser im Druckbereich bis zu 500 MPa bei Temperaturen zwischen 301 K und 393 K und die Extrapolation dieser Eigenschaften in das Unterkühlungsgebiet bis zu 233 K dar.

Bei hochdruckinduzierten Gefrier- und Auftauprozessen von Lebensmitteln finden am häufigsten Drucke bis zu 500 MPa Anwendung, d. h. im Bereich von Eis I und seltener bei Eis III und Eis V. Das hochdruckinduzierte Gefrieren beschleunigt, im Vergleich zu den traditionellen Gefrierprozessen, den Phasenübergang. Die Beschleunigung resultiert nicht nur aus einer kleineren Kristallisationsenthalpie, sondern auch aus den Änderungen der thermophysikalischen Eigenschaften des Materials. Beispielsweise nimmt die Dichte und die Wärmeleitfähigkeit von Wasser zu, im Gegensatz dazu nehmen Größen wie die thermische Kapazität und die latente Enthalpie ab. Bild 3 stellt das Druck-Temperatur Diagramm von Wasser bis zu 500 MPa mit möglichen Phasenübergangsprozessen vor.

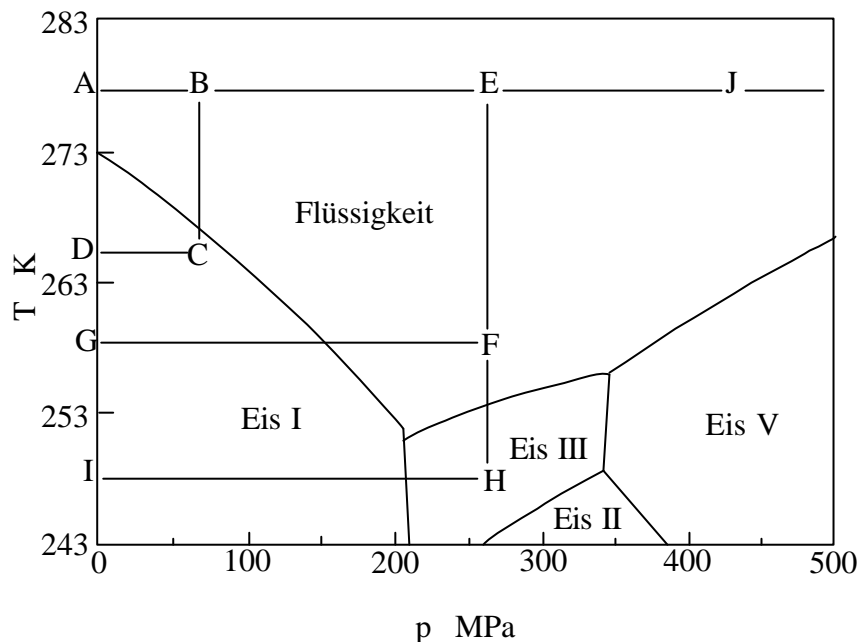


Bild 3: Druck-Temperatur Diagramm von Wasser mit möglichen Phasenübergangsprozessen

Der Vorteil von Eis III und V, das kleinere spezifische Volumen im Vergleich zu Wasser, erlaubt die Gewinnung von sehr kleinen Eiskristallen, die die Struktur von Lebensmitteln schonen. Leider ist dieser Vorteil in die Praxis nicht so einfach ausnutzbar. Die Ursache hierfür liegt darin, dass, um die unter Hochdruck gefrorenen Lebensmittel mit vernünftigen Kosten lagern zu können, eine Entspannung des Druckes auf Normaldruck erfolgen muss. Bei der Entspannung wandelt sich Eis III oder Eis V in Eis I um. Während dieser Umwandlung vergrößert das Eis sein spezifisches Volumen auf einen Wert, der das spezifische Volumen von Wasser übersteigt und zeigt einen unerwarteten Effekt. Es handelt sich hier um mögliche

Beschädigung der Struktur von Lebensmitteln. Obwohl Eis I als Einziges eine kleinere Dichte als Wasser besitzt, veranlasst das schnell durchgeführte, hochdruckinduzierte Gefrieren und Auftauen in diesem Bereich die Entwicklung einer produktschonenden Struktur. Man schließt die Möglichkeit der Lagerung von sehr wertvollen Materialien z.B. in der Medizin oder Materialkunde in gefrorenem Zustand unter Druck und in der Form von Eis III, V und VI nicht aus.

Beispiele möglicher Phasenübergänge veranschaulicht Bild 3 schematisch. Der Prozess ABCD bezeichnet das hochdruckunterstützte Gefrieren und Auftauen. In diesem Prozess erfahren die Lebensmittel eine Kompression auf ein bestimmtes Druckniveau und anschließend eine Abkühlung auf eine Temperatur nahe der Schmelzlinie. Der Phasenübergang resultiert nicht nur aus der Druckentspannung, sondern auch aufgrund thermischer Behandlung. Das ABEFG-Verfahren zeigt den Verlauf der hochdruckinduzierten Gefrier- und Auftauprozesse.

In diesem Fall geschieht die Phasenumwandlung nur durch Dekompression. Die Abkühlung zum Eis III-Bereich – ABEFHI - garantiert zwar die gewünschte Eisstruktur, dennoch treten bei der Entspannung schon oben beschriebene Phasenumwandlungsprobleme in Eis I auf.

In beiden Phasendiagrammen kann man feststellen, dass die Druckerhöhung, sogar bei Temperaturen über 273 K – Verlängerung des Prozesses ABEJ-, zur Erstarrung des Wassers führen kann. Die im Bild 3 eingezeichneten Verfahren weisen eine Vereinfachung durch isotherme oder isobare Antragung auf.

Den realen Verlauf von hochdruckunterstützten und hochdruckinduzierten Gefrier- und Auftauprozessen zeigt das Kapitel 3.3.2.

In den Literaturstellen trifft man auf Beispiele der experimentellen und numerischen Untersuchungen der Phasenübergänge in Lebensmitteln. Das Review von Le Bail [45] beinhaltet einen Überblick über Untersuchungen des Einflusses der hochdruckinduzierten und hochdruckunterstützten Gefrier- und Auftauprozesse auf verschiedene pflanzliche und tierische Lebensmittel, z. B. Tofu, Karotten, Kartoffeln, Schweine- und Rindfleisch sowie Fisch. Dabei stehen Eigenschaften wie Mikrostruktur, Textur, Farbe oder Wasserabgabe nach der Hochdruckbehandlung im Mittelpunkt.

Das hochdruckinduzierte Gefrieren von Fleischproben präsentiert [46]. Hierbei erhöht sich der Kristallenenanteil um 16 % im Vergleich zum Gefrieren bei Normaldruck. Andere

Beispiele des hochdruckinduzierten Gefrierens und hochdruckunterstützten Auftauens und ihr Einfluss auf Fleisch stellen Massaux et al. [47], Martino et al. [48], Zhao et al. [49] und Fernández et al. [50] dar. Unter anderem bewiesen sie, dass sich die Zeit mit Hilfe der Hochdruckbehandlung, um die Fleischproben vollständig aufzutauen, deutlich verkürzt.

Die verschiedenen Druck- und Temperaturniveaus können Phasenübergänge in Fischgeweben bewirken. Ein Vergleich von durchgeführten Auftauexperimenten von Karpfen (Yoshioka et al. [51]) und Weißfischfleisch (Chevalier [52]) unter normalem Druck und Hochdruck bestätigt die Vorteile des Hochdruckauftauens. Es ergibt sich die Schlussfolgerung, dass sich mit steigendem Druck bis zu 200 MPa, sinkender Temperatur bis zu 253 K und einer Druckhaltezeit bis 35 min das Tröpfeln von Weißfischfleisch im Gegensatz zum Auftauen in Wasser verringert. Jedoch erhöht eine Verlängerung der Druckhaltezeiten auf bis zu 60 min bedeutend die Menge des Tröpfelns. Auch die Ergebnisse der Untersuchungen von Rouillé et al. zum Auftauen von Jakobsmuscheln (*Pecten irradians*) und Hundhaifisch (*Squalus acanthias*) zeigen, dass nach der Anwendung der Hochdruckmethoden weniger Tröpfeln auftritt. Im Fall des Hundhaifisches beträgt die Menge des Tröpfelns sogar nach zusammenbetrachtetem Auftauen und Kochen um 20 % weniger als nach traditionellem Auftauen im Fall der Jakobsmuscheln jedoch um 25 % mehr. Das optimale Druckniveau beim Auftauen stellt sich in untersuchten Fällen bei 150 MPa ein.

Mit den Vorteilen des hochdruckunterstützten Auftauens von sehr empfindlichen Früchten, wie Erdbeeren beschäftigt sich Eshtiaghi und Knorr [53] mit denen von hochdruckinduziertem Gefrieren von Pfirsichen und Mango Otero et al. [54]. Das hochdruckinduzierte Gefrieren bei 200 MPa ermöglicht die Erhaltung der ursprünglichen Struktur der Früchte nach dem Einfrieren.

Es kommt auch eine Anwendung hochdruckinduzierter Phasenübergänge in Gemüse wie Auberginen [55], Kartoffeln [56, 57, 58], Karotten [59], Chinakohl [60] und Sojabohnen (Tofu) [61] in Betracht. Hochdruckbehandelte Auberginen bei einem Druck von 200 MPa und einer Temperatur von 253 K stehen hinsichtlich ihrer zellulären Struktur, Textur und dem Tröpfeln mit dem konventionellen Luftgefrieren im Vergleich. In allen Untersuchungen weisen die hochdruckbehandelte Produkte bessere Ergebnisse auf. Vor allem bleibt die Struktur während des Prozesses unversehrt und das Tröpfeln reduziert sich um ca. 3 %. Hochdruckbehandelte Kartoffeln zeichnen sich durch erhöhte Qualität im Bereich des Tröpfelns, der Textur und Struktureigenschaften und darüber hinaus durch geringe

enzymatische Bräunung aus. Karotten, die eine Druckbehandlung mit 200 MPa, 340 MPa bzw. 400 MPa für 45 min bei einer Temperatur von 253 K mit anschließendem hochdruckinduzierten Gefrieren erfahren, weisen nur geringfügige Strukturänderungen der Proben auf. Anders verhält sich dies dagegen bei den gleichen Prozessen unter 100 MPa und höher als 500 MPa. Ähnliches Verhalten zeigt bei denselben Druckniveaus das Gewebe von Chinakohl. Außerdem erscheint in diesem Fall das hochdruckinduzierte Gefrieren effektiver als der Gefrierprozess unter normalem Druck und einer Temperatur von 243 K. Eine Betrachtung unterschiedlich bearbeiteter Sojabohnen zum einem unter hohem Druck und zum anderen sowohl unter hohem als auch unter normalem Druck ergibt eine kleinere Größe der Eiskristalle in druckbehandelten Bohnen. Im Druckbereich von 200-500 MPa tritt überhaupt kein Eiskristallwachstum auf und die Porengröße sieht aus wie im frischen Tofu.

Johnston [62] unterzieht in seiner Arbeit Cheddar- und Mozzarellakäse dem Hochdruckgefrieren und -Auftauen. Im Vergleich zu konventionellen Prozess bietet der Hochdruckprozess mehr Vorteile bei der Bearbeitung von Cheddar als bei Mozzarella.

Untersuchungen der Gefrierkinetik in Öl-Wasser-Emulsionen unter hohem Druck und bei Druckentspannung führt Lévy et al. [63] durch. Dabei illustriert er ebenfalls die Hypothesen der Keimbildung und des Kristallwachstums dar. Darüber hinaus erforscht Thiebaud et al. [64] den Einfluss von gelöster Fruktose und von Natriumalginat in einer Öl-Wasser-Emulsion auf den hochdruckinduzierten Gefrierprozess. Er beobachtet, dass das Natriumalginat keinen bedeutsamen Einfluss auf die Keimbildung ausübt. Im Gegensatz dazu bewirkt eine Erhöhung des Gehaltes an Fruktose in der Emulsion die Bildung kleinerer und sphärischerer Eiskristalle im Vergleich zu einer Kontroll-Flüssigkeit, die keine Fruktose beinhaltet.

Le Bail et al. [65] stellt die Möglichkeiten der Ausnutzung der kernmagnetischen Resonanz (NMR - Nuclear Magnetic Resonance) und der Kernspinresonanztomographie (MRI - Magnetic Resonance Imaging) als Methoden zur Kontrolle von Phasenumwandlungen in Lebensmitteln vor.

Die Wirkung des konventionellen und hochdruckinduzierten Gefrierens auf Modell-Gele aus Agar, Stärke, Ovalbumin, Gelatine und industriell gewonnenem β -lactoglobulin Protein überprüft Kalichevsky-Dong et al. [66]. Die Autoren bestätigen die Bildung von kleineren und einheitlicheren Kristallen im Fall der Hochdrucktechnologie. Darüber hinaus teilen sie die Gele je nach sinkender oder steigender Festigkeit im Prozess in zwei Typen ein.

Otero und Sanz [67] stellen in ihrem Übersichtsartikel Veröffentlichungen zusammen, die thermophysikalische Eigenschaften verschiedener mittels Hochdruck behandelter Substanzen zum Thema haben sowie andere, die die Modellierung des Wärmetransports bei der Inaktivierung von Mikroorganismen und bei Phasenübergängen beschreiben. Die Autoren stellen fest, dass die bisherige Literatur nur wenige Angaben zu thermophysikalischen Eigenschaften von Lebensmitteln unter Hochdruck, welche man bei der Modellierung des Hochdruckprozesses anwenden könnte, beinhaltet.

Molina García et al. [68] beschreiben die Möglichkeit des Gefrierens von Wasser und Fleisch im Eis VI Bereich (siehe auch Bild 2). Der Phasenübergang tritt bei Temperaturen über 273 K und bei Drücken ab 632.4 MPa ein. Im Unterschied zu traditionellen Gefrierprozessen kann nach beiden Versuchen (700 MPa und 273 K; 700 MPa und 298 K) festgestellt werden, dass das Gewebe des Fleisches keine Beeinträchtigung erfährt. Zudem zeigt sich, dass im Vergleich zu Wasser der Unterkühlungsgrad im Fleisch kleiner ist und die Depression der Gefriertemperatur von Eis VI der von Eis I ähnelt.

Die Auswirkung des hochdruckunterstützten Auftauens im Vergleich zu dem Auftauen in zirkulierendem Wasser unter atmosphärischem Druck auf die Qualität von Fischfilets verschiedener Sorten präsentieren Schubring et al. [69]. Dabei geht er auf sensorische und mikrobiologische Eigenschaften, pH-Wert, Farbmessung, Tröpfeln, Wasserbindung, Struktur und Denaturierung der Proteine der untersuchten Fischproben ein. Die Hochdruckbehandlung kann sowohl erwünschte als auch unerwünschte Veränderungen der Lebensmittel hervorrufen. Es folgt unter anderem, dass die Phasenübergangszeit unter hohem Druck ca. 50 % der unter normalem Druck beträgt, dass das Tröpfeln bei den hochdruckbehandelten Proben in geringem Maße auftritt und dass der Druck einen Einfluss auf die Helligkeit der Farbe des Fisches ausübt. Damit nach dem hochdruckunterstützten Auftauen der Fisch die Eigenschaften von frischem Fisch besitzt, empfiehlt es sich, einen Druck unter 200 MPa zu verwenden und die Druckhaltezeit und die Temperatur entsprechend zu gestalten.

1.3 Methoden der Modellierung von Phasenübergangsprozessen

Die zahlreichen experimentellen Methoden liefern zwar viele Informationen über die Phasenübergangsprozesse, das Verhalten von Produkten und Einflüsse der verschiedenen Inhaltsstoffe des Produktes während des Gefrier- und Auftauprozesses, bieten aber nur eingeschränkte Möglichkeiten in der Darstellung der Homogenität von Parametern wie z. B. Temperatur- und Geschwindigkeitsverteilungen innerhalb eines Produktes. Zu diesem Zweck eignen sich besonders effektiv numerische Methoden als Forschungsmittel.

Die Modellierung von Phasenübergängen findet seine Anwendung sowohl unter normalem, als auch unter hohem Druck. Beispiele für die Modellierung von Phasenumwandlungen unter Normaldruck trifft man sehr häufig in der metallurgischen Industrie und bei der Herstellung von Lebensmitteln. Ein so breites Anwendungsspektrum dieses Verfahrens verursacht, dass sich Literaturangaben über numerische Ansätze in diesem Bereich über sehr verschiedene Quellen erstrecken.

Eine Übersicht über die Grundlagen der Modellierung des Phasenübergangs unter atmosphärischem Druck befindet sich in den Büchern von Kunz und Fischer [70], Alexiadis [71] und im 9. Abschnitt der Arbeit von Mynkowycz und Sparrow [72]. Als Übersichtsartikel im Bereich des Wärmeübergangs und Massentransports während des Gefrierprozesses unter normalem Druck können die Veröffentlichungen von Delgado und Sun [73] und Wang und Sun [74] dienen.

Um die Erstarrungsprozesse zu modellieren stehen einige Methoden zur Verfügung. Eine von diesen stellt die Enthalpie-Porosität-Methode dar, die ihren Ursprung in der Modellierung der Phasenübergänge in der Metallurgie hat. Dieses Kapitel erwähnt diese Methode lediglich. Die genaue Beschreibung der Methode erfolgt bei der Vorstellung des mathematischen Modells. Voller et al. [75, 76, 77, 78, 79], Brend et al. [80], Prakash und Voller [81], Ni und Incropera [82, 83], Swaminathan und Voller [84, 85] beschrieben die Enthalpie-Porosität-Methode ausführlich. Bennon und Incropera [86, 87] bieten zusätzlich die Grundgleichungen für den allgemeinen Fall dar, d. h. für die Anwesenheit von mehreren Phasen und mehreren Komponenten in jeder Phase.

Die Anwendung der Enthalpie-Porosität-Methode für die Modellierung und die numerische Simulation des Phasenübergangs Wasser-Eis unter normalem Druck präsentieren Giangi et al. [88] und Banaszek et al. [89]. In beiden Veröffentlichungen wird ein Experiment mit

gefrierendem Wasser in einem Behälter durchgeführt. Die Modellierung und Simulation erfolgt mittels der Enthalpie-Porosität-Methode. Eine ähnliche numerische Untersuchung führt auch der Autor dieser Arbeit durch. Diese zeigt der Abschnitt mit den Ergebnissen der numerischen Simulationen zur Validierung des eigenen Modells unter Normaldruck.

Ein analytisches Modell für die Vorhersage des diffusiven Wärmetransports während des Hochdruckprozesses ohne Phasenübergang schlägt Carroll et al. [90] vor. Zusätzlich kann man mit dem analytischen Modell aus dem Temperaturverlauf die Berechnung von der Temperaturleitfähigkeit, dem Wärmedurchgangs- und thermischen Ausdehnungskoeffizienten durchführen.

Da die Modellierung und numerische Simulation der Phasenübergänge unter normalem Druck in vielen Fällen den Wärmetransport in der diffusiven und konvektiven Form betrachtet, beschränkt sich die Modellierung der Gefrier- und Auftauprozesse unter hohem Druck derzeit nur auf die diffusiven Wärmetransporteffekte. Die verschiedenen Varianten der Modellierung und Beispiele zum Gefrieren und Auftauen unter hohem Druck stellen Denys et al. [91, 92], Sanz et al. [93, 94], Otero et al. [95, 96, 97, 98, 99], Chourot et al. [100, 101] und Boillereaux et al. [102] vor.

Eine weitere Methode, mit welcher die Beschreibung von Phasenübergängen erfolgen kann, steht mit dem Crank-Nicolson-Verfahren [103] zur Verfügung. Dieses Verfahren gehört zu den Finite-Differenz-Methoden, und kann Fragestellungen der Phasenumwandlungen, die nur Wärmeleitung berücksichtigen, bearbeiten. Mit dieser Methode beschreibt Chourot et al. [101] den Auftauprozess von Wasser unter normalem und hohem Druck als reines Wärmeleitungsproblem.

Vorliegende Arbeit stellt den ersten Ansatz vor, der gleichzeitig die diffusiven und konvektiven Transporteffekte bei der Modellierung des Phasenübergangs von flüssigen Lebensmitteln betrachtet (siehe auch [104, 105, 106]).

Die Durchführung numerischer Simulation des Hochdruckprozesses setzt die Kenntnis thermophysikalischer Parameter von Lebensmitteln unter hohem Druck voraus. In der Literatur finden sich viele Angaben über die thermophysikalischen Parameter von Lebensmitteln, die häufig der Industrie oder der Wissenschaft entstammen. Es besteht allerdings das Problem, dass alle die Eigenschaften der Lebensmittel unter atmosphärischem Druck beschreiben und die Parameter unter hohem Druck einer neuen Definition bedürften.

Die wichtigsten Daten für die numerische Simulation des Phasenübergangs stellen neben der Geometrie und den Randbedingungen des Berechnungsobjektes folgende Parameter der gefrorenen und nicht gefrorenen Phase dar: Dichte, thermische Kapazität, Wärmeleitfähigkeit, Kristallisationsenthalpie, thermischer Ausdehnungskoeffizient, Kompressibilität und bei flüssigen Lebensmitteln natürlich die Transportgröße Viskosität. Um das Moment des Phasenübergangs zu bestimmen sind Kenntnisse des Verlaufs der Schmelzlinie und die Anfangs- (T_i) und Endtemperatur (T_s) der Phasenumwandlung erforderlich.

Für Wasser existiert bereits eine gute Beschreibung der thermophysikalischen Eigenschaften unter hohem hydrostatischen Druck. Die Änderungen des Wassers, als bedeutender Bestandteil der Lebensmittel, beeinflussen stark die Änderungen des gesamten Lebensmittelsystems. Demzufolge bilden die Eigenschaften von Wasser eine Basis für andere Lebensmittel. Die bedeutendsten Veröffentlichungen, die die Zustandsgleichungen und thermophysikalischen Parameter von Wasser und Eis beschreiben, stellt Kapitel 1.2 ausführlich vor.

Berechnete und experimentell bestimmte Eigenschaften von Lebensmitteln unter Normaldruck finden sich in einer Monographie von Rahman [107] sowie Rao und Rizvi [108].

Chen [109, 110] stellt die thermodynamische Analyse des Gefrierens und Auftauens von Lebensmitteln dar. Hierbei erläutert er die Vorgehensweise bei der Berechnung der Enthalpie, der thermischer Kapazität und des Eisanteils während der Phasenumwandlungen in Fleisch, Fisch und Obstsaft und vergleicht die experimentellen Ergebnisse mit den berechneten Werten. Mit einer ähnlichen Problematik setzen sich Schwartzberg [111], Pham [112], Fikiin [113] und Chang und Tao [114] auseinander.

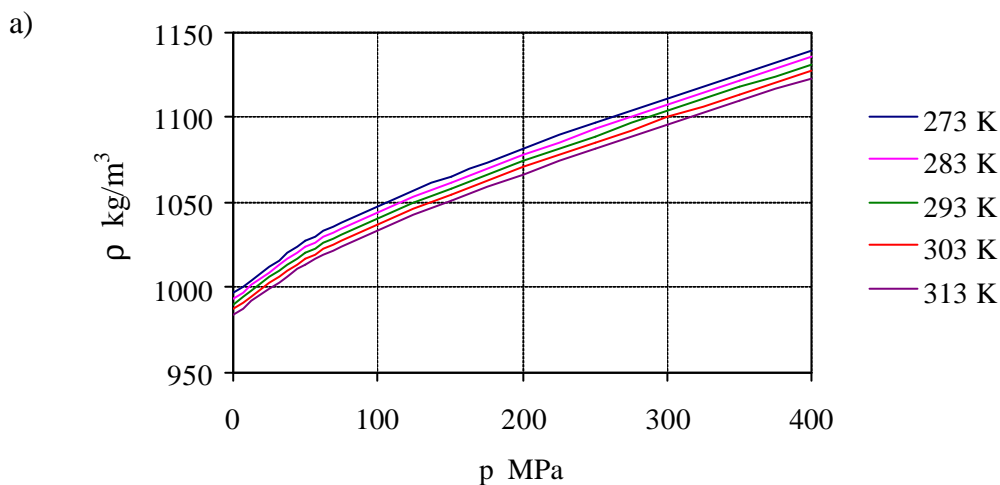
Da zwischen den Schallgeschwindigkeiten in gefrorenen und nicht gefrorenen Lebensmittel ein großer Unterschied besteht, wenden Miles und Cutting [115] für die Abschätzung des Eisanteils im Fleisch während des Gefrierprozesses die Messung der Schallgeschwindigkeit an. Es zeigt sich, dass die Ergebnisse denen von Fleming [116], der mit kalorimetrischen Methoden arbeitet, sehr nahe kommen.

Eine Methode der Modellierung und Berechnung der effektiven Wärmeleitfähigkeit von hochporösen Substanzen bei Temperaturen ober- und unterhalb der Gefriertemperatur präsentiert Hamdami et al. [117, 118]. Die Prognose der Wärmeleitfähigkeit von Lebensmitteln, als eine Funktion des Feuchtigkeitsgehalts, der Temperatur und der Porosität

mittels künstlicher neuronaler Netze stellen Sablani und Rahmen [119] vor. Das in Echtzeit lernende künstliche neuronale Netz wendet auch von Boillereaux et al. [120] für die Abschätzung der thermophysikalischen Eigenschaften während des Auftauens an. Die ersten Ergebnisse zeigen eine gute Anwendbarkeit dieser Methode bei der Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit, die Kristallisationswärme und der thermischen Kapazität von Lebensmitteln.

Zu einer der wenigen Veröffentlichungen, die die thermophysikalischen Eigenschaften von Lebensmitteln unter hohem Druck betrachten, zählt die Arbeit von Miles und Morley [121]. Die Autoren beschreiben den Einfluss des hohen hydrostatischen Druckes auf die Parameter von gefrorenem Fleisch. Einige Informationen über die thermophysikalischen Eigenschaften von Wasser und manchen Lebensmitteln liefert auch Schlüter [122].

Die Beispiele der Druckabhängigkeit von thermophysikalischen Eigenschaften von Wasser bei verschiedenen Temperaturen stellt Bild 4 (a-d) dar.



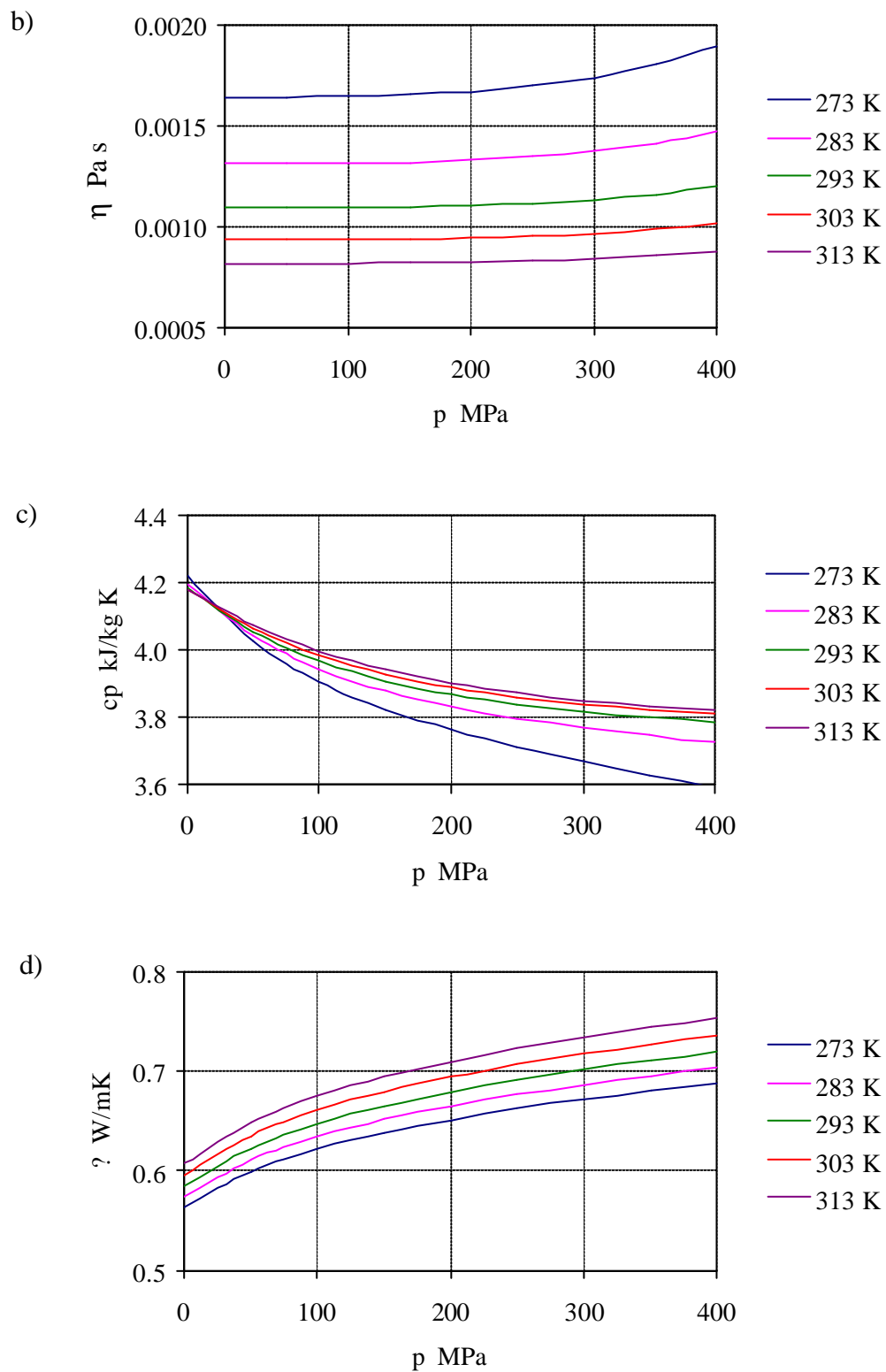


Bild 4: Eigenschaften von Wasser in Abhängigkeit vom Druck bei verschiedenen Temperaturen: a) Dichte [122], b) Viskosität [122], c) thermische Kapazität [42] und d) Wärmeleitfähigkeit [122].

Die Dimensionsanalyse des Prozesses und bestimmte Kennzahlen können die numerische Simulation und Analyse einer Hochdruckbehandlung trotz des Mangels an thermophysikalischen Parametern von Lebensmitteln unter hohem Druck ermöglichen. Nach entsprechender Umrechnung der Kennzahlen und dimensionslosen Variablen besteht die Möglichkeit, thermophysikalische Parameter zu bestimmen. Jedoch, um einen zuverlässigen Algorithmus zur Bestimmung der Parameter von Lebensmitteln in Abhängigkeit von Temperatur und Druck zu entwickeln, erfordert es enge Zusammenarbeit und Datenaustausch zwischen dem Experiment und der numerischen Simulation.

1.4 Zielsetzung

Das Hauptziel der Arbeit konzentriert sich auf die mathematische Modelbildung, numerische Simulation und Analyse der Phasenübergangsprozesse in der makroskopischen Betrachtungsweise, in flüssigen und festen Lebensmitteln während der Hochdruckbehandlung. Um dieses Ziel zu erreichen, müssen folgende Fragestellungen beantwortet werden:

- Wodurch unterscheidet sich der Verlauf des Phasenübergangs unter normalem und hohem Druck?
- Wie stellt sich die zeitliche Entwicklung der räumlichen Temperaturverteilung in Lebensmitteln während des Phasenübergangs ein?
- Wie verläuft die Geschwindigkeitsverteilung während der Gefrier- und Auftauprozesse in flüssigen Lebensmitteln?
- Wie stark beeinflusst die Konvektion die Wärmeübergangsprozesse?
- Welche Unterschiede treten bei der Phasenumwandlung während des hochdruckinduzierten und hochdruckunterstützten Gefrierens und Auftauens auf?
- Wie entwickelt und verändert sich die Eisfront während des Gefrierens und Auftauens?
- Welche dimensionslosen Größen beschreiben den Phasenübergang unter hohem Druck und wovon hängen die thermodynamischen und fluiddynamischen Zeitskalen für die Phasenumwandlung ab?

- Wie können die thermophysikalischen Parameter von Lebensmitteln unter hohem Druck mithilfe von Ergebnissen des numerischen Verfahrens bestimmt werden?

Bei der Lösung der Phasenübergangsprozesse mit den numerischen Methoden entstehen auch rein numerische Probleme, die eine Lösung bedürften, z. B.:

- Mit welcher numerischen Methode ist es möglich, den Phasenübergang von flüssigen und festen Lebensmitteln unter hohem Druck zu modellieren?
- Wie lassen sich die thermodynamischen Eigenschaften der Lebensmittel in das mathematische Modell implementieren?
- Wie lassen sich die zusätzlichen Quellterme, die die Freisetzung der Kristallisationsenergie und die Geschwindigkeit der Flüssigkeit im Phasenübergangsbereich und die Geschwindigkeit der festen Phase beschreiben, ins Gleichungssystem einfügen und ins Modell implementieren?
- Wie beschreibt man die bewegliche Front der festen Phase?
- Welche Anfangs- und Randbedingungen charakterisieren das Berechnungsobjekt?

Die Entwicklung eines Programms zur Simulation von Phasenübergangsprozessen von Lebensmitteln soll das simulationsbasierende Prozessdesign von Hochdruckprozessen ermöglichen. Die Durchführung einer ausführlichen Dimensionsanalyse der verschiedenen Varianten des Hochdruckprozesses ermöglicht zusätzlich die Übertragung des aus den Laborexperimenten und numerischen Simulationen gewonnenen Wissens über die Hochdrucktechnologie auf den industriellen Maßstab.

2. GRUNDLAGEN VON MODELLBILDUNG UND SIMULATION

2.1 Physikalische Grundlagen

Die in diesem Abschnitt gegebenen Erläuterungen zu den physikalischen Grundlagen von Hochdruckphasenübergängen dienen der thematischen Einordnung. Der Anspruch auf eine ohnehin in einer Dissertation nicht erreichbaren Vollständigkeit wird nicht erhoben. Bei einem reinen Medium bestimmen das chemische Potential, der Druck, das spezifische Volumen und die Temperatur den thermophysikalischen Gleichgewichtszustand der Materie. Die verschiedenen Konstellationen dieser Parameter determinieren die Existenz der flüssigen, festen oder gasförmigen Aggregatzustände. Alle genannten Zustände lassen sich in Abhängigkeit der Temperatur und des Druckes in einem Phasendiagramm (siehe Bild 5) darstellen. Andere Aggregatzustände, d.h. der plasmaförmige und der Bose-Einstein-Zustand, spielen in vorliegender Arbeit keine Rolle.

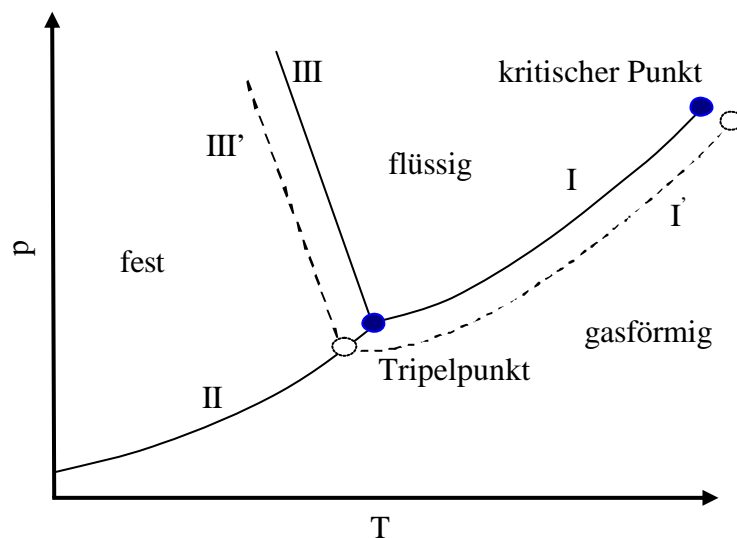


Bild 5: Schematisches Phasendiagramm der drei Zustände von Wasser, vergl. auch z.B. [125]

Die Kurven I, II und III kennzeichnen die Gleichgewichtslinien zwischen den entsprechenden Zuständen und tragen die Namen Siede-, Sublimations- und Schmelzlinie. In dem Diagramm

gibt es außerdem zwei charakteristische Punkte, den Tripelpunkt, in welchem sich alle drei Phasen im Gleichgewicht befinden, und den kritischen Punkt, oberhalb dessen keine Unterscheidung zwischen der flüssigen und der gasförmigen Phase mehr stattfinden kann. Im kritischen Punkt erhalten die Dichten von Flüssigkeit und Gas den gleichen Wert. Die Lösung eines beliebigen Stoffes im Wasser kann entweder die Erhöhung oder Absenkung der Siedetemperatur und der Schmelztemperatur verursachen, was die Kurven I' und III' im Diagramm illustrieren.

Während des Phasenübergangs von verschiedenen Stoffen ändert sich der thermodynamische Gleichgewichtszustand. Bild 6 veranschaulicht als Beispiel die Enthalpieänderung des Wassers beim Auftauen sowie bei der Verdampfung unter normalem Druck. Während der beiden Prozesse muss eine Energiezufuhr erfolgen. Den gleichen Betrag an Energie gibt das Wasser bei den umgekehrten Prozessen, d.h. beim Gefrieren und bei der Kondensation an die Umgebung ab. Es resultiert in geschlossenen Systemen eine Erhöhung oder Absenkung der Temperatur.

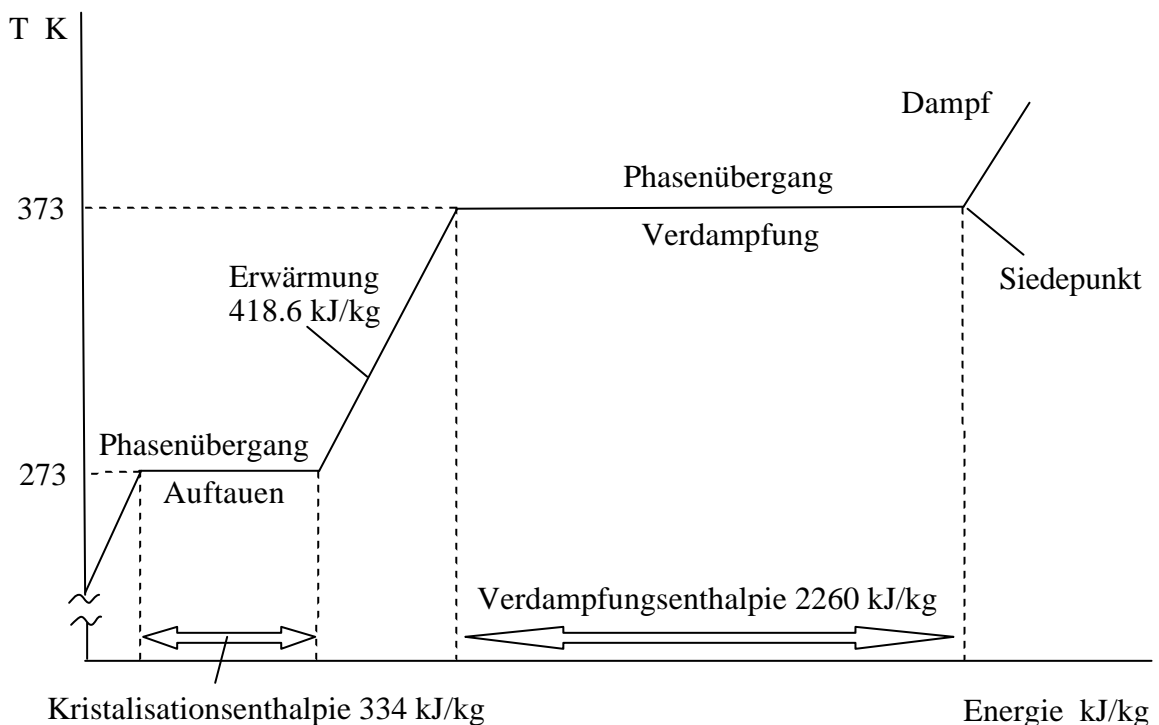


Bild 6: Phasenumwandlung des Wassers bei Normaldruck durch Zufuhr thermischer Energie

Eine Änderung der spezifischen inneren Energie du eines thermodynamischen Systems kann durch die Zufuhr von Wärme oder durch die Verrichtung von Arbeit erreicht und in der Form

$$du = T ds - p dv \quad (2.1)$$

geschrieben werden. Dabei bezeichnet T die Temperatur, s die spezifische Entropie ($s = s(T, p)$), p den Druck und v das spezifische Volumen. Der Beschreibung und Analyse des thermodynamischen Zustandes des reinen Mediums dient des weiteren die spezifische Enthalpie

$$h = u + pv = u + \frac{p}{\rho}. \quad (2.2)$$

Nach Differentiation der Gleichung (2.2) und Substitution in Gleichung (2.1) ergibt sich folgende Formel für die Änderung der Enthalpie:

$$dh = T ds + v dp. \quad (2.3)$$

Die Enthalpie hängt andererseits, ähnlich wie die innere Energie und die Entropie, von p und T ab, so dass deren totales Differential sich wie folgt schreibt:

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T dp. \quad (2.4)$$

Die nicht auf die Masseneinheit bezogene Gleichungen (2.1)-(2.4), die Gibbsche Enthalpie (freie Enthalpie)

$$G = H - TS \quad (2.5)$$

und die Helmholtzsche Energie (freie Energie)

$$A = U - TS \quad (2.6)$$

werden für die allgemeine Beschreibung des thermodynamischen Prozesses und die Herleitung der Maxwell'schen Relationen verwendet.

Wie im Fall der Enthalpie, ergibt die Differentiation der Gleichungen (2.5) und (2.6) und die Substitution in die nicht auf die Masseneinheit bezogene Gleichung (2.1)

$$dG = -S dT + V dp \quad (2.7)$$

und

$$dA = -S dT + p dV . \quad (2.8)$$

Alle in den Gleichungen (2.1), (2.3), (2.7) und (2.8) vorgestellte Differentiale müssen die Bedingung

$$\left(\frac{\partial a}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial b}{\partial x} \right)_y \quad (2.9)$$

für ein totales Differential der beliebigen Funktion (a, b: Inkremente in x- bzw. y-Richtung)

$$df = a dx + b dy \quad (2.10)$$

erfüllen. Damit lassen sich einige wichtige Identitäten

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T \quad (2.11) \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -p \quad (2.12)$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T = -p \quad (2.13) \qquad \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V \quad (2.14)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p = T \quad (2.15) \qquad \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S \quad (2.16)$$

herleiten und weiter als thermodynamische Beziehungen in Form der Maxwell'schen Gleichungen [125]

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V, \quad (2.17)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p, \quad (2.18)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T, \quad (2.19)$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T \quad (2.20)$$

schreiben.

Die Enthalpiegleichung (2.4) besteht aus zwei Termen. Bei Verwendung der spezifischen Größen stellt der erste Term die spezifische thermische Kapazität

$$c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p \quad (2.21)$$

bei konstantem Druck dar. Der zweite Term ist sehr wichtig bezüglich der Analyse der Temperaturerhöhung des Mediums während der Kompression (vergl. auch Zemansky [123])

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p. \quad (2.22)$$

Um die durch die Kompression bedingte Temperaturerhöhung des Mediums in einem geschlossenen System ($ds = 0$) zu bestimmen, geht man von der umgeformten Gleichung (2.3)

$$ds = \frac{dh}{T} - \frac{v dp}{T} \quad (2.23)$$

aus. Die Substitution der Gleichung (2.4) in die Gleichung (2.23) führt zu

$$ds = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p dT + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T dp - \frac{1}{T}v dp \quad (2.24)$$

und mit Gleichung (2.22) und einigen Umformungen zu

$$ds = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p dT - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp. \quad (2.25)$$

Durch die Anwendung der Definition der spezifischen thermischen Kapazität (2.21) und des thermischen Ausdehnungskoeffizienten

$$\alpha = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{\rho}\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_p, \quad (2.26)$$

der die relative Volumenänderung bei Temperaturerhöhung unter konstantem Druck bezeichnet, schließen sich weitere Umrechnungen an. Dabei bezeichnet ρ die Dichte des Mediums.

