

**E-WIN: „Effizienter Winterdienst auf
Radverkehrsanlagen in Städten am
Beispiel der Stadt Hamburg“**

**Protokoll zu den physikalisch-chemischen
Laboruntersuchungen**

(22.04. – 01.07.20)

Frederik Zantis

Inhaltsverzeichnis

1	Hintergrund	2
2	Theorie.....	2
3	Durchführung	4
3.1	Phasendiagramm	4
3.2	Wirksamkeitsuntersuchungen	5
4	Ergebnisse	6
4.1	Phasendiagramm	6
4.2	Wirksamkeitsuntersuchungen	10
5	Zusammenfassung.....	11
6	Quellenangaben.....	12
7	Anhang.....	13

1 Hintergrund

Die Stadtreinigung Hamburg hat sich mit dem Projekt "E-WIN: Effizienter Winterdienst auf Radverkehrsanlagen in Städten am Beispiel der Stadt Hamburg" das Ziel gesetzt die Befahrbarkeit der Radwege während des Winters zu gewährleisten, um auf lange Sicht das Radfahren in der Stadt auch über den Sommer hinaus attraktiver und sicherer zu gestalten. Hierbei spielt die Umweltverträglichkeit des Streusalzes eine große Rolle, da es durch die häufig direkte Nähe von Radwegen zu Grünflächen vermehrt zur Aufnahme des Streuguts durch den Boden und somit der Fauna kommen kann. Ende 2019 wurde deshalb aus über 100 potenziellen Streustoffen sieben für Laboruntersuchungen bezüglich ihrer Tauleistung und ihres Verhaltens in Lösung ausgewählt.

Der Winterdienst hat die Möglichkeit Trocken- oder Feuchtsalz zu streuen, kann aber auch Lösungen des Streustoffes ausbringen, was den Vorteil birgt einen präziseren Film ausbringen zu können. Letzteres ist vor allem als Präventivmethode zur Vermeidung des Anfrierens der Schneedecke am Untergrund in Betracht zu ziehen. Dazu soll die Lösungskonzentration so gewählt werden, dass bei möglichst tiefen Temperaturen (bis -20 °C) weder der gelöste Stoff ausfällt noch Wasser ausfriert, um in der Anwendung u.a. das Verstopfen der Ausbringdüsen zu verhindern.

2 Theorie

Das Lösen geringer Mengen einer Substanz in einem Lösungsmittel, verringert dessen Dampfdruck, wodurch bei gleichbleibendem Atmosphärendruck eine Siedetemperaturerhöhung bzw. eine Gefrierpunktniedrigung auftritt. Dem Raoult'schen Gesetz nach, besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Partialdruckerhöhung und der Konzentration des gelösten Stoffes, solange es sich um ideal verdünnte Lösungen handelt bei denen keine Wechselwirkungen zwischen den Molekülen der gelösten Substanz auftreten. Bei vom Ideal abweichenden Stoffgemischen (unbegrenzt mischbare Flüssigkeiten) muss zwischen drei Fällen unterschieden werden.

1) Bei idealen Mischungen wechselwirken die Moleküle des gelösten Stoffes mit den Lösungsmittelmolekülen ähnlich stark wie im Reinstoff. Es kann ein näherungsweise gerader Verlauf zwischen dem Dampfdruck von Reinstoff A und dem Dampfdruck des Reinstoffs B gezogen werden.

2) Stärkere Wechselwirkungen zwischen den Molekülen von Stoff A und Lösungsmittel B als im jeweiligen Reinstoff führen zu einer negativen überschüssigen Gibbs-Energie. Die Mischung ist energetisch günstiger als eine ideale Mischung. Dadurch verringert sich der Dampfdruck des Gemisches, bis er bei einer bestimmten Zusammensetzung seinen Tiefpunkt erreicht und ab dort wieder steigt. Dies hat eine negative Abweichung vom Raoult'schen Gesetz zur Folge und führt zu einem Siedepunktmaximum.

3) Schwächere Wechselwirkungen als im Reinstoff haben den umgekehrten Effekt. Die positive Abweichung vom Raoult'schen Gesetz führt zu einem Siedepunktminimum.¹

Schmelzdiagramme geben Aufschluss über den temperaturabhängigen Phasenübergang fest/flüssig bei konstantem Druck. Je nachdem, ob die Stoffe A und B einen Mischkristall (feste Lösung) ausbilden und Mischungslücken existieren, sind die Schmelzdiagramme unterschiedlich komplex.