Somit ergibt sich ds zu

$$ds = \frac{1}{T} c_p dT - \alpha v dp . \quad (2.27)$$

Bei isentroper Prozessführung, müssen zwei Terme auf der rechten Seite der Gleichung (2.27) gleich sein

$$\frac{1}{T} c_p dT = \alpha v dp . \quad (2.28)$$

Letztendlich bleibt nur noch die Bestimmung der Temperaturerhöhung des Mediums

$$\left(\frac{dT}{dp} \right)_s = \frac{\alpha T v}{c_p} = \frac{\alpha T}{\rho c_p} . \quad (2.29)$$

Man sieht, dass die Stoffwerte des Mediums direkt die Temperaturzunahme im geschlossenen System beeinflussen. Beispielsweise werden Ethanol und Öl sich bei ähnlicher Kompression stärker als Wasser erwärmen. Dies begründet sich aus der kleineren spezifischen thermischen Kapazität sowie der höheren thermischen Ausdehnungskoeffizienten dieser Stoffe. Reale Hochdruckautoklaven tauschen Wärme mit der Umgebung aus. Unter Berücksichtigung, dass die Kompressionsgeschwindigkeiten (sog. Druckrampen) bei modernen Hochdruckanlagen stetig steigen, kann man über „fast adiabate Bedingungen“ sprechen. Der mit Gleichung (2.29) berechnete Wert (dT/dp) stellt das Maximum dar. Endliche Druckaufbauzeiten werden Unterschiede zwischen dem theoretischen und dem realen Temperaturwert verursachen. Bei nicht adiabatem Druckaufbau würde die Enthalpieerhöhung im Behälter als Wärme durch die Wand in die Umgebung transportiert werden. Die Temperaturerhöhung des Mediums gleicht sich aus.

Eine Druckerhöhung bei konstanter Temperatur verursacht eine Volumenänderung, die durch die isotherme Kompressibilität

$$\beta = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T \quad (2.30)$$

beschrieben wird.

Die Analyse der thermodynamischen Beziehungen von Mehrstoffsystemen erweist sich als komplizierter im Vergleich zu denjenigen reiner Stoffe. Beispielsweise hängt die freie Enthalpie einer homogenen Lösung bei zumindest zwei Komponenten nicht nur vom Druck und der Temperatur, sondern auch von der Masse M der einzelnen Stoffe ab. Infolgedessen lässt sich das totale Differential der freien Enthalpie als

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,M} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,M} dp + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial M_i} \right)_{T,p} dM_i \quad (2.31)$$

schreiben. Der letzte Term wurde durch Gibbs als das chemische Potential

$$\left(\frac{\partial G}{\partial M_i} \right)_{T,p} = \mu_i \quad (2.32)$$

bezeichnet.

In den Phasendiagrammen, in denen der Druck und die Temperatur als Parameter angewendet werden, lässt sich die Grenzlinie zwischen zwei Phasen mit der Clausius-Clapeyron-Gleichung

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right) = \frac{\tilde{H}}{\Delta V T} \quad (2.33)$$

ausdrücken. In dieser Beziehung bezeichnet \tilde{H} die Phasenänderungsenthalpie, T die Phasenübergangstemperatur und ΔV die Volumenänderung während der Phasenumwandlung.

In der Natur gibt es verschiedene Typen von Materialien, die sich im Phasenübergangsverlauf voneinander unterscheiden (Bild 7). Die reinen Materialien kristallisieren bei einer bestimmten Temperatur und die Mehrstoffgemische, wie z.B. Lebensmittel, wandeln ihre Phasen innerhalb eines Temperaturbereichs um.

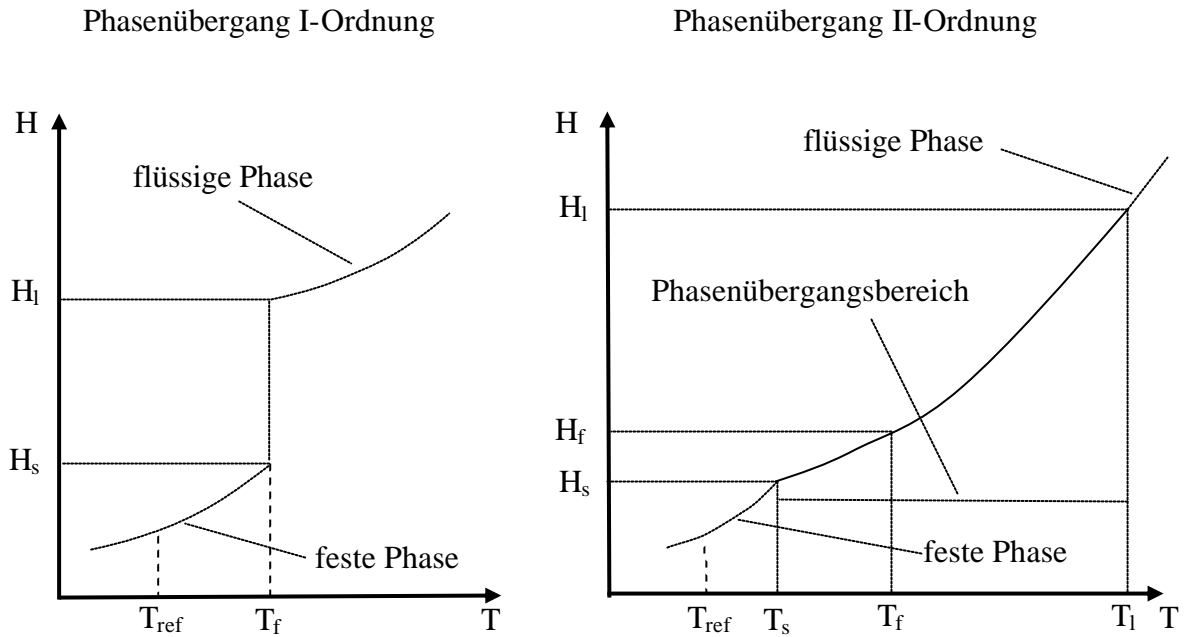


Bild 7: Enthalpie-Temperatur-Diagramm für Phasenübergänge der I- und II-Ordnung

Auf die Grundlagen für die Phasenübergänge unter normalem Druck gehen ausführlich z.B. die Monographien von Papon et al. [124], Atkins [125] und Kurz & Fischer [70] ein.

2.2 Mathematisches Modell

2.2.1 Grundgleichungen des Hochdruckprozesses

Die hier vorgenommene mathematische Abstraktion besitzt zwei Schwerpunkte: die Beschreibung von hochdruckinduzierten Phasenübergängen und die spezifischen Effekte, welche sich durch die Kompressibilität tropfbarer Flüssigkeit ergibt. Während die Kompression von Gasen in der Literatur einen breiten Raum einnimmt, fehlen bisher grundlegende Betrachtungen hinsichtlich der Beaufschlagung von Flüssigkeiten mit sehr hohem Druck.

Die Grundlage für das mathematische Modell bilden die Erhaltungssätze für Masse, Energie und Impuls [126, 127, 128]. Die Beschreibung des thermodynamischen Prozesses während der Hochdruckbehandlung von Lebensmitteln kann nur dann erfolgen, wenn die Erhaltungssätze für kompressible Medien angewendet werden. Das Hauptgleichungssystem

für kompressible Medien wird in differenzieller Form in diesem Kapitel vorgestellt. Dabei wird angenommen, dass sich das betrachtete Lebensmittel stofflich homogen verhält. Darüber hinaus wird newtonsches Fluid vorausgesetzt. Das Fluid sei des weiteren chemisch inert und nicht elektrisch geladen.

Das hergeleitete Modell berücksichtigt nur die sog. Grundeffekte, wie das bereits erwähnte Newtonsche Gesetz oder das Fouriersche Gesetz für die Beschreibung der Relationen zwischen Wärmestrom und Temperaturgradient. Die sog. Überlagerungseffekte [126], wie die Diffusionsthermik (Dufour-Effekt), werden nicht berücksichtigt.

Der Einfachheit halber bedient sich die vorliegende Arbeit kartesischer Koordinaten $\vec{\Gamma} = (x, y, z)^T$ zur mathematischen Beschreibung – siehe Bild 9.

2.2.1.1 Der Massenerhaltungssatz für ein homogenes Medium

Der Massenerhaltungssatz (siehe z.B. [128])

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{W}) = 0 \quad (2.34)$$

drückt die zeitliche Änderung der Masse in einem Volumenelement durch eine Differenz der in dieses Volumenelement einströmenden Massenströme und der daraus ausströmenden Massenströme aus. Hierin bezeichnet t die Zeit, ρ die Dichte, $\vec{W} = (W_x, W_y, W_z)$ den Geschwindigkeitsvektor. Der Gradient ∇ lässt sich in kartesischen Koordinaten als

$$\nabla = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right) \quad (2.35)$$

schreiben. Gleichung (2.34) gilt für ein reines, homogenes Medium. Liegen mehrere Komponenten vor, so findet (2.34) sinngemäß auf alle Komponenten Anwendung.

2.2.1.2 Der Impulserhaltungssatz

Der Impulserhaltungssatz ([128])

$$\rho \left[\frac{\partial \vec{W}}{\partial t} + (\vec{W} \bullet \nabla) \vec{W} \right] = \nabla \bullet \hat{T} + \vec{F} \quad (2.36)$$

beschreibt die zeitliche Änderung des Impulses in einem Element konstanten Volumens als die Differenz zwischen den in das Volumenelement eintretenden und den daraus ausströmenden Impulsströmen und die Summe der auf das Volumenelement wirkenden Kräfte. Die auf eine Materie wirkenden Kräfte lassen sich in zwei Gruppen einteilen. Die Gruppe der Volumenkräfte und die Gruppe der Oberflächenkräfte. Zu den Volumenkräften zählen die Kräfte, die auf Grund von Kraftfeldern auf das Volumen wirken. Unter den hier getroffenen Prämissen tritt in Gleichung (2.36) als einzige Volumenkraft die spezifische Gravitationskraft

$$\vec{F} = \vec{F}_G = \rho \vec{g} \quad (2.37)$$

mit dem Erdbeschleunigungsvektor \vec{g} auf.

Die Gruppe der Oberflächenkräfte bilden solche Kräfte, welche auf die Oberfläche des betrachteten Fluidteilchens von den anderen Teilchen oder von der Umgebung ausgeübt werden. Hierzu gehören die Druck- und Reibungskräfte. Der in der Impulsgleichung vorkommende Gesamtspannungstensor schreibt sich wie folgt:

$$\hat{T} = -p\delta + \tau. \quad (2.38)$$

Hierhin stellt δ den Einheitstensor und τ den Reibungsspannungstensor dar. Den viskosen Spannungstensor definiert man als

$$\tau = \left(\zeta - \frac{2}{3} \eta \right) (\nabla \bullet \vec{W}) \delta + \eta (\nabla \vec{W} + (\nabla \vec{W})^T) = \left(\zeta - \frac{2}{3} \eta \right) (\nabla \bullet \vec{W}) \delta + 2\eta D_t. \quad (2.39)$$

Dabei bezeichnet η die dynamische Viskosität, ζ die Volumenviskosität

$$\zeta = \eta' + \frac{2}{3}\eta \quad (2.40)$$

und D_t den symmetrischen Deformationsgeschwindigkeitstensor

$$D_t = \frac{1}{2} \left[\nabla \vec{W} + (\nabla \vec{W})^T \right]. \quad (2.41)$$

In manchen Werken wird auch η' als Volumenviskosität benannt.

In der vorliegenden Arbeit wird von der Stokesschen Hypothese

$$\eta' = -\frac{2}{3}\eta \quad (2.42)$$

Gebrauch gemacht, so dass die Volumenviskosität verschwindet (vergl. auch [126]).

Damit folgt der Impulserhaltungssatz zu

$$\rho \left[\frac{\partial \vec{W}}{\partial t} + (\vec{W} \bullet \nabla) \vec{W} \right] = -\nabla p + \nabla \bullet \tau + \vec{F}. \quad (2.43)$$

2.2.1.3 Der Energieerhaltungssatz

Die Darstellung der Energiebilanz für ein System kann unterschiedlich erfolgen. Eine mögliche Formulierung bezieht sich auf die spezifische Gesamtenergie

$$e = u + \frac{\vec{W}^2}{2}, \quad (2.44)$$

wobei e Summe der inneren und kinetischen Energie bildet.

Demzufolge lautet der Energieerhaltungssatz in differentieller Formulierung [127]

$$\rho \frac{Du}{Dt} + \rho \frac{D}{Dt} \left(\frac{\vec{W}^2}{2} \right) = -\nabla \bullet q + \nabla \bullet (\hat{T} \vec{W}) + \rho \vec{g} \bullet \vec{W}. \quad (2.45)$$

Der Energiesatz bilanziert die zeitliche Änderung der Gesamtenergie im Volumenelement als Summe von verschiedenen Energieströmen. Es handelt sich hierbei um die durch die Strömung und Wärmetransport einfließenden und ausfließenden Energieströme, die Arbeit

der Druck- und Reibungsspannungen, die Energiezufuhr von außen und die geleistete Arbeit pro Zeit von Volumenkräften. Im Energieerhaltungssatz tritt zusätzlich der Vektor des Wärmestroms \vec{q} auf. Die materielle Ableitung

$$\frac{D}{Dt} = \frac{\partial}{\partial t} + (\vec{W} \cdot \nabla) \quad (2.46)$$

summiert lokale und konvektive Änderungen und lautet in kartesischen Koordinaten

$$\vec{W} \cdot \nabla = W_x \frac{\partial}{\partial x} + W_y \frac{\partial}{\partial y} + W_z \frac{\partial}{\partial z}. \quad (2.47)$$

In dieser Arbeit wird die Energiebilanz in einer sehr oft benutzten Form [127], nämlich als Enthalpiegleichung verwendet. Um die Umrechnung vom Energieerhaltungssatz (2.45) auf die Enthalpiegleichung durchzuführen, müssen einige Annahmen vorgenommen werden. Die spezifische Enthalpie ist durch die Gleichung (2.2) definiert.

Der Vektor des Wärmestroms

$$\vec{q} = -\lambda \nabla T \quad (2.48)$$

sei durch das Fouriersche Gesetz beschrieben, wobei λ die Wärmeleitfähigkeit bezeichnet. Nach der Einführung von (2.2) und (2.48) in die Gleichung (2.45) und der Zerlegung des Spannungstensors gemäß (2.38) ergibt sich

$$\rho \frac{Dh}{Dt} + \rho \frac{D}{Dt} \left(\frac{\vec{W}^2}{2} \right) - \rho \frac{D}{Dt} \left(\frac{p}{\rho} \right) = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) - p \nabla \cdot \vec{W} - \vec{W} \cdot \nabla p + \nabla \cdot (\boldsymbol{\tau} \cdot \vec{W}) + \rho \vec{g} \cdot \vec{W}. \quad (2.49)$$

Mit der Einfügung der spezifischen Gesamtenthalpie

$$\hat{H} = h + \frac{\vec{W}^2}{2} \quad (2.50)$$

und der Anwendung der Produktregel auf den dritten Term der linken Seite in (2.49), folgt

$$\rho \frac{D\hat{H}}{Dt} - \frac{Dp}{Dt} + \frac{p}{\rho} \frac{D\rho}{Dt} = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) - p \nabla \cdot \vec{W} - \vec{W} \cdot \nabla p + \nabla \cdot (\boldsymbol{\tau} \cdot \vec{W}) + \rho \vec{g} \cdot \vec{W}. \quad (2.51)$$

Das Ausschreiben der materiellen Ableitung im zweiten und dritten Term der linken Seite und die zusätzliche Berücksichtigung der Kontinuitätsgleichung im dritten Term führen zur Form

$$\rho \frac{D\hat{H}}{Dt} - \frac{\partial p}{\partial t} + \bar{W} \cdot \nabla p - p \nabla \cdot \bar{W} = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) - p \nabla \cdot \bar{W} - \bar{W} \cdot \nabla p + \nabla \cdot (\tau \cdot \bar{W}) + \rho \bar{g} \cdot \bar{W}. \quad (2.52)$$

Nach den weiteren mathematischen Umwandlungen, lässt sich letztendlich die Enthalpiegleichung folgendermaßen schreiben:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \hat{H}) + \nabla \cdot (\rho \bar{W} \hat{H}) = \frac{\partial p}{\partial t} + \nabla \cdot (\lambda \nabla T) + \nabla \cdot (\tau \cdot \bar{W}) + \rho \bar{g} \cdot \bar{W}. \quad (2.53)$$

Die Energiebilanz eines Prozesses lässt sich in einer Formulierung für die Temperatur darstellen. Ausgehend von der Enthalpiegleichung für die spezifische Enthalpie [128]

$$\rho \frac{Dh}{Dt} - \frac{Dp}{Dt} = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) + \eta \Phi + \rho \bar{g} \cdot \bar{W} \quad (2.54)$$

und unter Berücksichtigung, dass

$$\frac{Dh}{Dt} = \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_{T} \frac{Dp}{Dt} + \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_{p} \frac{DT}{Dt} = \frac{1}{\rho} (1 - \alpha T) \frac{Dp}{Dt} + c_p \frac{DT}{Dt}, \quad (2.55)$$

erhält man die thermische Energiegleichung als

$$c_p \rho \frac{DT}{Dt} = \alpha T \frac{Dp}{Dt} + \nabla \cdot (\lambda \nabla T) + \eta \Phi + \rho \bar{g} \cdot \bar{W}. \quad (2.56)$$

Der dritte Ausdruck der rechten Seite der Gleichung beinhaltet die Dissipationsfunktion, die im kartesischen Koordinatensystem schreibt sich in der Form

$$\begin{aligned} \Phi = & 2 \left[\left(\frac{\partial W_x}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial W_y}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial W_z}{\partial z} \right)^2 \right] \\ & + \left(\frac{\partial W_y}{\partial x} + \frac{\partial W_x}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial W_z}{\partial y} + \frac{\partial W_y}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial W_x}{\partial z} + \frac{\partial W_z}{\partial x} \right)^2 \\ & - \frac{2}{3} \left(\frac{\partial W_x}{\partial x} + \frac{\partial W_y}{\partial y} + \frac{\partial W_z}{\partial z} \right)^2. \end{aligned} \quad (2.57)$$

Mit Hilfe der dargestellten Formen der Energiegleichung kann man die Energiebilanz des Hochdruckprozesses aus verschiedener Sicht beschreiben. Beispielsweise wird die Enthalpiegleichung (2.53) vielfach in CFD-Programmen implementiert.

2.2.2 Grundgleichungen des Phasenübergangs unter Hochdruck

Die bisher angegebenen Grundgleichungen betreffen einphasige Medien. Um die Phasenübergangsprozesse unter hohem Druck mit den Erhaltungsgleichungen zu koppeln, werden in dieser Arbeit Gleichungen für kompressible Medien angewendet, welche für den allgemeinen Fall in das System der Erhaltungsgleichungen aufgenommen werden. Die Phasenumwandlungsmechanismen werden mit der Enthalpie-Porosität-Methode [z.B. 86] modelliert.

Bei der Herleitung des kompletten Modells müssen einige Annahmen und Vereinfachungen in dem mathematischen Modell getroffen werden. Der Index (l) kennzeichnet die flüssige Phase und der Index (s) die feste Phase bezeichnet. Die Summe der Massenanteile f und der Volumenanteile ξ der einzelnen Phasen ergeben sich zu

$$f_l + f_s = 1 \quad (2.58)$$

$$\xi_l + \xi_s = 1. \quad (2.59)$$

Die Dichte einer aus zwei Phasen bestehenden Mischung berechnet sich zu

$$\rho = \xi_l \rho_l + \xi_s \rho_s. \quad (2.60)$$

Die Zusammenhänge zwischen den Massen- und Volumenanteilen sind

$$f_l = \frac{\rho_l \xi_l}{\rho} \quad (2.61)$$

und

$$f_s = \frac{\rho_s \xi_s}{\rho}. \quad (2.62)$$

Die gesamte Geschwindigkeit

$$\vec{W} = f_l \vec{W}_l + f_s \vec{W}_s \quad (2.63)$$

wird als Summe der Geschwindigkeiten der einzelnen Phasen beschrieben. Dabei ist \vec{W}_l die Geschwindigkeit der flüssigen Phase und \vec{W}_s diejenige der festen Phase. Die totale Enthalpie in der Enthalpiegleichung teilt sich, ähnlich wie die Geschwindigkeit, in die Enthalpie der flüssigen Phase \hat{H}_l und die Enthalpie der festen Phase \hat{H}_s nach

$$\hat{H} = f_l \hat{H}_l + f_s \hat{H}_s \quad (2.64)$$

auf.

Es gibt drei Möglichkeiten die Geschwindigkeit der flüssigen und der festen Phase im Phasenübergangsbereich zu betrachten (siehe Bild 8):

- die feste Phase besitzt die gleiche Geschwindigkeit wie die flüssige Phase ($\vec{W}_s = \vec{W}_l$),
- die Geschwindigkeit der festen Phase ist konstant ($\vec{W}_s \neq 0$),
- die Geschwindigkeit der festen Phase gleich Null ($\vec{W}_s = 0$).

Das Geschwindigkeitsfeld der festen Phase wird durch Lösung des Massen-, Impuls- und Energieerhaltungssatzes ermittelt. Um die sehr komplexe Beschreibung der Interaktionen zwischen zwei sich bewegenden Phasen zu vermeiden, wird in vorliegender Arbeit der dritte Fall angenommen. Das bedeutet, dass im Bereich zwischen flüssiger und fester Phase die Gültigkeit eines dendritischen Modells [78] vorausgesetzt wird – siehe Bild 8.

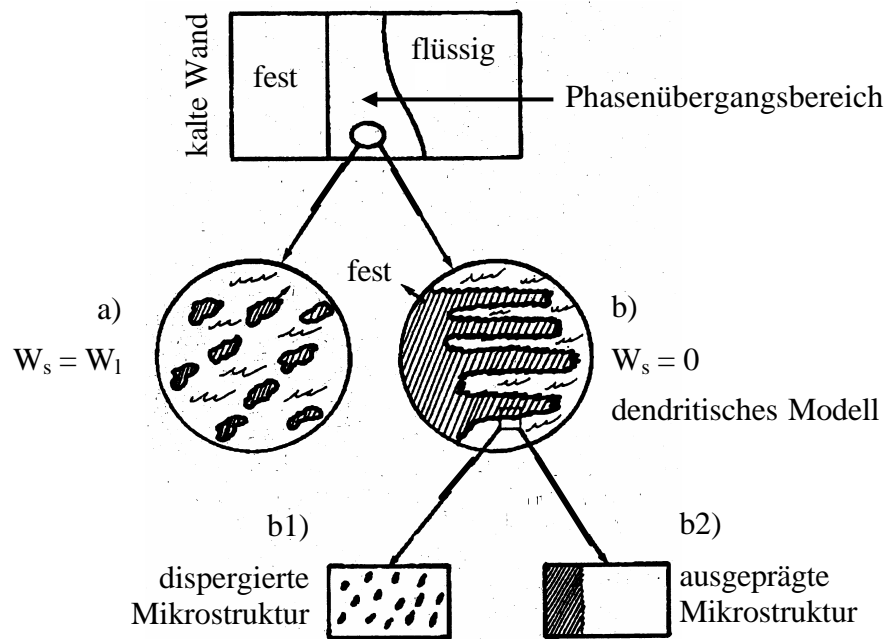


Bild 8: Schema des Phasenübergangsbereichs [78]. Die Phasenübergangsbereichsmodelle: a) breiiges Fluid - Geschwindigkeit des Solids W_s ist gleich der Geschwindigkeit des Fluids W_1 - Substanzen wie z.B. Wachs oder Glas, b) dendritisches Modell - Geschwindigkeit des Solids gleich Null, b1) dendritisches Modell mit dispergierter Mikrostruktur - unbeschränkte Diffusion in Fluid und Solid, b2) Modell mit dispergierter Mikrostruktur - keine Diffusion in Solid.

Das hier entwickelte Modell mit oben genannten Annahmen kann auch als Basis für weitere kompliziertere numerische Untersuchungen von Phasenübergängen dienen, bei welchen sich die in der Flüssigkeit dispergierte feste Phase mit gleicher oder von der Geschwindigkeit des Fluids abweichender Geschwindigkeit bewegt.

Um die im vorherigen Kapitel präsentierten Grundformen des Impulserhaltungssatzes (2.43) und der Enthalpiegleichung (2.53) auf den Fall des Phasenübergangs anzupassen, bedürfen diese Gleichungen jedoch einer Ergänzung um zusätzliche Terme. In diesem Kapitel wird das vollständige Gleichungssystem zur Beschreibung der Phasenumwandlung unter hohem Druck in differenzieller Form vorgestellt.

Aus Sicht der numerischen Simulation ermöglicht die Enthalpie-Porosität-Methode die Verwendung eines fixierten Berechnungsnetzes. Das Phasenübergangsmodell lässt sich durch Modifikationen der in kommerziellen Programmen existierenden Grundgleichungen implementieren. Bei den hier durchgeführten Berechnungen der gekoppelten Grundgleichungen wird erstmalig der Einfluss des diffusiven und konvektiven

Wärmetransports auf die räumliche und zeitliche Entwicklung der Temperatur- und Geschwindigkeitsverteilung während des hochdruckinduzierten Phasenübergangs berücksichtigt.

2.2.2.1 Massenerhaltungssatz beim Phasenübergang

Der Massenerhaltungssatz (2.34) beim Phasenübergang kann mit Berücksichtigung der Gleichungen (2.60) und (2.63) und nach der Addition der Kontinuitätsgleichungen von einzelnen Phasen in unveränderter Form verwendet werden.

2.2.2.2 Impulserhaltungssatz beim Phasenübergang

Der Impulserhaltungssatz für die Berechnung des Phasenübergangs ergibt sich durch die Addition des Impulserhaltungssatzes (2.43) der flüssigen und der festen Phase in folgender Form [86]:

$$\rho \left[\frac{\partial \vec{W}}{\partial t} + (\vec{W} \cdot \nabla) \vec{W} \right] = -\nabla p + \nabla \cdot \vec{\tau} + \vec{F} - \vec{R}. \quad (2.65)$$

Mit dem letzten Term (Darcy-Quellterm) auf rechter Seite

$$\vec{R} = \frac{\eta}{K} (\vec{W} - \vec{W}_s) \quad (2.66)$$

werden die Änderungen der Fluidgeschwindigkeit im Phasenübergangsbereich und die Geschwindigkeit in der festen Phase beschrieben. Das Carman-Kozeny Porositätsmodell

$$K = K_0 \frac{f_1^3 + C}{(1-f_1)^2} \quad (2.67)$$

sorgt für die Erfüllung der Annahme, dass die Geschwindigkeit der festen Phase den Wert Null erhält. Zusätzlich steuert das Porositätsmodell die Abbremsung der Geschwindigkeit der flüssigen Phase im Phasenübergangsbereich. Der Grund dafür sind die im Phasenübergangsbereich entstandenen Eiskristalle, welche die Permeabilität dieses Bereichs beeinflussen. In der Beziehung (2.67) entspricht f_1 dem Anteil an flüssiger Phase, K_0 der auf

experimentellem Weg festgestellten Permeabilität (sog. Darcy-Konstante). Der in vorliegender Arbeit verwendete Wert der Permeabilität beträgt $1.6 \times 10^{-5} \text{ [m}^2\text{]}$. Die Einführung der Konstante C hat das Ziel die Singularität während der Berechnungen in fester Phase zu vermeiden. Der Wert von C beträgt 1.0×10^{-3} .

Zusätzlich besteht die Annahme, dass in der festen Phase keine internen Spannungen auftreten und dass sich die Volumenkräfte, die im Phasenübergangsbereich ihren Ursprung in Geschwindigkeitsunterschieden zwischen den Phasen haben, aufgrund sehr kleiner Werte im Vergleich zur Darcy-Konstante vernachlässigen lassen.

2.2.2.3 Energieerhaltungssatz beim Phasenübergang

Der Energieerhaltungssatz für die Berechnungen der Phasenumwandlungen ergibt sich nach der Addition der Energiegleichungen für einzelne Phasen. Er hat die Form

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\rho \bar{H}) + \nabla \cdot (\rho \vec{W} \bar{H}) &= \frac{\partial p}{\partial t} + \nabla \cdot (\lambda \nabla T) \\ + \nabla \cdot \left(\left(\eta \left(\nabla \vec{W} + (\nabla \vec{W})^T - \frac{2}{3} \nabla \cdot \vec{W} \delta \right) \right) \cdot \vec{W} \right) &+ \rho \vec{g} \cdot \vec{W} + S_k, \end{aligned} \quad (2.68)$$

wobei der Term

$$S_k = -\frac{\partial}{\partial t} (\rho f_1 \tilde{H}) - \nabla \cdot (\rho f_1 \vec{W}_1 \tilde{H}) \quad (2.69)$$

die Freisetzung der Kristallisationsenthalpie während des Gefrier- und Auftauprozesses beschreibt [78]. In dem oben präsentierten Quellterm beschreibt \tilde{H} die Kristallisationsenthalpie

$$\tilde{H} = \int_{T_s}^{T_l} (c_{p_l} - c_{p_s}) dT + L_f, \quad (2.70)$$

die im allgemeinen Fall als Summe der latenten Enthalpie L_f und der Differenz zwischen der spezifischen Liquidus- und Solidusenthalpie betrachtet wird. Der Quellterm S_k ergibt sich in der vorgestellten Form, wenn beide Terme der Gesamtenthalpie auf der linken Seite der

Gleichung (2.53) durch die Gleichung (2.64) ersetzt wird, wobei die Enthalpie der flüssigen Phase als

$$\hat{H}_l = \int_{T_s}^T c_{pl} dT + \frac{\vec{W}_l^2}{2} + \tilde{H} = h_l + \frac{\vec{W}_l^2}{2} + \tilde{H} \quad (2.71)$$

und die Enthalpie der festen Phase als

$$\hat{H}_s = \int_{T_s}^T c_{ps} dT + \frac{\vec{W}_s^2}{2} = h_s + \frac{\vec{W}_s^2}{2} \quad (2.72)$$

geschrieben wird. Dabei bezeichnet T_s die obere Grenze des festen Zustandes (Solidustemperatur), h_l und h_s entsprechen der thermischen Enthalpie des Fluids bzw. des Feststoffs. Infolgedessen nimmt die linke Seite der Enthalpiegleichung folgende Form an:

$$\begin{aligned} \text{LSG} = & \frac{\partial}{\partial t} (\rho f_s h_s + \rho f_l h_l) + \frac{\partial}{\partial t} \left(\rho f_s \frac{\vec{W}_s^2}{2} + \rho f_l \frac{\vec{W}_l^2}{2} \right) \\ & + \nabla \cdot (\rho f_s \vec{W}_s h_s + \rho f_l \vec{W}_l h_l) + \nabla \cdot \left(\rho f_s \vec{W}_s \frac{\vec{W}_s^2}{2} + \rho f_l \vec{W}_l \frac{\vec{W}_l^2}{2} \right) \\ & + \frac{\partial}{\partial t} (\rho f_l \tilde{H}) + \nabla \cdot (\rho f_l \vec{W}_l \tilde{H}). \end{aligned} \quad (2.73)$$

Die Zusammensetzung des thermischen und kinetischen Bestandteils der Enthalpie führt zum auf der linken Seite der Gleichung (2.68) dargestellten Ausdruck und zum Quellterm (2.69) zurück.

Die Phasenübergangsfunktion

$$f_l = \begin{cases} 1 & , \text{ falls } H > H_l \\ \frac{H - H_s}{H_l - H_s} & , \text{ falls } H_s < H < H_l \\ 0 & , \text{ falls } H < H_s \end{cases} \quad (2.74)$$

und die Zustandsgleichung des Mediums

$$\rho = \rho(T, p) \quad (2.75)$$

ergänzen das Gleichungssystem. Die Phasenfunktion kann Werte zwischen 1 und 0 annehmen. Der Wert 1 trifft für die flüssige Phase zu, wenn die Enthalpie des Mediums die Liquidusenthalpie \hat{H}_l übersteigt, und der Wert 0, wenn die Enthalpie H unterhalb der Solidusenthalpie \tilde{H}_s liegt. Die Zwischenzustände ergeben sich aus dem aktuellen Wert der Enthalpie und der Liquidus- und Solidusenthalpie.

2.2.2.4 Anfangs- und Randbedingungen

Die Lösung der Grundgleichungen erfordert des Weiteren die Vorgabe von Anfangs- und Randbedingungen. Bild 9 veranschaulicht die Berechnungsdomäne und die hier vorgegebenen Bedingungen.

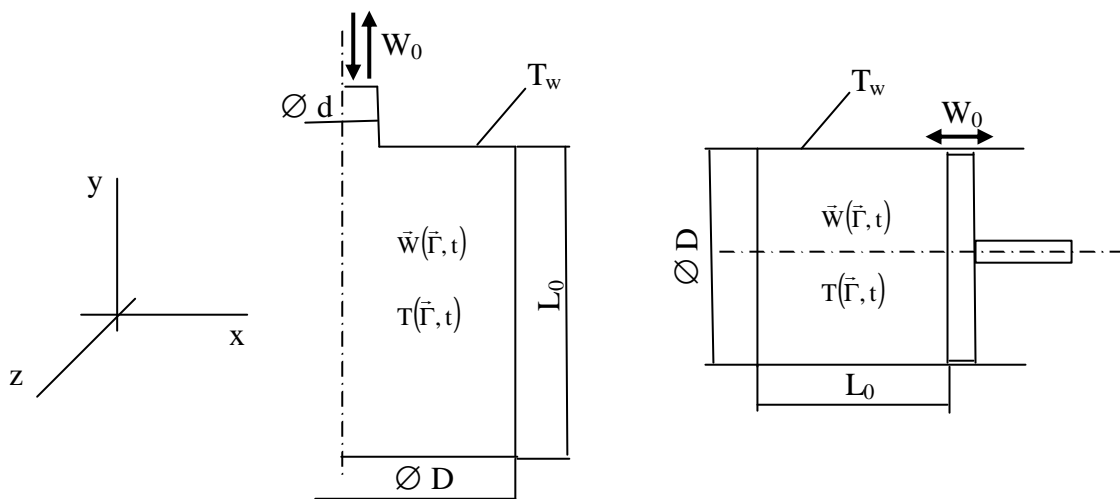


Bild 9: Beispiele der betrachteten Systeme im kartesischen Koordinatensystem

Die Anfangsbedingungen gelten nur am Anfang der Berechnungen. Beispielsweise wird das Geschwindigkeits- bzw. Temperaturfeld bei $t = t_0 = 0$ durch

$$\vec{w}(\vec{r}, t) = \vec{w}_r(\vec{r}, t = 0) \quad \text{bzw.} \quad T(\vec{r}, t) = T_r(\vec{r}, t = 0) \quad (2.76)$$

ausgedrückt. Das Anfangsgeschwindigkeitsfeld \vec{w}_r bzw. Temperaturfeld T_r in der Berechnungsdomäne \vec{r} kann man mit einem konstanten Wert oder mit einem Geschwindigkeitsfeld aus vorherigen Berechnungen vorgeben.

Die Randbedingungen müssen zu jedem Zeitpunkt erfüllt werden. Die Geschwindigkeit des Fluids nimmt die Geschwindigkeit der Wand

$$\vec{W} = \vec{W}_w \quad (2.77)$$

an. Bei ruhenden Wänden gilt also:

$$\vec{W} = 0 . \quad (2.78)$$

Die Randbedingungen für den Zufluss können durch die Geschwindigkeit, den Massenstrom oder durch einen Druckgradienten eingegeben werden. In der vorliegenden Arbeit wird die Zu- und Abflussgeschwindigkeit durch Vorgabe des Vektors \vec{W}_0 implementiert.

Die thermischen Bedingungen an den Wänden beschreibt man mit der Formel

$$T = T_w , \quad (2.79)$$

wenn die Temperatur an der Wand vorgeschrieben ist oder

$$\nabla T = 0 , \quad (2.80)$$

für den adiabaten Fall.

2.3 Dimensionsanalyse des Hochdruckprozesses

Die Hochdruckbehandlung von Lebensmitteln wird durch die große Anzahl von inneren und äußeren Parametern beeinflusst. Die Dimensionsanalyse des Hochdruckprozesses gibt die Möglichkeit, deren Zahl zu reduzieren und trotzdem das Prozesswissen vollständig beizubehalten. Eine ausführliche Beschreibung der Vorgehensweise bei der Dimensionsanalyse eines naturwissenschaftlichen Problems stellt z.B. Stichlmair [129] vor. Die den betrachteten Prozess kennzeichnenden Kennzahlen können aus algebraischen Gleichungen, Differentialgleichungen oder Relevanzlisten erreicht werden.

In vorliegendem Kapitel erfolgt die dimensionslose Beschreibung des Hochdruckprozesses und die Gewinnung der diesen Prozess beschreibenden Kennzahlen anhand der im Kapitel 2.2 vorgestellten Differentialgleichungen.

2.3.1 Entdimensionierung der Grundgleichungen für flüssige Medien

Der hochdruckinduzierte und hochdruckunterstützte Phasenübergang erfolgt durch Temperatur- und Druckänderungen in einem geschlossenen, temperierten oder als adiabat betrachteten Hochdruckbehälter. Die Hochdruckbehandlung besteht aus einer Druckaufbauphase, im Zeitintervall t_1 , einer Haltephase im Zeitintervall t_2 und einer Druckabbauphase im Zeitintervall t_3 , wie dies Bild 10 veranschaulicht. Der zeitliche Verlauf des Druckaufbaus und des Druckabbaus nennt man Druckrampe. Die Druckaufbauphase weist sowohl erzwungene als auch natürliche Konvektion auf. In der Druckhaltephase entsteht indessen nur reine natürliche Konvektion.

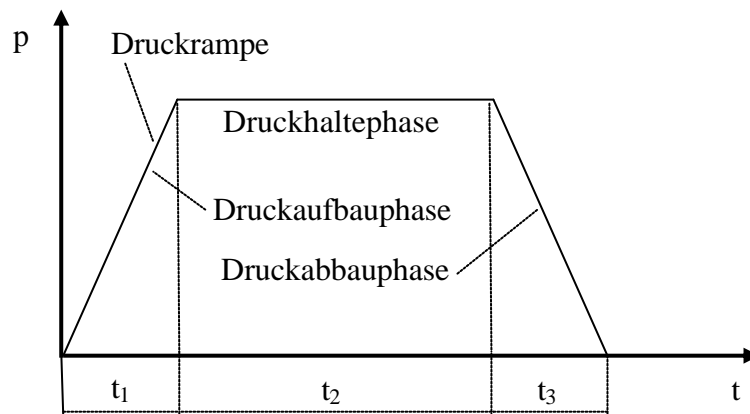


Bild 10: Verlauf eines Hochdruckprozesses

Der Druck im Behälter lässt sich entweder durch den Zufluss oder Abfluss zusätzlichen Druckmediums oder durch eine Kolbenbewegung aufbauen oder abbauen. Bild 11 stellt die Möglichkeiten der direkten Druckerhöhung in einem Behälter dar.

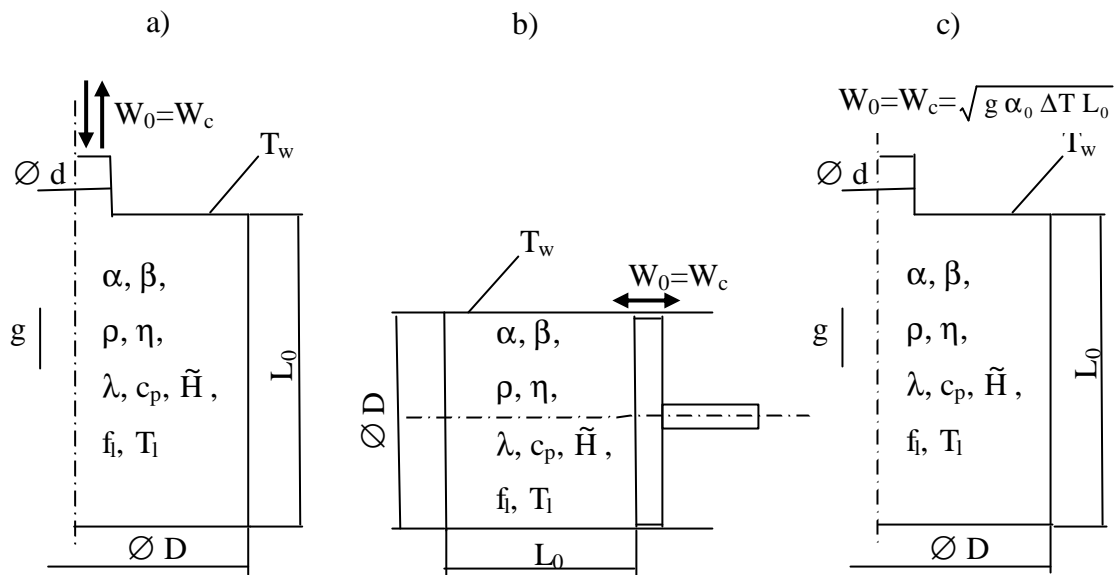


Bild 11: Hochdruckbehälter mit den charakteristischen Parametern des Hochdruckprozess. a) Kompression unter Massentransport in die Druckzelle, b) Reine Kolbenkompression, c) Druckgleichgewicht und daher ohne Massentransport von außen. Weitere Erläuterungen zu diesem Bild werden im nachfolgenden Text gegeben.

Während der einzelnen Phasen treten verschiedene thermofluiddynamische Prozesse auf. Wie in jüngster Zeit durch die Arbeiten von Pehl et al. [23, 24] und Hartmann et al. [18] gezeigt, wird die Strömung im Behälter in der Druckaufbauphase sehr stark durch erzwungene Konvektion beeinflusst. Andererseits dominiert in der Druckhaltephase die freie Konvektion.

Die Dimensionsanalyse des Hochdruckprozesses erfolgt durch die Entdimensionierung der Grundgleichungen ((2.34), (2.65) und (2.68)) für den Prozess mit erzwungener Konvektion und mit Phasenübergang. Alle Variablen der Grundgleichungen werden durch Einführung von dimensionslosen Größen entdimensioniert. Dabei fällt dem Druck als Antrieb der Hochdruckprozesse eine Schlüsselrolle zu. Der Gesamtdruck lässt sich als Summe des statischen und dynamischen Druckes

$$p_{\text{ges}} = p_{\text{stat}} + p_{\text{dyn}}, \quad (2.81)$$

mit

$$p_{\text{dyn}} = \frac{1}{2} \rho W^2 \quad (2.82)$$

schreiben. Bei einer genauen Analyse des Impuls- und Energieerhaltungssatzes zeigt sich, dass für den Austausch der Impulse der dynamische Druck und für die Zunahme der Energie aufgrund der Kompression der hydrostatische Druck verantwortlich sind. Dies wird bei der Entdimensionierung der Gleichungen entsprechend berücksichtigt. Bei der Dimensionsanalyse werden die dimensionslosen Größen mit (*) bezeichnet und der tiefgestellte Index (0) bezieht sich auf den Anfangswert der Variable. Beispiele für die dimensionslose Analyse des Impuls- und Wärmeaustausches beschreibt z.B. Jischa [126].