Das Eutektikum ist der Punkt, an welchem Schmelze und Feststoff dieselbe Zusammensetzung besitzen. Sie verhalten sich analog zum Azeotrop in flüssig/gasförmigen Mischungen. Im Abkühlungsprozess entlang der Isoplethe geht die Schmelze genau in dieser Zusammensetzung in die feste Phase über, ohne dass zuvor Stoff A oder B ausfällt.²

Die verwendeten Tausalze bilden allesamt Systeme, die im flüssigen Zustand unbegrenzt mischbar, im festen Zustand hingegen vollständig unlöslich ineinander sind. Dadurch vereinfachen sie sich zu Systemen mit einfachem Eutektikum, bei dem zwei Liquiduskurven existieren, die jeweils die Schmelztemperatur eines Reinstoffes mit dem Eutektischen Punkt verbinden (Abb. 1, rechts). Es existieren also Phasen in denen beide Stoffe in Schmelze/Lösung vorliegen, eine Phase in der beide Stoffe als Feststoff vorhanden sind (unterhalb eutektischer Linie) und zwei Phasen in denen die Schmelze mit einem der beiden Stoffe im festen Aggregatzustand koexistieren.^{1,2}

Die Phasenübergänge von Lösungen können über die Messung des zeitlichen Verlaufs der Lösungstemperatur über den Abkühlungsprozess ermittelt werden. Diese Kühlkurven weisen bei Phasenübergängen Knick- bzw. Haltepunkte auf, welche auf die freiwerdende Kristallisationswärme, die die Abkühlungsgeschwindigkeit beeinflusst, zurückzuführen sind. Dabei gehören Knickpunkte zur Liquiduslinie, während sich bildende Plateaus den eutektischen Übergang zeigen, denn hier ändert

sich über den Erstarrungsprozess die Zusammensetzung der flüssigen Phase nicht und damit bleibt auch die Temperatur konstant.^{1,3}

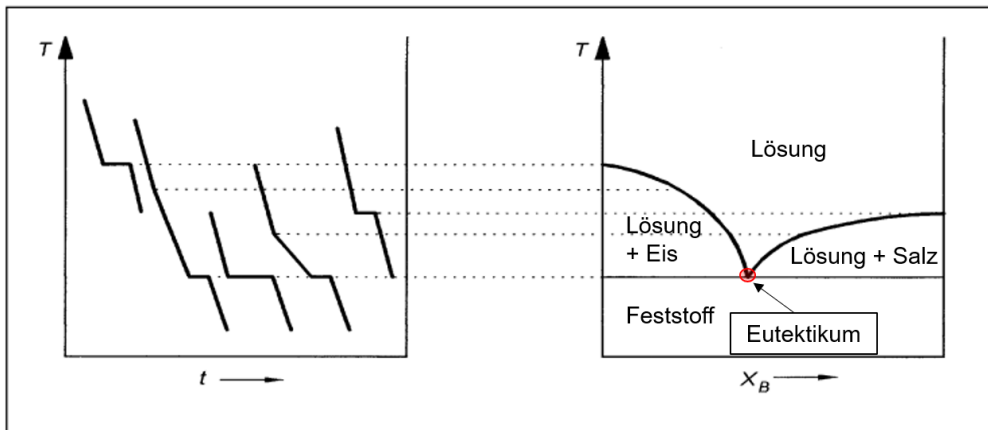


Abbildung 1: Schematische Darstellung zum Erstellen eines Phasendiagramms mittels thermischer Analyse. **Links:** Kühlkurven mit Knick- und Haltepunkten. **Rechts:** Übertragung in ein Phasendiagramm (bearbeitet nach [1]).

3 Durchführung

3.1 Phasendiagramm

Für die Messung der Phasenübergangstemperaturen der verschiedenen konzentrierten Salzlösungen, werden jeweils 100 ml Lösung von jedem zu testenden Salz in der jeweiligen Konzentration in ein Verschlussglas aus Borosilikat abgefüllt und anschließend in einem Gefrierschrank ohne Deckel auf -20 °C heruntergekühlt. Für die Verdünnungsreihe wird sich an der maximalen Löslichkeit des jeweiligen Stoffes bei 20 °C orientiert (vgl. Tabelle 1) und die Konzentration in 10 Prozentschritten erniedrigt. Der Temperaturverlauf der Lösung wird mit Thermoelementen, die nach dem Peltier-Prinzip arbeiten, verfolgt und ein



Abbildung 2: Versuchsaufbau zur thermischen Analyse.

Messpunkt alle 15 s aufgezeichnet (s. Abb. 2).

Aus den aufgetragenen Temperaturverlaufskurven werden die Übergangstemperaturen als Knick bzw. Plateau identifiziert und als Datenpunkt in das zugehörige Phasendiagramm übertragen (vgl. Abb. 1). Dabei wird bei einer auftretenden Unterkühlung der Maximalwert abgelesen.³ Die

eingetragenen Datenpunkte werden zwei bzw. dreifach bestimmt, sofern dies aus den erhobenen Messungen möglich war. Datenpunkte, denen nur ein Messwert zugrunde liegt, werden mit einem geschätzten Standardfehler von $\pm 0,5$ °C angegeben. Durch die Kurven werden im Datenverarbeitungsprogramm OriginPro (Version 9.0, 64 Bit) ein Polynom dritten Grades gefittet (ohne Gewichtung, mit festem y-Achsenabschnitt bei 0 °C) und dieses so extrapoliert, dass Werte für die Massenkonzentration bei -20 °C ablesbar sind. Hiervon ließen sich theoretische Werte für die maximale Wirksamkeit der jeweiligen Taustoffe ableiten.

Tabelle 1: Verwendete Tausalze und ihrer eutektischen Punkte (mit Salzanteil in m-%), sowie ihrer Löslichkeit bei 20 °C.

Name	Eut. Temperatur [°C]	Salzanteil [m-%]	Löslichkeit (bei 20°C) [m-%]
Natriumchlorid (NaCl)	-21,2 ⁴	23,3	24,07
Kaliumcarbonat (K ₂ CO ₃)	-36,5 ⁵	39,5	52,83
Kaliumformiat (KForm)	-55 ⁶	50	71,43
Kaliumacetat (KAc)	-62 ⁶	50	71,67
Natriumformiat (NaForm)	-17 ⁶	25	35,48
Harnstoff (Urea)	-11,5 ⁷	36,9	38,42
Calcium-Magnesium-Acetat (CMA)	-16	25	25,00

3.2 Wirksamkeitsuntersuchungen

Im Weiteren werden praktische Bestimmungen der Tauwirksamkeit der Streustoffen unter Laborbedingungen durchgeführt. Hierzu wird das sog. *Inzeller Eisplattenverfahren* genutzt. Dabei wird eine feste Menge des Taumittels (4 g Feststoff, bzw. 20 g Lösung (abgeleitet von 20 m-% NaCl)) auf einer Eisplatte (ca. 20x30x3 cm, ca. 2,2 kg schwer) gleichmäßig verteilt und für einen festen Zeitraum (20 min bzw. 60 min) einwirken gelassen. Anschließend folgt das Entfernen des Taustoffes und des getauten Eises durch Zentrifugation (45 s bei 475 U/min). Aus der Gewichtsdiﬀerenz der leeren Platte vor und nach dem Tauversuch wird der Wirksamkeitsquotient τ (g Eis/g Taustoff) bestimmt.⁸

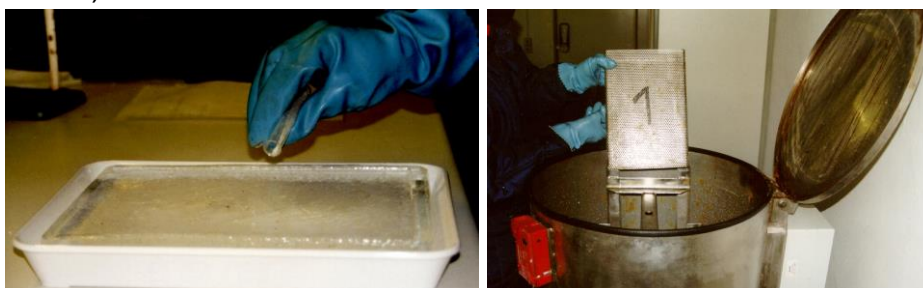


Abbildung 3: Versuchsaufbau zur Wirksamkeitsuntersuchung der Tausalzleistung (aus: [4]). Links: Auftragen der Salzprobe auf Probenkörper (Eisplatte ca. 20x30x3 cm). Rechts: Zentrifugationsapparatur mit Halterung für den Probenkörper.

4 Ergebnisse

4.1 Phasendiagramm

Abbildung 4 zeigt exemplarisch die gemessenen Kühlkurven unterschiedlich konzentrierter Harnstofflösungen (H100 – H10). Es sind die Knickpunkte zu erkennen, die, je nach Konzentration, das Ausfallen von Salz oder Eis markieren. Sie zeichnen sich durch einen kurzen Bereich, in dem die Temperatur unter die Phasenübergangstemperatur fällt, aus (Unterkühlung), gefolgt von einem rapiden Anstieg auf diese, sobald die Kristallisation einsetzt. Von dort aus, fällt die Kurve flacher ab als zuvor, bis sich ein Plateau formt, bei dem die restliche Lösung (jetzt mit eutektischer Zusammensetzung) in die feste Phase übergeht.