2.3.1.1 Dimensionsloser Massenerhaltungssatz bei Konvektion

Der Massenerhaltungssatz (2.34) für den zweidimensionalen Fall wird mit folgenden dimensionslosen Variablen

$$\rho^* = \frac{\rho}{\rho_0} = 0(1), \quad (2.83)$$

$$t^* = \frac{t W_0}{L_0} = 0(1), \quad (2.84)$$

$$x^* = \frac{x}{L_0} = 0(1), \quad (2.85)$$

$$y^* = \frac{y}{D} = 0(1), \quad (2.86)$$

$$W_x^* = \frac{W_x}{W_0} = 0(1), \quad (2.87)$$

$$W_y^* = \frac{W_y}{\frac{W_0 D}{L_0}} = \frac{W_y L_0}{W_0 D} = 0(1) \quad (2.88)$$

entdimensioniert. Bei der Definition der dimensionslosen Geschwindigkeit des Fluids in y-Richtung nimmt man an, dass das Verhältnis zwischen W_y und W_0 nach der Multiplikation

mit dem Längenverhältnis des Behälters die Größenordnung von $O(1)$ hat. Jedoch setzt die Entdimensionierung dieser Geschwindigkeitskomponente insbesondere im Fall der Kolbenbewegung eine genaue Untersuchung voraus.

Nach der Substitution der Variablen in (2.34) ergibt sich

$$\frac{\rho_0 W_0}{L_0} \frac{\partial \rho^*}{\partial t^*} + \frac{\rho_0 W_0}{L_0} \frac{\partial}{\partial x^*} (\rho^* W_x^*) + \frac{\rho_0 D W_0}{D L_0} \frac{\partial}{\partial y^*} (\rho^* W_y^*) = 0. \quad (2.89)$$

Der dimensionslose Massenerhaltungssatz führt nach der Division beider Seiten durch $(\rho_0 W_0 / L_0)$ zu folgender Gleichung:

$$\frac{\partial \rho^*}{\partial t^*} + \frac{\partial}{\partial x^*} (\rho^* W_x^*) + \frac{\partial}{\partial y^*} (\rho^* W_y^*) = 0. \quad (2.90)$$

Letztendlich schreibt sich die dimensionslose Kontinuitätsgleichung als

$$\frac{\partial \rho^*}{\partial t^*} + \nabla^* \cdot (\rho^* \vec{W}^*) = 0. \quad (2.91)$$

Die Bedeutung der einzelnen Terme des Massenerhaltungssatzes stellt Tabelle 1 dar.

Tabelle 1: Bedeutungstabelle des Massenerhaltungssatzes

Term	Bedeutung
$\frac{\partial \rho^*}{\partial t^*}$	Lokale Dichteänderung im konstanten Bilanzvolumen
$\nabla^* \cdot (\rho^* \vec{W}^*)$	Stoffflüsse durch die Oberfläche des Bilanzvolumens

2.3.1.2 Dimensionsloser Impulserhaltungssatz bei Konvektion

Der Impulserhaltungssatz (2.65) wird mit den dimensionslosen Größen (2.83)-(2.88) und zusätzlich mit

$$\eta^* = \frac{\eta}{\eta_0} = 0(1), \quad (2.92)$$

$$\eta'^* = \frac{\eta'}{\eta'_0} = 0(1) \quad (2.93)$$

$$K^* = \frac{K}{K_0} = 0(1) \quad (2.94)$$

$$\bar{g}^* = \frac{\bar{g}}{g_0} = 0(1) \quad (2.95)$$

entdimensioniert. Bei der Entdimensionierung des Druckes im Impulserhaltungssatz taucht der statische Druck nicht auf. Also beschreibt der dimensionlose Druck

$$p^* = \frac{P}{\rho_0 W_0^2} = 0(1) \quad (2.96)$$

nur den dynamischen Druck.

Dimensionslose Impulsgleichungen für die x- und y-Richtung schreiben sich unter Berücksichtigung der dimensionslosen Simplexe (2.92)-(2.96) wie folgt:

$$\begin{aligned} \rho_0 \rho^* \left[\frac{W_0^2}{L_0} \frac{\partial W_x^*}{\partial t^*} + \frac{W_0^2}{L_0} W_x^* \frac{\partial W_x^*}{\partial x^*} + \frac{W_0^2 D}{DL_0} W_y^* \frac{\partial W_x^*}{\partial y^*} \right] &= - \frac{\rho_0 W_0^2}{L_0} \frac{\partial p^*}{\partial x^*} \\ + 2 \frac{\eta_0 W_0}{L_0^2} \frac{\partial}{\partial x^*} \left(\eta^* \frac{\partial W_x^*}{\partial x^*} \right) &+ \frac{\eta_0 W_0}{D^2} \frac{\partial}{\partial y^*} \left(\eta^* \frac{\partial W_x^*}{\partial y^*} \right) + \frac{\eta_0 W_0 D}{L_0^2 D} \frac{\partial}{\partial y^*} \left(\eta^* \frac{\partial W_y^*}{\partial x^*} \right) \\ + \frac{\eta'_0 W_0}{L_0^2} \frac{\partial}{\partial x^*} \left(\eta'^* \frac{\partial W_x^*}{\partial x^*} \right) &+ \frac{\eta'_0 W_0 D}{L_0^2 D} \frac{\partial}{\partial x^*} \left(\eta'^* \frac{\partial W_y^*}{\partial y^*} \right) \\ + \rho_0 g_0 \rho^* \bar{g}^* - \frac{\eta_0 W_0}{K_0} \frac{\eta^*}{K^*} W_x^* & \end{aligned} \quad (2.97)$$

$$\begin{aligned}
\rho_0 \rho^* & \left[\frac{W_0^2 D}{L_0^2} \frac{\partial U_y^*}{\partial t^*} + \frac{W_0^2 D}{L_0^2} W_x^* \frac{\partial W_y^*}{\partial x^*} + \frac{W_0^2 D^2}{DL_0^2} W_y^* \frac{\partial W_y^*}{\partial y^*} \right] = - \frac{\rho_0 W_0^2}{D} \frac{\partial p^*}{\partial y^*} \\
& + \frac{\eta_0 W_0}{DL_0} \frac{\partial}{\partial x^*} \left(\eta^* \frac{\partial W_x^*}{\partial y^*} \right) + \frac{\eta_0 W_0 D}{L_0^3} \frac{\partial}{\partial x^*} \left(\eta^* \frac{\partial W_y^*}{\partial x^*} \right) + 2 \frac{\eta_0 W_0 D}{D^2 L_0} \frac{\partial}{\partial y^*} \left(\eta^* \frac{\partial W_y^*}{\partial y^*} \right) \\
& + \frac{\eta'_0 W_0}{L_0 D} \frac{\partial}{\partial y^*} \left(\eta'^* \frac{\partial W_x^*}{\partial x^*} \right) + \frac{\eta'_0 W_0 D}{L_0 D^2} \frac{\partial}{\partial y^*} \left(\eta'^* \frac{\partial W_y^*}{\partial y^*} \right) \\
& - \frac{\eta_0 W_0 D}{L_0 K_0} \frac{\eta^*}{K^*} W_y^* .
\end{aligned}$$

Da der Gravitationsvektor in x-Richtung wirkt, tritt kein Schwerkraftsterm in der Impulsgleichung für die y-Richtung auf. Als weitere mathematische Umwandlung wird die Impulsgleichungen mit $(L_0 / \rho_0 W_0^2)$ multipliziert. Hieraus ergibt sich

$$\begin{aligned}
\rho^* & \left[\frac{\partial W_x^*}{\partial t^*} + W_x^* \frac{\partial W_x^*}{\partial x^*} + W_y^* \frac{\partial W_x^*}{\partial y^*} \right] = - \frac{\partial p^*}{\partial x^*} \\
& + 2 \frac{\eta_0}{\rho_0 W_0 L_0} \frac{\partial}{\partial x^*} \left(\eta^* \frac{\partial W_x^*}{\partial x^*} \right) + \frac{\eta_0 L_0}{D^2 \rho_0 W_0} \frac{\partial}{\partial y^*} \left(\eta^* \frac{\partial W_x^*}{\partial y^*} \right) + \frac{\eta_0}{\rho_0 W_0 L_0} \frac{\partial}{\partial y^*} \left(\eta^* \frac{\partial W_y^*}{\partial x^*} \right) \\
& - \frac{2}{3} \frac{\eta_0}{\rho_0 W_0 L_0} \frac{\partial}{\partial x^*} \left(\eta^* \frac{\partial W_x^*}{\partial x^*} \right) - \frac{2}{3} \frac{\eta_0}{\rho_0 W_0 L_0} \frac{\partial}{\partial x^*} \left(\eta^* \frac{\partial W_y^*}{\partial y^*} \right) \\
& + \frac{L_0 g_0}{W_0^2} \rho^* g_x^* - \frac{\eta_0 L_0}{\rho_0 W_0 K_0} \frac{L_0}{L_0} \frac{\eta^*}{K^*} W_x^*
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\rho^* & \left[\frac{D}{L_0} \frac{\partial W_y^*}{\partial t^*} + \frac{D}{L_0} W_x^* \frac{\partial W_y^*}{\partial x^*} + \frac{D}{L_0} W_y^* \frac{\partial W_y^*}{\partial y^*} \right] = - \frac{L_0}{D} \frac{\partial p^*}{\partial y^*} \\
& + \frac{\eta_0}{\rho_0 L_0 W_0} \frac{L_0}{D} \frac{\partial}{\partial x^*} \left(\eta^* \frac{\partial W_x^*}{\partial y^*} \right) + \frac{D}{L_0} \frac{\eta_0}{\rho_0 L_0 W_0} \frac{\partial}{\partial x^*} \left(\eta^* \frac{\partial W_y^*}{\partial x^*} \right) \\
& + 2 \frac{\eta_0}{\rho_0 L_0 W_0} \frac{L_0}{D} \frac{\partial}{\partial y^*} \left(\eta^* \frac{\partial W_y^*}{\partial y^*} \right) \\
& - \frac{2}{3} \frac{\eta_0}{\rho_0 L_0 W_0} \frac{L_0}{D} \frac{\partial}{\partial y^*} \left(\eta^* \frac{\partial W_x^*}{\partial x^*} \right) - \frac{2}{3} \frac{\eta_0}{\rho_0 L_0 W_0} \frac{L_0}{D} \frac{\partial}{\partial y^*} \left(\eta^* \frac{\partial W_y^*}{\partial y^*} \right) \\
& - \frac{\eta_0 D L_0}{\rho_0 L_0 W_0 K_0} \frac{\eta^*}{K^*} W_y^* .
\end{aligned} \tag{2.98}$$

In der Impulsgleichung für die x-Richtung treten folgende Kennzahlen auf:

- die Reynolds-Zahl

$$\text{Re} = \frac{W_0 L_0}{\nu_0} = \frac{\rho_0 W_0 L_0}{\eta_0}, \quad (2.99)$$

die das Verhältnis von konvektiven und diffusiven Impulsströmen beschreibt,

- die Froude-Zahl

$$\text{Fr} = \frac{W_0^2}{L_0 g}, \quad (2.100)$$

die den Einfluss der Schwerkraft auf die Strömung bezeichnet,

- die Darcy-Zahl

$$\text{Da} = \frac{K_0}{L_0^2}, \quad (2.101)$$

die die Porosität des Mediums an der Erstarrungsfront kennzeichnet. Diese Kennzahl und der letzte Term im Impulserhaltungssatz haben eine Bedeutung nur im Fall des Phasenübergangs.

Die Einführung dieser dimensionslosen Kennzahlen in der Impulsgleichung führt schließlich zur Form

$$\begin{aligned} \rho^* \left[\frac{\partial W_x^*}{\partial t^*} + W_x^* \frac{\partial W_x^*}{\partial x^*} + W_y^* \frac{\partial W_x^*}{\partial y^*} \right] &= - \frac{\partial p^*}{\partial x^*} \\ + \frac{1}{\text{Re}} \left[2 \frac{\partial}{\partial x^*} \left(\eta^* \frac{\partial W_x^*}{\partial x^*} \right) + \frac{L_0^2}{D^2} \frac{\partial}{\partial y^*} \left(\eta^* \frac{\partial W_x^*}{\partial y^*} \right) + \frac{\partial}{\partial y^*} \left(\eta^* \frac{\partial W_y^*}{\partial x^*} \right) \right. \\ &\left. - \frac{2}{3} \frac{\partial}{\partial x^*} \left(\eta^* \frac{\partial W_x^*}{\partial x^*} \right) - \frac{2}{3} \frac{\partial}{\partial x^*} \left(\eta^* \frac{\partial W_y^*}{\partial y^*} \right) \right] \\ + \frac{1}{\text{Fr}} \rho^* g_x^* - \frac{1}{\text{Da Re}} \frac{\eta^*}{K^*} W_x^* & \end{aligned} \quad (2.102)$$

$$\begin{aligned} \rho^* \left[\frac{D}{L_0} \frac{\partial W_y^*}{\partial t^*} + \frac{D}{L_0} W_x^* \frac{\partial W_y^*}{\partial x^*} + \frac{D}{L_0} W_y^* \frac{\partial W_y^*}{\partial y^*} \right] &= -\frac{L_0}{D} \frac{\partial p^*}{\partial y^*} \\ + \frac{1}{\text{Re}} \left[\frac{L_0}{D} \frac{\partial}{\partial x^*} \left(\eta^* \frac{\partial W_x^*}{\partial y^*} \right) + \frac{D}{L_0} \frac{\partial}{\partial x^*} \left(\eta^* \frac{\partial W_y^*}{\partial x^*} \right) + 2 \frac{L_0}{D} \frac{\partial}{\partial y^*} \left(\eta^* \frac{\partial W_y^*}{\partial y^*} \right) \right. \\ &- \left. \frac{2 L_0}{3 D} \frac{\partial}{\partial y^*} \left(\eta^* \frac{\partial W_x^*}{\partial x^*} \right) - \frac{2 L_0}{3 D} \frac{\partial}{\partial y^*} \left(\eta^* \frac{\partial W_y^*}{\partial y^*} \right) \right] \\ &- \frac{1}{\text{Da Re}} \frac{D}{L_0} \frac{\eta^*}{K^*} W_y^* . \end{aligned}$$

Die Bedeutung der einzelnen Terme des Impulserhaltungssatzes stellt Tabelle 2 dar.

Tabelle 2: Bedeutungstabelle des Impulserhaltungssatzes

a) x-Impuls	
Term	Bedeutung
$\frac{\partial(\rho^* W_x^*)}{\partial t^*}$	Lokale Beschleunigung
$W_x^* \frac{\partial(\rho^* W_x^*)}{\partial x^*} + W_y^* \frac{\partial(\rho^* W_x^*)}{\partial y^*}$	Konvektiver Impulstransport
$\frac{\partial p^*}{\partial x^*}$	Druck
$\frac{1}{\text{Re}} \left[2 \frac{\partial}{\partial x^*} \left(\eta^* \frac{\partial W_x^*}{\partial x^*} \right) + \frac{L_0^2}{D^2} \frac{\partial}{\partial y^*} \left(\eta^* \frac{\partial W_x^*}{\partial y^*} \right) + \frac{\partial}{\partial y^*} \left(\eta^* \frac{\partial W_y^*}{\partial x^*} \right) - \frac{2}{3} \frac{\partial}{\partial x^*} \left(\eta^* \frac{\partial W_x^*}{\partial x^*} \right) - \frac{2}{3} \frac{\partial}{\partial x^*} \left(\eta^* \frac{\partial W_y^*}{\partial y^*} \right) \right]$	Reibungsspannungen

$\frac{1}{Fr} \rho^* g_x^*$	Massenkraft
$\frac{1}{Da Re} \frac{\eta^*}{K^*} U_x^*$	Durchlässigkeit des Phasenübergangsbereichs

b) y-Impuls	
$\frac{D}{L_0} \frac{\partial W_y^*}{\partial t^*}$	Lokale Beschleunigung
$\frac{D}{L_0} W_x^* \frac{\partial W_y^*}{\partial x^*} + \frac{D}{L_0} W_y^* \frac{\partial W_y^*}{\partial y^*}$	Konvektiver Impulstransport
$\frac{L_0}{D} \frac{\partial p^*}{\partial y^*}$	Druck
$\frac{1}{Re} \left[\frac{L_0}{D} \frac{\partial}{\partial x^*} \left(\eta^* \frac{\partial W_x^*}{\partial y^*} \right) + \frac{D}{L_0} \frac{\partial}{\partial x^*} \left(\eta^* \frac{\partial W_y^*}{\partial x^*} \right) \right. \\ \left. + 2 \frac{L_0}{D} \frac{\partial}{\partial y^*} \left(\eta^* \frac{\partial W_y^*}{\partial y^*} \right) \right. \\ \left. - \frac{2 L_0}{3 D} \frac{\partial}{\partial y^*} \left(\eta^* \frac{\partial W_x^*}{\partial x^*} \right) - \frac{2 L_0}{3 D} \frac{\partial}{\partial y^*} \left(\eta^* \frac{\partial W_y^*}{\partial y^*} \right) \right]$	Reibungsspannungen
$\frac{1}{Da Re} \frac{D}{L_0} \frac{\eta^*}{K^*} W_y^*$	Durchlässigkeit des Phasenübergangsbereichs

2.3.1.3 Dimensionsloser Energieerhaltungssatz bei Konvektion

Die Dimensionslosmachung des Energieerhaltungssatzes wird mit den bisher eingeführten dimensionslosen Größen vorgenommen, wobei bei der Entdimensionierung des Druckes nur der hydrostatische Druck berücksichtigt wird (die Effekte des dynamischen Druckes erweisen sich als vernachlässigbar)

$$p^* = \frac{p}{\rho_0 c_{p0} T_0}. \quad (2.103)$$

Als weitere dimensionslose Größen treten auf:

$$T^* = \frac{T}{T_0}, \quad (2.104)$$

$$h^* = \frac{h}{c_{p0} T_0}, \quad (2.105)$$

$$\lambda^* = \frac{\lambda}{\lambda_0}, \quad (2.106)$$

$$f_1^* = f_1, \quad (2.107)$$

$$\tilde{H}^* = \frac{\tilde{H}}{L_f}. \quad (2.108)$$

Der Energieerhaltungssatz (2.68) erhält nach Ersatz der Variablen durch die dimensionslosen Größen und unter Berücksichtigung von Gleichung (2.42) folgende Form:

$$\begin{aligned}
& \rho_0 \rho^* \left[\frac{c_{p0} T_0 W_0}{L_0} \frac{\partial h^*}{\partial t^*} + \frac{W_0^3}{L_0} \frac{\partial}{\partial t^*} \left(\frac{W_x^{*2}}{2} \right) + \frac{W_0^3 D^2}{L_0^3} \frac{\partial}{\partial t^*} \left(\frac{W_y^{*2}}{2} \right) \right. \\
& + \frac{c_{p0} T_0 W_0}{L_0} W_x^* \frac{\partial h^*}{\partial x^*} + \frac{c_{p0} T_0 W_0 D}{L_0 D} W_y^* \frac{\partial h^*}{\partial y^*} \\
& + \frac{W_0^3}{L_0} W_x^* \frac{\partial}{\partial x^*} \left(\frac{W_x^{*2}}{2} \right) + \frac{W_0^3 D^2}{L_0^3} W_x^* \frac{\partial}{\partial x^*} \left(\frac{W_y^{*2}}{2} \right) \\
& \left. + \frac{W_0^3 D}{L_0 D} W_y^* \frac{\partial}{\partial y^*} \left(\frac{W_x^{*2}}{2} \right) + \frac{W_0^3 D^3}{L_0^3 D} W_y^* \frac{\partial}{\partial y^*} \left(\frac{W_y^{*2}}{2} \right) \right] = \\
& \frac{\rho_0 c_{p0} T_0 W_0}{L_0} \frac{\partial p^*}{\partial t^*} + \frac{\lambda_0 T_0}{L_0^2} \frac{\partial}{\partial x^*} \left(\lambda^* \frac{\partial T^*}{\partial x^*} \right) + \frac{\lambda_0 T_0}{D^2} \frac{\partial}{\partial y^*} \left(\lambda^* \frac{\partial T^*}{\partial y^*} \right) \\
& + \frac{W_0}{L_0} W_x^* \frac{\partial}{\partial x^*} \eta_0 \eta^* \left[2 \frac{W_0}{L_0} \frac{\partial W_x^*}{\partial x^*} - \frac{2}{3} \left(\frac{W_0}{L_0} \frac{\partial W_x^*}{\partial x^*} + \frac{W_0 D}{L_0 D} \frac{\partial W_y^*}{\partial y^*} \right) \right] \\
& + \frac{W_0 D}{L_0 D} W_y^* \frac{\partial}{\partial x^*} \eta_0 \eta^* \left[\frac{W_0}{D} \frac{\partial W_x^*}{\partial y^*} + \frac{W_0 D}{L_0^2} \frac{\partial W_y^*}{\partial x^*} \right] \\
& + \frac{W_0}{D} W_x^* \frac{\partial}{\partial y^*} \eta_0 \eta^* \left[\frac{W_0}{D} \frac{\partial W_x^*}{\partial y^*} + \frac{W_0 D}{L_0^2} \frac{\partial W_y^*}{\partial x^*} \right] \\
& + \frac{W_0 D}{L_0 D} W_y^* \frac{\partial}{\partial y^*} \eta_0 \eta^* \left[2 \frac{W_0 D}{L_0 D} \frac{\partial W_y^*}{\partial y^*} - \frac{2}{3} \left(\frac{W_0}{L_0} \frac{\partial W_x^*}{\partial x^*} + \frac{W_0 D}{L_0 D} \frac{\partial W_y^*}{\partial y^*} \right) \right] \\
& + \rho_0 g_0 W_0 \rho^* g_x^* \bullet W_x^* \\
& - \frac{\rho_0 L_f W_0}{L_0} \frac{\partial}{\partial t^*} (\rho^* f_1^* \tilde{H}^*) - \frac{\rho_0 W_0 L_f}{L_0} W_{xl}^* \frac{\partial}{\partial x^*} (\rho^* f_1^* \tilde{H}^*) - \frac{\rho_0 W_0 L_f}{L_0} W_{yl}^* \frac{\partial}{\partial y^*} (\rho^* f_1^* \tilde{H}^*)
\end{aligned} \tag{2.109}$$

Nach der Multiplikation mit $(L_0 / \rho_0 W_0^3)$ und weiteren mathematischen Umformungen lässt sich die Energiegleichung schreiben als:

$$\begin{aligned}
& \rho^* \left[\frac{1}{Ec} \frac{\partial h^*}{\partial t^*} + \frac{\partial}{\partial t^*} \left(\frac{W_x^{*2}}{2} \right) + \frac{D^2}{L_0^2} \frac{\partial}{\partial t^*} \left(\frac{W_y^{*2}}{2} \right) \right. \\
& + \frac{1}{Ec} W_x^* \frac{\partial h^*}{\partial x^*} + \frac{1}{Ec} W_y^* \frac{\partial h^*}{\partial y^*} \\
& + W_x^* \frac{\partial}{\partial x^*} \left(\frac{W_x^{*2}}{2} \right) + \frac{D^2}{L_0^2} W_x^* \frac{\partial}{\partial x^*} \left(\frac{W_y^{*2}}{2} \right) \\
& \left. + W_y^* \frac{\partial}{\partial y^*} \left(\frac{W_x^{*2}}{2} \right) + \frac{D^2}{L_0^2} W_y^* \frac{\partial}{\partial y^*} \left(\frac{W_y^{*2}}{2} \right) \right] = \\
& \frac{1}{Ec} \frac{\partial p^*}{\partial t^*} + \frac{1}{Pr Re Ec} \left[\frac{\partial}{\partial x^*} \left(\lambda^* \frac{\partial \Gamma^*}{\partial x^*} \right) + \frac{L_0^2}{D^2} \frac{\partial}{\partial y^*} \left(\lambda^* \frac{\partial \Gamma^*}{\partial y^*} \right) \right] \\
& + \frac{1}{Re} \left\{ W_x^* \frac{\partial}{\partial x^*} \eta^* \left[2 \frac{\partial W_x^*}{\partial x^*} - \frac{2}{3} \left(\frac{\partial W_x^*}{\partial x^*} + \frac{\partial W_y^*}{\partial y^*} \right) \right] \right. \\
& + W_y^* \frac{\partial}{\partial x^*} \eta^* \left[\frac{L_0}{D} \frac{\partial W_x^*}{\partial y^*} + \frac{D}{L_0} \frac{\partial W_y^*}{\partial x^*} \right] + W_x^* \frac{\partial}{\partial y^*} \eta^* \left[\frac{L_0^2}{D^2} \frac{\partial W_x^*}{\partial y^*} + \frac{\partial W_y^*}{\partial x^*} \right] \\
& \left. + W_y^* \frac{\partial}{\partial y^*} \eta^* \left[2 \frac{\partial W_y^*}{\partial y^*} - \frac{2}{3} \left(\frac{\partial W_x^*}{\partial x^*} + \frac{\partial W_y^*}{\partial y^*} \right) \right] \right\} \\
& + \frac{1}{Fr} \rho^* \mathbf{g}_x^* \cdot \mathbf{W}_x^* \\
& - \frac{1}{Ec Ste} \frac{\partial}{\partial t^*} (\rho^* f_1^* \tilde{H}^*) - \frac{1}{Ste Ec} W_{xl}^* \frac{\partial}{\partial x^*} (\rho^* f_1^* \tilde{H}^*) - \frac{1}{Ste Ec} W_{yl}^* \frac{\partial}{\partial y^*} (\rho^* f_1^* \tilde{H}^*) .
\end{aligned} \tag{2.110}$$

In der dimensionslosen Energiegleichung erscheinen zusätzliche Kennzahlen:

- Die Eckert-Zahl

$$Ec = \frac{W_0^2}{c_{p0} T_0}, \tag{2.111}$$

die das Verhältnis von kinetischer Energie und Enthalpie beschreibt. Sie liefert ein Maß für die Kompressibilität des Fluids.

- Die Prandtl-Zahl

$$Pr = \frac{\eta_0 c_{p0}}{\lambda_0}, \tag{2.112}$$

welche das Verhältnis von Impuls- zur Wärmediffusion kennzeichnet.

- Die Stefan-Zahl

$$\text{Ste} = \frac{c_{p0} \Delta T}{L_f}, \quad (2.113)$$

die Informationen über die Phasenumwandlung liefert. T_0 steht für die Anfangstemperatur oder die berechnete, maximal zu erwartende Temperatur im System. Die Stefan-Zahl und der Teil der Gleichung, der die Freisetzung der Kristallisationsenthalpie beschreibt, gilt ähnlich wie die Darcy-Zahl in der Impulsgleichung nicht das gesamte Berechnungsfeld. Sie hat vielmehr nur Bedeutung im Berechnungsvolumen, in welchem der Phasenübergang auftritt.

Um die Interpretation der Energiegleichung anschaulicher zu gestalten, werden alle Terme mit der Eckert-Zahl multipliziert. Auf diese Weise entsteht die Beziehung:

$$\begin{aligned}
& \rho^* \left[\frac{\partial h^*}{\partial t^*} + Ec \frac{\partial}{\partial t^*} \left(\frac{W_x^{*2}}{2} \right) + Ec \frac{D^2}{L_0^2} \frac{\partial}{\partial t^*} \left(\frac{W_y^{*2}}{2} \right) \right. \\
& + W_x^* \frac{\partial h^*}{\partial x^*} + W_y^* \frac{\partial h^*}{\partial y^*} \\
& + Ec W_x^* \frac{\partial}{\partial x^*} \left(\frac{W_x^{*2}}{2} \right) + Ec \frac{D^2}{L_0^2} W_x^* \frac{\partial}{\partial x^*} \left(\frac{W_y^{*2}}{2} \right) \\
& \left. + Ec W_y^* \frac{\partial}{\partial y^*} \left(\frac{W_x^{*2}}{2} \right) + Ec \frac{D^2}{L_0^2} W_y^* \frac{\partial}{\partial y^*} \left(\frac{W_y^{*2}}{2} \right) \right] = \\
& \frac{\partial p^*}{\partial t^*} + \frac{1}{Pr Re} \left[\frac{\partial}{\partial x^*} \left(\lambda^* \frac{\partial T^*}{\partial x^*} \right) + \frac{L_0^2}{D^2} \frac{\partial}{\partial y^*} \left(\lambda^* \frac{\partial T^*}{\partial y^*} \right) \right] \\
& + \frac{Ec}{Re} \left\{ W_x^* \frac{\partial}{\partial x^*} \eta^* \left[2 \frac{\partial W_x^*}{\partial x^*} - \frac{2}{3} \left(\frac{\partial W_x^*}{\partial x^*} + \frac{\partial W_y^*}{\partial y^*} \right) \right] \right. \\
& + W_y^* \frac{\partial}{\partial x^*} \eta^* \left[\frac{L_0}{D} \frac{\partial W_x^*}{\partial y^*} + \frac{D}{L_0} \frac{\partial W_y^*}{\partial x^*} \right] + W_x^* \frac{\partial}{\partial y^*} \eta^* \left[\frac{L_0^2}{D^2} \frac{\partial W_x^*}{\partial y^*} + \frac{\partial W_y^*}{\partial x^*} \right] \\
& \left. + W_y^* \frac{\partial}{\partial y^*} \eta^* \left[2 \frac{\partial W_y^*}{\partial y^*} - \frac{2}{3} \left(\frac{\partial W_x^*}{\partial x^*} + \frac{\partial W_y^*}{\partial y^*} \right) \right] \right\} \\
& + \frac{Ec}{Fr} \rho^* \mathbf{g}_x^* \bullet \mathbf{W}_x^* \\
& - \frac{1}{Ste} \frac{\partial}{\partial t^*} (\rho^* f_1^* \tilde{H}^*) - \frac{1}{Ste} W_{xl}^* \frac{\partial}{\partial x^*} (\rho^* f_1^* \tilde{H}^*) - \frac{1}{Ste} W_{yl}^* \frac{\partial}{\partial y^*} (\rho^* f_1^* \tilde{H}^*).
\end{aligned} \tag{2.114}$$

Das Produkt der dimensionslosen Kennzahlen vor dem Wärmeleitungsterm

$$Pe = Re Pr \tag{2.115}$$

stellt die Peclet-Zahl dar. Sie beschreibt Wärmeleitungsprozesse mit erzwungener Konvektion.

Die Bedeutung der einzelnen Terme des Energieerhaltungssatzes stellt Tabelle 3 dar.

Tabelle 3: Bedeutungstabelle des Energieerhaltungssatzes

Term	Bedeutung
$\frac{\partial h^*}{\partial t^*}$	Lokale Enthalpieänderung
$Ec \frac{\partial}{\partial t^*} \left(\frac{W_x^{*2}}{2} \right) + Ec \frac{D^2}{L_0^2} \frac{\partial}{\partial t^*} \left(\frac{W_y^{*2}}{2} \right)$	Lokale Änderung der kinetischen Energie
$W_x^* \frac{\partial h^*}{\partial x^*} + W_y^* \frac{\partial h^*}{\partial y^*}$	Konvektiver Enthalpietransport im Bilanzvolumen
$Ec W_x^* \frac{\partial}{\partial x^*} \left(\frac{W_x^{*2}}{2} \right) + Ec \frac{D^2}{L_0^2} W_x^* \frac{\partial}{\partial x^*} \left(\frac{W_y^{*2}}{2} \right)$ $+ Ec W_y^* \frac{\partial}{\partial y^*} \left(\frac{W_x^{*2}}{2} \right) + Ec \frac{D^2}{L_0^2} W_y^* \frac{\partial}{\partial y^*} \left(\frac{W_y^{*2}}{2} \right)$	Konvektiver Transport kinetischer Energie im Bilanzvolumen
$\frac{\partial p^*}{\partial t^*}$	Lokale Druckänderung
$\frac{1}{Pr Re} \left[\frac{\partial}{\partial x^*} \left(\lambda^* \frac{\partial T^*}{\partial x^*} \right) + \frac{L_0^2}{D^2} \frac{\partial}{\partial y^*} \left(\lambda^* \frac{\partial T^*}{\partial y^*} \right) \right]$	Wärmeleitung (diffusiver Transport thermischer Energie)
$\frac{Ec}{Re} \left\{ W_x^* \frac{\partial}{\partial x^*} \eta^* \left[2 \frac{\partial W_x^*}{\partial x^*} - \frac{2}{3} \left(\frac{\partial W_x^*}{\partial x^*} + \frac{\partial W_y^*}{\partial y^*} \right) \right] \right.$ $+ W_y^* \frac{\partial}{\partial x^*} \eta^* \left[\frac{L_0}{D} \frac{\partial W_x^*}{\partial y^*} + \frac{D}{L_0} \frac{\partial W_y^*}{\partial x^*} \right] + W_x^* \frac{\partial}{\partial y^*} \eta^* \left[\frac{L_0^2}{D^2} \frac{\partial W_x^*}{\partial y^*} + \frac{\partial W_y^*}{\partial x^*} \right]$ $\left. + W_y^* \frac{\partial}{\partial y^*} \eta^* \left[2 \frac{\partial W_y^*}{\partial y^*} - \frac{2}{3} \left(\frac{\partial W_x^*}{\partial x^*} + \frac{\partial W_y^*}{\partial y^*} \right) \right] \right\}$	Irreversible Umwandlung von kinetischer Energie in thermische Energie

$\frac{Ec}{Fr} \rho^* g_x^* \bullet W_x^*$	Potentielle Energie (Schwerkraftenergie)
$\frac{1}{Ste} \frac{\partial}{\partial t^*} (\rho^* f_1^* \tilde{H}^*)$	Lokale Phasenumwandlung
$-\frac{1}{Ste} W_{xl}^* \frac{\partial}{\partial x^*} (\rho^* f_1^* \tilde{H}^*) - \frac{1}{Ste} W_{yl}^* \frac{\partial}{\partial y^*} (\rho^* f_1^* \tilde{H}^*)$	Konvektiver Anteil der Phasenumwandlung im Bilanzvolumen

2.3.1.4 Dimensionsloser Massenerhaltungssatz bei rein freier Konvektion

Während der Druckhaltephase wird die Strömung im Behälter rein durch freie Konvektion gebildet. Die freie Konvektion entsteht aufgrund von Dichteänderungen des Mediums. Änderungen der Dichte können vor allem aus Temperaturgradienten folgen. Die dimensionslose Beschreibung der Prozesse mit freier Konvektion und der mit erzwungener Konvektion unterscheiden sich in einigen Punkten. Die Abwesenheit einer Einströmgeschwindigkeit des Fluids in den Behälter erfordert bei freier Konvektion eine spezifische Betrachtung der charakteristischen Geschwindigkeit. Dabei bietet es sich als zweckmäßig an,

$$W_0 = \sqrt{g \alpha_0 \Delta T L_0} \quad (2.116)$$

als charakteristische Geschwindigkeit des Fluids zu definieren [27]. Diese Größe ersetzt somit W_0 in den dimensionslosen Gleichungen (2.91), (2.102) und (2.114).

Außerdem setzt die viel längere Prozesszeit im Vergleich zur Kompressionsphase eine spezielle Entdimensionierung der Zeit voraus. Die Gleichung (2.84) geht von der maximalen Zeit der Kompression t_c als charakteristische Zeit aus.

$$t^* = \frac{t}{t_c} \quad (2.117)$$

Die Multiplikation und Division der Gleichung (2.117) durch eine neue Prozesszeit für die Haltephase t_p ergibt

$$t^* = \frac{t}{t_p} \frac{t_p}{t_c} = \frac{t}{t_p} t_s^*. \quad (2.118)$$

Mit der dimensionslosen Zeit t^* erfolgt also die Umrechnung der Zeit für lang dauernde Prozesse, wie z.B. die Druckhaltephase bei der Hochdruckbehandlung oder das Gefrieren/Auftauen unter konstantem Druck. Die Anwendung ähnlicher Skalierungen dokumentiert Jischa [126] bei der Dimensionsanalyse der Grenzschicht-Gleichungen.

Der dimensionslose Massenerhaltungssatz für kompressible Medien mit freier Konvektion erweist sich als identisch mit der Beziehung (2.91).

2.3.1.5 Dimensionsloser Impulserhaltungssatz bei rein freier Konvektion

Bei freier Konvektion treibt die Volumenkraft $\nabla \rho \bullet \vec{g}$ die Strömung an. Das Fluid bewegt sich wegen der Dichtedifferenzen. Da bei kompressiblen Medien die Dichte $\rho = \rho(p, T)$, dient hier eine modifizierte Boussinesq Approximation zur Annäherung der Dichte

$$(\rho - \rho_0) = \rho_0 (\beta \Delta p - \alpha \Delta T) = \rho_0 (\beta (p - p_0) - \alpha (T - T_0)). \quad (2.119)$$

Dies erfordert die Berücksichtigung der dimensionslosen Werte des thermischen Ausdehnungskoeffizienten

$$\alpha^* = \frac{\alpha}{\alpha_0} \quad (2.120)$$

und Kompressibilitätskoeffizienten

$$\beta^* = \frac{\beta}{\beta_0} \quad (2.121)$$

in die Berechnungen.

Bei reiner Auftriebskonvektion (Druckhaltephase) schreibt sich demgemäß die dimensionslose Impulsgleichung für die x-Komponente wie folgt:

$$\begin{aligned}
\rho^* \left[\frac{\partial W_x^*}{\partial t^*} + W_x^* \frac{\partial W_x^*}{\partial x^*} + W_y^* \frac{\partial W_x^*}{\partial y^*} \right] &= - \frac{\partial p^*}{\partial x^*} \\
+ \frac{1}{\text{Re}} \left[2 \frac{\partial}{\partial x^*} \left(\eta^* \frac{\partial W_x^*}{\partial x^*} \right) + \frac{L_0^2}{D^2} \frac{\partial}{\partial y^*} \left(\eta^* \frac{\partial W_x^*}{\partial y^*} \right) + \frac{\partial}{\partial y^*} \left(\eta^* \frac{\partial W_y^*}{\partial x^*} \right) \right. \\
&\quad \left. - \frac{2}{3} \frac{\partial}{\partial x^*} \left(\eta^* \frac{\partial W_x^*}{\partial x^*} \right) - \frac{2}{3} \frac{\partial}{\partial x^*} \left(\eta^* \frac{\partial W_y^*}{\partial y^*} \right) \right] \\
+ \frac{\xi_x^*}{\text{Re}^2} \Pi_A - \frac{1}{\text{Da Re K}^*} W_x^* .
\end{aligned} \tag{2.122}$$

Im Vergleich zu Gleichung (2.102) erscheinen in der Impulsgleichung für x-Richtung andere dimensionslose Kennzahlen:

- Die Galileo-Zahl

$$\text{Ga} = \frac{g_0 L_0^3}{v^2} = \frac{\text{Re}^2}{\text{Fr}}, \tag{2.123}$$

die das Verhältnis zwischen der inneren Reibung zur Schwerkraft beschreibt,

- Eine Auftriebskennzahl

$$\Pi_A = \frac{(\alpha_0 \Delta T + \beta_0 \Delta p) g_0 L_0^3}{v_0^2} = \text{Ga} (\alpha_0 \Delta T + \beta_0 \Delta p), \tag{2.124}$$

die den Auftriebseffekt (Antriebskraft des Auftriebes des zur Reibungskraft) charakterisiert.

In der Druckhaltephase nimmt Π_A den Wert der

- Grashof-Zahl

$$\text{Gr} = \frac{\alpha \Delta T g_0 L_0^3}{v^2} = \text{Ga} \alpha \Delta T \tag{2.125}$$

an. In der Impulsgleichung für die x-Richtung kommt des weiteren der Term (Gr/Re^2) vor. Er beschreibt die aufgrund des Dichteunterschieds (wegen der Temperaturänderung) entstandene Auftriebskraft. Ein solcher Quotient der Grashof- und Reynolds-Zahl trägt die Bezeichnung

- Archimedes-Zahl

$$\text{Ar} = \frac{\text{Gr}}{\text{Re}^2}. \quad (2.126)$$

Sie bilanziert den Auftrieb und den konvektiven Impulstransport. Aus der Archimedes-Zahl lässt sich schließen, dass eine äußere Strömung mit $\text{Re} \gg 1$ eine Verringerung der Antriebseffekte im System verursacht.

Zusätzlich zu den Erklärungen in Tabelle 2 ergibt sich nun im Impulserhaltungssatz den in Tabelle 4 angegebenen Term zur Auftriebskraft.

Tabelle 4: Bedeutungstabelle des Impulserhaltungssatzes für freie Konvektion

Term	Bedeutung
$\frac{\underline{g}_x^*}{\text{Re}^2} \Pi_A$	Durch die Temperatur- und Druckänderung verursachte Auftriebskraft

2.3.1.6 Dimensionsloser Energieerhaltungssatz bei rein freier Konvektion

Die Entdimensionierung der Energiegleichung führt zur folgenden Bilanz:

$$\begin{aligned}
& \rho^* \left[\frac{\partial h^*}{\partial t^*} + \text{Ec} \frac{\partial}{\partial t^*} \left(\frac{W_x^{*2}}{2} \right) + \text{Ec} \frac{D^2}{L_0^2} \frac{\partial}{\partial t^*} \left(\frac{W_y^{*2}}{2} \right) \right. \\
& + W_x^* \frac{\partial h^*}{\partial x^*} + W_y^* \frac{\partial h^*}{\partial y^*} \\
& + \text{Ec} W_x^* \frac{\partial}{\partial x^*} \left(\frac{W_x^{*2}}{2} \right) + \text{Ec} \frac{D^2}{L_0^2} W_x^* \frac{\partial}{\partial x^*} \left(\frac{W_y^{*2}}{2} \right) \\
& \left. + \text{Ec} W_y^* \frac{\partial}{\partial y^*} \left(\frac{W_x^{*2}}{2} \right) + \text{Ec} \frac{D^2}{L_0^2} W_y^* \frac{\partial}{\partial y^*} \left(\frac{W_y^{*2}}{2} \right) \right] = \\
& \frac{\partial p^*}{\partial t^*} + \frac{1}{\text{Gr Pr}} \left[\frac{\partial}{\partial x^*} \left(\lambda^* \frac{\partial T^*}{\partial x^*} \right) + \frac{L_0^2}{D^2} \frac{\partial}{\partial y^*} \left(\lambda^* \frac{\partial T^*}{\partial y^*} \right) \right] \\
& + \frac{\text{Ec}}{\text{Re}} \left\{ W_x^* \frac{\partial}{\partial x^*} \eta^* \left[2 \frac{\partial W_x^*}{\partial x^*} - \frac{2}{3} \left(\frac{\partial W_x^*}{\partial x^*} + \frac{\partial W_y^*}{\partial y^*} \right) \right] \right. \\
& + W_y^* \frac{\partial}{\partial x^*} \eta^* \left[\frac{L_0}{D} \frac{\partial W_x^*}{\partial y^*} + \frac{D}{L_0} \frac{\partial W_y^*}{\partial x^*} \right] W_x^* \frac{\partial}{\partial y^*} \eta^* \left[\frac{L_0^2}{D^2} \frac{\partial W_x^*}{\partial y^*} + \frac{\partial W_y^*}{\partial x^*} \right] \\
& \left. + W_y^* \frac{\partial}{\partial y^*} \eta^* \left[2 \frac{\partial W_y^*}{\partial y^*} - \frac{2}{3} \left(\frac{\partial W_x^*}{\partial x^*} + \frac{\partial W_y^*}{\partial y^*} \right) \right] \right\} \\
& + \frac{\text{Ec}}{\text{Fr}} \rho^* g_x^* \bullet W_x^* \\
& - \frac{1}{\text{Ste}} \frac{\partial}{\partial t^*} (\rho^* f_1^* \tilde{H}^*) - \frac{1}{\text{Ste}} W_{xl}^* \frac{\partial}{\partial x^*} (\rho^* f_1^* \tilde{H}^*) - \frac{1}{\text{Ste}} W_{yl}^* \frac{\partial}{\partial y^*} (\rho^* f_1^* \tilde{H}^*).
\end{aligned} \tag{2.127}$$

Dabei trägt die vor dem Wärmeleitungsterm stehende dimensionslose Gruppe die Bezeichnung

- Rayleigh-Zahl

$$\text{Ra} = \text{Gr Pr} \tag{2.128}$$

Aus Tabelle 3 lässt sich die Bedeutung einzelner Terme der Energiegleichung entnehmen. Zu dem mit der Ra-Kennzahl modifizierten Wärmeleitungsterm gibt Tabelle 5 Auskunft.