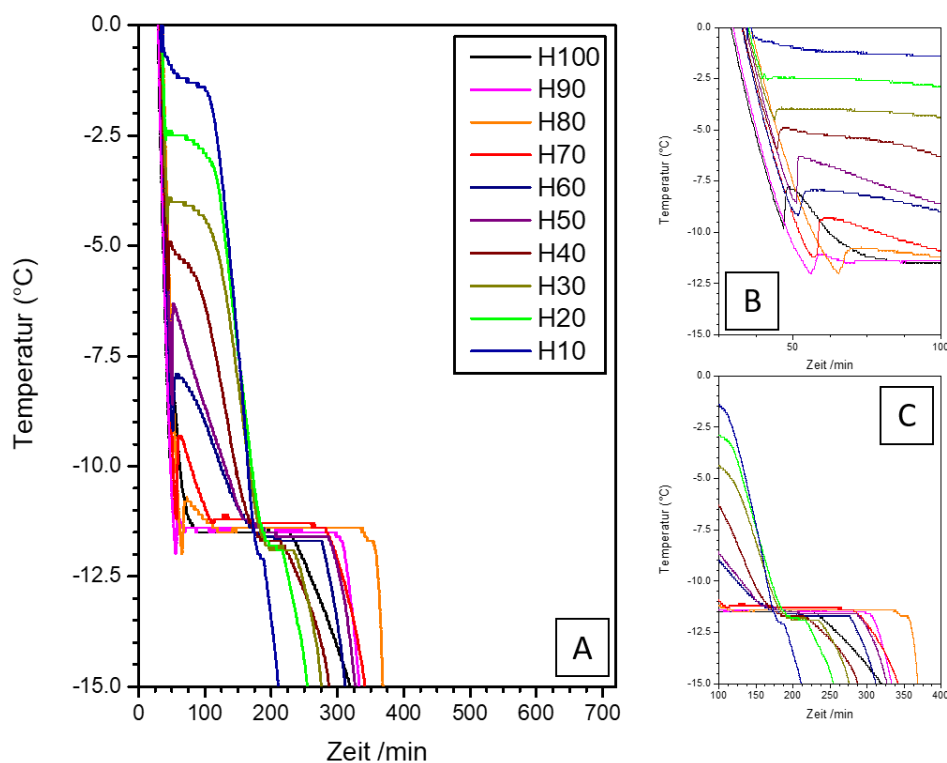


Abbildung 3: A: Kühlkurven verschiedener Harnstoff-Wasser-Gemische unterschiedlicher Massenkonzentration. B: Vergrößerung der Knicktemperaturen im Zeitbereichs 25 – 100 Minuten. Zu sehen sind die Unterkühlungsphänomene als näherungsweise sigmoidal verlaufender Kurvenabschnitt. C: Vergrößerung des Bereichs der Plateaubildung (100 – 400 Minuten).

Abbildung 5 zeigt das aus den Werten für die Knick- und Haltetemperaturen aus Abbildung 4 entstandene Phasendiagramm (T-m%-Diagramm).

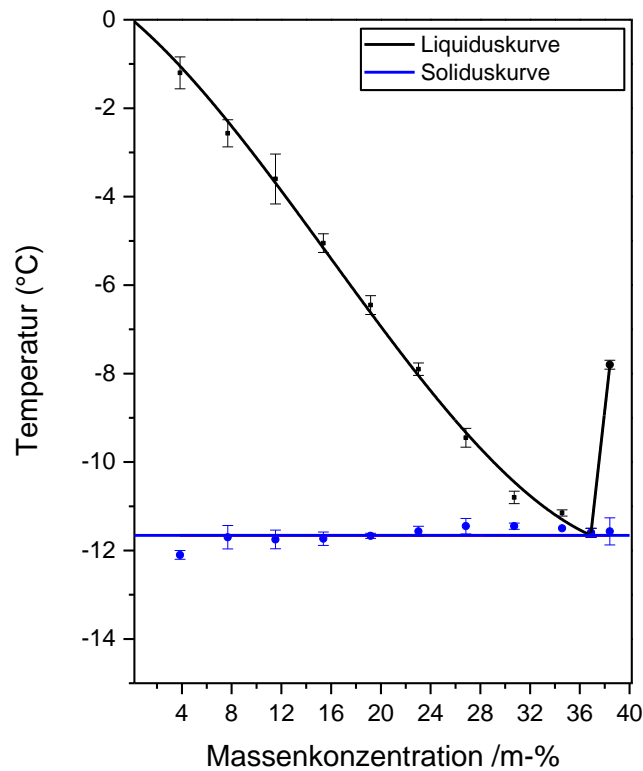


Abbildung 4: Mittels thermischer Analyse erstelltes Phasendiagramm von Harnstoff bei Atmosphärendruck.

Das Verbinden der erhaltenen Datenpunkte mit einem polynomialen Fit, ergibt die Liquiduskurve für Harnstoff bei Atmosphärendruck. Die eutektische Grade ergibt sich aus einem linearen Fit ohne Steigung. Sie liegt bei -11,6 °C (Lit.⁷: -11,5 °C).

In Abbildung 6 sind die Liquiduskurven der verschiedenen Tausalze in einer Grafik zusammengefasst. Alle einzelnen Phasendiagramme befinden sich im Anhang.