Tabelle 5: Bedeutungstabelle des Energieerhaltungssatzes für freie Konvektion

Term	Bedeutung
$\frac{1}{\text{Ra}} \left[\frac{\partial}{\partial x^*} \left(\lambda^* \frac{\partial T^*}{\partial x^*} \right) + \frac{L_0^2}{D^2} \frac{\partial}{\partial y^*} \left(\lambda^* \frac{\partial T^*}{\partial y^*} \right) \right]$	Wärmeleitung

2.3.2 Entdimensionierung der Enthalpiegleichung für feste Lebensmittel

Aus Gründen der numerischen Effizienz wird in vorliegender Arbeit die Simulation des Phasenübergangs in Lebensmitteln während der Druckhaltephase gesondert durchgeführt. Demgemäß entfällt bei den berechneten Beispielen die Kompressions- und Druckabbauphase. Infolgedessen reduziert sich das Gleichungssystem sich sehr stark. Unter der Annahme, dass sich das feste Lebensmittel nicht bewegt und die thermophysikalische Parameter des hochdruckbehandelten Stoffs während des Prozesses konstant bleiben, erhält nur die durch die Energiegleichung beschriebene Änderung der thermischen Energie des Systems eine Bedeutung. Die Enthalpiegleichung lautet folgendermaßen:

$$\frac{\partial \rho h}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial y} \right) - \frac{\partial}{\partial t} (\rho f_1 \tilde{H}). \quad (2.129)$$

Die Entdimensionierung der Gleichung erfolgt mit den durch die Formel (2.83)-(2.86) und (2.103)-(2.108) beschriebenen dimensionslosen Variablen. Die dimensionslose Enthalpiegleichung lässt sich als

$$\frac{\partial \rho^* h^*}{\partial t^*} = \text{Fo} \left[\frac{\partial}{\partial x^*} \left(\lambda^* \frac{\partial T^*}{\partial x^*} \right) + \frac{L_0^2}{D^2} \frac{\partial}{\partial y^*} \left(\lambda^* \frac{\partial T^*}{\partial y^*} \right) \right] - \frac{\Theta}{\text{Ste}} \frac{\partial}{\partial t^*} (\rho^* f_1^* \tilde{H}^*) \quad (2.130)$$

schreiben. In der Gleichung erscheint zusätzlich

- das dimensionslose Temperaturverhältnis

$$\Theta = \frac{\Delta T}{T_0} = \frac{T_0 - T_1}{T_0} = 1 - \frac{T_1}{T_0} \quad (2.131)$$

und als weitere Kennzahl

- die Fourier-Zahl

$$Fo = \frac{\lambda_0}{\rho_0 c_{p0} L_0^2} t_p, \quad (2.132)$$

welche die diffusiven und kapazitiven thermischen Effekte bei instationärer Wärmeleitung beschreibt. Dabei bezeichnet t_p die charakteristische Prozesszeit.

Die Bedeutung der Gleichung (2.130) illustriert Tabelle 6.

Tabelle 6: Bedeutungstabelle des Energieerhaltungssatzes für feste Medium

Term	Bedeutung
$\frac{\partial \rho^* h^*}{\partial t^*}$	Lokale Änderung der spezifischen Enthalpie
$Fo \left[\frac{\partial}{\partial x^*} \left(\lambda^* \frac{\partial T^*}{\partial x^*} \right) + \frac{L_0^2}{D^2} \frac{\partial}{\partial y^*} \left(\lambda^* \frac{\partial T^*}{\partial y^*} \right) \right]$	Wärmeleitung durch die Oberfläche des Bilanzvolumens
$\frac{\Theta}{Ste} \frac{\partial}{\partial t^*} (\rho^* f_1^* \tilde{H}^*)$	Phasenübergang

2.3.3 Entdimensionierung der thermischen Energiegleichung (Temperaturgleichung)

Die Energiebilanz (2.56), die die Freisetzung der Kristallisationsenthalpie als Quellterm (2.69) beinhaltet, schreibt sich in substanzieller Form als

$$c_p \rho \frac{DT}{Dt} = \alpha T \frac{Dp}{Dt} + \nabla \cdot (\lambda \nabla T) + \eta \Phi + \rho \vec{g} \cdot \vec{W} - \rho \tilde{H} \frac{Df_1}{Dt}. \quad (2.133)$$

Nach Transformation in die dimensionslosen Variablen ergibt sich

$$\begin{aligned}
& c_p^* \rho^* \left[\frac{\partial T^*}{\partial t^*} + W_x^* \frac{\partial T^*}{\partial x^*} + W_y^* \frac{\partial T^*}{\partial y^*} \right] = \\
& \Pi_T \left\{ \alpha^* T^* \frac{\partial p^*}{\partial t^*} + \alpha^* T^* \left[W_x^* \frac{\partial p^*}{\partial x^*} + W_y^* \frac{\partial p^*}{\partial y^*} \right] \right\} \\
& + \frac{1}{\text{Re Pr}} \left[\frac{\partial}{\partial x^*} \left(\lambda^* \frac{\partial T^*}{\partial x^*} \right) + \frac{L_0^2}{D^2} \frac{\partial}{\partial y^*} \left(\lambda^* \frac{\partial T^*}{\partial y^*} \right) \right] \\
& + \frac{\text{Ec}}{\text{Re}} \left\{ 2\eta^* \left[\left(\frac{\partial W_x^*}{\partial x^*} \right)^2 + \left(\frac{\partial W_y^*}{\partial y^*} \right)^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{L_0^2}{D^2} \frac{\partial W_x^*}{\partial y^*} + \frac{\partial W_y^*}{\partial x^*} \right)^2 \right] \right. \\
& \left. - \frac{2}{3} \eta^* \left[\frac{\partial W_x^*}{\partial x^*} + \frac{\partial W_y^*}{\partial y^*} \right] \right\} \\
& + \frac{\text{Ec}}{\text{Fr}} \rho^* g_x^* \bullet W_x^* \\
& - \frac{\Theta}{\text{Ste}} \frac{\partial}{\partial t^*} (\rho^* f_1^* \tilde{H}^*) - \frac{\text{Ec}\Theta}{\text{Ste}} \left[W_{xl}^* \frac{\partial}{\partial x^*} (\rho^* f_1^* \tilde{H}^*) - W_{yl}^* \frac{\partial}{\partial y^*} (\rho^* f_1^* \tilde{H}^*) \right].
\end{aligned} \tag{2.134}$$

Die Bedeutung der Terme in der thermischen Energiegleichung veranschaulicht Tabelle 7.

Tabelle 7: Bedeutungstabelle der thermischen Energiegleichung

Term	Bedeutung
$c_p^* \rho^* \left[\frac{\partial T^*}{\partial t^*} \right]$	Lokale Temperaturänderung
$c_p^* \rho^* \left[W_x^* \frac{\partial T^*}{\partial x^*} + W_y^* \frac{\partial T^*}{\partial y^*} \right]$	Konvektive Temperaturänderung
$\Pi_T \alpha^* T^* \left\{ \frac{\partial p^*}{\partial t^*} + \left[W_x^* \frac{\partial p^*}{\partial x^*} + W_y^* \frac{\partial p^*}{\partial y^*} \right] \right\}$	Temperaturänderung aufgrund der Druckänderungsarbeit

$\frac{Ec}{Re} \left\{ 2\eta^* \left[\left(\frac{\partial W_x^*}{\partial x^*} \right)^2 + \left(\frac{\partial W_y^*}{\partial y^*} \right)^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{L_0^2}{D^2} \frac{\partial W_x^*}{\partial y^*} + \frac{\partial W_y^*}{\partial x^*} \right)^2 \right] - \frac{2}{3} \eta^* \left[\frac{\partial W_x^*}{\partial x^*} + \frac{\partial W_y^*}{\partial y^*} \right] \right\}$	Irreversible Umwandlung von kinetischer Energie in thermische Energie
$\frac{Ec}{Fr} \rho^* \mathbf{g}_x^* \bullet \mathbf{W}_x^*$	Arbeit der Volumenkraft
$\frac{\Theta}{Ste} \frac{\partial}{\partial t^*} (\rho^* f_1^* \tilde{H}^*)$	Lokale Temperaturänderung aufgrund Freisetzung der Kristallisationsenthalpie
$\frac{Ec\Theta}{Ste} \left[W_{xl}^* \frac{\partial}{\partial x^*} (\rho^* f_1^* \tilde{H}^*) - W_{yl}^* \frac{\partial}{\partial y^*} (\rho^* f_1^* \tilde{H}^*) \right]$	Konvektive Temperaturänderung aufgrund Freisetzung der Kristallisationsenthalpie

Die Gleichung der thermischen Energie (2.134) zeigt sehr deutlich, dass bei kleinen Geschwindigkeiten des Fluids - wenn die Eckert-Zahl $\rightarrow 0$ - die Dissipation einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Temperaturerhöhung des Systems während der Kompression ausübt. Die Gleichung der thermischen Energie verdeutlicht jedoch auch, dass folgende dimensionslose Zahl

$$\Pi_T = \alpha_0 T_0 \quad (2.135)$$

die Temperaturänderung des Mediums aufgrund der Druckerhöhung entscheidend prägt.

Diese Kennzahl ergibt sich bei der Entdimensionierung der Berechnung des Temperaturanstiegs der Substanz bei der Kompression (Gleichung (2.29)):

$$\left(\frac{T_0}{\rho_0 c_{p0} T_0} \frac{dT^*}{dp^*} \right)_s = \frac{\alpha_0 T_0 \alpha^* T^*}{\rho_0 c_{p0} \rho^* c_p^*}, \quad (2.136)$$

bzw. nach Umformung

$$\left(\frac{dT^*}{dp^*} \right)_S = \underbrace{\alpha_0}_{\Pi_T} T_0 \frac{\alpha^* T^*}{\rho^* c_p^*}. \quad (2.137)$$

2.3.4 Dimensionslose Anfangs- und Randbedingungen

Die Lösung der dimensionslosen Gleichungen erfordert die Vorgabe der Anfangs- und Randbedingungen ebenfalls in dimensionsloser Form. Das zu Beginn des Prozesses in der Berechnungsgeometrie vorliegende Geschwindigkeits- bzw. Temperaturfeld schreibt sich als

$$\vec{W}^*(\vec{r}^*, t^*) = \vec{W}_r^*(\vec{r}^*, t^* = 0) \quad \text{bzw.} \quad T^*(\vec{r}^*, t^*) = T_r^*(\vec{r}^*, t^* = 0) \quad (2.138)$$

Dabei nimmt die Geschwindigkeit den Wert Null am Anfang der Kompressionsphase an. Die Temperaturverteilung wird für diesen Zeitpunkt als konstant angenommen. In der Druckhaltephase ergeben sich als Anfangsbedingungen für \vec{W}^* und T^* die Werte, die am Ende der Kompressionsphase vorliegen.

Die Beschreibung der Geschwindigkeit an einer Wand erfolgt nach Haftbedingung durch

$$\vec{W}^* = \vec{W}_w^*, \quad (2.139)$$

da die Geschwindigkeit des Fluids die Geschwindigkeit der Wand annimmt. Ruht die Wand, so gilt:

$$\vec{W}^* = 0. \quad (2.140)$$

Die Beziehung

$$\vec{W}^* = \vec{W}_0^* \quad (2.141)$$

drückt die vom Zu- und Abfluss aufgeprägte Randbedingungen.

Die thermischen Randbedingungen an den Wänden schreiben sich als

$$T^* = T_w^*, \quad (2.142)$$

für den isothermen und

$$\nabla^* T^* = 0 , \quad (2.143)$$

für den adiabaten Fall.

2.4 Numerische Methoden

2.4.1 Diskretisierung des Raums

Die Diskretisierung des Berechnungsraums kann mit verschiedenen Methoden durchgeführt werden [131]. Für die unterschiedlichen Probleme stehen z.B. die Finite-Differenzen-Methode (FDM), die Finite-Volumen-Methode (FVM), die Finite-Elemente-Methode (FEM), die Rand-Elemente-Methode (Boundary Element Method – BEM), die Lattice-Boltzman Methode (LBM) oder die Spektral-Elemente-Methode (SEM) zur Verfügung. In dieser Arbeit wird die Finite-Volumen-Methode (FVM) bei der Lösung der Hochdruckprozesse verwendet. Die Geometrie des Berechnungsobjektes unterliegt in dieser Arbeit immer einer Unterteilung in strukturierte Gitter, in diesem Fall in Hexaeder.

2.4.2 Diskretisierung entlang der Zeitachse

Die Berechnung der Variablen des Hochdruckprozesses erfolgt während der stationären bzw. transienten Berechnungen in den Berechnungsknoten in bestimmten Zeitabständen. Die zeitlichen Verläufe der zeitabhängigen Größen werden zwischen den Berechnungsnetzpunkten approximiert. In der Literatur findet man eine ganze Reihe an Zeitdiskretisierungsmethoden, z.B. das Runge-Kutta-Verfahren, das explizite Euler-Verfahren (Euler-Vorwärts Verfahren), das implizite Euler-Verfahren 1. und 2. Ordnung (Euler-Rückwärts Verfahren) oder das Crank-Nicolson-Verfahren [130].

Alle Berechnungen werden mit der Standardeinstellung des verwendeten CFD-Programms d.h. mit dem Euler-Rückwärts Verfahren 1. Ordnung durchgeführt. Bild 12 stellt das Einschrittverfahren dar.

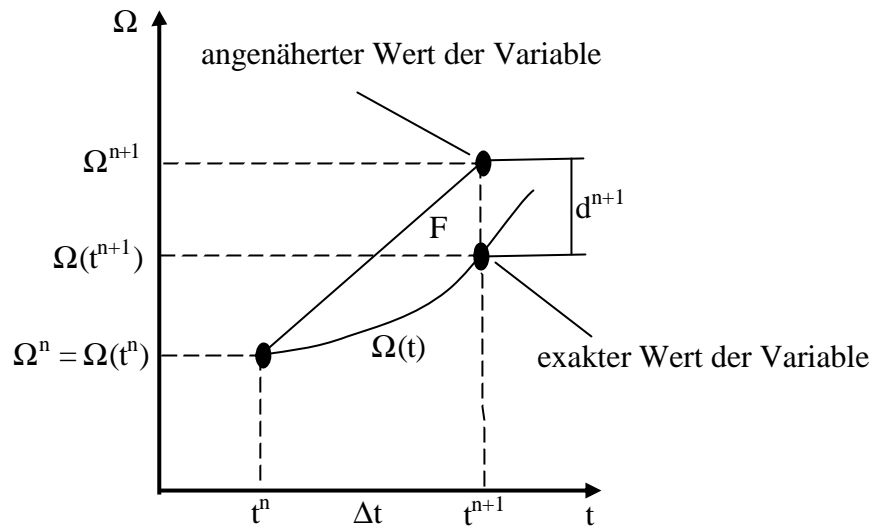


Bild 12: Euler-Rückwärts Verfahren

Aus Bild 12 lässt sich die Gleichung, die dieses Verfahren beschreibt, direkt ableiten:

$$\Omega^{n+1} = \Omega^n + \Delta t f(\Omega^{n+1}, t^{n+1}) \quad (2.144)$$

oder anderes geschrieben

$$\frac{\partial \Omega}{\partial t} = \frac{\Omega^{n+1} - \Omega^n}{\Delta t} = F(\Omega^{n+1}). \quad (2.145)$$

Da eine direkte Auflösung der Gleichung (2.145) nach Ω^{n+1} nicht möglich ist, erhält man den neuen Wert der beliebigen Variable Ω zum Zeitschritt $n+1$ nach der Lösung des gesamten Gleichungssystems. Der neue, angenäherte Wert der Variable weist, im Vergleich zum exakten Wert stets einen lokalen Diskretisierungsfehler d^{n+1} auf. Nach n Zeitschritten gibt die Summe der Werte aller lokalen Diskretisierungsfehlern den globalen Diskretisierungsfehler, der letztendlich die Abweichung der numerischen Simulation charakterisiert.

2.4.3 Lösungsmethoden der Gleichungen

Die Druck- und Geschwindigkeitsverteilung lässt sich mit der SIMPLE (Semi Implicit-Method for Pressure-Linked-Equations)-Prozedur ermittelt [130, 131]. Für die genauere und effizientere Bestimmung der Druck- und Geschwindigkeitsverteilung stehen in der Literatur

[132] einige Modifikationen dieses Verfahrens wie SIMPLER (SIMPLE-Revised) und SIMPLEC (SIMPLE-Consistent) zur Verfügung. Das für die Berechnungen verwendete Programm CFX-4.4 benutzt das SIMPLEC-Verfahren.

Die Bestimmung des Druck- und Geschwindigkeitsfeldes wird iterativ in verschiedenen Schritten durchgeführt mit dem Ziel der gleichzeitigen Erfüllung der Impuls- und Kontinuitätsgleichung. Zu Beginn der Prozedur wird eine Schätzung angenommen, z.B. eine homogene Druckverteilung im Berechnungsobjekt. In drei weiteren Schritten folgen die Lösung der Impulsgleichung und der Druckkorrekturgleichung sowie die Berechnung des neuen Druckfeldes. Mit dem neuen Wert des Druckes lässt sich die Geschwindigkeitsverteilung bestimmen. Im nächsten Schritt müssen die Gleichungen gelöst werden, die Einfluss auf die Geschwindigkeit des Fluids ausüben. Beispielsweise wird die Temperaturgleichung berücksichtigt, wenn die Dichte der betrachteten Flüssigkeit von der Temperatur abhängt. Letztendlich wird die Konvergenz geprüft. Wird letztere nicht erreicht, so wiederholt sich die Prozedur. Der gerade berechnete Druckwert wird als neuer Schätzwert angenommen. Die Berechnungsschleife wird so lange durchgeführt, bis Konvergenz erreicht wird. Dies bedeutet, dass die Impuls- und Massenbilanz mit geringem Fehler erfüllt sind.

2.4.4 Unterrelaxation und Konvergenz

Bei den Berechnungen sehr komplizierter Prozesse ist Konsistenz und Konvergenz der Lösung oft nur mit der Methode der sukzessiven Unterrelaxation möglich. Die Aufgabe des dabei eingeschalteten Unterrelaxationskoeffizienten besteht in der Reduzierung der Änderung des Wertes einer Variablen für die Berechnung im nächsten Schritt. Dieses Verfahren benötigt zwar manchmal mehrere Iterationen, sichert aber Konvergenz. Die numerische Vorhersage des Verlaufes des Hochdruckprozesses inklusive Phasenübergang unter hohem Druck erfordert bedingt durch die Umwandlungen der Energie die Verwendung des Unterrelaxation-Koeffizienten für die Enthalpie und bei Berechnungen des Phasenübergangs mit konvektivem Wärmetransport auch für die Geschwindigkeit.

CFD-Programme bieten die Möglichkeit zu wählen, welche Variablen der Prüfung des Konvergenzkriteriums unterliegen und dieses erfüllen sollen. Man kann von guter Konvergenz sprechen, wenn das Residuum der jeweils geprüften Variablen im Bereich 0.1 % liegt. Bei den Berechnungen der Hochdruckprozesse erfolgt in der vorliegenden Arbeit die Konvergenzüberprüfung speziell in Bezug auf die Enthalpie.

2.4.5 Beschreibung des numerischen Algorithmusses

Die gekoppelte Lösung der Grundgleichungen wird mit der Finite-Volumen-Methode (FVM) und dem Programm CFX-4.4 (ANSYS CFX Inc.) durchgeführt. Spezifische für die Simulation des Hochdruckprozesses Algorithmen, wie z.B. zusätzliche Terme der Grundgleichungen oder die Implementierung der vom Druck und der Temperatur abhängigen Stoffwerte sind in Fortran-Unterprogramme programmiert.

Der numerische Code besteht aus zwei Fortran-Dateien. Die Festlegung von Anfangs- und Randbedingungen, der einfacheren Geometrien des Objektes sowie der Simulationszeit und des Zeitschrittes erfolgt in der Datei mit den Hauptbefehlen des Programmes CFX - 4.4 (command file - *.fc). Die thermophysikalischen Eigenschaften der Medien oder die Randbedingungen, die sich während des Prozesses mit der Zeit ändern, sind in bestimmte Unterprogramme (subroutines) implementiert. In dieser Arbeit werden alle benötigten Unterprogramme in eine Datei zusammengefasst (fortran_code - *.f), die dadurch über 6500 Fortranzeilen beinhaltet. Das CFX – Programm ruft die Unterprogramme in einer bestimmten Reihenfolge auf, einige von ihnen in jeder Iteration, andere nach jedem Zeitschritt. Das im CFX-Paket eingebundene Programm BUILD erzeugt das Berechnungsnetz der komplizierteren Geometrien und stellt dieses als geometrische Datenbank in einer *.geo-Datei der Berechnungen zur Verfügung. Am Ende der Berechnungen werden zwei Dateien erstellt, die das Ergebnis (*.dump) und den Simulationsverlauf (*.out) enthalten. Bild 13 zeigt schematisch die Struktur und den Aufbau des Berechnungsprogramms.

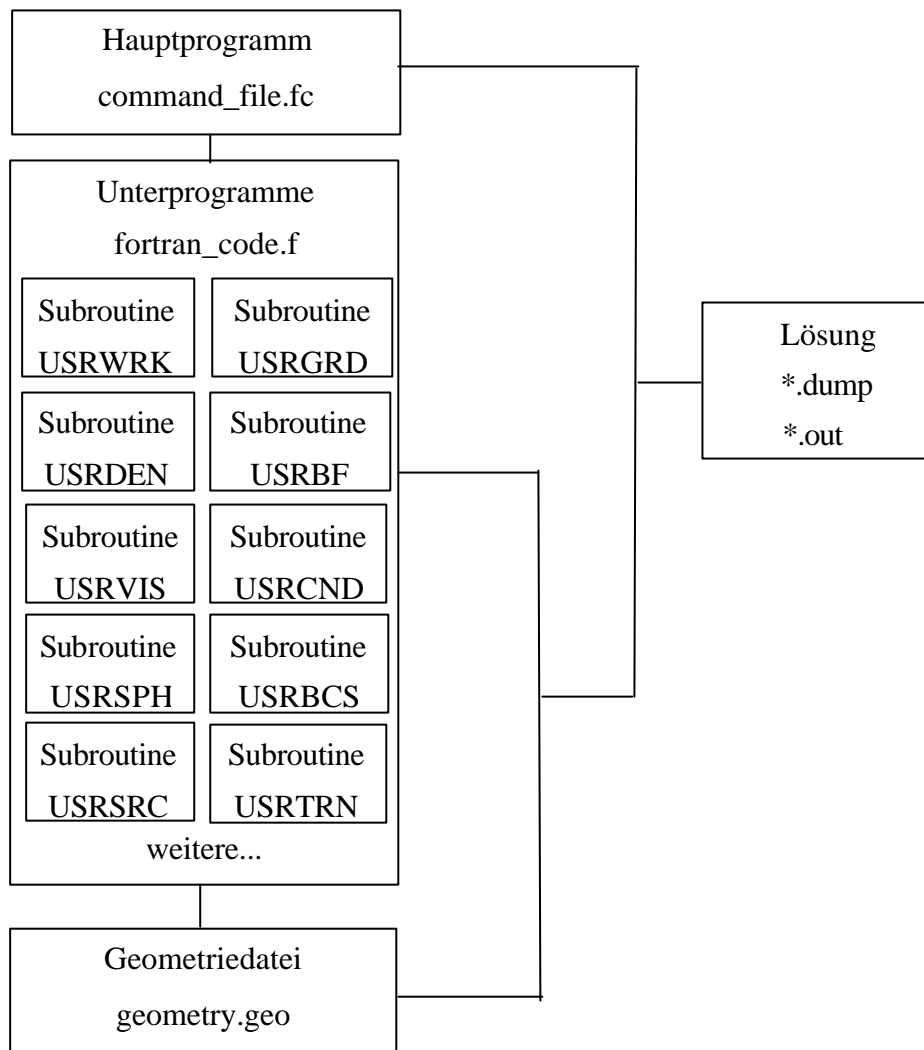


Bild 13: Struktur des Berechnungsprogramms

Die Zustandsgleichung von hochdruckbehandelten Medien wird im Unterprogramm USRDEN implementiert. Geeignete Zustandsgleichungen von Wasser findet sich z.B. bei Wagner et al. [42] und bei Nagornov [6]. In diesem Unterprogramm wird der Wert der Dichte, die Änderung der Dichte mit dem Druck bei konstanter Temperatur $(\partial\rho/\partial p)_T$ und die Änderung der Dichte mit der Zeit bei konstantem Druck $(\partial\rho/\partial T)_p$ berechnet.

Das Unterprogramm USRVIS dient der Berechnung der dynamischen Viskosität η als Funktion von Druck und Temperatur. Die Implementierung der Viskosität von Wasser erfolgt nach Först et al. [21, 22].

Das Unterprogramm USRSPH lässt Modifikationen der thermischen Kapazität c_p zu. Die thermische Kapazität wird als $(\partial H / \partial T)$ bei einem bestimmten konstanten Druck p berechnet. Für Wasser wird die Gleichung nach [42] verwendet.

Die Berechnungen der Wärmeleitfähigkeit werden in USRCND durchgeführt. Beispielsweise kann die Implementierung der Wärmeleitfähigkeit gemäß [122] vorgenommen werden.

Das Unterprogramm USRBCS hat die Aufgabe die Randbedingungen an der Wand oder am Zufluss des Berechnungsobjektes zu beschreiben.

Der numerische Code setzt auch solche Unterprogramme ein, die der Datenumspeicherung von Daten und der Datenausgabe dienen. USRTRN berechnet Werte wie z. B. der Anteil der flüssigen Phase f_l am Ende des Zeitschrittes, oder es speichert den Wert der Dichte der letzten konvergierten Iteration eines Zeitschrittes zur Verwendung im nachfolgenden Zeitschritt. Auf diese Werte greifen die anderen Unterprogramme zu.

Um die Umspeicherung der Daten während der Berechnungen zu erlauben, wendet man das Unterprogramm USRWK an. Dieses Unterprogramm stellt die Reservierung eines ausreichenden Platzes für die gespeicherten Werte im Arbeitsspeicher sicher.

Die Möglichkeit der Modellierung einer transienten Geometrie bietet das Unterprogramm USRGRD. Diese Eigenschaft findet im Fall der Kompression oder Dekompression einer Flüssigkeit in einem mit einer beweglichen Wand (Kolben) ausgestattetem Behälter Anwendung.

Um die erforderlichen Gradienten der Geschwindigkeiten, der Dichte oder des Volumenanteils zu berechnen, kommen die Dienstprogramme GRADV und GRADS zum Einsatz.

In der vorliegenden Arbeit haben zwei weitere Unterprogramme, das USRBF und das USRSR, ganz spezielle Bedeutung. USRBF erlaubt die Addition des Quellterms zu der Impulsgleichung. Zu Beginn der Phasenumwandlung erfolgt die Implementierung einer Volumenkraft, die die Geschwindigkeit des Fluids im Phasenübergangsbereich abbremst und im komplett erstarrten Bereich auf Null setzt. Zur Modellierung dieser Kraft dient das Carman-Kozeny-Porosität-Modell, das der nächste Abschnitt genauer beschreibt (siehe auch Abschnitt 2.4.6). USRSRC führt zur Energiegleichung einen Quellterm ein, mit dem sich die Freisetzung der Kristallisationsenthalpie modellieren lässt. Die Art und Weise der Modellierung der beiden oben genannten Quellterme erklärt der nächste Abschnitt.

2.4.6 Implementierung der Quellterme

In den Grundgleichungen befinden sich zwei Terme, die in den numerischen Code zusätzlich implementiert worden sind. Wie schon bei der Beschreibung des Modells angedeutet, besteht die Aufgabe des zum Impulserhaltungssatz hinzugefügten Porositäts-Modells darin, die Geschwindigkeit des Mediums im Bereich zwischen der flüssigen und der festen Phase unter Berücksichtigung einer Widerstandskraft abzubremesen und in der festen Phase auf Null zu setzen. In dem numerischen Code wird die Durchlässigkeit des Phasenübergangsbereichs mit der Gleichung (2.67) berechnet. In dieser Schreibweise der Formel nimmt K_0 umso niedrigere Werte an, je größer die auftretenden Widerstandskräfte sind. Beispielsweise liegt der Wert der Durchlässigkeit bei dem Phasenübergang von Wasser zu Eis in [89] im Bereich zwischen 1.6×10^{-4} und 1.6×10^{-9} . Bei den eigenen numerischen Simulationen stellt sich heraus, dass sich mit einem Wert von 1.6×10^{-5} erfolgreiche und gut konvergierte Berechnungen durchführen lassen. Die C-Konstante erhält mit 1.0×10^{-3} einen kleinen Wert, um die Division durch null während der Berechnungen zu vermeiden. Die Implementierung des Porositätsmodells erfolgt im CFD-Programm mit Hilfe des Unterprogramms USRBF.

Der letzte Term in der Energiegleichung (2.68) beschreibt die Menge der freigesetzten Kristallisationsenthalpie. Die Funktion f (2.74) steuert die Freisetzung dieser Energie. Der komplette Quellterm sieht folgendermaßen aus:

$$S_k = -\frac{\partial}{\partial t} (\rho f_1 \tilde{H}) - \nabla \cdot (\rho f_1 \vec{W}_1 \tilde{H}). \quad (2.146)$$

Die numerische Implementierung des Quellterms in USRSRC erfordert die Sicherung der diagonalen Dominanz des sich ergebenden Gleichungssystems. Die numerische Form des Quellterms lautet nach der zeitlichen Diskretisierung

$$S_{\text{num}} = -L_f \left[\frac{1}{\Delta t} (\rho^{n+1} f_1^{n+1} - \rho^0 f_1^0) + \nabla \cdot (\rho f_1 \vec{W}_1)^{n+1} \right]. \quad (2.147)$$

Bei Entwicklung von $\rho^{n+1} f_1^{n+1}$ in einer Taylor-Reihe

$$\begin{aligned} \rho^{n+1} f_1^{n+1} &= \rho^n f_1^n + \left. \frac{\partial(\rho f_1)}{\partial H} \right|_{H^n} (H^{n+1} - H^n) = \\ &\rho^n f_1^n + \left(f_1^n \left. \frac{\partial \rho}{\partial H} \right|_{H^n} + \rho^n \left. \frac{\partial f_1}{\partial H} \right|_{H^n} \right) (H^{n+1} - H^n) \end{aligned} \quad (2.148)$$

ergibt sich die endgültige Form des Terms

$$\begin{aligned} S_{\text{num}} &= -L_f \left[\frac{1}{\Delta t} \left(\rho^n f_1^n - \rho^0 f_1^0 + \left(f_1^n \frac{\partial \rho^n}{\partial H^n} + \rho^n \frac{\partial f_1^n}{\partial H^n} \right) H^{n+1} - \left(f_1^n \frac{\partial \rho^n}{\partial H^n} + \rho^n \frac{\partial f_1^n}{\partial H^n} \right) H^n \right) \right. \\ &\quad \left. + \nabla \bullet (\rho f_1 \vec{W}_1)^{n+1} \right] \end{aligned} \quad (2.149)$$

In den dargestellten Gleichungen bezeichnet 0 die Anfangswerte, n die Werte der vorherigen Iteration im aktuellen Zeitschritt und n+1 die Werte der aktuellen Iteration im aktuellen Zeitschritt.

3. VORSTELLUNG UND DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Im vorliegenden Kapitel werden folgende Ergebnisse der numerischen Simulation und Dimensionsanalyse dargestellt:

- Direkte Kompression infolge einer Kolbenbewegung (Kapitel 3.1),
- Diskussion der Dimensionsanalyse (Kapitel 3.2),
- Phasenübergang bei rein freier Konvektion unter Normaldruck und Hochdruck (Kapitel 3.3.1, 3.3.2.1 und 3.3.3),
- Phasenübergang bei Konvektion (Kapitel 3.3.2.2),
- Phasenübergang in festen Lebensmittel (Kapitel 3.4).

Die Ermittlung der dimensionslosen Kennzahlen für die untersuchten Probleme des Phasenübergangs unter Hochdruck erfolgt nach den im Kapitel 2.3 eingeführten Definitionen.

3.1 Direkte Kompression infolge einer Kolbenbewegung

Theoretische Betrachtungen zur direkten Kompression flüssiger Substanzen (vergl. Bild 14) erweisen sich als sehr hilfreich bei der Analyse der Geschwindigkeitsänderung im Hochdruckbehälter. Unter der Annahme, dass

- das Fluid anfänglich die Geschwindigkeit $\vec{W} = 0$ besitzt,
- es zu keiner Reibung zwischen der Flüssigkeit und der Wand kommt,
- sich der Kolben in x -Richtung mit konstanter Geschwindigkeit W_0 bewegt,
- die Änderungen der Dichte $\frac{\partial \rho}{\partial x} = 0$ ist,

ergibt sich das einfache Geschwindigkeitsfeld

$$w(x, t) = -\frac{W_0}{L(t)} x . \quad (3.1)$$

Bild 14 illustriert graphisch die sich ergebende Geschwindigkeitsverteilung.

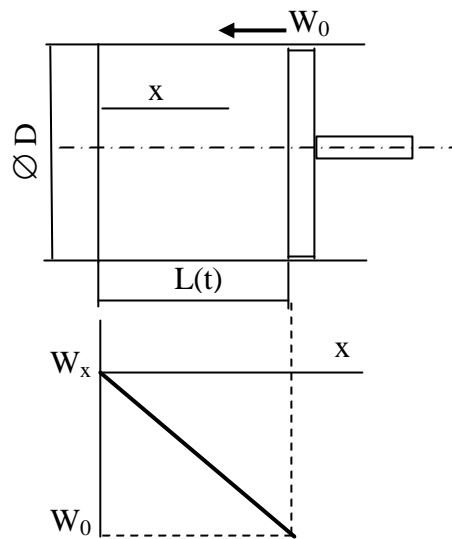


Bild 14: Geschwindigkeit des Fluids in x -Richtung im Behälter

In realen Systemen kommt es zu vielen Störungen, die auf die Geschwindigkeitsverteilung des Fluids im Behälter entscheidenden Einfluss ausüben. Lokale Dichteänderungen der einzelnen Stoffe in Mehrkomponentensystemen, Reibung des Fluids mit der Wand und die Wärmeleitung durch die Wände in nicht wärmedämmten Systemen beeinflussen die Bildung freier Konvektion im Behälter.

Man kann feststellen, dass mit der Kompression flüssiger Medien unter realen Bedingungen immer Konvektion auftritt. Die Anwesenheit von Konvektion hat eine entscheidende Bedeutung für die Inhomogenität des Produktes nach der Hochdruckbehandlung.

Numerische Simulationen der Kompression eines reinen Stoffes in einem geschlossenen System, in welchem an der inneren Wand Reibungskräfte wirken, bestätigen die oben vorgestellten theoretischen Betrachtungen.

Bild 15 veranschaulicht die Geometrie der im weiteren betrachteten Hochdruckzelle. Um die näherungsweise Gültigkeit von (3.1) zu belegen, werden drei Überprüfungspunkte P1, P2 und P3 gleichmäßig auf einer Seite des Behälters lokalisiert. Der Abstand von der linken Wand beträgt $\frac{1}{4} D$ und die Distanz zwischen den Punkten und von den horizontalen Wänden $\frac{1}{4} L_0$.

Den zeitlichen Verlauf der Geschwindigkeitskomponenten des Fluids in allen Messpunkten zeigt Bild 16. Die genaue Beschreibung der im Diagramm angewendeten dimensionslosen Größen befindet sich im Kapitel 2.3.

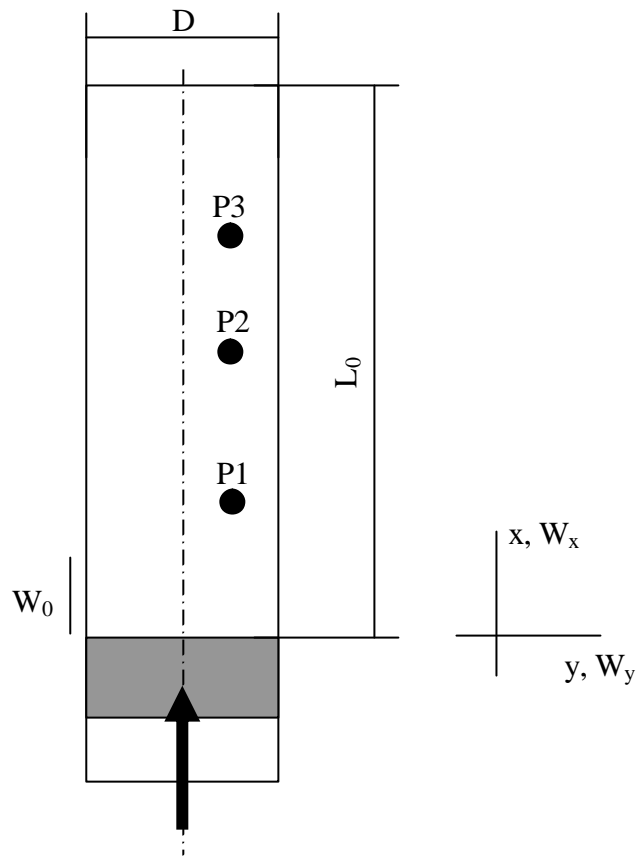


Bild 15: Hochdruckzelle mit den Überprüfungspunkten P1, P2 und P3

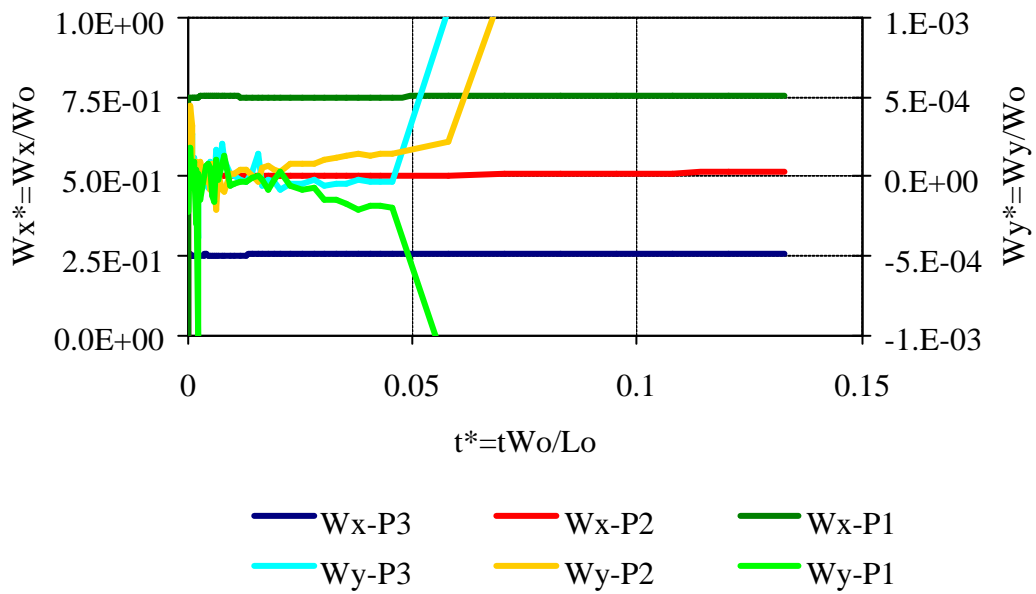


Bild 16: Geschwindigkeit des Fluids in den Punkten P1, P2 und P3

Dieses Diagramm lässt die Aussage zu, dass die Geschwindigkeit des Fluids in x-Richtung in den einzelnen Punkten jeweils einen nahezu konstanten Wert annimmt. Sie hängt von der Lage des Punktes im Behälter ab (wie mit der Formel (3.1) beschrieben). Die größeren Geschwindigkeitsänderungen des Fluids in x-Richtung können durch die länger dauernde Kompression verursacht werden. Die Reibung des Fluids an der Behälterwand beeinflusst die Geschwindigkeit in y-Richtung. Die entstehende Konvektion initialisiert die zur Inhomogenität führenden Transportmechanismen. Die Geschwindigkeit des Fluids in y-Richtung liegt um drei oder bei länger dauernder Kompression um zwei Größenordnungen unter der Geschwindigkeit in x-Richtung.

3.2 Diskussion der Dimensionsanalyse

Die Analyse der dimensionslosen Erhaltungssätze (Abschnitt 2.3) führt zur Aussage darüber, welche Terme in den Erhaltungssätzen von Bedeutung sind und welche nur geringen Einfluss auf den Prozess haben. Ein großer Wert der dimensionslosen Gruppe deutet auf eine größere Bedeutung des in der Gleichung danach stehenden Terms hin. Im Gegensatz dazu, falls die Kennzahlen sehr kleine Werte aufweisen, besteht die Möglichkeit, diesen Term zu vernachlässigen. Tabelle 8 stellt die geschätzten Größenordnungen einzelner dimensionslosen Zahlen und dimensionslosen Gruppen dar.

Gemäß der ersten festgestellten Abhängigkeit erlaubt die Eckert-Zahl aufgrund der kleinen Geschwindigkeiten des Fluids eine Vernachlässigung der mit ihr in den Erhaltungssätzen auftretenden Terme. Es handelt sich hierbei vor allem um den Beitrag der kinetischen Energie und der irreversiblen Umwandlung von kinetischer in thermische Energie in der Energiebilanz (siehe Gleichung (2.114)). Diese Situation tritt bei der dimensionslosen Gruppe

$$\Pi_D = \frac{Ec}{Re} = \frac{\frac{W_0^2}{c_{p0} T_0}}{\frac{\rho_0 L_0 W_0}{\eta_0}} = \frac{W_0^2}{c_{p0} T_0} \frac{\eta_0}{\rho_0 L_0 W_0} = \frac{W_0 v_0}{c_{p0} T_0} \quad (3.2)$$

auf, die die irreversible Umwandlung von kinetischer in thermische Energie beschreibt. Der Wert der Geschwindigkeit aus der Re-Zahl befindet sich in diesem Fall im Nenner und kann den Einfluss der Ec-Zahl nur proportional abschwächen. Kleine Geschwindigkeiten der

Flüssigkeit verringern die Bedeutung der reibungsbedingten Dissipation, da die Ec -Zahl quadratisch mit der abnehmenden Geschwindigkeit sinkt. Man kann feststellen, dass wenn $Re \rightarrow 0$, dann auch deutlich schneller $Ec \Rightarrow 0$. Die Wirkung der Dissipation wird sehr oft vernachlässigt. Anders sieht es bei hohen Geschwindigkeiten des Fluids aus. Falls $Re \rightarrow \infty$ und entsprechend auch $Ec \Rightarrow \infty$ gehen, kommt der Dissipationsfunktion eine große Bedeutung zu.

Aufgrund der Kompression erhöht sich die Temperatur des Mediums. Die dimensionslose Beschreibung dieser Temperaturerhöhung wird am besten in der Gleichung der thermischen Energie (2.134) sichtbar. Dort erscheint vor dem Druckterm der Ausdruck

$$\Pi_T \alpha^* T^* . \quad (3.3)$$

Die Division der gesamten Gleichung (2.134) durch auf ihrer linken Seite anwesendes Produkt $\rho^* c_p^*$ führt zur in der Gleichung (2.137) dargestellten Beschreibung des Temperaturanstiegs. Höhere Werte des Ausdehnungskoeffizienten deuten auf eine erhöhte Temperaturzunahme des Mediums während der Kompression hin. Beispiele dafür liefern experimentelle Ergebnisse der Temperaturerhöhung von Wasser, Ethanol oder Essigsäure. Unter gleichen Bedingungen der Hochdruckbehandlung erwärmen sich Ethanol und Essigsäure viel stärker als Wasser, da beide größere Volumenausdehnungskoeffizienten aufweisen. Außerdem fördert eine höhere Anfangstemperatur des Prozesses einen höheren Temperaturanstieg.

Die Kristallisationsenthalpie ist Bestandteil des Energieerhaltungssatzes (2.114). Der Koeffizient des ersten Terms besteht aus folgender dimensionsloser Gruppe

$$\frac{1}{Ste} = \frac{L_f}{c_{p0} \Delta T} \quad (3.4)$$

Die Kristallisationsenthalpie übt einen starken Einfluss auf die Energiebilanz während des Phasenübergangs aus. Eine größere Menge an latenter Enthalpie des Mediums verursacht einen größeren Beitrag zur Energie. Der technologische Vorteil von Phasenübergängen in Lebensmitteln unter hohem Druck besteht darin, dass mit steigendem Druckniveau die Kristallisationsenthalpie der Lebensmittel sinkt.

Der energetische Beitrag der Volumenkräfte wird durch das Verhältnis

$$\Pi_V = \frac{Ec}{Fr} = \frac{\frac{W_0^2}{c_{p0} T_0}}{\frac{W_0^2}{g_0 L_0}} = \frac{W_0^2}{c_{p0} T_0} \frac{g_0 L_0}{W_0^2} = \frac{g_0 L_0}{c_{p0} T_0} \quad (3.5)$$

ausgedrückt. Bei der hier studierten Hochdruckbehandlung von Lebensmitteln gilt stets $c_{p0} T_0 \gg g_0 L_0$, so dass $\Pi_V \approx 0$.

Das Verhältnis des diffusiven zum konvektiven Wärmetransports wird in der Energiebilanz bei erzwungener Konvektion durch

$$\frac{1}{Pr Re} = \frac{1}{Pe} = \frac{\lambda_0}{c_{p0} \eta_0} \frac{\eta_0}{\rho_0 W_0 L_0} = \frac{\lambda_0}{c_{p0} \rho_0 W_0 L_0} \quad (3.6)$$

und bei freier Konvektion durch

$$\frac{1}{Pr Gr} = \frac{1}{Ra} = \frac{\lambda_0}{c_{p0} \eta_0} \frac{\eta_0^2}{\rho_0^2 \alpha_0 g_0 L_0^3} = \frac{\lambda_0 \nu_0}{c_{p0} \rho_0 \alpha_0 g_0 L_0^3} \quad (3.7)$$

beschrieben.

Die im Impulserhaltungssatz (2.102) auftretende dimensionslose Gruppe

$$\Pi_P = \frac{1}{Da Re} = \frac{L_0^2}{K_0} \frac{\eta_0}{\rho_0 W_0 L_0}. \quad (3.8)$$

stellt die Abbremsung der Geschwindigkeit des Fluids im Phasenübergangsbereich durch die Porosität des teilweise oder völlig gefrorenen Mediums dar. Sobald ein flüssiges Medium in den festen Zustand übergeht, nimmt laut Modellannahmen die Durchlässigkeit des Phasenübergangsbereichs stetig ab. In 100%-iger fester Phase erreicht die Durchlässigkeit K_0 ihren geringsten Wert und die Geschwindigkeit des Stoffs den Wert Null. Nach der theoretischen Analyse dieser dimensionslosen Gruppe lässt sich schlussfolgern, dass es bei extrem hohen Geschwindigkeiten des Fluids $Re \rightarrow \infty$ dazu kommen kann, dass die Widerstandskraft der porösen Matrix nicht ausreicht um die Flüssigkeit vollständig abzubremsen und der gesamte Term verliert somit im Impulserhaltungssatz an Bedeutung. Im Gegensatz dazu beschleunigt sich die Abbremsung des Fluids, falls $Re \rightarrow 0$.

Tabelle 8: Geschätzte Größenordnungen von dimensionslosen Zahlen/ Gruppen

Dimensionslose Zahl / Gruppe	Größenordnung
Ec	10^{-8}
$1/Pe$	10^{-3}
$1/Ra$	10^{-7}
$\Pi_D = Ec/Re$	10^{-10}
$\Pi_V = Ec/Fr$	10^{-6}
$\Pi_P = 1/DaRe$	1
$1/Re$	10^{-2}
$1/Fr$	10^3
$g^* \Pi_A/Re^2$	10^3
Fo	10^{-2}
$1/Ste$	1
Θ/Ste	10^{-1}
Π_T	10^{-2}

Die Analyse der Werte aus der oben dargestellten Tabelle zeigt, welche Terme sich in den Erhaltungsgleichungen vernachlässigen lassen. Aufgrund der kleinen Geschwindigkeiten des Fluids im System drücken vor allem die Ec -Zahl und die dimensionslosen Gruppen, die die Ec -Zahl beinhalten, die geringe Bedeutung der in der Gleichung nach diesen Kennzahlen stehenden Termen aus – vergl. auch Kapitel 2.3. Diese Terme können vernachlässigt werden. Weitere Vereinfachungen der Erhaltungssätze anhand der berechneten Kennzahlen können zu Lasten der Genauigkeit der verwendeten Modellgleichungen vorgenommen werden.

3.3 Phasenübergang in Wasser

3.3.1 Numerische Simulation unter Normaldruck

Um die Richtigkeit und die Einsatzmöglichkeiten des Modells zu prüfen, werden die ersten Berechnungen für Phasenübergänge unter atmosphärischem Druck ($p^* = 0.0001$) durchgeführt. Sehr gute Beschreibungen der thermophysikalischen Eigenschaften von Wasser unter normalem Druck und einige numerische Beispiele in der Literatur ermöglichen eine Validierung des Modells.

Die erste numerische Simulation der Phasenumwandlung von Wasser unter normalem Druck erfolgt mit den in den Artikeln [88, 89] angegebenen Bedingungen. Die Autoren dieser Arbeiten führen eine Analyse des Einflusses der Randbedingungen, der Vernetzung, der Dreidimensionalität, der Temperaturabhängigkeit der Variablen und des Durchlässigkeitskoeffizienten im Phasenübergangsbereich auf die Strömung im Behälter durch. Darüber hinaus vergleichen sie die mit der numerischen Simulation erhaltenen Ergebnisse mit experimentellen Ergebnissen aus PIV-Messungen. Die numerische Simulation wird in zwei Schritten durchgeführt. Die im ersten Schritt durch freie Konvektion angetriebene Strömung dient als Anfangsbedingung für die Simulation des Phasenübergangs. Dieser wird im zweiten Schritt betrachtet. Auch hier liegt freie Konvektion vor. Des weiteren wächst an einem Rand eine Eisschicht auf.

Ein zweidimensionaler Schnitt durch die Mitte des Behälters entlang der z-Achse bildet die Geometrie des Berechnungsobjektes (siehe Bild 17). Die Dimension des Behälters beträgt $L_0 = 38 \text{ mm}$ ($L_0^* = 1$). Um die Konvergenz der Berechnungen zu sichern, wird auf der gesamten x-y-Fläche ein feines Berechnungsgitter mit 152×152 finiten Volumen generiert. Außerdem werden die Berechnung mit kleinen dimensionslosen Zeitschritten $\Delta t = 0.2 \text{ s}$ ($\Delta t^* = 7.7\text{E-}05$) durchgeführt.

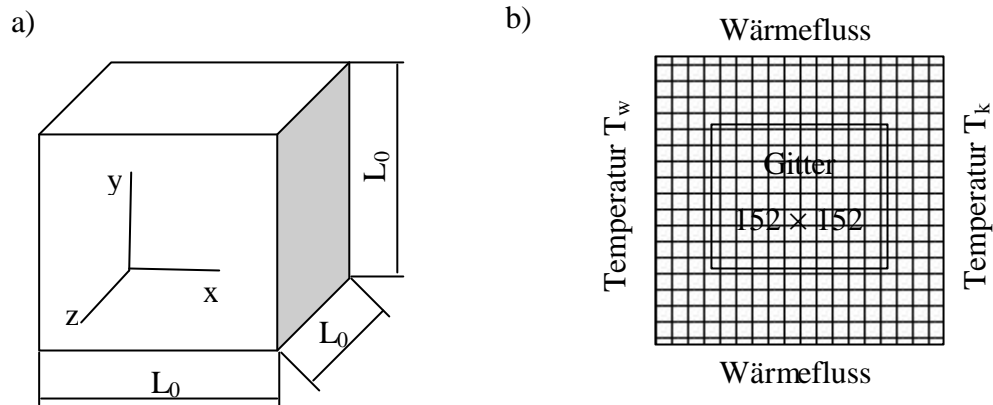


Bild 17: Berechnungsobjekt für die Validierung unter normalem Druck. a) Behälter; b) zweidimensionales Berechnungsobjekt und -gitter

An den vertikalen Wänden der Berechnungsgeometrie wird in Analogie zum beschriebenen Experiment eine konstante Temperatur postuliert. An den horizontalen Wänden wird ein Wärmefluss, der den Wärmeaustausch zwischen dem Objekt und der Umgebung beschreibt, implementiert.

Bei der zum Vergleich herangezogenen Literatur [88] werden dimensionslose Kennzahlen $Ra = 1.503 \times 10^6$, $Pr = 13.3$ und $Ste = 0.125$ mit den thermophysikalischen Parametern von Wasser bei einer Temperatur von 273 K errechnet. In der vorliegenden Arbeit erfolgt die Berechnung der dimensionslosen Kennzahlen mit den Stoffgrößen von Wasser bei der Temperatur 283 K. Zusätzlich wird die charakteristische Geschwindigkeit für freie Konvektion gemäß (2.116) zu $W_0 = 0.018$ mm/s ($W^* = 1.0$) bestimmt. Die Parameter des Prozesses sind in der Tabelle 9 zusammengestellt.

Tabelle 9: Prozessparameter bei $T_0 = 283$ K und Normaldruck

ρ_0 kg/m ³	999.70	λ_0 W/mK	0.58
c_{p0} J/kgK	4192	α_0 1/K	0.0879×10^{-3}
ΔT K	10	t_p s	2600
L_f kJ/kg	335	L_0 m	0.038
W_0 m/s	0.018	η_0 kg/ms	1306.4×10^{-6}

Die gemäß der Tabelle 9 ermittelten dimensionslosen Kennzahlen erreichen folgende Werte $Ra = 2.6 \times 10^6$, $Pr = 9.4$, $Gr = 2.8 \times 10^5$ und $Ste = 0.13$. Die Durchlässigkeit des Phasenübergangsbereichs kennzeichnet $Da = 1.1 \times 10^{-2}$. Aufgrund sehr kleiner Geschwindigkeiten und einer langen Prozesszeit nimmt die Eckert-Zahl einen kleinen Wert – $Ec = 1.5 \times 10^{-8}$ an. Dies drückt die vernachlässigbare Bedeutung der kinetischen Energie und konvektiven Beschleunigung aus.

Die numerischen Berechnungen unterteilen sich in zwei Stufen. Um die Berechnung des Phasenübergangs zu ermöglichen, wird die freie Konvektion im Behälter zuerst erzeugt. Dazu wird die Temperatur der warmen Wand T_w auf 283 K ($T^* = 1.0$) und der kalten Wand T_k auf 273 K ($T^* = 0.96$) gesetzt. Die Zeitdauer des Prozesses zur Erreichung eines stationären Zustands der freien Konvektion im Behälter beträgt $t_p = 2600$ s ($t^* = 1.0$).

Bild 18 belegt die sehr gute Übereinstimmung zwischen dem experimentellen Ergebnis aus der Literatur und der hier durchgeführten numerischen Simulation. Auch die Temperaturverteilung stimmt in beiden Fällen ebenso sehr gut überein.

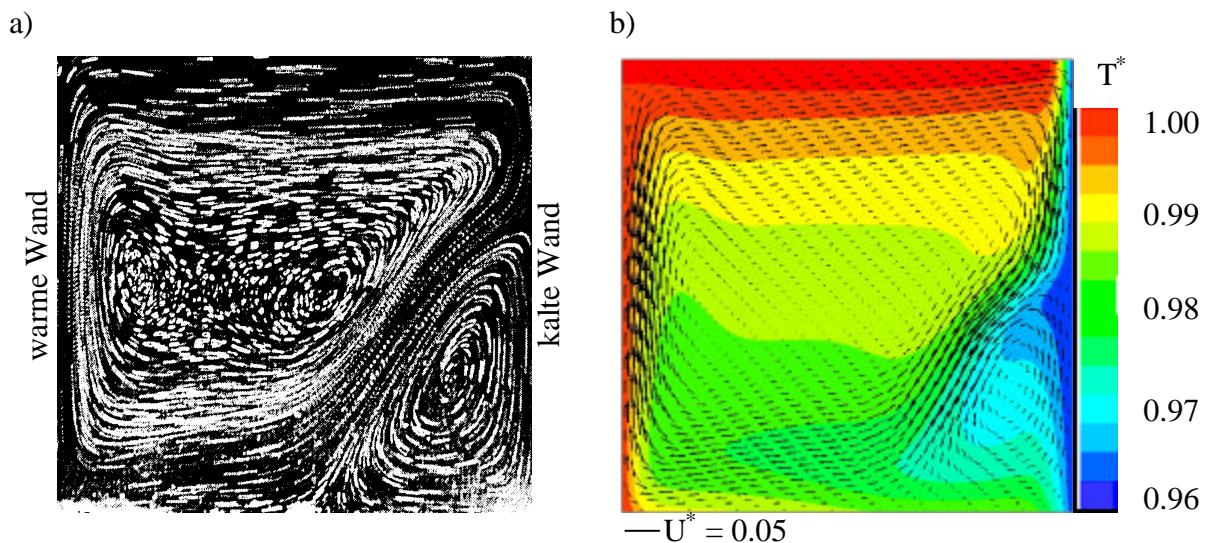


Bild 18: Der stationäre Zustand der freien Konvektion bei Normaldruck. a) Experiment [88]; b) numerische Simulation

Anhand der Dichteanomalie von Wasser können die zwei auf beiden Abbildungen des Bild 18 erkennbaren gegenläufigen Wirbel erklärt werden. Die Trennung zwischen den Wirbeln verläuft entlang der Isotherme 277 K ($T^* = 0.98$), d.h. dort wo die Dichte von Wasser unter normalem Druck den höchsten Wert annimmt. Die Auftriebskraft an der warmen Wand verursacht eine dimensionslose Geschwindigkeit des Fluids im Behälter von bis zu $W^* = 0.05$

(siehe auch Bild 26 b). Ähnliche Werte treten auch in der Nähe der Isotherme $T^* = 0.98$ auf. An allen Wänden kommen zudem die Haftungsbedingungen deutlich zum Tragen.

Die numerischen Ergebnisse aus den Berechnungen der freien Konvektion werden als Anfangsbedingungen für die Simulation des Gefrierprozesses verwendet. Das Gefrieren wird durch eine Absenkung der dimensionslosen Temperatur an der kalten Wand von $T^* = 0.96$ auf $T^* = 0.93$ verursacht. Bild 19 veranschaulicht die Geschwindigkeits-, Temperatur- und Phasenverteilungen nach der dimensionslosen Zeit $t^* = 1$.

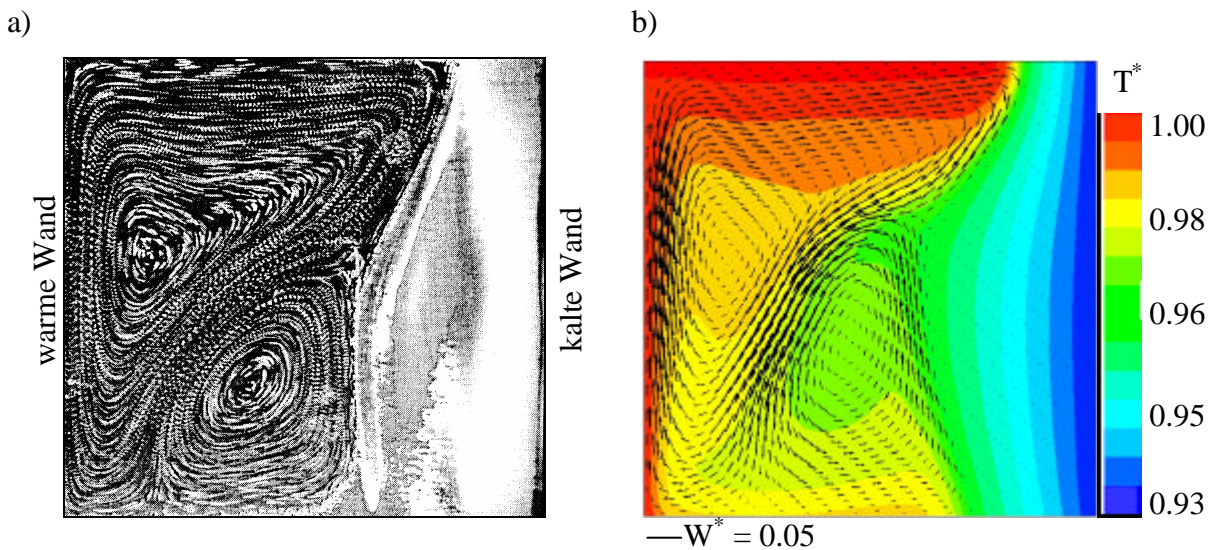


Bild 19: Geschwindigkeits-, Temperatur- und Phasenverteilung nach der Zeit $t^* = 1$. a) Literatur [88]; b) numerische Simulation

Die nicht durch Stromlinien bedeckte Fläche in Bild 19 a kennzeichnen die feste Phase – das Eis. Die höchste dimensionslose Geschwindigkeit des Wassers nimmt Werte bis zu $U^* = 0.05$. Dieser Maximalwert tritt in der Nähe der vertikalen warmen Wand und an der Grenze zwischen den Wirbel auf. Auch in diesem Fall lässt sich eine sehr gute Übereinstimmung der numerischen Simulation mit dem Experiment erkennen.

Zur Verfolgung der zeitlichen Entwicklung der Eisbildung stellt Bild 20 die Temperatur-, Phasen- und Geschwindigkeitsverteilung nach den dimensionslosen Zeiten $t^* = 0.05$ und $t^* = 0.19$ dar.

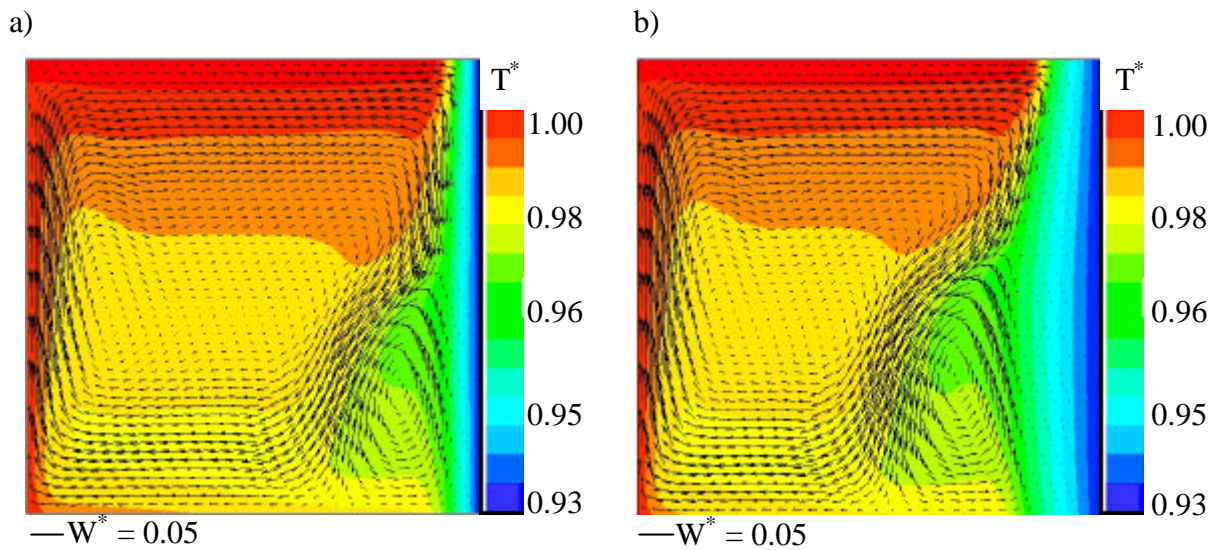


Bild 20: Geschwindigkeits-, Temperatur- und Phasenverteilung bei Normaldruck nach der Zeit a) $t^* = 0.05$; b) $t^* = 0.19$

Die Eisschicht entwickelt sich zu Beginn des Phasenübergangs parallel zur kalten Wand. Wenig später überwiegt der Einfluss der Konvektion mit seinen zwei Wirbeln und den warmen Strömen bei der Formgebung der Eisfront.

Sowohl bei freier Konvektion als auch beim Phasenübergang liefern die Temperaturverteilungen in [88, 89] zu den vorliegenden numerischen Ergebnissen nahezu identische Werte.

Nach gründlicher Betrachtung dieses Beispiels kann man den Erfolg der Validierung des angewendeten Modells feststellen.

3.3.2 Numerische Simulationen unter hohem Druck

3.3.2.1 Vergleich des Phasenübergangs bei Normaldruck und bei Hochdruck

Der Phasenübergang von Wasser verläuft unter hohem Druck 100 MPa (dimensionslos $p^* = 0.843$) anders als unter normalem Druck ($p^* = 0.0001$). Um beide Prozesse zu vergleichen, wird die Phasenumwandlung von Wasser unter hohem Druck in demselben Behälter wie im vorherigen Kapitel (siehe Bild 17) simuliert.

Auch hier besteht die numerische Simulation aus zwei Stufen. Der stationäre Zustand der freien Konvektion dient als Anfangsbedingung des Phasenübergangs. Der Phasenübergang von Wasser tritt unter dem erhöhten Druck $p^* = 0.843$ bei der Temperatur $T^* = 0.936$ auf. Um die Ähnlichkeit zu dem Prozess unter normalem Druck beizubehalten, werden gleiche Temperaturdifferenzen an den Wänden während der Konvektion und während des Gefrierens wie im Fall des Normaldruckes angesetzt. Die Simulation der freien Konvektion erfolgt mit einer Temperatur von $T_w = 275 \text{ K}$ ($T^* = 0.97$) an der warmen Wand und mit $T_k = 265 \text{ K}$ ($T^* = 0.94$) an der kalten. Beim Gefrieren wird die Temperatur der kalten Wand auf $T_k = 255 \text{ K}$ ($T^* = 0.90$) gesetzt.

In diesem Beispiel verläuft die Berechnung der dimensionslosen Kennzahlen mit den Stoffgrößen von Wasser bei einer Temperatur von 275 K . Die charakteristische Geschwindigkeit für freie Konvektion nimmt gemäß (2.116) den Wert $W_0 = 0.028 \text{ mm/s}$ ($W^* = 1.0$) an. Sie besitzt aufgrund des höheren Wertes des thermischen Ausdehnungskoeffizienten einen größeren Wert als unter normalem Druck. Die dimensionsbehafteten Größen des Prozesses werden in der Tabelle 10 zusammengestellt.

Tabelle 10: Prozessparameter bei $T_0 = 275 \text{ K}$ und $p = 100 \text{ MPa}$

$\rho_0 \text{ kg/m}^3$	1044	$\lambda_0 \text{ W/mK}$	0.61
$c_{p0} \text{ J/kgK}$	3909	$\alpha_0 \text{ 1/K}$	0.21×10^{-3}
$\Delta T \text{ K}$	10	$t_p \text{ s}$	2600
$L_f \text{ kJ/kg}$	287	$L_0 \text{ m}$	0.038
$W_0 \text{ m/s}$	0.028	$\eta_0 \text{ kg/ms}$	1600×10^{-6}

Die maßgeblichen dimensionslosen Kennzahlen erreichen mit den Prozessparametern aus der Tabelle 10 folgende Werte: $Da = 1.1 \times 10^{-2}$, $Pr = 10.2$, $Ste = 0.14$, $Ra = 4.9 \times 10^6$, $Gr = 4.8 \times 10^5$ und $Ec = 2.6 \times 10^{-8}$. Im Vergleich zu den dimensionslosen Kennzahlen, die den Phasenübergang unter normalem Druck kennzeichnen, kann man einige wesentliche Unterschiede feststellen. Die größere Ra-Zahl lässt auf eine intensivere Konvektion im Behälter schließen. Die Erhöhung der Ra-Zahl folgt aus einem Ausstieg des Verhältnisses der Impulsdiffusion zur Wärmediffusion, was die Pr-Zahl zusammen mit einer stärkeren Auftriebskraft, ausgedrückt durch die Gr-Zahl, bestimmt. Die Da-Zahl behält ihren Wert bei,

da der Einfluss des Hochdrucks auf die Durchlässigkeit des Phasenübergangsbereichs keine Berücksichtigung findet. In dem vorliegenden Fall erreicht die Ec -Zahl einen sehr kleinen Wert. Sie kann somit direkt zur Entscheidung über die Vernachlässigung der mit ihr auftretenden Terme in den Grundgleichungen herangezogen werden. Der größere Wert der Ste -Zahl, die in der Energiegleichung im Nenner steht, stellt im Vergleich zum niedrigeren Druck eine kleinere Bedeutung der Kristallisationsenthalpie dar. Die Verringerung der Ste -Zahl deutet auch an, dass der Wert der freigesetzten Kristallisationsenthalpie mit steigendem Druck abnimmt.

Die Bild 21 a und Bild 21 b illustrieren die Temperatur- und Geschwindigkeitsverteilung der freien Konvektion bei normalem und hohem Druck.

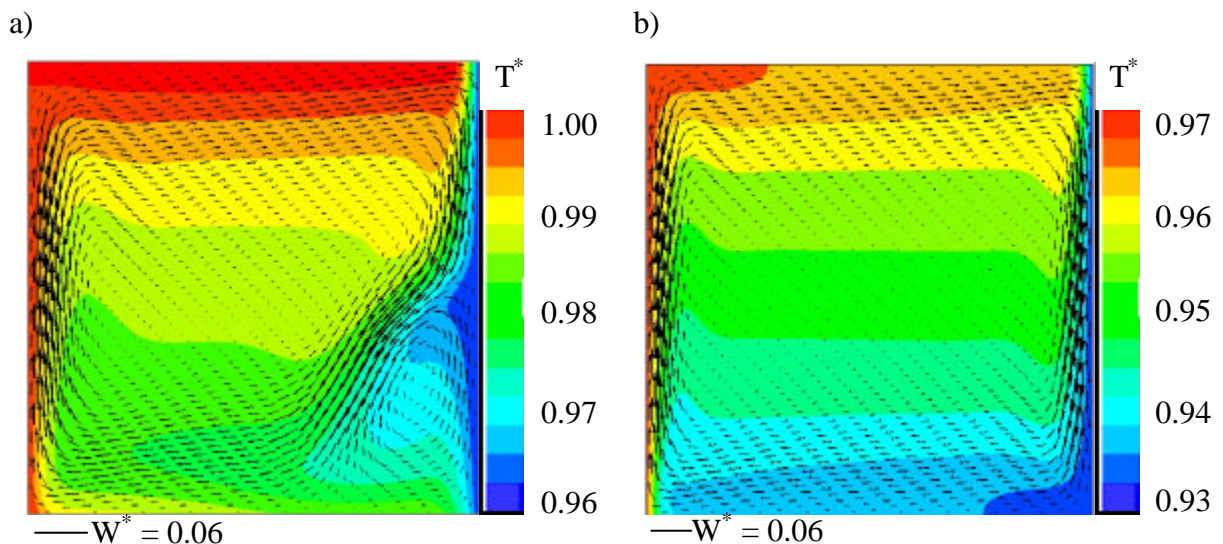


Bild 21: Stationärer Zustand der freien Konvektion. a) numerische Simulation unter normalem Druck; b) numerische Simulation unter $p^* = 0.843$

Die Charakteristik beider Strömungen unterscheidet sich grundsätzlich voneinander. Im Unterschied zu Bild 21 a veranschaulicht Bild 21 b, dass das Wasser unter Hochdruck keine Dichteanomalie aufweist. Unter hohem Druck bildet die Strömung im Behälter nur einen rechtsläufigen Wirbel. Die Auftriebskräfte resultieren aus Änderungen der Dichte, wobei die Dichte an der warmen Wand abnimmt. Dem zufolge steigt das Wasser dort auf. An der gegenüber liegenden Seite nimmt mit abnehmender Temperatur die Dichte von Wasser zu. Dies verursacht eine Abwärtsbewegung. Die höchste dimensionslose Geschwindigkeit der Flüssigkeit übersteigt diejenige unter normalem Druck und beträgt in der Nähe der vertikalen Wänden $W^* = 0.06$.

Bild 22 illustriert die Temperaturverteilungen und Strömungen im Berechnungsobjekt während des Gefrierprozesses nach der dimensionslosen Zeit $t^* = 1$.

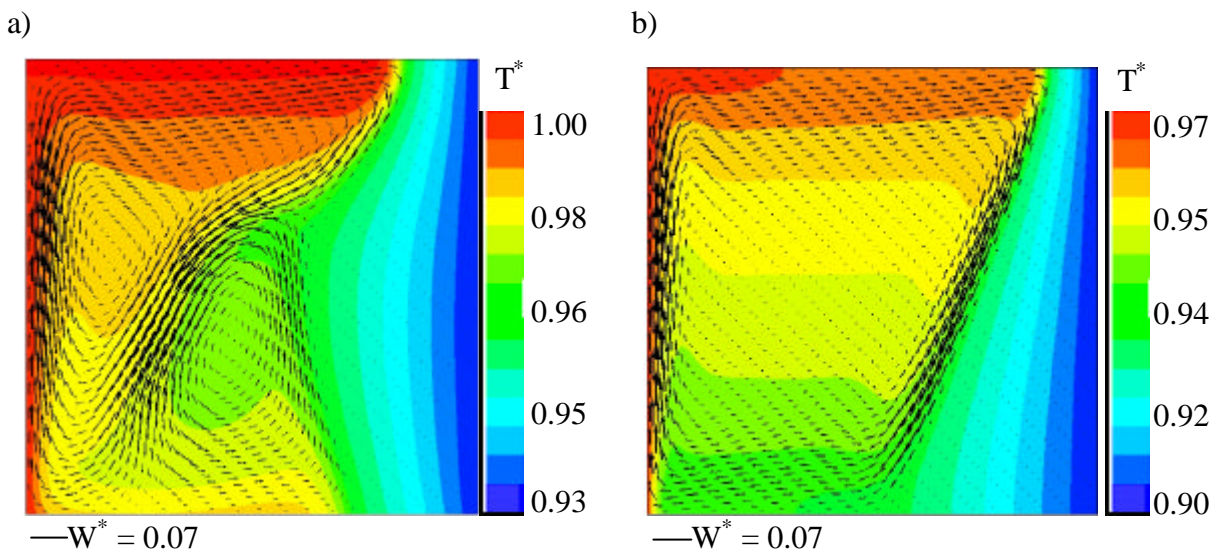


Bild 22: Temperatur und Geschwindigkeitsverteilung nach $t^* = 1$. a) unter normalem Druck; b) unter hohem Druck $p^* = 0.843$

Der Phasenübergangsprozess verläuft unter hohem Druck anders als unter normalem Druck. Der rechtsläufige Wirbel bleibt bis zum Ende des Hochdruckprozesses erhalten und beeinflusst die Form der festen Phase in entscheidender Form. Erwärmtes Wasser sorgt im oberen Teil des Behälters dafür, dass dort eine dünnere Eisschicht vorliegt als im unteren Teil. Am Boden erreicht das abgekühlte Wasser Druck-Temperatur-Bedingungen, bei welchen es in die feste Phase übergeht. Eine größere Auftriebskraft verursacht unter hohem Druck eine höhere Geschwindigkeit der Flüssigkeit als unter normalem Druck. An der warmen Wand und nahe der Phasengrenze beträgt die dimensionslose Geschwindigkeit bis zu $W^* = 0.07$.

Bild 23 zeigt die zeitliche Entwicklung der Eisbildung, sowie die Temperatur- und Geschwindigkeitsverteilung unter hohem Druck nach der dimensionslosen Zeit $t^* = 0.05$ und $t^* = 0.19$.

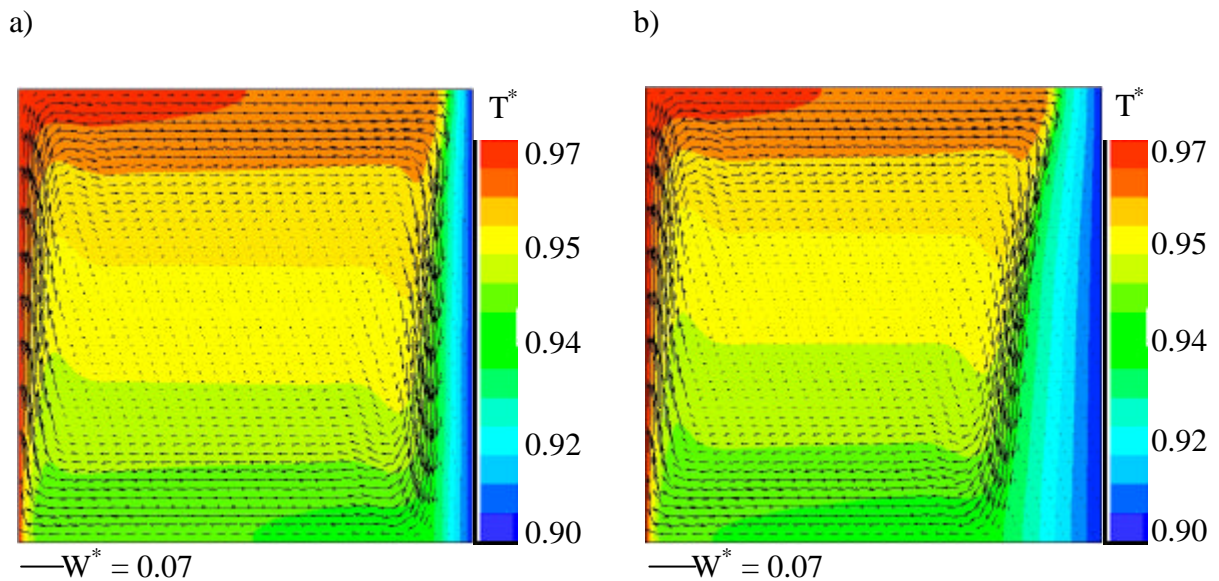


Bild 23: Geschwindigkeits-, Temperatur- und Phasenverteilung bei einem Druck $p^* = 843$ nach der Zeit a) $t^* = 0.05$; b) $t^* = 0.19$

Ähnlich wie unter normalem Druck wächst zu Beginn des Phasenübergangs die Eisschicht parallel zur kalten Wand. Im Laufe der Zeit dominiert dann die Auswirkung der Konvektion bei der Formgebung der Eisfront.

3.3.2.2 Numerische Simulation des hochdruckunterstützten und des hochdruckinduzierten Gefrier- und Auftauprozesses

Wie schon im ersten Kapitel erwähnt, gibt es grundsätzlich zwei Möglichkeiten der Prozessführung unter hohem Druck. Das aktuelle Kapitel stellt die Ergebnisse der numerischen Simulation des hochdruckunterstützten und des hochdruckinduzierten Gefrierens und Auftauens dar.

Bild 24 zeigt das für die Simulation ausgewählte Untersuchungsobjekt. Der Zylinder mit einem dimensionslosen Durchmesser und einer Höhe von $D = L_0 = 30 \text{ mm}$ ($D^* = L_0^* = 1.0$) hat in dem oberen Teil einen Zu-/Abfluss mit dem Durchmesser $d^* = 0.13$. Die horizontalen Wände des Objektes werden als adiabat angenommen. Weitere Randbedingungen stellen der prozessabhängige Temperaturwert T_w an der vertikalen Wand und die Geschwindigkeit W_0 des in den Behälter einströmenden Wassers dar. Der Druck im Behälter wird durch den Zufluss des zusätzlichen Wassers erhöht und durch dessen Abfluss reduziert. Aufgrund der

Symmetrie des Objektes lässt sich als Berechnungsobjekt ein zweidimensionaler Schnitt verwenden. Das Berechnungsnetz besteht aus 150×75 finiten Volumen.

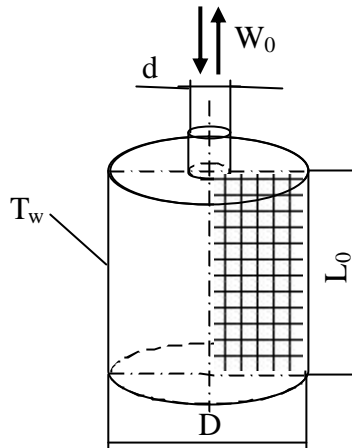


Bild 24: Untersuchungsobjekt für die hochdruckunterstützte und hochdruckinduzierte Prozessführung

3.3.2.2.1 Hochdruckunterstütztes Gefrieren / Auftauen

Die Punkte ABCD und AB'C'D in Bild 25 stellen schematisch den hochdruckunterstützten Gefrier- und Auftauprozess (HPAF/T – High Pressure Assisted Freezing/Thawing) dar.

Folgende Bezeichnungen spezifizieren die einzelnen Teilprozesse:

- A→B - Kompression k_1 ,
- B→C - Abkühlung,
- C→D - Dekompression dk_1 ,
- D→C' - Kompression k_2 ,
- C'→B' - Erwärmung,
- B'→A - Dekompression dk_2 .

Die Berechnung der dimensionslosen Kennzahlen des Kreisprozesses erfolgt mit den Stoffgrößen von Wasser bei der Anfangstemperatur 278 K (siehe Tabelle 11). Die Kristallisationsenthalpie ergibt sich gemäß der Gleichung (3.11). Die Zeit des gesamten Kreisprozesses beträgt $t = 385 \text{ s}$ ($t^* = 1.0$).

Tabelle 11: Prozessparameter bei $T_0 = 278$ K und Normaldruck

ρ_0 kg/m ³	999.97	γ_0 W/mK	0.57
c_{p0} J/kgK	4203	α_0 1/K	0.0162×10^{-3}
L_0 m	0.03	η_0 kg/ms	1519×10^{-6}

Die dimensionslosen Zahlen, die die Kompression k_1 beschreiben, erreichen folgende Werte, $Re = 158$, $Fr = 2.2 \times 10^{-4}$, $Ec = 5.5 \times 10^{-11}$ und $Pr = 11.2$. Zusätzlich drückt die Kennzahl $\Pi_T = 4.5 \times 10^{-3}$ die dimensionslose Temperaturerhöhung wegen der Kompression aus. Der kleine Wert der Ec-Zahl deutet auch für den Fall erzwungener Konvektion auf eine vernachlässigbare Bedeutung der Dissipation für die Energiebilanz hin.

Es sei zunächst die Kompressionsphase $A \rightarrow B$ gemäß Bild 25 betrachtet. Am Anfang des Prozesses wird der Behälter mit Wasser mit der Temperatur $T = 278$ K ($T^* = 1.0$) unter normalem Druck gefüllt. Um ein erhöhtes Druckniveau im Behälter zu erreichen, fließt zusätzliches Wasser mit der konstanten Geschwindigkeit $W_0 = 5$ mm/s ($W_0^* = 1.0$) in der Zeit $t_{k1} = 10.4$ s ($t^* = 0.027$) hinein. Gleichzeitig steigt aufgrund der Druckerhöhung die mittlere Temperatur des Wassers ($\Delta T^* = 0.009$). Ähnliche Werte findet man in der Literatur. Bild 26 stellt die Temperatur-, Geschwindigkeits- und Phasenverteilung (TGP-Verteilung) bei der Kompression k_1 dar. Man erkennt, dass die Temperatur des Wassers im Behälter steigt und nur die Temperatur des einfließenden Wassers und die Temperatur der Wand den Anfangswert $T^* = 1.0$ haben. Die Geschwindigkeitsverteilung zeigt ebenfalls, dass die Dichte von Wasser unter hohem Druck mit abnehmender Temperatur steigt. Infolgedessen bildet sich eine zum Boden gerichtete Fluidbewegung entlang der Wand aus.