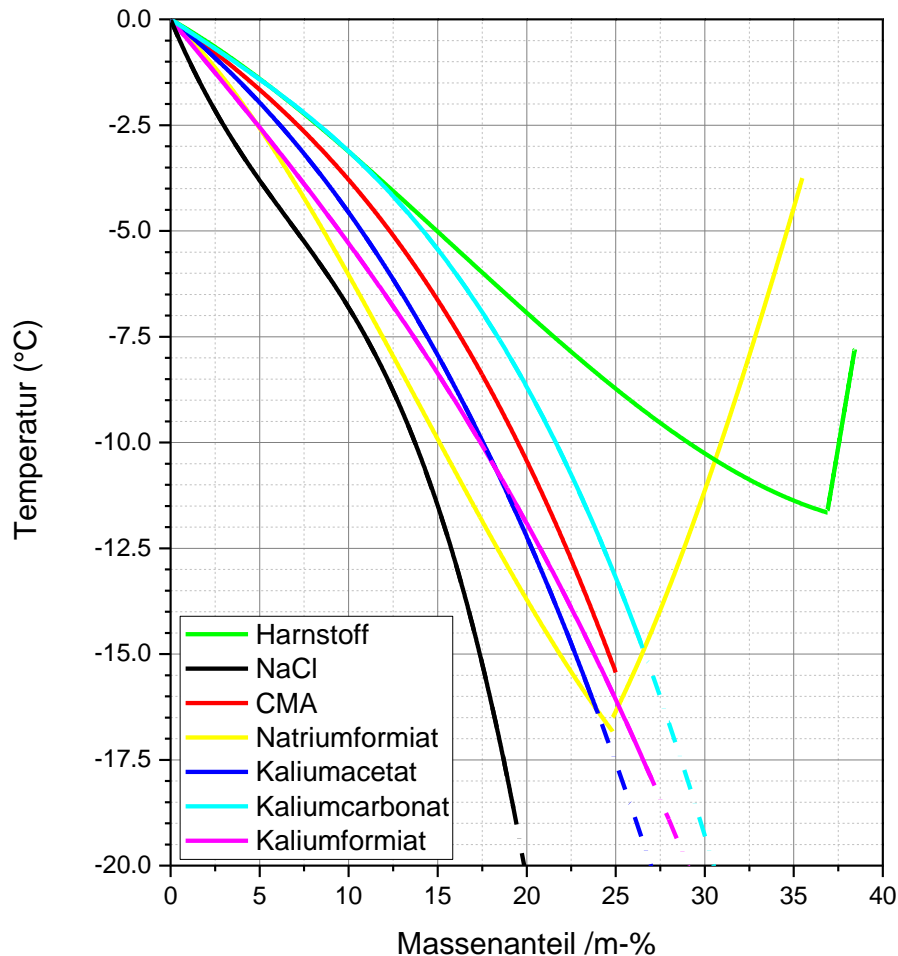


Abbildung 5: Zusammenfassung der Liquiduskurven aller getesteten binären Salz-Wasser-Gemische. Die gestrichelten Kurven sind die Extrapolationen der polynomialen Fittungskurven.

Für Harnstoff und Natriumformiat lassen sich eutektische Punkte über den vorausgesetzten -20 °C ablesen. Der Gefrierpunkt der vom Hersteller als 25 m-% gelieferten CMA-Lösung liegt mit $-15,5\text{ °C}$ ebenfalls höher als die geforderte Temperatur. Die verbleibenden Salz-Wasser-Gemische von Natriumchlorid, Kaliumformiat, Kaliumacetat und Kaliumcarbonat besitzen eutektische Temperaturen unterhalb -20 °C . Die Schnittpunkte der extrapolierten Kurven der jeweiligen Salze mit der Horizontalen bei -20 °C ergeben die Mindesteinsatzkonzentration. In der winterdienstlichen Vorschrift sind 20 m-% NaCl-Lösung bereits in Verwendung und die Ausbringfahrzeuge auf dieses Lösungsvolumen ausgelegt (Streudichte Empfehlungen 2011, BAST), weshalb sich für die Bestimmung der Ausbringkonzentrationen der anderen Salze an der theoretischen Tauwirksamkeit τ ($1,82\text{ g}_{\text{Eis}}/\text{g}_{\text{Sole}}$ bei 5 °C) dieser Lösung orientiert wird. Die daraus mit Hilfe der Formeln 1a bzw. 1b kalkulierten Einsatzkonzentrationen, sowie deren potenzielle Tauwirksamkeit τ sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Für die Einsatzkonzentrationen wurde auf die nächsthöhere Zehnerstelle aufgerundet. Ferner wurden Harnstoff (zu hohes Eutektikum bei $-11,5\text{ °C}$,

zu geringer Tauleistung), sowie Kaliumcarbonat (nach Sicherheitsdatenblatt als umweltschädigend klassifiziert) von den praktischen Tauwirksamkeitsversuchen ausgeschlossen. Natriumformiat wurde dennoch weiter getestet, da die wetterdienstlichen Daten des Hamburger Stadtgebiets in den vergangenen zehn Jahren nur in vereinzelt Fällen Temperaturen unter -15 °C zeigen, weshalb es durchaus als Streumittel in Betracht gezogen werden kann.