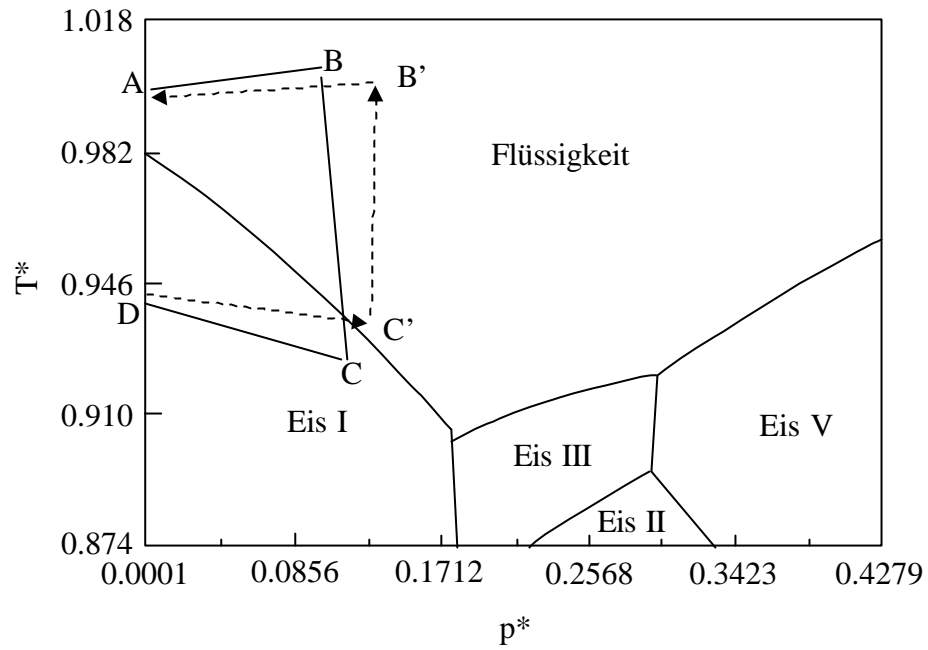


Bild 25: Hochdruckunterstütztes Gefrieren (ABCD) und Auftauen (AB'C'D) in dimensionsloser Auftragung

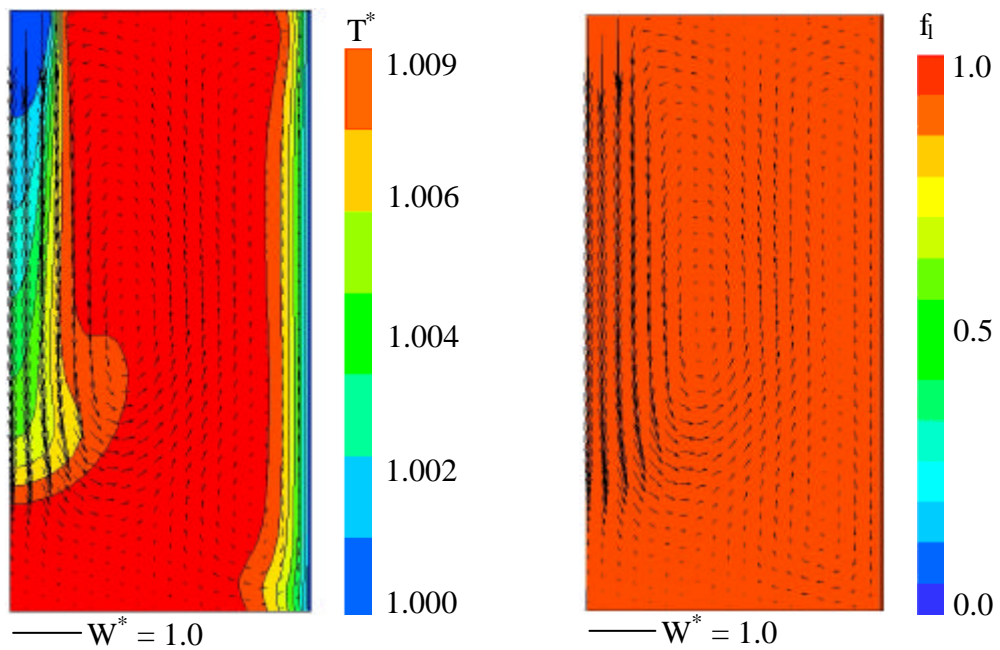


Bild 26: Temperatur-, Geschwindigkeits- und Phasenverteilung (TGP-Verteilung) bei der Kompression k_1 (HPAF/T)

Im zweiten Schritt des Prozesses (B→C in Bild 25) strebt der Wasserzufluss gegen Null. Die Temperatur an der Wand sinkt indessen von $T^* = 1.0$ auf $T^* = 0.93$. In dieser Phase ändert sich der Charakter des Prozesses grundlegend. Dies drückt sich auch in den dimensionslosen Zahlen aus. Die Durchlässigkeit des Phasenübergangsbereichs wird durch $Da = 1.8 \times 10^{-2}$ charakterisiert, die Kristallisationsenthalpie durch $Ste = 0.26$. Als weitere Kennzahlen für die in Bild 25 dargestellte Abkühlung ergeben sich $Ra = 3.5 \times 10^5$, $Gr = 3.2 \times 10^4$, und $Pr = 11.2$. Die Temperaturabsenkung an der Wand verursacht die Bildung der ersten Eisschicht an der Wand des Behälters. Infolge des größeren spezifischen Volumens von Eis verläuft der Abkühlungsprozess nicht weiter isobar. Nach der dimensionslosen Zeit $t^* = 0.16$ (gesamte Zeit der Abkühlung), steigt der Druck auf bis zu $p^* = 0.12$. Dies bedeutet, dass ca. 10 % des Volumens des Behälters durch den Eisanteil ausgefüllt ist. Die TGP-Verteilung am Ende des B→C Prozesses stellt Bild 27 dar.

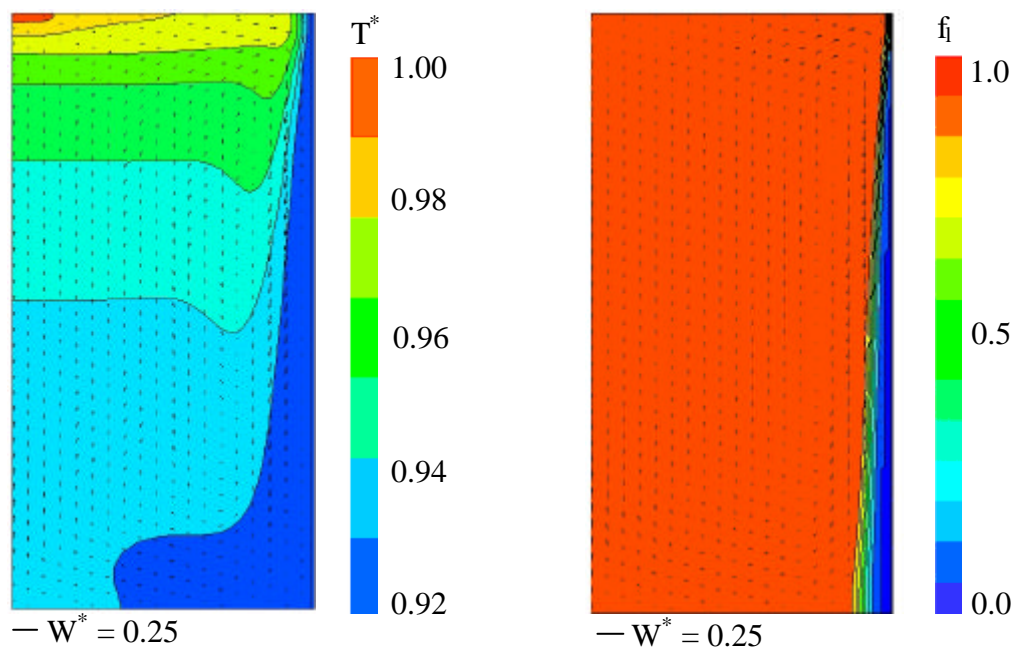


Bild 27: TGP-Verteilung bei der Abkühlung (HPAF/T)

Die Fluidbewegung im Behälter verursacht die Bildung einer räumlich veränderlichen Eisschichtdicke in der Nähe der kalten Wand. Im oberen wärmeren Teil des Behälters beträgt die Eisschichtdicke lediglich einen kleinen Teil derjenigen in der unteren kälteren Region. Am Ende der Abkühlungsphase beträgt die dimensionslose Geschwindigkeit des Fluids im oberen Teil des Behälters in der Nähe der Eisfront bis zu $W^* = 0.25$.

Im nächsten Schritt des Prozesses (C→D in Bild 25) wird der Druck im Behälter reduziert. Hierfür gelten folgende dimensionslose Zahlen: $Re = 790$, $Fr = 5.4 \times 10^{-3}$, $Ec = 3.5 \times 10^{-8}$, $Pr = 11.2$, $Ste = 0.30$ und $Da = 1.8 \times 10^{-2}$. Das Wasser fließt mit der Geschwindigkeit $W^* = 5.0$ in der Zeit $t^* = 0.006$ aus dem Gefäß, wobei sich der Druck bis zum atmosphärischen Druck entspannt. Aufgrund der weiteren Eisbildung, steigt der Eisanteil auf 14 %. Die freigesetzte Kristallisationsenthalpie erhöht die mittlere Temperatur im Behälter. Die TGP-Verteilung am Ende der Dekompression dk_1 lässt sich auf Bild 28 sehen.

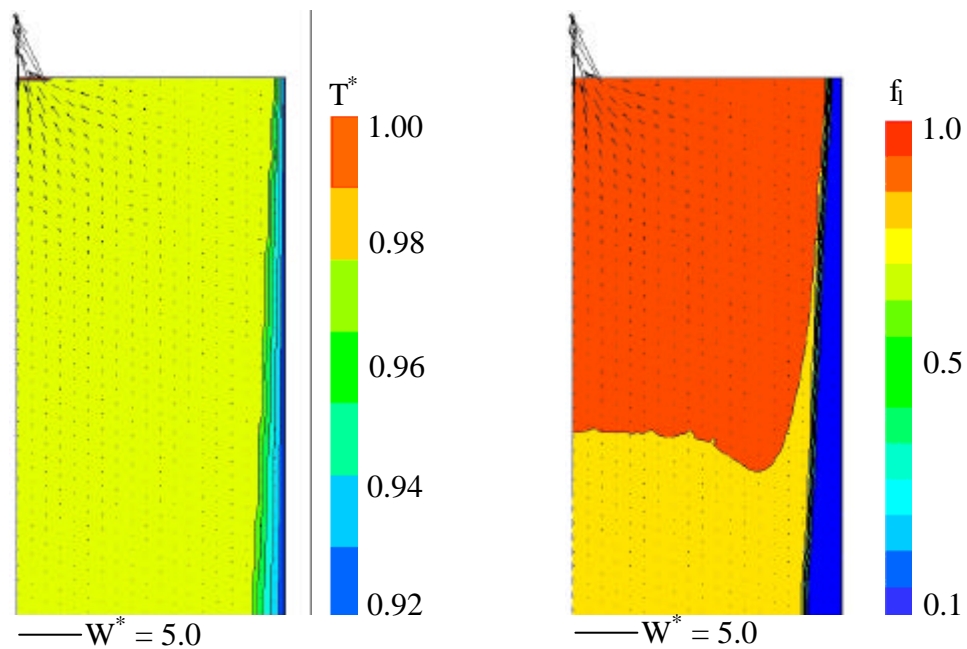


Bild 28: TGP-Verteilung bei der Dekompression dk_1 (HPAF/T)

Am Ende der Dekompression dk_1 befindet sich die Temperatur des Wassers in einem engen Temperaturbereich nahe der Phasenübergangstemperatur. Eine weitere Abkühlung in diesem Zustand führt zu einem sehr schnellen Gefrieren im ganzen Volumen der Probe. Dabei lässt sich die Eisbildung noch durch die Erhöhung der Wahrscheinlichkeit der Keimbildung beschleunigen, z.B. durch die Anwesenheit oder Zugabe kleiner Teilchen in der Flüssigkeit. Die Phasenverteilung zeigt, dass sich die Eisbildung grundsätzlich am Behälterboden entwickelt und sich aufwärts bewegt. Diese Erkenntnis belegt, dass die in Bild 24 gewählte Lage der Zu-/Abflussdüse im oberen Teil des Behälters zutreffend war, um diese Blockierung zu verhindern.

An dieser Stelle wird es besonders deutlich, wie wichtig die Kenntnis der richtigen Zeitskalen der einzelnen Prozesse ist. Um ein vollständiges Gefrieren der Probe zu erreichen, muss die

Dauer der Abkühlung sehr sorgfältig gewählt werden. Jede Gestaltung der Geometrie, des Druckmediums, des Lebensmittels oder der Verpackung kann zu Änderungen im Prozess führen.

Um das hochdruckunterstützte Auftauen durchzuführen, wird der vorherige Prozess umgekehrt. Die Kompression k_2 wird durch $Re = 99$, $Fr = 8.5 \times 10^{-5}$, $Ec = 2.1 \times 10^{-11}$, $Pr = 11.2$, $Ste = 0.25$ und $Da = 1.8 \times 10^{-2}$ beschrieben. Kompressionsbedingt tritt Wasser mit der Temperatur $T^* = 1.0$ und der Geschwindigkeit $W^* = 0.63$ in der Zeit $t^* = 0.027$ in den Behälter und sorgt für eine Druckerhöhung bis zu $p^* = 0.11$ (D→C' in Bild 25). Aufgrund der Änderung der Druck-Temperatur-Bedingungen im Behälter taut das Eis auf. Bild 29 stellt die TGP-Verteilung bei der Kompression k_2 dar. Besonders an der Phasenverteilung sieht man, dass sich durch die Temperatur der Wand das Eis von der Wand ablöst. Das Schmelzen des Eises und die Einströmung des Wassers führen zu großen Temperaturunterschieden im Behälter.

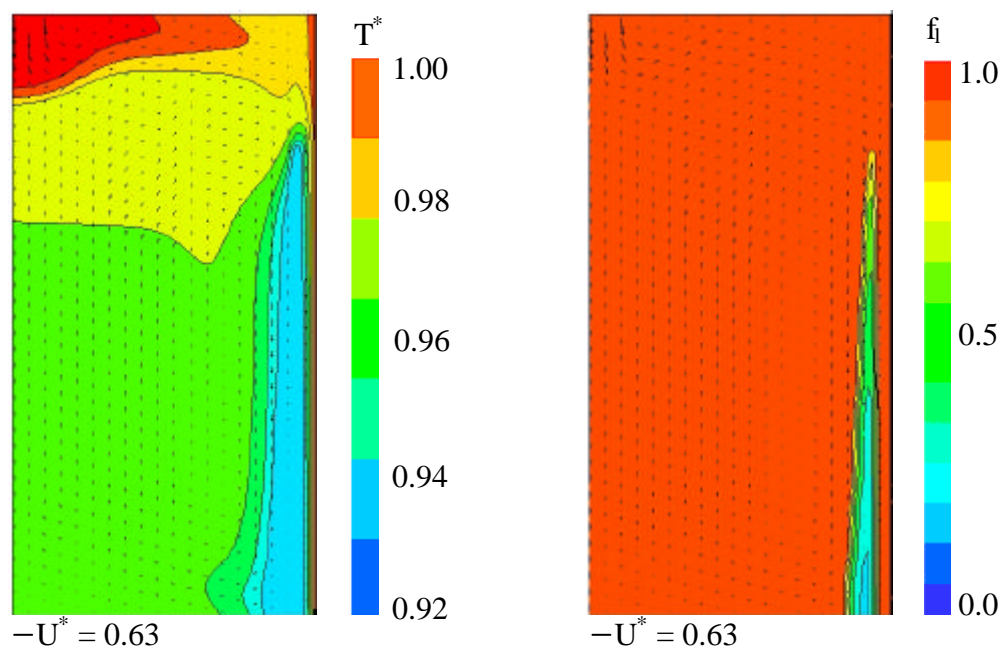


Bild 29: TGP-Verteilung bei der Kompression k_2 (HPAF/T)

Weiteres Auftauen erfolgt in der Erwärmungsphase (C'→B' in Bild 25). Die diesbezügliche Kennzahlen haben folgende Werte: $Da = 1.8 \times 10^{-2}$, $Ste = 0.262$, $Ra = 3.3 \times 10^5$, $Gr = 3.0 \times 10^4$, und $Pr = 11.2$. Mit einer Temperatur $T^* = 1.0$ an der Wand erwärmt sich die ganze Probe in der Zeit $t^* = 0.78$ bis zum vollständigen Auftauen. Während dieser Phase führt die

Erwärmung zu einer leichten Drucksteigerung um bis zu $p^* = 0.112$. Bild 30 zeigt den Endzustand des Erwärmungsprozesses und die zugehörige TGP-Verteilung.

Die Zeitskala dieses Prozesses wirkt sich sehr stark auf den nächsten Prozess aus. Die Energiezufuhr muss in diesem Fall für die Temperaturabsenkung während der nächsten Entspannung bis zum atmosphärischen Druck ausreichen, um die sekundäre Kristallisation der Probe zu vermeiden. Beispielsweise kann die sekundäre Kristallisation unerwartete Änderungen in der Struktur von Lebensmitteln verursachen und selbstverständlich zum unvollständigen Auftauen führen.

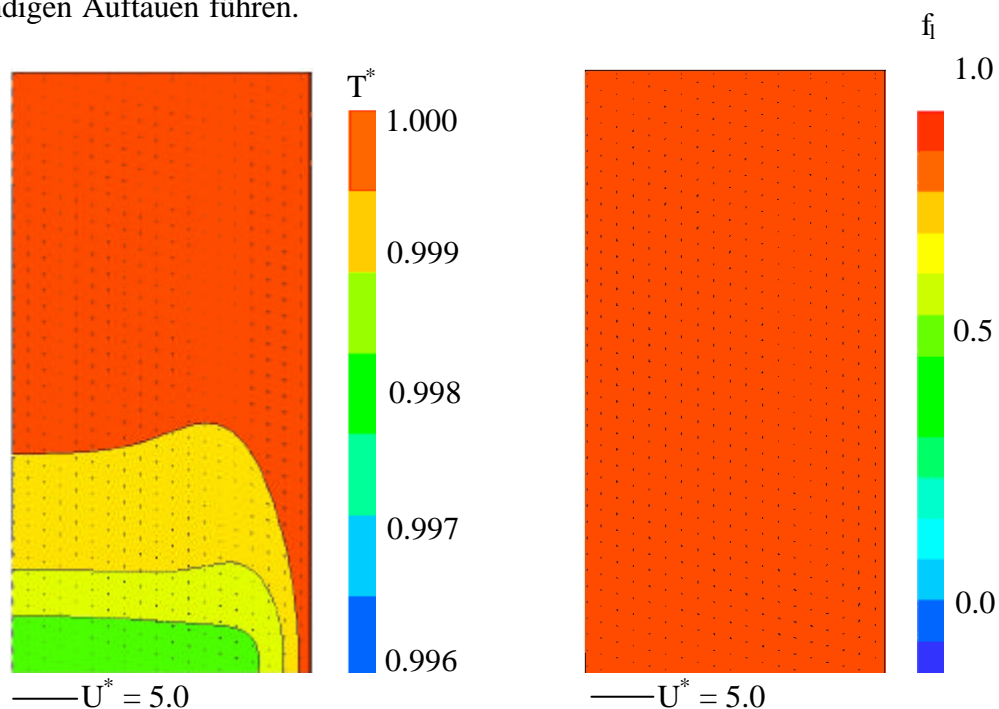


Bild 30: TGP-Verteilung bei der Erwärmung (HPAF/T)

Die Dekompression dk_2 zum normalen Druck ($B' \rightarrow A$ in Bild 25) verursacht eine Senkung der Temperatur von Wasser im Behälter um ca. $T^* = 0.009$. Es bildet sich nach dieser Temperatursenkung jedoch kein Eis im Behälter, so dass die Temperatur am kältesten Ort nur geringfügig von der Temperatur der Wand abweicht. Bild 31 stellt die Temperatur-, Geschwindigkeits- und Phasenverteilung am Ende der Dekompression dk_2 und des ganzen Kreisprozesses dar. Für diesen Teilprozess gilt: $Re = 790$, $Fr = 5.4 \times 10^{-3}$, $Ec = 3.4 \times 10^{-8}$ und $Pr = 11.2$.

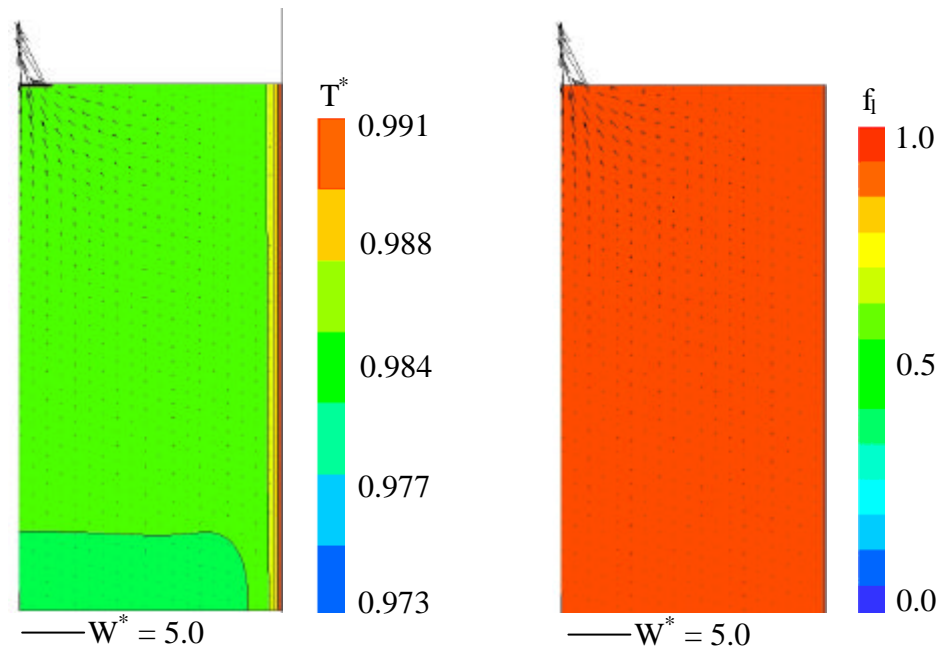


Bild 31: TGP-Verteilung bei der Dekompression dk_2 (HPAF/T)

3.3.2.2 Hochdruckinduziertes Gefrieren / Auftauen

Das Prinzip des hochdruckinduzierten Gefrierens/Auftauens (HPSF/T- High Pressure Shift Freezing/Thawing) ist, dass der Phasenübergang ausschließlich auf Druckänderungseffekten beruht. Das Bild 32 stellt schematisch die hochdruckinduzierten Gefrier- (ABCD) und Auftauvorgänge (DC'B'A) dar. Die Beschreibung der einzelnen Prozesse entspricht derjenigen im vorherigen Kapitel. Der wichtigste Unterschied bei der Prozessführung im Vergleich mit dem hochdruckunterstützten Gefrieren/Auftauen ergibt sich während der Abkühlung, Dekompression dk_1 und Kompression k_2 . Bei der Abkühlung wird Wasser mit höherer Temperatur als die Phasenübergangstemperatur (bei gegebenem Druckniveau) abgekühlt. Dies hat zur Folge, dass der Phasenübergang beim Gefrieren nur wegen der Dekompression dk_1 und beim Auftauen wegen der Kompression k_2 auftritt.

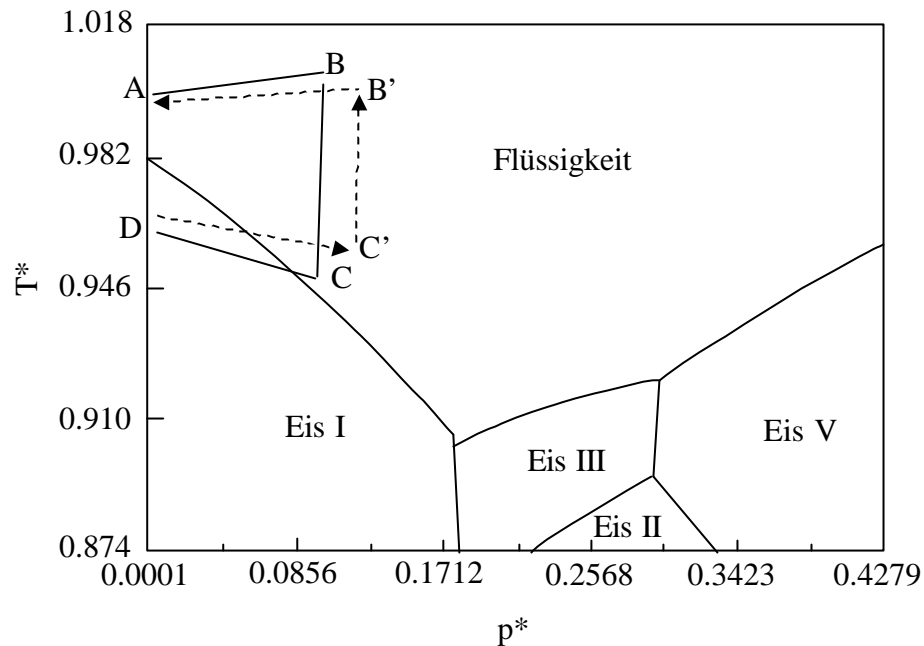


Bild 32: Hochdruckinduziertes Gefrieren (ABCD) und Auftauen (AB'C'D) in dimensionsloser Darstellung

Die Kompression k_1 (A→B in Bild 32) und die Vorbereitung der Temperaturverteilung für die Abkühlung verlaufen bei diesem Prozess ähnlich wie beim hochdruckunterstützten Vorgang (siehe die TGP-Verteilung in Bild 26).

Im nächsten Schritt (B→C auf Bild 32) wird die Probe mit der Temperatur $T^* = 0.942$ (höhere Temperatur als die Phasenwechseltemperatur - $T^* = 0.939$ beim Druck $p^* = 0.11$) an der Wand in der Zeit $t^* = 0.31$ (die Zeit des ganzen Kreisprozesses beträgt 453 s) abgekühlt. Die Reduzierung des Druckes auf $p^* = 0.10$ verursacht eine Temperatursenkung und noch keine Eisbildung. Die TGP-Verteilung nach der Abkühlung stellt Bild 33 dar. Es zeigt sich, dass die freie Konvektion die Temperaturverteilung im Behälter sehr stark beeinflusst. Mit abnehmender Temperatur an der Wand steigt die Dichte von Wasser. Dabei transportiert die Strömung kaltes Wasser in die unteren Regionen des Behälters, so dass dort die tiefsten Temperaturen herrschen. Die Temperaturverteilung von der Abkühlung dient als Anfangsbedingung der Dekompression dk_1 . Den Abkühlungsprozess beschreiben $Pr = 11.2$, $Ra = 3.3 \times 10^5$ und $Gr = 3.0 \times 10^4$.

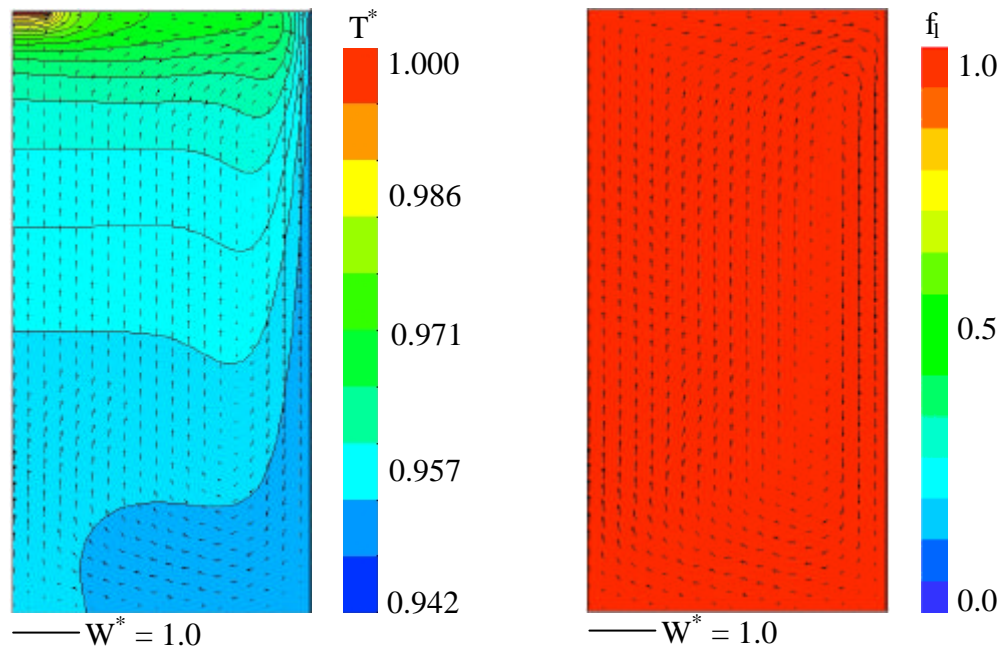


Bild 33: TGP-Verteilung bei der Abkühlung (HPSF/T)

Die Dekompression dk_1 (C→D in Bild 32), die durch den Ausfluss von Wasser mit der Geschwindigkeit $U^* = 5.0$ und in der Zeit $t^* = 0.005$ erfolgt, initialisiert die Eisbildung. Dabei beginnt die Bildung des Eises an der Wand und bewegt sich vom Boden aufwärts. Am Ende der Dekompression dk_1 liegen 8 % des Behältervolumens in Eisform vor. Die zum Ende des Prozesses existierende Temperaturverteilung im Behälter gibt die Möglichkeit einer schnellen Kristallisation im gesamten Volumen unter normalem Druck. Die Temperaturverteilung und Eisentwicklung während der Dekompression dk_1 veranschaulicht Bild 34. Der Prozess wird durch folgende dimensionslose Zahlen charakterisiert: $Re = 790$, $Fr = 5.4 \times 10^{-3}$, $Ec = 3.5 \times 10^{-8}$, $Pr = 11.2$, $Ste = 0.24$ und $Da = 1.8 \times 10^{-2}$.

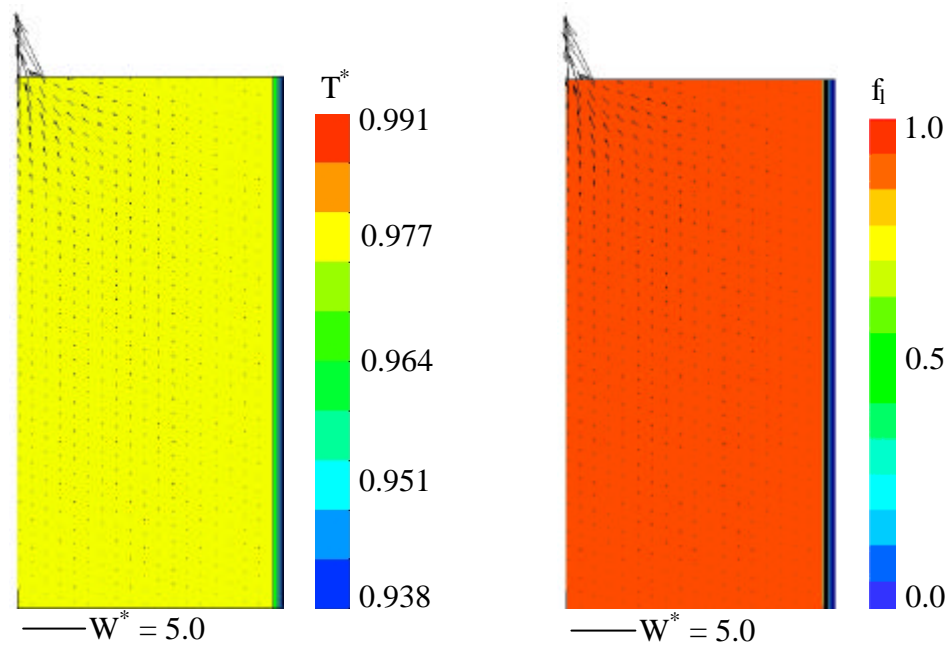


Bild 34: TGP-Verteilung bei der Dekompression dk_1 (HPSF/T)

Der nächste Schritt des hier diskutierten Prozesses besteht im hochdruckinduzierten Auftauen. Ohne auf den stationären Zustand zu warten, wird zusätzliches Wasser in den Behälter mit der teilweise gefrorenen Probe mit der Geschwindigkeit $W^* = 1.0$ in der Zeit $t^* = 0.045$ eingepumpt. Die Kompression k_2 in diesem Fall beschreiben folgende Kennzahlen: $Re = 158$, $Fr = 2.2 \times 10^{-4}$, $Ec = 5.5 \times 10^{-11}$, $Pr = 11.2$, $Ste = 0.46$ und $Da = 1.8 \times 10^{-2}$. Die Druckerhöhung sowie das damit verbundene Schmelzen des Eises unter Entzug der diesen Prozess begleitenden Schmelzenthalpie führt zu einer Senkung der Probentemperatur. Um das vollständige Eisschmelzen zu erreichen, erweist es sich als erforderlich, den Druck bis zu $p^* = 0.2$ aufzubauen. Dies sichert eine ausreichende Energie und die richtige Temperatur-Druck-Bedingungen für das Auftauen. Die TGP-Verteilung bei der Kompression k_2 illustriert Bild 35. Auf dem Bild ist eine sehr starke Wirkung der erzwungenen Konvektion auf das Temperaturfeld festzustellen. Bild 35 veranschaulicht des weiteren, dass das Schmelzen des Eises dort zuletzt stattfindet, wo das Eis sich am schnellsten entwickelt hat, weil die Temperatur am niedrigsten ist.

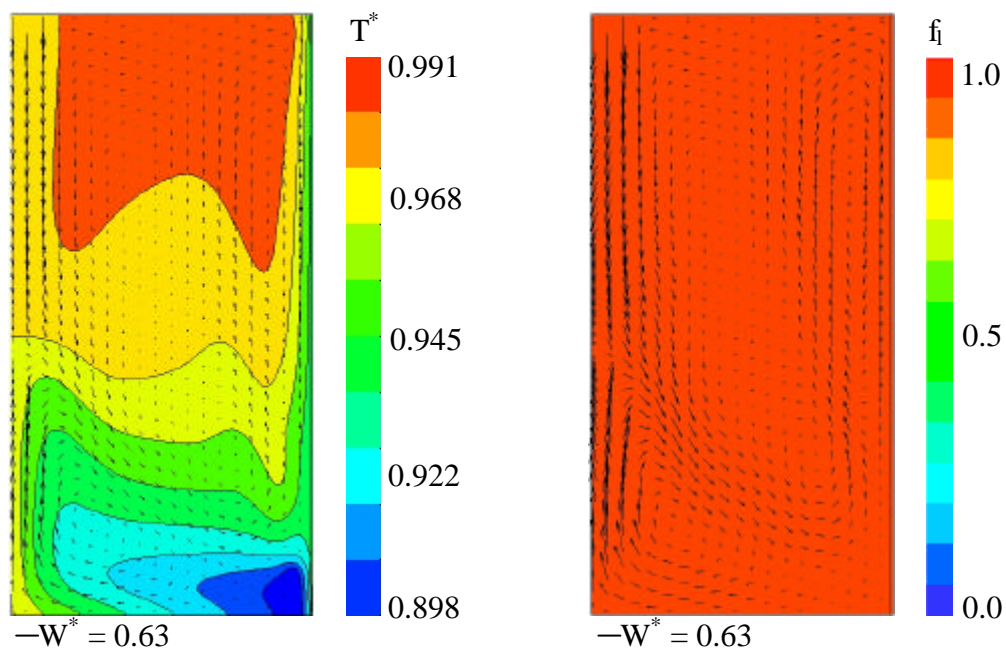


Bild 35: TGP-Verteilung bei der Kompression k_2 (HPSF/T)

Das weitere Vorgehen bei diesem Prozess verläuft ähnlich wie beim hochdruckunterstützten Gefrieren und Auftauen. Im nächsten Schritt erfolgt eine Erhöhung der Wandtemperatur, die für die vollständige Erwärmung der Probe sorgt. In diesem Fall muss die Zeitskala der Erwärmung eine solche Temperaturverteilung im Behälter gewährleisten, dass bei der Dekompression dk_2 zum Normaldruck keine Kristallisation entsteht. Aufgrund der großen Ähnlichkeiten zu den TGP-Verteilungen im vorherigen Kapitel wird auf eine detaillierte Beschreibung der letzten Schritte des hochdruckinduzierten Auftauen verzichtet. Auch die dimensionslosen Kennzahlen der letzten zwei Schritte dieses Prozesses ähneln denen beim hochdruckunterstützten Auftauen.

3.3.3 Numerische Simulation des Phasenübergangs in Hochdruckanlage

Ein Teil dieser Arbeit ist in enger Kooperation mit der Technischen Universität Berlin entstanden. Dabei wurden experimentellen Messungen im Labor des Fachgebiets Lebensmittelbiotechnologie und -prozessentechnik (Prof. Dr. D. Knorr) des Instituts für Lebensmitteltechnologie und Lebensmittelchemie der Technischen Universität Berlin durchgeführt. Das Ziel dieser Zusammenarbeit konzentriert sich auf die weitere Validierung des entwickelten Modells und die Antwort auf die Frage, wie verhält sich das flüssige

Medium unter verschiedenen Drücken in einer Hochdruckanlage. Da zurzeit nur die Temperaturverläufe aus einigen Punkten als Ergebnis des Phasenübergangs von Wasser in der Hochdruckanlage zur Verfügung stehen, gibt die numerische Simulation die Möglichkeit, die Entwicklung der Temperatur-, Geschwindigkeits- und Phasenverteilung zu veranschaulichen.

Bild 36 illustriert den Aufbau der Hochdruckanlage (Unipress, Polen), in welcher die Labormessungen durchgeführt werden. Um stabile thermische Bedingungen während der Untersuchungen zu gewährleisten, befindet sich die Hochdruckzelle in einem Thermobad. Zur Druckmessung bis 1000 MPa ($p^* = 0.82$) dient ein Manometer, welches unmittelbar in der Leitung des Druckmediums installiert ist. Die Untersuchungen erfolgen bei konstantem Druckniveau. Überdies werden die Temperaturverläufe in der Hochdruckzelle registriert.

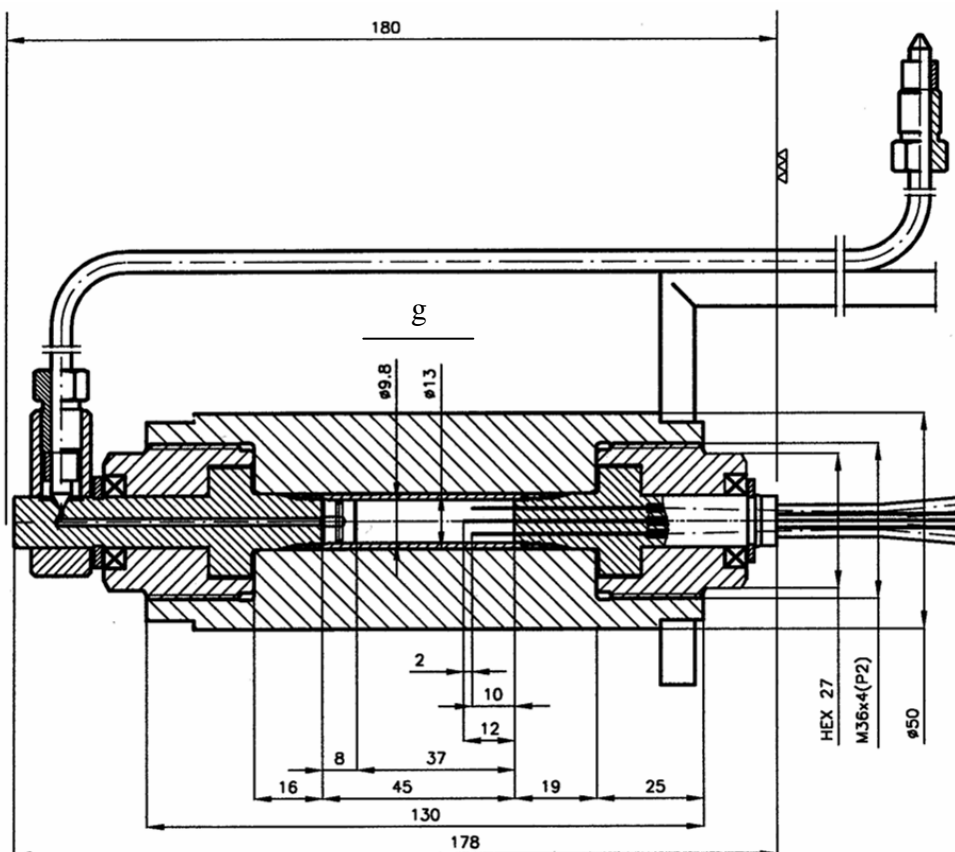


Bild 36: Hochdruckanlage mit dem maximalen Volumen 3.4 ml. Untersuchungen bei folgenden Druckniveaus: 0.1 MPa, 100 MPa und 200 MPa. Temperaturdifferenz zwischen Anfangs- und Phasenübergangstemperatur: jeweils 20 K (Unipress).

Wegen der Symmetrie der Hochdruckanlage wird für die numerischen Simulationen ein zweidimensionaler Schnitt verwendet. Bild 37 demonstriert die Geometrie des

Berechnungsobjektes. Ein feines Berechnungsnetz aus 185×25 finiten Volumen und die Anwendung kleiner Zeitschritte $t^* = 0.2 \text{ s}$ ($\Delta t^* = 1.4 \times 10^{-3}$) sichern in diesem Fall eine konvergierte Lösung. Zum Vergleich mit dem Experiment wird der Temperaturverlauf an dem Punkt numerisch studiert, an welchem sich im Experiment der Temperatursensor befindet. Dabei hängen die Koordinaten des „Messpunktes“ von der Länge des jeweils beim Experiment eingeschalteten Thermoelements ab. Die Modellierung des Wärmeaustausches zwischen Thermobad und Medium erfolgt durch die Vorgabe einer zeitlich abhängigen Temperaturfunktion an allen Behälterwänden. Ähnlich wie im Experiment setzt die numerische Simulation einen konstanten Druck voraus.

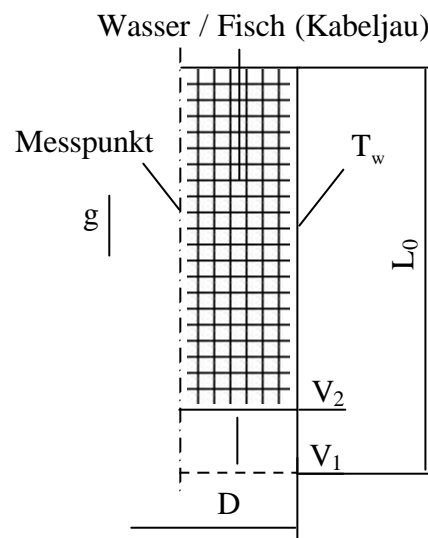


Bild 37: Berechnungsobjekt der Hochdruckzelle

Die Bestimmung der dimensionslosen Größen wird mit den Werten der thermophysikalischen Parameter vom Wasser am Anfang des Prozesses durchgeführt. Wegen der unterschiedlichen Dauer der einzelnen Experimente ist es schwierig, eine Bezugszeit zu wählen, mit der der Vergleich zwischen den Gefrierzeiten möglich wird. In vorliegender Arbeit wird angenommen, dass die Prozesszeit $t^* = 1.0$ ist, wenn das Wasser unter normalem Druck anfängt zu gefrieren (im untersuchten Fall sind das 143 s). Im Unterschied hierzu erweist sich die experimentelle Bestimmung der Prozesszeit unter normalem Druck als einfach zu registrieren. Dies entspricht der Zeit, in welcher der Temperaturanstieg am Messpunkt aufgrund der Freisetzung der Kristallisationsenthalpie bei konstanter Gefriertrate erfolgt.

Die numerischen Untersuchungen des Gefrierprozesses von Wasser werden unter normalem Druck $p^* = 0.0001$ sowie unter erhöhten Drücken $p^* = 0.0818$ und $p^* = 0.1636$ (0.1 MPa, 100 MPa und 200 MPa) durchgeführt. Zur Sicherstellung der Vergleichbarkeit wird der dimensionslose Druck immer bei der Anfangstemperatur des Prozesses unter normalem Druck (293 K) und mit den Stoffwerten bei dieser Temperatur berechnet. Ebenso wird die Temperatur in allen Prozessen mit der Anfangstemperatur skaliert. Um die dimensionslosen Kennzahlen des Prozesses zu bestimmen, wird zuerst der Wert der charakteristischen Geschwindigkeit des Fluids gemäß der Beziehung (2.116) berechnet. Sie nimmt für die untersuchten Druckniveaus die Werte $W_0 = 0.04$ m/s (für $p^* = 0.0001$), $W_0 = 0.045$ m/s (für $p^* = 0.082$) und $W_0 = 0.05$ m/s (für $p^* = 0.16$) an. Hieraus ergeben sich folgende Größen der dimensionslosen Kennzahlen (für die Definitionen der Kennzahlen siehe auch Kapitel 2.3.1):

a) $p^* = 0.0001$ (0.1 MPa) - $Da = 0.01$, $Pr = 7.0$, $Ste = 0.25$, $Ra = 1.82 \times 10^7$, $Gr = 2.6 \times 10^6$ und
 $Ec = 1.3 \times 10^{-9}$,

Tabelle 12: Prozessparameter bei $T_0 = 293$ K und $p = 0.1$ MPa

ρ_0 kg/m ³	998.21	λ_0 W/mK	0.6
c_{p0} J/kgK	4181	α_0 1/K	0.207×10^{-3}
ΔT K	20	t_p s	143
L_f kJ/kg	335	L_0 m	0.04
W_0 m/s	0.04	η_0 kg/ms	1002×10^{-6}

b) $p^* = 0.082$ (100 MPa) - $Da = 0.01$, $Pr = 8.4$, $Ste = 0.28$, $Ra = 1.85 \times 10^7$, $Gr = 2.2 \times 10^6$ und
 $Ec = 1.8 \times 10^{-9}$,

Tabelle 13: Prozessparameter bei $T_0 = 283$ K und $p = 100$ MPa

ρ_0 kg/m ³	1043	λ_0 W/mK	0.61
c_{p0} J/kgK	3942	α_0 1/K	0.26×10^{-3}
ΔT K	20	t_p s	175
L_f kJ/kg	287	L_0 m	0.04
W_0 m/s	0.045	η_0 kg/ms	1300×10^{-6}

c) Druck $p^* = 0.16$ - $Da = 0.01$, $Pr = 10.2$, $Ste = 0.31$, $Ra = 1.63 \times 10^7$, $Gr = 1.6 \times 10^6$ und $Ec = 2.4 \times 10^{-9}$.

Tabelle 14: Prozessparameter bei $T_0 = 273$ K und $p = 200$ MPa

ρ_0 kg/m ³	1082	γ_0 W/mK	0.63
c_{p0} J/kgK	3764	α_0 1/K	0.32×10^{-3}
ΔT K	20	t_p s	240
L_f kJ/kg	240	L_0 m	0.04
W_0 m/s	0.05	η_0 kg/ms	1700×10^{-6}

Die Analyse dieser Kennzahlen belegt, dass die Hochdruckbehandlung Änderungen in thermischen und fluiddynamischen Mechanismen verursacht. Mit steigendem Druck nimmt das Verhältnis von Impulsdiffusion und Wärmediffusion (Pr-Zahl) zu. In umgekehrter Art und Weise ändert sich das Verhältnis zwischen der Auftriebskraft zur Reibungskraft (Gr-Zahl). Die mit dem Druck steigenden Werte der Viskosität und Dichte bewirken zunächst eine höhere Reibungskraft. Sie reduziert aber zugleich die Antriebskraft für natürliche Bewegungsvorgänge. Die Ste-Zahl gibt Auskunft darüber, dass bei hohen Drücken weniger Kristallisationsenthalpie als bei niedrigeren Druckniveaus freigesetzt wird. Kleine Geschwindigkeiten des Fluids und lange Prozesszeiten mindern die Bedeutung der durch die Sr- und Ec-Zahl beschriebenen Mechanismen. Wenn die Durchlässigkeit des Phasenübergangsbereichs als Funktion des Druckes nicht berücksichtigt wird, nimmt die Da-Zahl den gleichen Wert bei allen Untersuchungen an.

Am Anfang des Prozesses wird unter normalem Druck $p^* = 0.0001$ der Behälter mit Wasser mit der Temperatur 293 K ($T^* = 1.0$) gefüllt und in dem temperierten Thermobad mit der Temperatur $T^* = 0.86$ eingetaucht. Aufgrund der einsetzenden Abkühlung unterhalb der Phasenübergangstemperatur (für diesen Druck $T^* = 0.93$) fängt die Probe zu gefrieren an. Die durchgeführten Experimente betrachten zwei weitere Drücke. Dabei ergeben sich folgende Konstellationen: Druck $p^* = 0.082$ – Anfangstemperatur $T^* = 0.97$ und Phasenübergangstemperatur $T^* = 0.90$, Druck $p^* = 0.16$ - Anfangstemperatur $T^* = 0.93$ und Phasenübergangstemperatur $T^* = 0.86$. Die Untersuchungen werden so programmiert, dass der Unterschied zwischen der Anfangs-, Phasenübergangs- und Abkühlungstemperatur möglichst

konstant bei $T^* = 0.07$ gehalten wird. Bild 38 dient dem Vergleich der experimentellen und numerischen Daten.

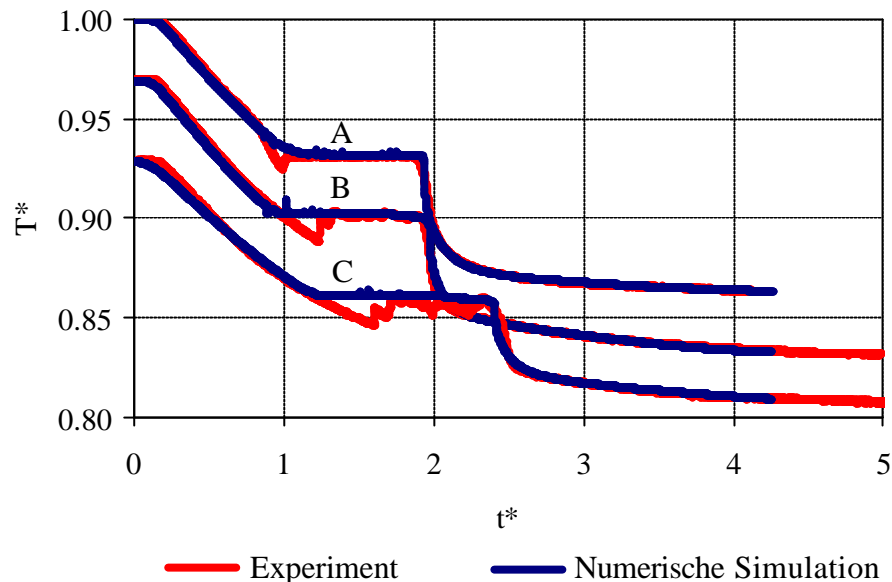


Bild 38: Temperaturcharakteristik am Zentrum der Hochdruckzelle beim Gefrieren von Wasser A) bei Normaldruck, B) bei $p^* = 0.082$ und C) bei $p^* = 0.1636$

Aus diesem Bild lässt sich schlussfolgern, dass der Gefrierprozess bei den unterschiedlichen Druckniveaus in drei Phasen verläuft. In der ersten Phase (Abkühlungsphase) sinkt die Temperatur des Wassers unter die Phasenübergangstemperatur. Das System erweist sich dabei als instabil. Das Gefrieren setzt aber erst dann ein, wenn „Störungen“ vorliegen. Der Störungsmangel in den durchgeführten Experimenten ermöglicht die Beobachtung des Unterkühlungsphänomens (Supercooling).

Die Annahmen zum Berechnungsmodell schließen aber die Unterkühlungsphänomene aus. Infolgedessen weichen die numerischen Ergebnisse von den experimentellen Ergebnissen im Unterkühlungsbereich ab. Nach erfolgter Initialisierung der Kristallbildung wird Kristallisationsenthalpie freigesetzt. Die Temperatur im Messpunkt strebt demgemäß zur Phasenübergangstemperatur.

Aus dem Experiment lässt sich annehmen, dass die Bedingungen für die Keimbildung in allen Fällen gleich sind. Aus den experimentellen Daten kann man des weiteren erkennen, dass die Länge des Plateaus im Unterschied zur Abkühlungsphase mit dem steigenden Druck kürzer wird. Demgemäß verläuft die Phasenumwandlung unter hohem Druck schneller. Die

beschleunigte Phasenumwandlung wird indessen durch die mit dem Druck immer kleiner werdende Kristallisationsenthalpie unterstützt. Da die numerische Simulation keine Unterkühlung berücksichtigt, beginnt das Plateau der numerisch bestimmten Temperaturcharakteristik zu dem Zeitpunkt, an welchem die Temperatur die Phasenübergangstemperatur erreicht hat.

In der dritten Phase des Prozesses wird die Probe weiter abgekühlt. Die Temperatur im Messpunkt nähert sich asymptotisch der Wandtemperatur an.

Das Diagramm auf Bild 38 dokumentiert – mit Ausnahme des Unterkühlungsbereichs – eine sehr gute Übereinstimmung für alle Druckniveaus zwischen dem Experiment und der numerischen Simulation.

Aus den Temperaturcharakteristika in Bild 38 stellt sich heraus, dass sich mit steigendem Druck die Abkühlungszeit um $\Delta t^* = 0.6$ verlängert. An dieser Stelle muss man die Frage beantwortet werden, warum die Prozesse unter hohem Druck insgesamt länger dauern als unter normalem Druck, obwohl sich die thermischen Eigenschaften der Stoffe (z.B. Wärmeleitfähigkeit), die den Wärmetransport beeinflussen, mit zunehmendem Druck verbessern. Während des Phasenübergangs gibt es im vorgestellten System drei Wärmeübergangsbereiche. Von Außen nach Innen gesehen gibt es den Wärmetransport zwischen: a) der Umgebung und dem Behälter, b) dem Behälter und der festen Phase (Eis), c) der festen Phase und dem Fluid. Der Wärmeübergang an der Grenzfläche zwischen dem flüssigen und dem festen Medium wird durch den Wärmeübergangskoeffizient γ beschrieben. Der Wärmetransport durch die Grenze zwischen zwei Materialien kann mit Hilfe der

- Nusselt-Zahl

$$\text{Nu} = \frac{\gamma L}{\lambda}. \quad (3.9)$$

beschrieben werden. Die Nusselt-Zahl kennzeichnet das Verhältnis zwischen dem konvektiven und dem diffusiven Charakter des Wärmeübergangs an der Grenzfläche. In den untersuchten Beispielen befinden sich zwei solcher Grenzflächen. Eine liegt zwischen dem Fluid des Thermobades und der Wand der Hochdruckzelle. Weitere befindet sich im Inneren der Hochdruckzelle – zwischen Wasser und Eis. In vorliegendem Beispiel wird die Nu-Kennzahl mit einer Funktion der Prandtl- und Rayleigh-Zahl bestimmt. Es wird eine

algebraische Funktionen ausgewählt, welche einen großen Bereich der Fälle freier Konvektion abdeckt. Diese Funktion lautet

$$\text{Nu} = C_{\text{Nu}} f(\text{PrGr})^c = C_{\text{Nu}} f(\text{Ra})^c. \quad (3.10)$$

Die Konstante C_{Nu} und c hängen von dem Wert der Ra-Zahl des berücksichtigten Falls ab. Im Bereich der Ra-Zahl $5 \times 10^2 < \text{Ra} < 2 \times 10^7$ - gilt $C_{\text{Nu}} = 0.54$ und $c = 1/4$ [133]. Die Ermittlung der Nu-Zahl für einzelne Druckniveaus ergibt: $\text{Nu} = 35.2$ für $p^* = 0.0001$, $\text{Nu} = 35.4$ für $p^* = 0.082$ und $\text{Nu} = 34.3$ für $p^* = 0.16$. Das Ergebnis zeigt die Abhängigkeit, dass mit der Druckerhöhung von Normaldruck zu $p^* = 0.082$ eine geringe Verbesserung des konvektiven Wärmeaustausches erfolgt (vergl. auch Bild 38 – die Temperaturcharakteristika A und B sind in der Zeit ähnlich ausgelegt). Beim weiteren Anstieg des Druckes - bis zu $p^* = 0.16$ verringert sich im untersuchten Fall die Bedeutung des konvektiven Wärmeaustauschs (vergl. auch Ra-Zahl).

Auf den Wert des Wärmedurchgangskoeffizienten haben einige äußere Bedingungen Einfluss, z.B. Geschwindigkeit des Fluids oder die Temperaturdifferenz. Mit steigendem Druck nehmen die thermodynamischen Eigenschaften der Substanz, wie Wärmeleitfähigkeit und Temperaturleitfähigkeit, zu. Darüber hinaus führen die sinkende Auftriebskraft (siehe Gr-Zahl) und die niedrigere Geschwindigkeiten des Fluids im Behälter (später in diesem Kapitel bestätigt) zu einem kleineren Wärmeübergangskoeffizienten. Im untersuchten Beispiel verläuft also die Abführung der Kristallisationsenthalpie aus dem Wasser bei einem höheren Druckniveau mit niedrigerer Rate als unter normalem Druck. Das Ergebnis lässt sich auf dem Diagramm an der längeren Abkühlungsphase der Probe erkennen.

Nach der vorangeschalteten Analyse der Temperaturverläufe in einem „Messpunkt“ demonstriert das Bild 39 und Bild 41 die Temperatur-, Geschwindigkeits- und Phasenverteilung für Normaldruck $p^* = 0.0001$, Druck $p^* = 0.082$ und Druck $p^* = 0.16$.

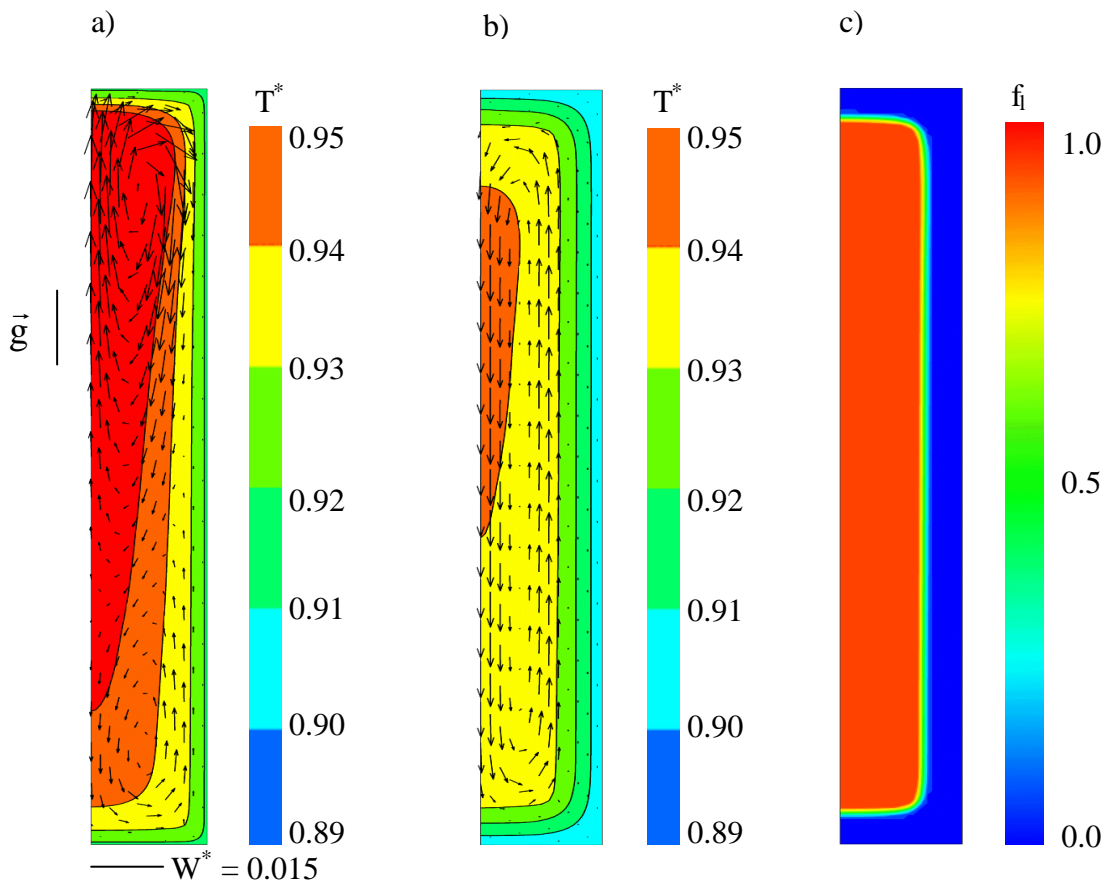


Bild 39: TGP-Verteilung bei Normaldruck a) nach der Zeit $t^* = 0.56$, b) nach der Zeit $t^* = 0.84$ c) nach der Zeit $t^* = 0.84$

Um die Anomalie von Wasser in der Hochdruckzelle zu illustrieren, wird die TGP-Verteilung nach der Zeit $t^* = 0.56$ in Bild 39 a dargestellt. Die Anomalie von Wasser verursacht zwei gegenläufige Wirbel in der Hochdruckzelle. Die Wirbel trennen sich voneinander an der Isotherme mit der Temperatur $T^* = 0.95$, an der die Dichte von Wasser den höchsten Wert hat. Die feste Phase existiert zu diesem Zeitpunkt als dünne Schicht nahe der Wand.

Nach der Zeit $t^* = 0.84$ der Abkühlung erreicht die flüssige Phase in der Probe die Temperatur zwischen der Phasenübergangstemperatur und der Temperatur, bei welcher das Wasser die höchste Dichte hat. Dort findet fortgesetzte Eisbildung statt (siehe Bild 39 b und Bild 39 c). Die Strömung im Behälter bildet einen linksläufigen Wirbel aus. Die Eisschicht hat an der Wand eine konstante Dicke. Dies spricht dafür, dass bei diesen Randbedingungen (kleiner Durchmesser und niedrige Temperatur an allen Wänden) die Wärmeleitung einen größeren

Einfluss auf die Eisform als die Konvektion hat. Die höchste Geschwindigkeit des Fluids liegt bei $W^* = 1.5 \times 10^{-2}$.

Die Temperatur-, Geschwindigkeits- und Phasenverteilung in Bild 40 demonstrieren die Situation nach der Zeit $t^* = 0.84$ des Gefrierprozesses beim Druck $p^* = 0.082$. Unter hohem Druck nimmt die Dichte von Wasser mit abnehmender Temperatur zu. Dies hat zur Folge, dass sich in der Hochdruckzelle schon vom Beginn des Prozesses an nur ein rechtsläufiger Wirbel bildet. Dies impliziert einen anderen Mechanismus des konvektiven Wärmetransports unter hohem Druck. Ähnlich wie unter normalem Druck wächst die Eisschicht von der Wand, aber in diesem Fall ändert sich ihre Dicke nur leicht. Ihre Dicke nimmt an der vertikalen Wand stetig zu. Sehr kleine Geschwindigkeiten im unteren Teil des Behälters deuten auf den Anfang der Phasenumwandlung in diesem Bereich hin. Erste Eiskristalle bauen eine poröse Matrix, welche die Geschwindigkeit des Fluids abbremsen kann. Der hydraulische Transport durch die Strömung bedingt, dass sich die niedrigste Temperatur im unteren Teil der Hochdruckzelle einstellt. Es liegen gute thermische Bedingungen für den Phasenübergang vor. Die Geschwindigkeit wächst auf $W^* = 1.3 \times 10^{-2}$.

Den Gefrierprozess unter dem Druck $p^* = 0.16$ nach der Zeit $t^* = 0.84$ stellt Bild 41 dar. Der abgebildete Fall ähnelt dem vorherigen Prozess in vielerlei Art und Weise. Die rechtsläufige Strömung und die Eisbildung an der Wand und im unteren Teil der Hochdruckzelle werden durch gleiche Mechanismen geprägt.

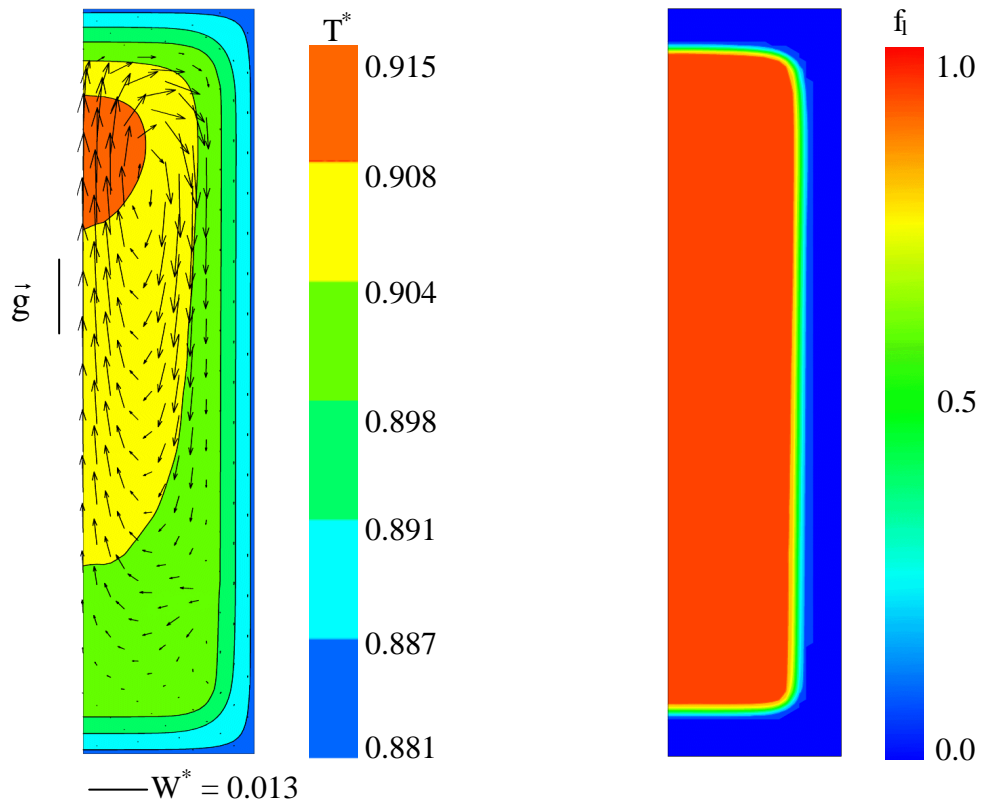


Bild 40: TGP-Verteilung beim Druck $p^* = 0.082$

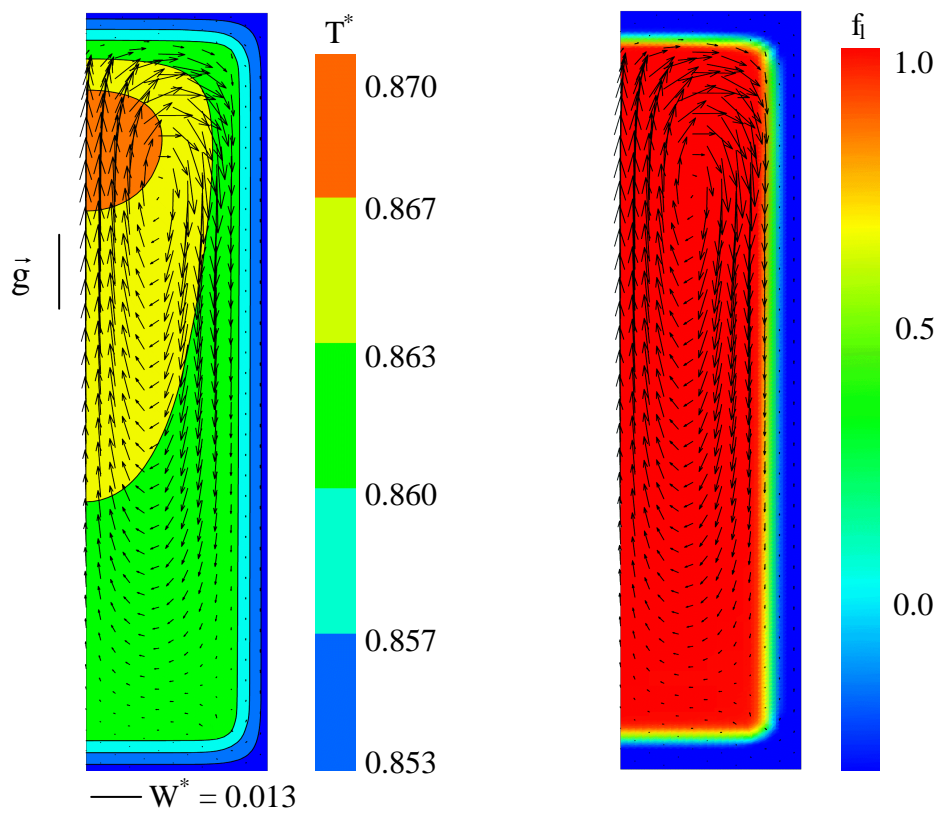


Bild 41: TGP-Verteilung beim Druck $p^* = 0.1636$

3.4 Phasenübergang in festen Lebensmittelsystemen

Der Phasenübergang in festen Lebensmitteln wird in derselben Hochdruckzelle wie bei den Untersuchungen von Wasser im vorherigen Abschnitt durchgeführt (siehe Bild 36 und Bild 37). Im Fokus der vorliegenden Arbeit steht exemplarisch das Gefrieren und Auftauen von Kabeljau. Die Ergebnisse der Untersuchungen des Phasenübergangs für weitere Lebensmittel, wie Kartoffel, Schweinefleisch, Rindfleisch und Putenfleisch werden an anderer Stelle veröffentlicht.

Nach Dimensionsanalyse wird der hochdruckinduzierte Phasenübergang in Kabeljau mit folgenden Kennzahlen beschrieben (vergl. auch Abschnitt 2.3.2 und Tabelle 15):

- a) $p^* = 0.0001$ (0.1 MPa): $Fo = 1.93 \times 10^{-2}$ (Gefrierprozess), $Ste = 0.246$ und $T = 6.06 \times 10^{-2}$,
- b) $p^* = 0.0818$ (100 MPa): $Fo = 2.16 \times 10^{-2}$ (Gefrierprozess), $Ste = 0.338$ und $T = 7.90 \times 10^{-2}$,
- c) $p^* = 0.1636$ (200 MPa): $Fo = 2.21 \times 10^{-2}$ (Gefrierprozess), $Ste = 0.399$ und $T = 8.36 \times 10^{-2}$.

Abweichend von früheren Untersuchungszielen sollen die bisher nicht bekannten thermophysikalischen Parameter von Kabeljau bei hohem Druck mit Hilfe der numerischen Simulation gewonnen werden. Dabei werden die Ergebnisse der numerischen Simulation durch die Variation der gesuchten Parameter (Dichte, Wärmeleitfähigkeit und thermische Kapazität) zur Übereinstimmung mit den experimentellen Daten angepasst. Tabelle 15 stellt die numerisch ermittelten thermophysikalischen Parameter von Kabeljau dar.

Tabelle 15: Thermophysikalische Parameter von Kabeljau

	Druck [MPa]	ρ_l [kg/m ³]	ρ_s [kg/m ³]	λ_l [W/mK]	λ_s [W/mK]	c_{pl} [kJ/kgK]	L_f [kJ/kg]
Kabeljau	0.1	1100	954	0.55	1.40	3.73	267
	100	1160	969	0.60	1.46	3.43	229
	200	1210	984	0.63	1.50	3.38	192

Um den Wert für die Kristallisationsenthalpie zu erhalten, setzt man einen Wassergehalt des Kabeljaus von 80.1 % an. Mit dieser Größe wird der Wert der Kristallisationsenthalpie für reines Wasser in der Abhängigkeit vom Druck (in MPa) [96]

$$L_f = 3.114 \times 10^{-3} p^3 - 1.292 p^2 - 3.379 \times 10^2 p + 3.335 \times 10^5 \quad [\text{J} / \text{kg}] \quad (3.11)$$

multipliziert und als diejenige von Kabeljau genommen.

Der Dimensionslose Druck p^* wird mit Stoffwerten von Kabeljau bei normalem Druck und mit der Anfangstemperatur des Prozesses normiert. Bei der Dimensionsanalyse stellt sich heraus, dass die Wärmeleitung in festen Lebensmitteln von der Hochdruckbehandlung beeinflusst wird.

Die instationäre Wärmeleitung während des Gefrierprozesses wird durch die mit dem Druck steigende Fo-Zahl (siehe auch Abschnitt 2.3.2) charakterisiert. Die Fo-Zahl beschreibt auch die dimensionslose Zeit des Prozesses.

Die Zunahme der Fo-Zahl bei Druckbeaufschlagung beruht vor allem auf der Änderung der Temperaturleitfähigkeit des Mediums. Die Temperaturleitfähigkeit von nicht gefrorenen und gefrorenen Lebensmitteln nimmt mit steigendem Druck zu. Hierdurch beschleunigt sich der Temperatursausgleich in der Probe. Wie oben erwähnt charakterisiert die Ste-Zahl die mit dem Druck abnehmende Kristallisationsenthalpie. Zusätzlich wird der Wert T für die Bestimmung des Terms mit der Kristallisationsenthalpie in der Energiegleichung (2.130) benötigt.

Bild 42 und Bild 43 demonstrieren die Temperaturcharakteristika des Gefrier- und Auftauprozesses vom Zentrum der Probe für alle drei untersuchten Druckniveaus.

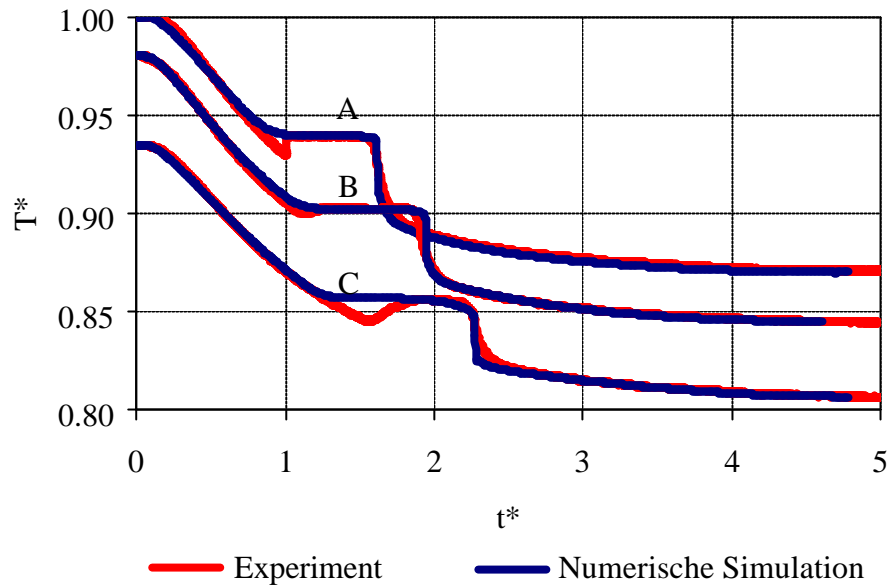


Bild 42: Temperaturcharakteristik in der Mitte der Hochdruckzelle beim Gefrieren von Kabeljau A) beim Normaldruck $p^* = 0.0001$, B) bei $p^* = 0.0818$ und C) bei $p^* = 0.1636$

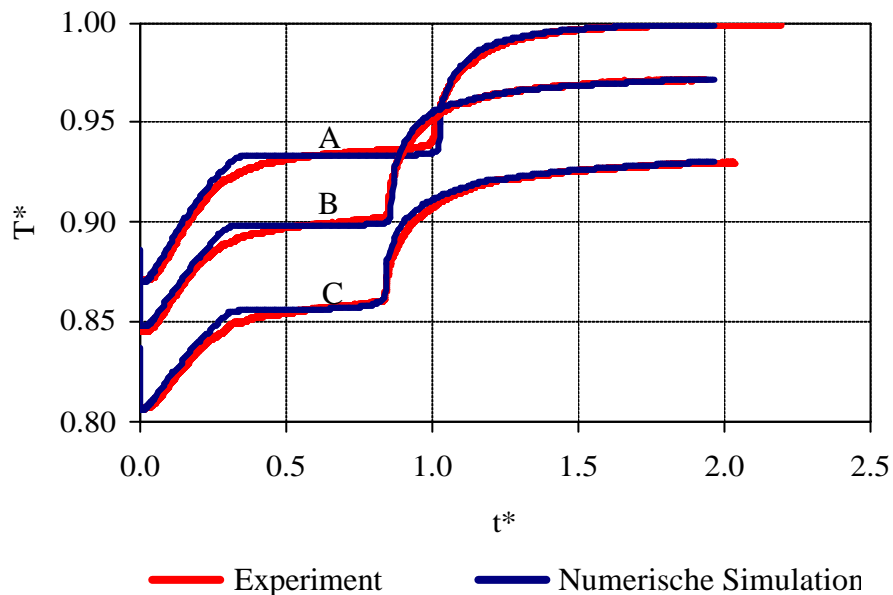


Bild 43: Temperaturcharakteristik in der Mitte der Hochdruckzelle beim Auftauen von Kabeljau A) beim Normaldruck $p^* = 0.0001$, B) bei $p^* = 0.0818$ und C) bei $p^* = 0.1636$

Nach diesen auf die Bestimmung der thermophysikalischen Parameter orientierten Studien wird nachfolgend der Ablauf des Gefrier- und Auftauprozesses vorgestellt. Am Anfang des Prozesses werden entsprechend vorbereitete Lebensmittelproben in der Hochdruckzelle platziert, auf das Druckniveau $p^* = 0.0001$, $p^* = 0.0818$ und $p^* = 0.1636$ komprimiert und unter konstanten Druckbedingungen gehalten. Durch die niedrige Temperatur an der Wand tritt nach kurzer Zeit die Phasenumwandlung auf. Der Prozess wird so lange fortgeführt, bis sich die Temperatur in der gesamten Probe der Abkühlungstemperatur an der Wand annähert. Um die Dauer einzelner Prozessphasen zwischen den Experimenten zu vergleichen, wird die Prozesszeit für das Gefrieren $t = 230$ s ($t^* = 1.0$), bei welcher unter normalem Druck der Phasenübergang anfängt, als Referenzwert festgelegt. Für den Auftauprozess wird die Prozesszeit mit der Zeit $t = 356$ s ($t^* = 1.0$), bei welcher das Schmelzen des Eises beendet ist, bestimmt. Zur Bezugstemperatur wird die Anfangstemperatur des Gefrierprozesses gewählt. Die Temperaturcharakteristika in Bild 42 und Bild 43 zeigen den Prozessverlauf von dem Moment an, an dem das Thermoelement auf der äußeren Seite der Hochdruckzelle eine niedrigere Temperatur des Thermobades registriert.

In Bild 42 kann man feststellen, dass, obwohl die Hochdruckbehandlung bessere thermische Bedingungen für den Wärmeübergang ergibt, die Prozesszeiten mit steigendem Druck immer länger werden. Dies stimmt überein mit dem in vorherigen Abschnitt 3.3.3 beschriebenen Verhalten beim Gefrieren von Wasser. Der Wärmeübergang an der Grenzoberfläche zwischen der ungefrorenen Phase und der gefrorenen Phase verläuft besser unter niedrigerem Druck. Die umgekehrte Situation tritt beim Auftauen von Kabeljau auf (siehe Bild 43). Das schnellere Auftauen von Kabeljau unter hohem Druck wird nicht nur durch höhere Temperaturleitfähigkeit und kleinere Kristallisationsenthalpie, sondern auch durch die Bedingungen an der Grenzfläche zwischen aufgetautem Kabeljaugewebe und dem Behälter unterstützt.

Da die angenommene makroskopische Betrachtungsweise der Phasenübergangsprozesse keine Unterkühlungs- und Keimbildungsmechanismen berücksichtigt, treten die größten Unterschiede zwischen den Temperaturcharakteristika des Experiments und der numerischen Simulation genau im Phasenübergangsbereich auf. In der Nähe der Phasenumwandlungstemperatur kommen zusätzlich die Veränderungen der Struktur der Substanz und starke Änderungen in den thermophysikalischen Parametern vor. Die exakte Simulation des realen Prozesses erweist sich demgemäß als sehr kompliziert. Jedoch kann

man trotz der Komplexität des Problems eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen und numerischen Ergebnissen feststellen (siehe Bild 42 und Bild 43). Die gute Übereinstimmung drückt ebenfalls die Validierung des angewendeten Modells aus.

Die Temperatur- und Phasenverteilung in der Kabeljauprobe nach der Zeit $t^* = 1.30$ für den Gefrierprozess und nach der Zeit $t^* = 0.56$ für den Auftauprozess demonstrieren die Bilder Bild 44 - Bild 47.

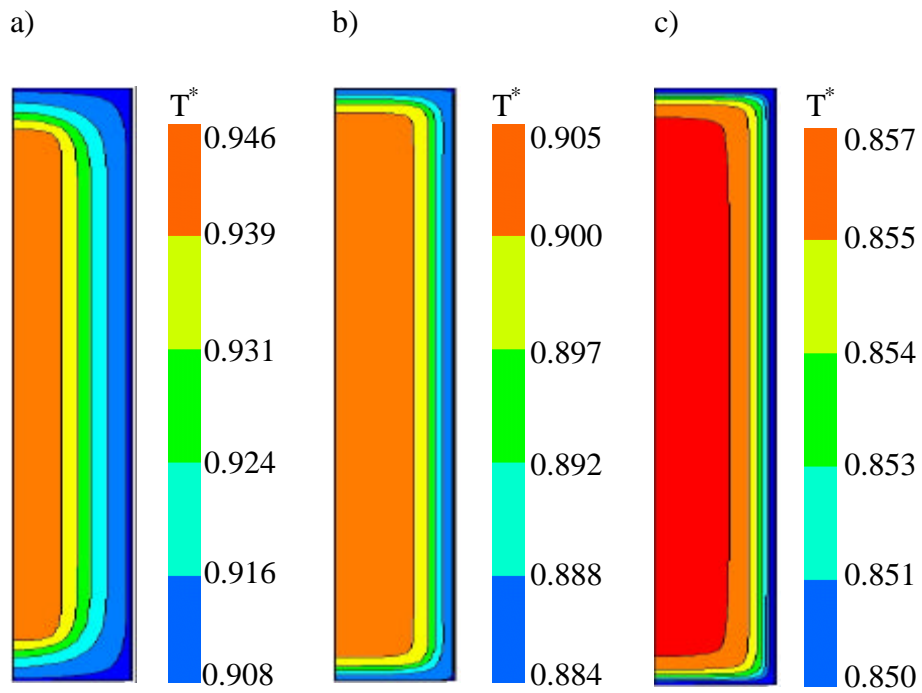


Bild 44: Temperaturverteilung beim Gefrieren von Kabeljau nach der Zeit $t^* = 1.30$, a) Druck $p^* = 0.0001$, b) Druck $p^* = 0.082$ und c) Druck $p^* = 0.16$

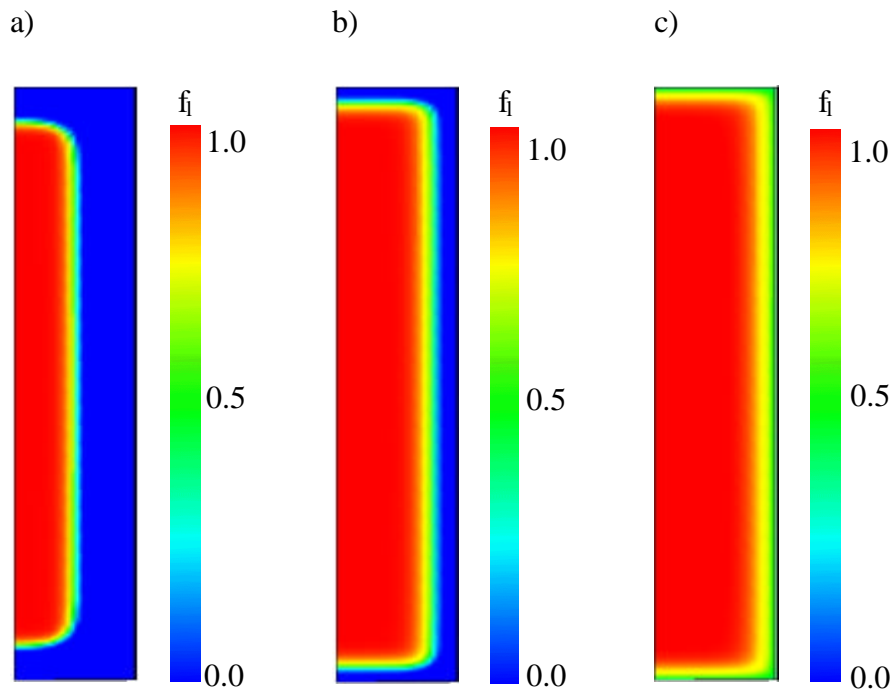


Bild 45: Phasenverteilung beim Gefrieren von Kabeljau nach der Zeit $t^* = 1.30$, a) Druck $p^* = 0.0001$, b) Druck $p^* = 0.082$ und c) Druck $p^* = 0.16$

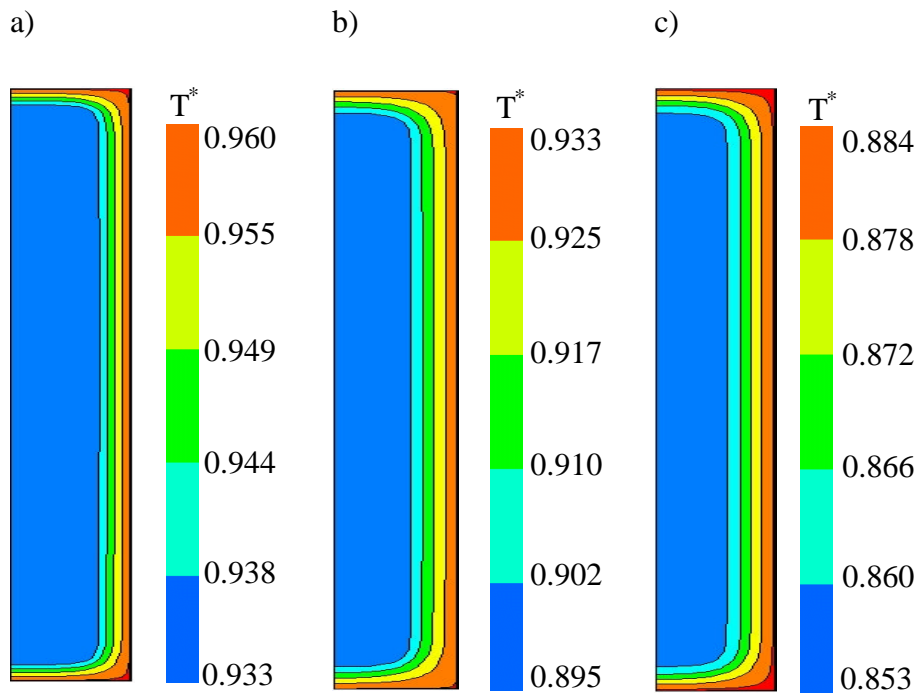


Bild 46: Temperaturverteilung beim Auftauen von Kabeljau nach der Zeit $t^* = 0.562$, a) Druck $p^* = 0.0001$, b) Druck $p^* = 0.082$, c) Druck $p^* = 0.16$

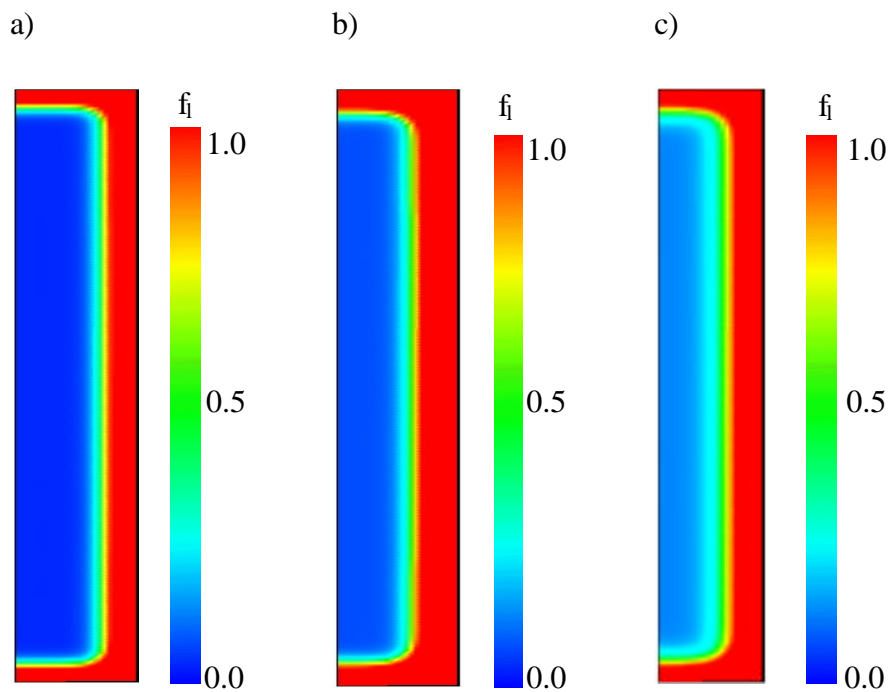


Bild 47: Phasenverteilung beim Auftauen von Kabeljau nach der Zeit $t^* = 0.562$, a) Druck $p^* = 0.0001$, b) Druck $p^* = 0.082$, c) Druck $p^* = 0.16$

Aus der Temperaturverteilung in Bild 44 kann man die Analyse des Gefrierprozesses anhand der Temperaturcharakteristika und Dimensionsanalyse bestätigen. Geringere Temperaturleitfähigkeit unter normalem Druck geht mit größeren Temperaturunterschieden in der Hochdruckzelle einher. Bild 45 zeigt einen viel weiter fortgeschrittenen Phasenübergang unter normalem Druck als unter beiden Hochdruckniveaus. Die feste Phase ($f_1 = 0$) erreicht unter normalem Druck $p^* = 0.0001$ in der Zeit $t^* = 1.30$ über die Hälfte des Behälterradius. Nach der gleichen Zeit fängt der Phasenübergang unter hohem Druck $p^* = 0.16$ an der Wand an.