$$(\tau + 1) \cdot \beta_{\text{Verdünnung}} = \beta_{\text{Sole}} \quad (1a)$$

$$\tau = \frac{m_{\text{Eis}}}{m_{\text{Sole}}} = \left(\frac{\beta_{\text{Sole}}}{\beta_{\text{Verdünnung}}} - 1 \right) \quad (1b)$$

Mit τ = Tauwirksamkeit [g Eis/g Sole]

β = Massenanteil des Salzes der ausgebrachten Sole/nach dem Schmelzprozess (verdünnt) [m-%]

m = Masse der Sole bzw. des Eis [g]

Tabelle 2: Auflistung der verbleibenden fünf Tausalze in ihrer Anwendungskonzentration für die Wirksamkeitsuntersuchungen (berechnet nach Formel 1a) und ihrer theoretisch kalkulierten Taumenge τ_{calc} (nach Formel 1b).

Name	Kalkulierte Taumenge τ_{calc} [g Eis/ g Sole]		
	-5 °C	-10 °C	-15 °C
NaCl (20 m-%)	1,8	0,5	0,15
CMA (25 m-%)	1,0	0,3	0,016
KForm (30 m-%)	2,2	0,7	0,3
KAc (30 m-%)	1,8	0,7	0,3
NaForm (25 m-%)	1,9	0,7	0,14

4.2 Wirksamkeitsuntersuchungen

Die Tauleistungsmessungen sind in der Abbildung 7 gezeigt. Sie wurden bei Eisplattentemperaturen von -5 °C (-10 °C) und für 20 bzw. 60 min durchgeführt.