Die große Bedeutung des Wärmeübergangs zwischen aufgetautem Kabeljaugewebe und der Wand des Behälters dokumentiert die sich einstellende Temperaturverteilung während des Auftauprozesses (siehe Bild 46). Der Hochdruck fördert den Wärmeaustausch an der Grenzfläche. Dies beschleunigt den Phasenübergang. Schnelleres Auftauen unter hohem Druck wird ebenfalls durch den im größeren Volumen gleichzeitig verteilten Phasenumwandlungsbereich und den kleineren Wert der Schmelzenthalpie bewirkt (siehe Bild 47).

4. ZUSAMMENFASSUNG

Die Hochdruckbehandlung von Lebensmitteln führt zu neuen Möglichkeiten bei der Prozess- und Produktentwicklung. Diese moderne Technologie bietet eine produktschonendere Bearbeitung von Rohstoffen und Produkten im Vergleich zu den traditionellen „Temperatur-Zeit“ Prozessen. Die Anwendungsgebiete liegen unter anderen bei der Inaktivierung von Enzymen, Pasteurisation und Phasenumwandlungsvorgängen.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Erforschung von Gefrier- und Auftauprozessen von Lebensmitteln unter Hochdruck. Die Vorteile des hochdruckinduzierten Gefrierens und Auftauens im Vergleich zu traditionellen Prozessen bestehen in der Geschwindigkeit des Phasenübergangs, kleineren und homogener verteilten Eiskristallen und geringerer Beschädigung der fleischlichen und pflanzlichen Gewebe.

Da fast alle Lebensmittel Wasser beinhalten, dient das Druck-Temperatur- Phasendiagramm von Wasser als Basis für experimentelle Untersuchungen und die Modellierung des Gefrierens und Auftauens unter Hochdruckbedingungen. Die experimentellen Methoden liefern zwar Informationen über die Phasenübergangsprozesse, das Verhalten der Produkte und die Einflüsse der verschiedenen Bestandteile des Produktes während des Gefrier- und Auftauprozesses, haben aber beschränkte Möglichkeiten bei der Darstellung solcher Parameter wie z. B. die Temperatur- und Geschwindigkeitsverteilung. An dieser Stelle erweisen sich die numerischen Methoden als besonders effektive Forschungsmittel.

Bei der Modellierung und numerischen Simulation der Phasenübergänge unter normalem Druck wird der Wärmetransport in der diffusiven und konvektiven Form in vielen Literaturuntersuchungen betrachtet. Im Gegensatz dazu beschränkt sich bisher die Modellierung der Gefrier- und Auftauprozesse unter hohem Druck nur auf diffusive Wärmetransporteffekte. Die vorliegende Arbeit stellt erstmalig die Mechanismen der konvektiven Wärmetransportvorgänge bei hochdruckinduzierten Phasenübergänge dar.

Die Hauptziele der Arbeit sind die mathematische Beschreibung, die numerische Simulation und die Analyse der Phasenübergangsprozesse in flüssigen (am Beispiel von Wasser) und festen Lebensmitteln während der Hochdruckbehandlung. Zur Beschreibung der fluiddynamischen und thermodynamischen Mechanismen des Hochdruckprozesses in allgemeiner Form dient eine ausführliche Dimensionsanalyse. Um die Unterschiede zwischen

dem Verlauf des Phasenübergangs unter normalem und hohem Druck festzustellen, werden die Phasenumwandlungen zunächst unter Atmosphärendruck simuliert und mit denjenigen unter hohem Druck verglichen. Hierbei wird die zeitliche Entwicklung der räumlichen Temperatur-, Phasen- und Geschwindigkeitsverteilung in unterschiedlich stark komprimierten Lebensmitteln während des Phasenübergangs betrachtet. Bei der Analyse des Phasenübergangs in flüssigen Lebensmitteln wird der Einfluss der Fluidbewegung auf den Erstarrungsprozess untersucht. Darüber hinaus werden die Unterschiede zwischen den in der Praxis verwendeten hochdruckinduzierten und hochdruckunterstützten Gefrieren und Auftauen analysiert. Mithilfe der experimentellen Ergebnisse werden thermophysikalische Parameter von festen Lebensmitteln bestimmt und die Temperatur- und Phasenverteilung in der Hochdruckzelle diskutiert.

Die Grundlage für das mathematische Modell bilden die Erhaltungssätze für Masse, Energie und Impuls für kompressible Medien. Dabei wird angenommen, dass das betrachtete Lebensmittel stofflich homogen ist. Darüber hinaus wird ein newtonsches Fluid vorausgesetzt. Das Fluid sei des weiteren chemisch inert und nicht elektrisch geladen. Im hergeleiteten Modell werden für die Beschreibung der Relationen zwischen Wärmestrom und Temperaturgradient nur die Grundeffekte wie newtonsches Verhalten oder die fouriersche Wärmeleitung berücksichtigt. Überlagerungseffekte werden nicht einbezogen.

Um sehr komplexe numerische Beschreibungen der Interaktionen zwischen zwei sich bewegenden Phasen zu vermeiden wird angenommen, dass im Bereich zwischen der flüssigen und der festen Phase ein dendritisches Modell gilt. Die feste Phase soll überdies ruhen.

Die thermophysikalischen Eigenschaften von hochdruckbehandeltem Wasser, d. h. Dichte, Viskosität, Wärmeleitfähigkeit und thermische Kapazität, hängen von der Temperatur und dem Druck ab. Der Phasenübergang wird mithilfe der Enthalpie-Porosität-Methode modelliert. Das Phasenübergangsmodell wird durch Modifikationen der in kommerziellen Programmen existierenden Grundgleichungen integriert. Durch die Berechnungen mit den gekoppelten Grundgleichungen wird gleichzeitig der Einfluss des diffusiven und konvektiven Wärmetransports auf die zeitliche Entwicklung der räumlichen Temperatur- und Geschwindigkeitsverteilung während des Phasenübergangs berücksichtigt.

Bei der Dimensionsanalyse der Erhaltungssätze werden zwei Konvektionsfälle betrachtet. Der Prozess mit Gesamtkonvektion (Druckaufbau und Druckabbau) und der mit nur rein freier Konvektion (Druckhaltephase). Den Phasenübergang mit der Gesamtkonvektion beschreiben

die Kennzahlen von Prandtl, Reynolds, Eckert, Froude, Stefan und Darcy. Bei der dimensionslosen Beschreibung der Prozesse mit nur rein freier Konvektion dient die Gr-Zahl zusätzlich der Berücksichtigung der Auftriebskraft. Die Temperaturerhöhung der komprimierten Substanzen lässt sich aus der thermischen Energiegleichung ableiten. Den dimensionslosen Temperaturanstieg aufgrund der Kompression drückt die Kennzahl Π_T aus. Diese Kennzahl hängt vom thermischen Ausdehnungskoeffizient und von der Anfangstemperatur des Prozesses ab. Höhere Werte des Ausdehnungskoeffizienten des hochdruckbehandelten Mediums deuten auf höhere Temperaturzunahme aufgrund der Kompression hin. Eine höhere Anfangstemperatur des Prozesses fördert ebenso den größeren Temperaturanstieg.

Die Phasenumwandlung im festen Lebensmittel wird durch die Fourier- und Stefan-Kennzahl beschrieben. Nach der Analyse der experimentellen und numerischen Ergebnisse stellt sich heraus, dass sich die Wärmeübertragung an der Grenzfläche zwischen der ungefrorenen und der gefrorenen Substanz mit dem Druck verringert.

Die dimensionslosen Gruppen in den Erhaltungssätzen zeigen, dass nicht alle thermofluidodynamischen Mechanismen von gleich großer Bedeutung sind. Kleine Geschwindigkeiten des Fluids ergeben sehr kleine Werte für die Eckert-Zahl, was zur Vernachlässigung von einigen Termen führen kann. Es handelt sich vor allem um den Beitrag der kinetischen Energie und der irreversiblen Umwandlung von kinetischer in thermische Energie in der Energiebilanz.

Die Kristallisationsenthalpie im Energieerhaltungssatz wird durch die Ste-Zahl ausgedrückt. Die mit dem Druck steigende Ste-Zahl kennzeichnet einen der technologischen Vorteile der Phasenübergänge in Lebensmittel unter hohem Druck, nämlich die sinkende Kristallisationsenthalpie der Lebensmittel. Das Verhältnis von diffusivem zu konvektivem Wärmetransport wird in der Energiebilanz bei Konvektion durch die dimensionslose Gruppe von $Pr Re$ und bei rein freier Konvektion durch $Pr Gr$ beschrieben. Die im Impulserhaltungssatz auftretende dimensionslose Gruppe von $Da Re$ gibt Auskunft über die Abbremsung der Geschwindigkeit des Fluids im Phasenübergangsbereich durch die Durchlässigkeit des teilweise oder vollständig gefrorenen Mediums.

Eine mathematisch-analytische Betrachtung der direkten Kompression einer als reibungsfrei postulierte flüssige Substanz zeigt, dass die Geschwindigkeit des Fluids im Behälter linear von der zwischen Kolbengeschwindigkeit und Entfernung des gegebenen Punktes zum

Kolben abhängt. Im Unterschied dazu wird die Geschwindigkeitsverteilung von realen Systemen durch unterschiedliche Störungen beeinträchtigt. Lokale Dichteänderungen der einzelnen Stoffe von Mehrkomponentensystemen, Reibung des Fluids an der Wand und Wärmeleitung durch die Wände beeinflussen die Bildung freier Konvektion im Behälter. Dies lässt den Schluss zu, dass sich die während der Kompression anwesende Konvektion entscheidend auf die Inhomogenität des Produktes nach der Hochdruckbehandlung auswirkt.

Um die Funktion und die Einsatzmöglichkeiten des Modells zu prüfen, werden die Berechnungen anfänglich unter atmosphärischen Druck durchgeführt. Die ausführliche Beschreibungen der thermophysikalischen Eigenschaften des Wassers unter normalem Druck und einige numerische Beispiele in der Literatur ermöglichen eine gute Validierung des Modells. Die Berechnungen werden zweistufig durchgeführt. Um die Simulation des Phasenübergangs zu erleichtern, wird zuerst freie Konvektion im Behälter numerisch erzeugt. Die Ergebnisse aus diesen Berechnungen dienen als Anfangsbedingungen für die Simulation des Gefrierprozesses. Die anfänglich zur kalten Wand parallele Entwicklung der Eisschicht wird immer stärker durch die Konvektion mit ihrer beiden aufgrund der Anomalie des Wassers entstandenen Wirbel beeinflusst. Der Vergleich mit experimentellen Daten aus der Literatur zeigt eine sehr gute Übereinstimmung zwischen beiden Ergebnissen.

Um die Unterschiede zwischen dem Phasenübergang unter normalem und hohem Druck zu beobachten und zu analysieren, wird des weiteren ein Gefrierprozess in derselben Geometrie, mit gleichen thermischen Bedingungen, aber mit höherem Druck durchgeführt. Aufgrund der mit steigendem Druck und sinkender Temperatur zunehmenden Dichte entstehen unter Hochdruck große Unterschiede in der Konvektion im Vergleich zum Versuch unter normalem Druck.

Die Ergebnisse der numerischen Simulation der hochdruckunterstützten und hochdruckinduzierten Phasenumwandlung geben Hinweise auf die Unterschiede der Eisbildungsmechanismen. Außerdem liefern sie sehr wichtige Informationen über einzelne Phasen des Kreisprozesses und ihrer Zeitskalen. Beide Prozesse haben auch eine für die Praxis sehr nützliche Gemeinsamkeit. Die Dekompression von hohem zu normalem Druck verursacht die Bildung einer nahezu homogenen Temperaturverteilung im Behälter. Dies ermöglicht die vollständige Kristallisation unter atmosphärischen Druckbedingungen und eine weitere Abkühlung der Probe in sehr kurzer Zeit.

Ein Teil dieser Arbeit beruht auf einer engen Kooperation mit der Technischen Universität Berlin. Die experimentellen Messungen des Phasenübergangs in Wasser und in Fisch (Kabeljau) werden im Labor des Fachgebiets Lebensmittelbiotechnologie und – prozesstechnik (Prof. Dr. D. Knorr) des Instituts für Lebensmitteltechnologie und Lebensmittelchemie der Technischen Universität Berlin durchgeführt. Das Experiment und die numerische Simulation erfolgen auf drei verschiedenen Druckniveaus. Die Ergebnisse des Phasenübergangs im Wasser bestätigen die in der Literatur beschriebenen Mechanismen und offenbaren einige neue, sehr interessante Erkenntnisse. Hohe Drücke beschleunigen Phasenübergänge durch die sich ändernden thermophysikalischen Parameter von Wasser und die abnehmende Kristallisationsenthalpie. Aus der Dimensionsanalyse des Phasenübergangs von Wasser stellt sich unter anderem heraus, dass die Ra-Zahl mit zunehmendem Druck immer kleiner wird. Dies entspricht einer Verschiebung im Verhältnis von diffusivem zu konvektivem Wärmetransports. Darüber hinaus deutet der mit dem steigenden Druck abnehmenden Wert der Nusselt-Zahl auf die Änderungen bei der Wärmeübertragung an der Grenzfläche – Wasser und Eis hin.

Die numerische Simulation und die experimentelle Untersuchung des Phasenübergangs im festen Lebensmittel bestätigen die beschleunigte Phasenumwandlung unter hohem Druck. In der vorliegenden Arbeit wird der Phasenübergang im festen Lebensmittel am Beispiel von Fisch – Kabeljau analysiert. Im Fall der Festkörper werden die thermischen Prozesse mit der Fourier-Zahl, Stefan-Zahl und dem dimensionslosen Temperaturverhältnis zwischen der Phasenübergangs- und der Anfangstemperatur beschrieben. Mit steigendem Druck wird die zunehmende Fourier-Zahl hauptsächlich durch die Temperaturleitfähigkeit beeinflusst. Die Stefan-Zahl erreicht - ähnlich wie für Wasser - mit zunehmendem Druck einen höheren Wert. Dies kennzeichnet die abnehmende Bedeutung der Kristallisationsenthalpie in der Energiebilanz.

Durch die Anpassung der numerischen an die experimentellen Ergebnisse werden hier anfänglich nicht bekannte thermophysikalische Parameter von Lebensmittel unter Hochdruck bestimmt. Es hat sich bestätigt, dass die Werte von Wärmeleitfähigkeit und Dichte mit steigendem Druck zunehmen. Im Unterschied dazu nimmt der Wert der thermischen Kapazität mit steigendem Druck ab. Die während der Phasenumwandlung im Bereich von Eis I freigesetzte Kristallisationsenthalpie wird bis zu 28 % kleiner.

In der vorliegenden Arbeit werden einige thermofluiddynamische Aspekte der Phasenumwandlung unter Hochdruck in Lebensmitteln erforscht. Jedoch bleiben zu diesem Thema noch viele Fragen offen. Die Problematik des Phasenübergangs in Lebensmitteln kann künftig aus sehr unterschiedlichem Blickwinkel untersucht werden:

- Erweiterung des mathematischen Modells für andere Erstarrungsvorgänge,
- Modellierung der Phasenumwandlung von Wasser in Eis III-VII,
- Berücksichtigung der Unterkühlungsphänomene,
- weitere experimentelle Untersuchungen und numerische Simulationen um thermophysikalische Parameter von Lebensmitteln als Funktion der Temperatur und des Drucks zu ermitteln.

Die meisten Lebensmittel werden in der Verpackung hochdruckbehandelt. Die ersten Ergebnisse einer numerischen Simulation in einem verpackten Lebensmittel während der Hochdruckbehandlung – auf welche hier nicht eingegangen wird - weisen auf bedeutsame Temperaturunterschiede in den auf unterschiedlicher Höhe im Behälter lokalisierten Verpackungen hin. Weitere Untersuchungen in diesem Bereich sollten demgemäß den Einfluss der thermischen Inhomogenität des verpackten Produktes auf die Phasenumwandlungsvorgänge studieren.

5. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] B.H. Hite, The effect of pressure in the preservation of milk. West Virginia Agricultural Experiment Station, Morgantown, Bulletin 58 (1899) 15-35
- [2] P.W. Bridgman, The coagulation of albumen by pressure, *J. Biol. Chem.* 19 (1914) 511-512
- [3] P.W. Bridgman, The thermal conductivity of liquids under pressure, *Proc. Am. Acad. Arts Sci.* 59 (1923) 141-169
- [4] J. Raso, G.V. Barbosa-Cánovas, Nonthermal Preservation of foods using combined processing techniques, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 43 (3) (2003) 265-285
- [5] M.F. San Martin, G.V. Barbosa-Canovas, B.G. Swanson, Food Processing by High Hydrostatic Pressure, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 42 (6) (2002) 627-645
- [6] J.C. Cheftel, Effects of high hydrostatic pressure on food constituents: an overview, Ed.: C. Balny, R. Hayaschi, K. Hermans, P.Masson, *High Pressure and Biotechnology* (1992) 195-209
- [7] D. Knorr, Advantages, opportunities and challenges of high hydrostatic pressure application to food systems, *Proceedings of the International Conference on High Pressure Bioscience and Biotechnology*, Kyoto, Japan, Ed.: R. Hayashi, C. Balny, *High Pressure Bioscience and Biotechnology* (1996) 279-287
- [8] M. K.-H. Pfister, P. Butz, V. Heinz, L.I. Dehne, D. Knorr, B. Tauscher, Influence of high pressure treatment on chemical alterations on foods, A literature review, *Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin*, 03 (2001)
- [9] T. Makita, Application of high pressure and thermophysical properties of water to biotechnology, *Fluid Phase Equilibria* 76 (1992) 87-95
- [10] B. Krebbers, A.M. Matser, M. Koets, R.W. Van den Berg, Quality and storage-stability of high-pressure preserved green beans, *Journal of Food Engineering* 54 (2002) 27-33
- [11] B. Krebbers, A.Matser, M. Koets, P. Bartels, R.W. Van den Berg, High pressure-temperature processing as an alternative for preserving basil, *High Pressure Research* 22 (2002) 711-714
- [12] R.S. Meyer, Ultra high pressure, high temperature food preservation process, US6017572, Meyer, Tacoma, WA 98443, USA
- [13] P. Butz, R. Edenharder, A.F. Garcia, H. Fister, C. Merkel, B. Tauscher, Changes in functional properties of vegetables induced by high pressure treatment, *Food Research International* 35 (2002) 295-300

-
- [14] A.J. Trujillo, M. Capellas, J. Saldo, R. Gervilla, B. Guamis, Applications of high-hydrostatic pressure on milk and dairy products: a review, *Innovative Food Science and Emerging Technologies* 3 (2002) 295-307
- [15] F. Harte, M. Amonte, L. Luedecke, B.G. Swanson, G.V. Barbosa-Canovas, Yield stress and microstructure of set yogurt made from high hydrostatic pressure-treated full fat milk, *Journal of Food Science* 67 (2002) 2245-2250
- [16] D. Fachin, A. van Loey, A. Indrawati, L. Ludikhuyze, M. Hendrickx, Thermal and high-pressure inactivation of tomato polygalacturonase: A kinetic study, *Journal of Food Science* 67 (2002) 1610-1615
- [17] C. Hartmann, Numerical simulation of thermodynamic and fluid-dynamic processes during the high-pressure treatment of liquid food systems, *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 3 (2002) 11-18
- [18] C. Hartmann, A. Delgado, Numerical simulation of convective and diffusive transport effects on a high-pressure-induced inactivation process, *Biotechnology and Bioengineering* 79 (1) (2002) 94-104
- [19] C. Hartmann, A. Delgado, J. Szymczyk, Convective and Diffusive Transport Effects in a High Pressure Induced Inactivation Process of Packed Food, *Journal of Food Engineering* 59 (2003) 33-44
- [20] B. Rademacher, Hochdruckbehandlung von Milch – Untersuchung zur Inaktivierung von Mikroorganismen und Enzymen und deren kinetische Beschreibung, *Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 14, Nr. 96*, Düsseldorf: VDI
- [21] P. Först, F. Werner, A. Delgado, The viscosity of water – especially at subzero degrees centigrade, *Rheologica Acta* 39 (2000) 566-573
- [22] P. Först, In-situ Untersuchungen der Viskosität fluider, komprimierter Lebensmittel, Dissertation, TU München, 2002
- [23] M. Pehl, A. Delgado, An in-situ technique to visualize temperature and velocity fields in liquid biotechnical substances at high pressure, In H. Ludwig, Heidelberg: Springer, *Advances in High Pressure Bioscience and Biotechnology* (1999) 519 - 522
- [24] M. Pehl, F. Werner, A. Delgado, First visualization of temperature fields in liquids at high pressure, *Experiments in Fluids* 29 (2000) 302-304
- [25] K. Hayakawa, Y. Ueno, S. Kawamura, T. Kato, R. Hayashi, Microorganism inactivation using high-pressure generation in sealed vessels under sub-zero temperature, *Applied Microbiology Biotechnology*, 50 (1998) 415-418

-
- [26] M. Hugas, M. Garriga, J.M. Monfort, New mild technologies in meat processing: high pressure as a model technology, *Meat Science* 62 (2002) 359-371
- [27] J.C. Cheftel, J. Culioli, Effects of high pressure on meat: a review, *Meat Science* 46 (1997) 211-236
- [28] Y. Lambert, G. Demazeau, A. Largeteau, J.M. Bouvier, S. Laborde-Croubit, M. Cabannes, Packing for high-pressure treatments in the food industry, *Packing Technology and Science*, 13 (2000) 63-71
- [29] A. Delgado, Chr. Hartmann, Pressure treatment of food: instantaneous but not homogeneous effect, *Proceedings of the 2nd International Conference on High Pressure Bioscience and Biotechnology*, Ed. R. Winter, *Advances in High Pressure Bioscience and Biotechnology Dortmund* (2003) 459-464
- [30] B. Li, D.-W. Sun, Novel methods for rapid freezing and thawing of foods – a review, *Journal of Food Engineering*, 54 (2002) 175-182
- [31] P.W. Bridgman, Water in the liquid and five solid forms under pressure, *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences*, 47 (1912) 439-558
- [32] J.C. Cheftel, M. Thiebaud, E. Dumay, Pressure-assisted freezing and thawing of foods: a review of recent studies, *High Pressure Research* 22 (2002) 601-611
- [33] J.C. Cheftel, J. Levy, E. Dumay, Pressure-assisted freezing and thawing: principles and potential applications, *Food Reviews International*, 16 (4) (2000) 453-483
- [34] M.T. Kalichevsky, D. Knorr, P.J. Lillford, Potential food applications of high-pressure effects on ice-water transitions, *Trends in Food Science & Technology* 6 (1995) 253-259
- [35] International Association for the Properties of Water and Steam (IAPWS), Release on the pressure along the melting and the sublimation curves of ordinary water substance, Milan, Italy, 1993
- [36] O.V. Nagornov, V.E. Chizhov, Thermodynamic properties of ice, water and a mixture of the two at high pressure. *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics* 31 (1990) 378-385
- [37] V.E. Chizhov, Thermodynamic properties and thermal equations of the state of high pressure ice phases, *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics* 34 (1993) 253-263
- [38] L. Otero, A.D. Molina-Garcia, P.D. Sanz, Some Interrelated thermophysical properties of liquid water and ice I. A user-friendly modelling review for food high-pressure processing, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 42 (4) (2002) 339-352
- [39] G.C. León, S.R. Romo, V. Tchijov, Thermodynamics of high-pressure ice polymorphs: ice II, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 63 (2002) 843-851

-
- [40] Y. Fei, H.-K. Mao, R.J. Hemley, Thermal expansivity, bulk modulus, and melting curve of H₂O-ice VII to 20 GPa, *Journal of Chemical Physics*, 99 (7) (1993) 5369-5373
- [41] A. Saul, W. Wagner, A fundamental equation for water covering in the range from the melting line to 1273 K at pressures up to 25000 MPa, *Journal of Physical Chemistry Reference Data* 18 (1989) 1537-1564
- [42] W. Wagner, J.R. Cooper, A. Dittmann, J. Kijima, H.-J. Kretzschmar, A. Krause, R. Mareš, K. Oguchi, H. Sato, I. Stöcker, O. Šifner, Y. Takaiishi, I. Tanishita, J. Trübenbach, Th. Willkommen, The IAPWS Industrial Formulation 1997 for the Thermodynamic Properties of Water and Steam, *Transactions of the ASME* 122 2000
- [43] H. Sato, An equation of state for the thermodynamic properties of water in the liquid phase including the metastable state, *Proceeding of the 11th International Conference Properties of Water and Steam*, New York: Hemisphere Pub. Corp. Prag (1989) 48-55
- [44] L.T. Minassian, P. Pruzan, Thermodynamic properties of water under high pressure up to 5 kbar and between 28 and 120 °C. Estimations in the supercooled region down to -40 °C, *Journal of Chemical Physics* 75 (6) (1981) 3064-3072
- [45] A. LeBail, D. Chevalier, D.M. Mussa, M. Ghoul, High pressure freezing and thawing of foods: a review, *International Journal of Refrigeration* 25 (2002) 504-513
- [46] C. Massaux, F. Béra, B. Steyer, M. Sindic, C. Deroanne, High hydrostatic pressure freezing and thawing of pork meat: quality preservation, processing times and high treatment advantages, In: *Advantages in High Pressure Bioscience and Biotechnology*, H. Ludwig, Ed., Springer Verlag, Berlin (1999) 485-488
- [47] C. Massaux, F. Béra, B. Steyer, M. Sindic, C. Deroanne, High hydrostatic pressure effects on freezing and thawing process of pork meat, In: *Advantages in High Pressure Bioscience and Biotechnology*, H. Ludwig, Ed., Springer Verlag, Berlin (1999) 497-500
- [48] M.N. Martino, L. Otero, P.D. Sanz, N.E. Zaritzky, Size and location of ice crystals in pork frozen by high-pressure-assisted freezing as compared to classical methods, *Meat Science* 50 (1998) 303-314
- [49] Y. Zaho, R.A. Flores, D.G. Olson, High hydrostatic pressure effects on rapid thawing of frozen beef, *Journal of Food Science* 63 (1998) 272-275
- [50] F. Fernández, L. Otero, M.T. Solas, P.D. Sanz, Protein denaturation and structural damage during high pressure-shift freezing of porcine and bovine muscle, *Journal of food science* 65 (2000) 1002-1008

-
- [51] K. Yoshioka, A. Yamada, T. Maki, C. Yoshimoto, T. Yamamoto, Application of high pressurisation to fish meat: the ultrastructural changes and nucleotide in frozen carp muscle under high pressure thawing, In: *Advances in High Pressure Bioscience and Biotechnology*, H. Ludwig Ed., Springer Verlag, Berlin (1999) 501-504
- [52] D. Chevalier, A. Le Bail, J.M. Chourot, P. Chantreau, High pressure thawing of fish (whiting): influence of the process parameters on drip losses, *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie* 32 (1999) 25-31
- [53] M. Eshtiaghi, D. Knorr, High hydrostatic pressure thawing for the processing of fruit preparations from frozen strawberries, *Food Technology* 10 (2) (1996) 143-148
- [54] L. Otero, M. Martino, N. Zaritzky, M. Solas, P.D. Sanz, Preservation of microstructure in peach and mango during high-pressure shift freezing, *Journal of Food Science* 65 (3) (2000) 466-470
- [55] L. Otero, M.T. Solas, P.D. Sanz, C. de Eivira, J.A. Carrasco, Contrasting effects of high-pressure-assisted freezing and conventional air-freezing on eggplant tissue microstructure, *European Food Research and Technology, Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung A* 206 (1998) 338-342
- [56] H. Koch, I. Seyderhelm, P. Wille, M. Kalichevsky, D. Knorr, Pressure shift freezing and its influence on texture, color, microstructure and rehydration behaviour of potato cubes, *Nahrung* 40 (1996) 125-131
- [57] D. Knorr, O. Schlueter, V. Heinz, Impact of high hydrostatic pressure on phase transitions of foods, *Food Technology*, 52 (9) (1998) 42-45
- [58] O. Schlüter, V. Heinz, D. Knorr, Freezing of potato cylinders during high pressure treatment, *High Pressure Food Science, Bioscience and Chemistry*, N.S. Isaacs, Ed. The Royal Society of Chemistry, Cambridge (1998) 317-324
- [59] M. Fuchigami, N. Kato, A. Teramoto, High pressure freezing effects on textural quality of carrots, *Journal of Food Science* 62 (1997) 804-807
- [60] M. Fuchigami, N. Kato, A. Teramoto, High-pressure-freezing effects on textural quality of chinese cabbage, *Journal of Food Science* 63 (1998) 122-125
- [61] M. Fuchigami, A. Teramoto, N. Ogawa, Structural and textural quality of kinu-tofu frozen-then-thawed at high-pressure, *Journal of Food Science* 63 (6) (1998) 1054-1057
- [62] D.E. Johnston, The effects of freezing at high pressure on the rheology of cheddar and mozzarella cheeses, *Milchwissenschaft* 55 (2000) 559-562

-
- [63] J. Lévy, E. Dumay, E. Kolodziejczyk, J.C. Cheftel, Freezing kinetics of a model oil-in-water emulsion under high pressure or by pressure release. Impact on ice crystals and oil droplets. *LebensmittelWissenschaft und Technologie* 32 (1999) 396-405
- [64] M. Thiebaud, E. Dumay, J.C. Cheftel, Pressure-shift freezing o/w emulsions: influence of fructose and sodium alginate on undercooling, nucleation, freezing kinetics and ice crystal size distribution, *Food Hydrocolloids* 16 (2002) 527-545
- [65] A.LeBail, L.Boillereaux, A. Davenel, M. Hayert, T. Lucas, J.Y. Monteau, Phase Transition in foods: effect of pressure and methods to assess or control phase transition, *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 4 (1) (2003) 15-24
- [66] M.T. Kalichevsky-Dong, S. Ablett, P.J. Lillford, D. Knorr, Effects of pressure-shift freezing and conventional freezing on model foods gels, *International Journal of Food Science and Technology* 35 (2000) 163-172
- [67] L. Otero, P.D. Sanz, Modelling heat transfer in high pressure food processing: a review, *Innovative Food Science and Emerging Technologies* 4 (2) (2003) 121-134
- [68] A.D. Molina García, L. Otero, M.N. Martino, N.E. Zaritzky, J. Arabas, J. Szczepek, P.D. Sanz, Ice VI freezing of meat: supercooling and ultrastructural studies, *Meat Science* 66 (3) (2004) 709-718
- [69] R. Schubring, C. Meyer, O. Schlüter, S. Boguslawski, D. Knorr, Impact of high pressure assisted thawing on the quality of fillets from various fish species, *Innovative Food Science and Emerging Technologies* 4 (2003) 257-267
- [70] W. Kurz, D.J. Fisher, *Fundamentals of solidification*, Aedermannsdorf: Trans Tech Publications, 1986
- [71] V. Alexiades, A.D. Solomon, *Mathematical modelling of melting and freezing processes*, Washington DC: Hemisphere Publishing, 1993
- [72] *Advances in Numerical Heat Transfer*, Chapter 9, V.R. Voller, An overview of numerical methods for solving phase change problems, Edited by W.J. Mynkowszczyk, E.M. Sparrow, Washington DC: Taylor & Francis (1997) 341-380
- [73] A.E. Delgado, D.-W. Sun, Heat und mass transfer models for predicting freezing processes – a review, *Journal of Food Engineering* 47 (2001) 157-174
- [74] L. Wang, D.W. Sun, Recent developments in numerical modelling of heating and cooling process in the food industry – a review, *Food Science and Technology* 14 (2003) 408-423
- [75] V. Voller, M. Cross, Accurate solutions of moving boundary problems using the enthalpy method, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 24 (1981) 545-556

-
- [76] V.R. Voller, C. Prakash, A fixed grid numerical modelling methodology for convection-diffusion mushy region phase-change problems, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 30 (8) (1987) 1709-1719
- [77] V.R. Voller, M. Cross, N.C. Markatos, An enthalpy method for convection/diffusion phase change, *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 24 (1987) 271-284
- [78] V.R. Voller, A.D. Brent, C. Prakash, The modelling of heat, mass and solute transport in solidification systems, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 32 (9) (1989) 1719-1731
- [79] V.R. Voller, C.R. Swaminathan, General Source-based method for solidification phase change, *Numerical Heat Transfer, Part B*, 19 (1991) 175-189
- [80] A.D. Brent, V.R. Voller, K.J. Reid, Enthalpy-porosity technique for modelling convection-diffusion phase change: application to the melting of a pure metal, *Numerical Heat Transfer* 13 (1988) 297-318
- [81] C. Prakash, V. Voller, On the numerical solution of continuum mixture model equations describing binary solid-liquid phase change, *Numerical Heat Transfer, Part B*, 15 (1989) 171-189
- [82] J. Ni, F.P. Incropera, Extension of the continuum model for transport phenomena occurring during metal alloy solidification-I. The conservation equations, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 38 (7) (1995) 1271-1284
- [83] J. Ni, F.P. Incropera, Extension of the continuum model for transport phenomena occurring during metal alloy solidification-II. Microscopic considerations, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 38 (7) (1995) 1285-1296
- [84] C.R. Swaminathan, V.R. Voller, Towards a general numerical scheme for solidification systems, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 40 (12) (1997) 2859-2868
- [85] C.R. Swaminathan, V.R. Voller, A general enthalpy method for modelling solidification processes, *Metallurgical Transactions B* 23 B 1992 651-664
- [86] W.D. Bennon, F.P. Incropera, A continuum model for momentum, heat and species transport in binary solid-liquid phase change systems – I. Model formulation, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 30 (10) (1987) 2161-2170
- [87] W.D. Bennon, F.P. Incropera, A continuum model for momentum, heat and species transport in binary solid-liquid phase change systems – II. Application to solidification in a rectangular cavity, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 30 (10) (1987) 2171-2187
- [88] M. Giangi, T.A. Kowalewski, F. Stella, E. Leonardi, Natural convection during ice formation: numerical simulation vs. Experimental results, *Computer Assisted Mechanics and Engineering Sciences* 7 (2000) 321-342

-
- [89] J. Banaszek, Y. Jaluria, T.A. Kowalewski, M. Rebow Semi-implicit FEM analysis of natural convection in freezing water, *Numerical of Heat Transfer, Part A* 36 (1999) 449-472
- [90] T. Carroll, P. Chen, A. Fletcher, A method to characterise heat transfer during high-pressure, *Journal of Food Engineering* 60 (2003)131-135
- [91] S. Denys, A.N. Van Loey, M.E. Hendrickx, P.P. Tobback, Modeling Heat Transfer during High-Pressure Freezing and Thawing, *Biotechnology Progress* 13 (1997) 416-423
- [92] S. Denys, A.M. Van Loey, M.E. Hendrickx, Modeling conductive heat transfer during high pressure thawing processes: determination of latent heat as a function of pressure, *Biotechnology Progress* 16 (2000) 447-455
- [93] P.D. Sanz, L. Otero, C. de Elvira, J.A. Carrasco, Freezing processs in high-pressure domains, *International Journal of Refrigeration*, 20 (5) (1997) 301-307
- [94] P.D. Sanz, L. Otero, High pressure shift freezing. Part 2. Modeling of freezing times for a finite cylindrical model, *Biotechnology Progress* 16 (2000) 1037-1043
- [95] L. Otero, P.D. Sanz, C. de Elvira, J.A. Carrasco, Modelling thermodynamic properties of water in the high-pressure-assisted freezing process, *High Pressure Research in the Biosciences and Biotechnology*, Ed.: K. Hermans, Lueven University Press, Belgium (1997) 347-350
- [96] L. Otero, P.D. Sanz, High-pressure shift freezing. Part 1. Amount of ice instantaneously formed in the process, *Biotechnology Progress*, 16 (2000) 1030-1036
- [97] L. Otero, A.D. Molina-García, P.D. Sanz, Thermal effect in foods durino quasi-adiabatic pressare treatments, *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 1 (2000) 119-126
- [98] L. Otero, A.D. Molina, P.D. Sanz, Thermal control simulation in high pressure treatment of foods, *High Pressure Research*, 22 (2002) 627-631
- [99] L. Otero, P.D. Sanz, Modelling heat transfer in high pressure food processing: a review, *Innovative Food Science and Emerging Technologies* 4 (2003) 121-134
- [100] J.M. Chourot, R. Lemaire, G. Cornier, A. Le Bail, , Modeling of high pressure thawing, *High Pressure Bioscience and Biotechnology*, Ed. R. Hayashi, (1996) 439-444
- [101] J.-M. Chourot, L. Boillereaux, M. Havet, A. Le Bail, Numerical modeling of high pressure thawing : applications to water thawing, *Journal of Food Engineering* 34 (1997) 63-75
- [102] L. Boillereaux, J.M. Chourot, M. Havet, Nonlinear trajectory control of high pressure thawing, *Journal of Process Control* 9 (1999) 351-356
- [103] J. Crank, P. Nickolson, A practical method for numerical evaluation of solutions of partial differential equations of the heat-conduction type, *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 43 (1947) 50-67

-
- [104] W. Kowalczyk, Chr. Hartmann, A. Delgado, Modelling and numerical simulation of pressure induced phase changes of a fluid food system, Proceedings of the 2nd International Conference on High Pressure Bioscience and Biotechnology, Advances in High Pressure Bioscience and Biotechnology, Ed. R. Winter, Dortmund (2003) 465-469
- [105] W. Kowalczyk, Chr. Hartmann, A. Delgado, Modelling and numerical simulation of convection driven high pressure induced phase changes, International Journal of Heat and Mass Transfer 47 (5) (2004) 1079-1089
- [106] W. Kowalczyk, Chr. Hartmann, A. Delgado, Freezing and thawing at the high hydrostatic pressure conditions – modelling and numerical simulation, Proceedings in Applied Mathematics and Mechanics, GAMM 2003, Wiley-Vch Verlag Weinheim 3 (2003) 388-389
- [107] S. Rahman, Food properties handbook, CRC Press Inc., 1995
- [108] M.A. Rao, S.S.H. Rizvi, Engineering properties of foods, Marcel Dekker, 1995
- [109] C.S. Chen, Thermodynamic analysis of the Freezing and thawing of foods: enthalpy and apparent specific heat, Journal of Food Science 50 (1985) 1158-1162
- [110] C.S. Chen, Thermodynamic analysis of the Freezing and thawing of foods: ice content and Mollier diagram, Journal of Food Science 50 (1985) 1162-1166
- [111] H.G. Schwartzberg, Effective heat capacities for the freezing and thawing of food, Journal of food science 41 (1976) 152-156
- [112] Q.T. Pham, Prediction of calorimetric properties and freezing time of foods from composition data, Journal of Food Engineering 30 (1996) 95-107
- [113] K.A. Fikiin, A.G. Fikiin, Predictive equations for thermophysical properties and enthalpy during cooling and freezing of food materials, Journal of food engineering 40 (1999) 1-6
- [114] H.H. Chang, L.C. Tao, Correlations of enthalpies of food systems, Journal of food science 46 (1981) 1493-1497
- [115] C.A. Miles, C.L. Cutting, Technical note: Changes in the velocity of ultrasound in meat during freezing, Journal of food technology 9 (1974) 119-122
- [116] A.K. Fleming, Calorimetric properties of lamb & other meats, Journal of Food Technology 4 (1969) 199-215
- [117] N. Hamdami, J.Y. Monteau, A. Le Bail, Effective thermal conductivity of a high porosity model food at above and sub-freezing temperatures, International Journal of Refrigeration 26 (2003) 809-816

-
- [118] N. Hamdami, J.Y. Monteau, A. Le Bail, Transport properties of a high porosity model food at above and sub-freezing temperature. Part 1: Thermophysical properties and water activity, *Journal of Food Engineering* 62 (4) (2004) 373-383
- [119] S.S. Sablani, M.S. Rahman, Using neural network to predict thermal conductivity of food as a function of moisture content, temperature and apparent porosity, *Food Research International* 36 (2003) 617-623
- [120] L. Boillereaux, C. Cadet, A. Le Bail, Thermal properties estimation during thawing via real-time neural network learning, *Journal of food engineering* 57 (2003) 17-23
- [121] C.A. Miles, M.J. Morley, The effect of hydrostatic pressure on the physical properties of frozen foods, *Journal of Physics D: Appl. Phys.* 11 (1978) 201-207
- [122] O. Schlüter, Impact of high pressure – low temperature process on cellular materials related to foods, Dissertation, Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 3, Verfahrenstechnik, Nr. 802, 2004
- [123] M.W. Zemansky, *Heat and Thermodynamics*, New York, London: McGraw-Hill, 1957
- [124] P. Papon; J. Leblond; P.H.E. Meijer, *The physics of phase transitions. Concepts and Applications*. Berlin: Springer Verlag 2002
- [125] P.W. Atkins, *Kurzlehrbuch Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, 2001
- [126] M. Jischa, *Konvektiver Impuls-, Wärme- und Stoffaustausch*, Vieweg Braunschweig/Wiesbaden 1982
- [127] J.H. Spurk, *Strömungslehre, Einführung in die Theorie der Strömungen*, 5. Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2004
- [128] W.M. Rohsenow, J.P. Hartnett, E.N. Ganic, *Handbook of Heat Transfer Fundamentals*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1973
- [129] J. Stichelmaier, *Kennzahlen und Ähnlichkeitsgesetze im Ingenieurwesen*, Vertrieb: Altos-Verlag Doris Stichelmaier, Essen, 1990
- [130] V. Patankar, *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*, Taylor & Francis, Bristol, PA, 1980
- [131] H. Oertel, E. Laurien, *Numerische Strömungsmechanik*, Vieweg Braunschweig/Wiesbaden 2003
- [132] B. Noll, *Numerische Strömungsmechanik, Grundlagen*, Springer Verlag, Berlin, 1993
- [133] B. Staniszewski, *Termodynamika*, PWN, Warszawa, 1982