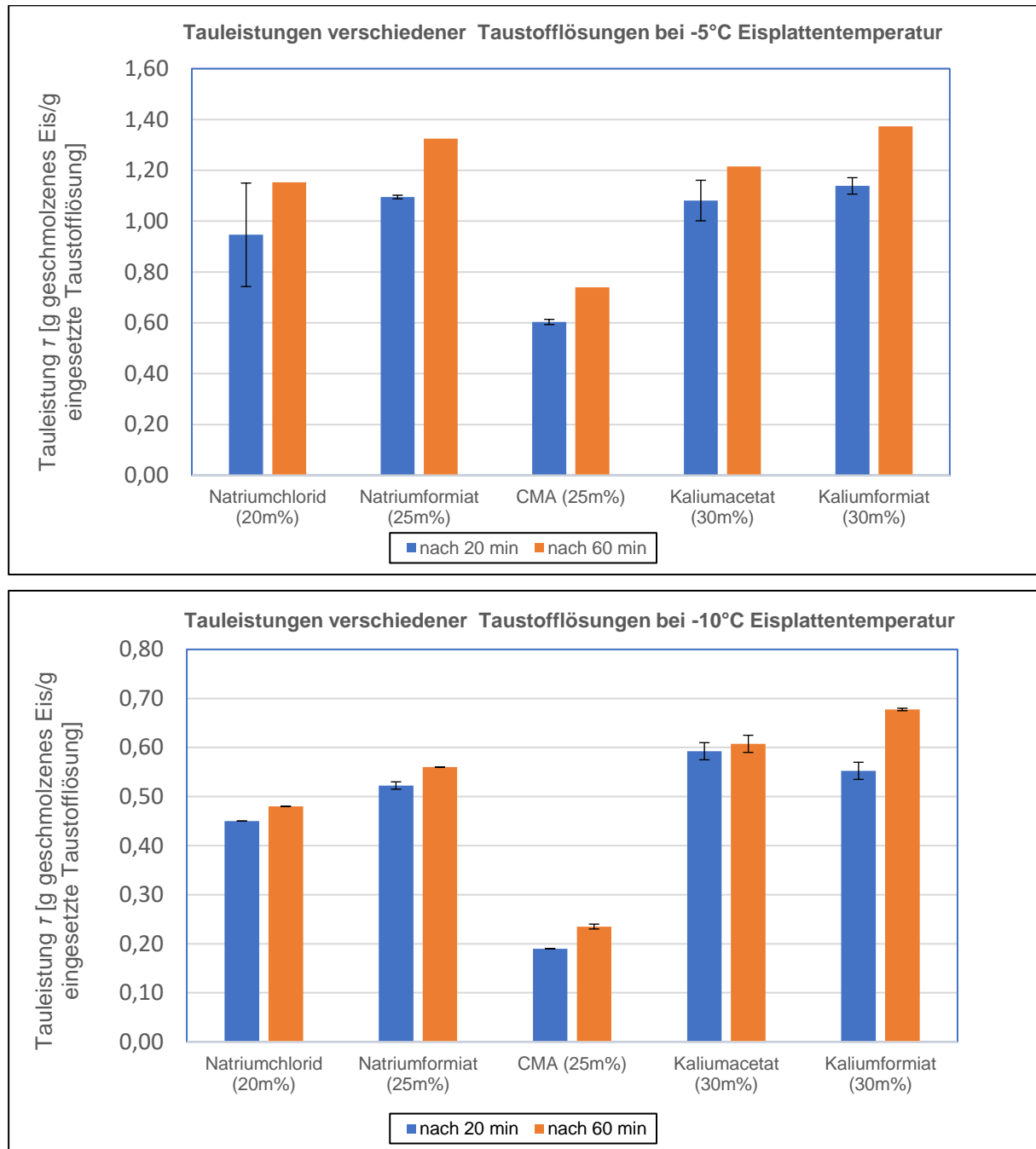


Abbildung 6: Ergebnisse der Wirksamkeitsuntersuchungen nach Einwirkzeiten von jeweils 20 bzw. 60 Minuten und Eisplattentemperaturen von -5 °C (oben) und -10 °C (unten).

Es ergibt sich, dass die theoretisch bestimmten Werte für die Wirksamkeit der Taustoffe in der Messzeit von 60 min nicht erreicht werden konnten. Ob die theoretische Werte überhaupt erreicht werden können, ist fraglich, da in der Zeitspanne zwischen der 20 min und der 60 min Marke keine nennenswerte Erhöhung

der Tauleistung zu verzeichnen ist. Dennoch stimmt die Relation der Wirksamkeit zwischen den einzelnen Stoffen überein und zeigt, dass mit abnehmender Eisplatten-/Umgebungstemperatur die Wirksamkeit der wässrigen Tausalzlösungen nachlässt. CMA (25 m-%) zeigt die geringste Tauwirkung, während Natriumformiat (25 m-%), Kaliumacetat (30 m-%) und Kaliumformiat (30 m-%) geringfügig bessere Ergebnisse als die Vergleichslösung Natriumchlorid (20 m-%) zeigt. Dies ist durch die höhere Konzentration erklärbar und bestätigt die weiter oben getroffenen theoretischen Aussagen.

5 Zusammenfassung

Insgesamt wurden sieben Wasser-Tausalz-Gemische auf ihr Temperaturverhalten und ihre Tauleistung untersucht. Es konnte festgestellt werden, dass sowohl die wässrigen Lösungen von Natriumformiat als auch Harnstoff eutektische Temperaturen über den veranschlagten -20 °C aufweisen, während sie für alle verbliebenen Wasser-Tausalz-Gemische unterhalb dieser Grenze liegen (auch in Literaturwerten ersichtlich). Um alle eutektischen Punkte im Versuch zu ermitteln, hätte der Versuchsaufbau angepasst werden müssen, sodass Temperaturen unter 70 °C erreicht werden können. Ebenfalls hätten die Unterkühlungsphänomene durch einen Aufbau, bei dem die Lösungen während des Kühlvorgangs konstant gerührt werden, verringert werden können. Letztlich wurden zwei der sieben Tausalze (Harnstoff und Kaliumcarbonat) nicht für die praktische Anwendung in Betracht gezogen, da sie eine zu hohe Temperaturuntergrenze besitzen (Harnstoff) oder vom Hersteller im Sicherheitsdatenblatt als gefährlicher Abfall klassifiziert sind (Kaliumcarbonat). Weiterhin wurde sowohl theoretisch als auch praktisch unter Laborbedingungen die geringe Tauleistung der Calcium-Magnesium-Acetat-Lösung (CMA) gezeigt, womit sich aus physikalisch-chemischer Sicht neben Natriumchlorid drei weitere Salz-Wasser-Gemische für die Anwendung im Winterdienst qualifizieren (Kaliumacetat, Kaliumformiat, Natriumformiat). Für weitere Aussagen müssen weiterführende Praxistests unter Realbedingungen durchgeführt werden. Eine finale Entscheidung, ob einer der Streustoffe eine Alternative bildet, werden die parallel zu den Laboruntersuchungen verlaufenden bodenkundlichen Untersuchungen, die Kosten- und Verfügbarkeitsanalysen ergeben.

6 Quellenangaben

- (1) Bechmann, W.; Schmidt, J. *Einstieg in Die Physikalische Chemie Für Nebenfächler*, 2010.
- (2) Komalasari, A. M. W. Atkins. *J. Chem. Inf. Model.* **2013**, 53 (9), 1689–1699.
- (3) Rahman, M. S.; Guizani, N.; Al-Khaseibi, M.; Ali Al-Hinai, S.; Al-Maskri, S. S.; Al-Hamhami, K. Analysis of Cooling Curve to Determine the End Point of Freezing. *Food Hydrocoll.* **2002**, 16 (6), 653–659.
- (4) Han, B.; Choi, J. H.; Dantzig, J. A.; Bischof, J. C. A Quantitative Analysis on Latent Heat of an Aqueous Binary Mixture. *Cryobiology* **2006**, 52 (1), 146–151.
- (5) Naser, J.; Mjalli, F.; Jibril, B.; Al-Hatmi, S.; Gano, Z. Potassium Carbonate as a Salt for Deep Eutectic Solvents. *Int. J. Chem. Eng. Appl.* **2013**, No. January, 114–118.
- (6) Danilov, V. P.; Frolova, E. A.; Kondakov, D. F.; Avdushkina, L. I.; Bykov, A. V.; Orlova, V. T. Low-Temperature Anti-Icing Reagents in Aqueous Salt Systems Containing Acetates and Formiates. *Theor. Found. Chem. Eng.* **2012**, 46 (5), 528–535.
- (7) Knollenberg, R. G. Urea as an Ice Nucleant for Supercooled Clouds. *Journal of the Atmospheric Sciences*. 1966, pp 197–201.
- (8) Badelt, H.; Götzfried, F. *Wirksamkeit Verschiedener Tausalze*; Bergisch Gladbach.

7 Anhang

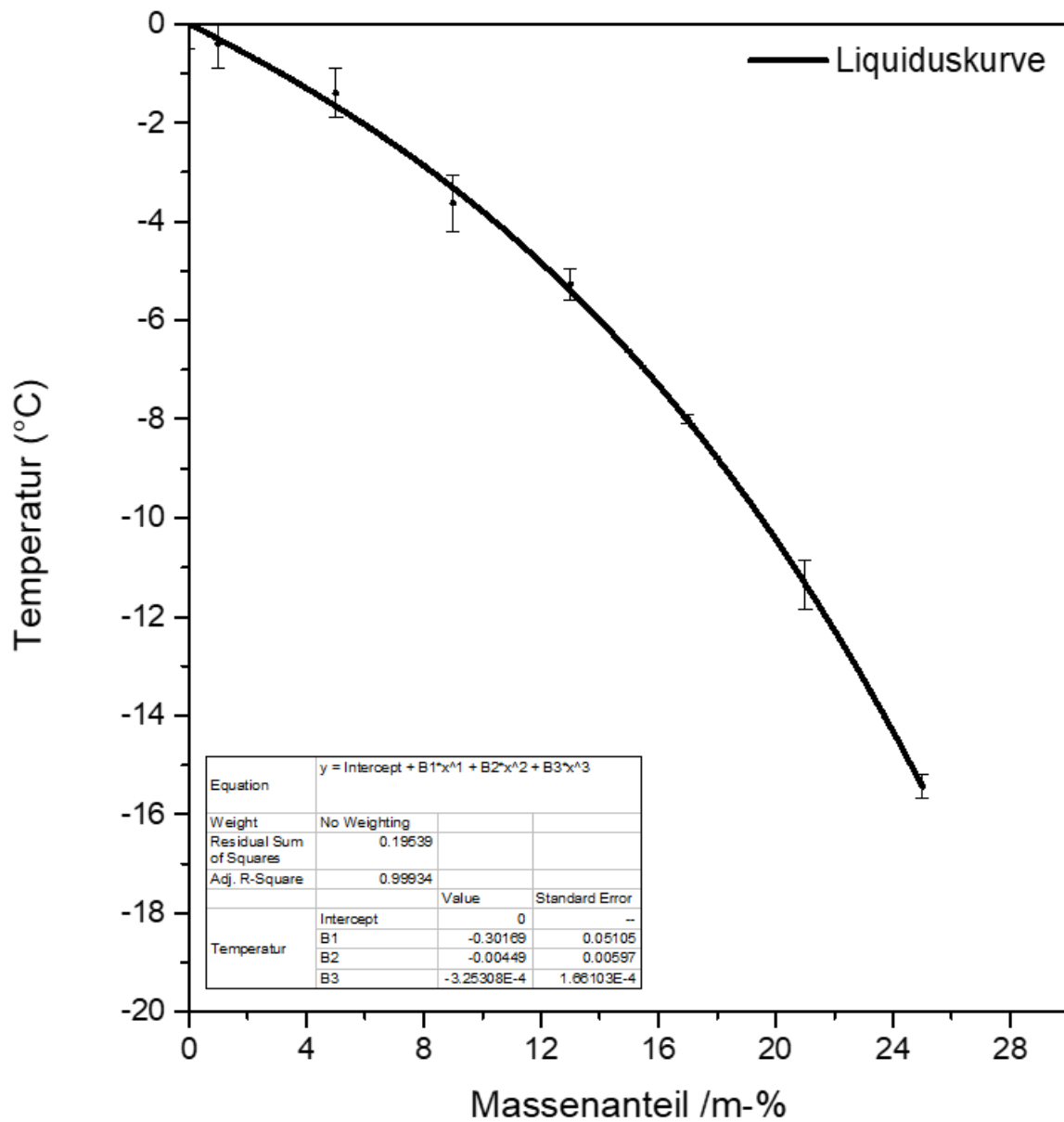


Abbildung 7: Mittels thermischer Analyse erstelltes Phasendiagramm von CMA bei Atmosphärendruck.

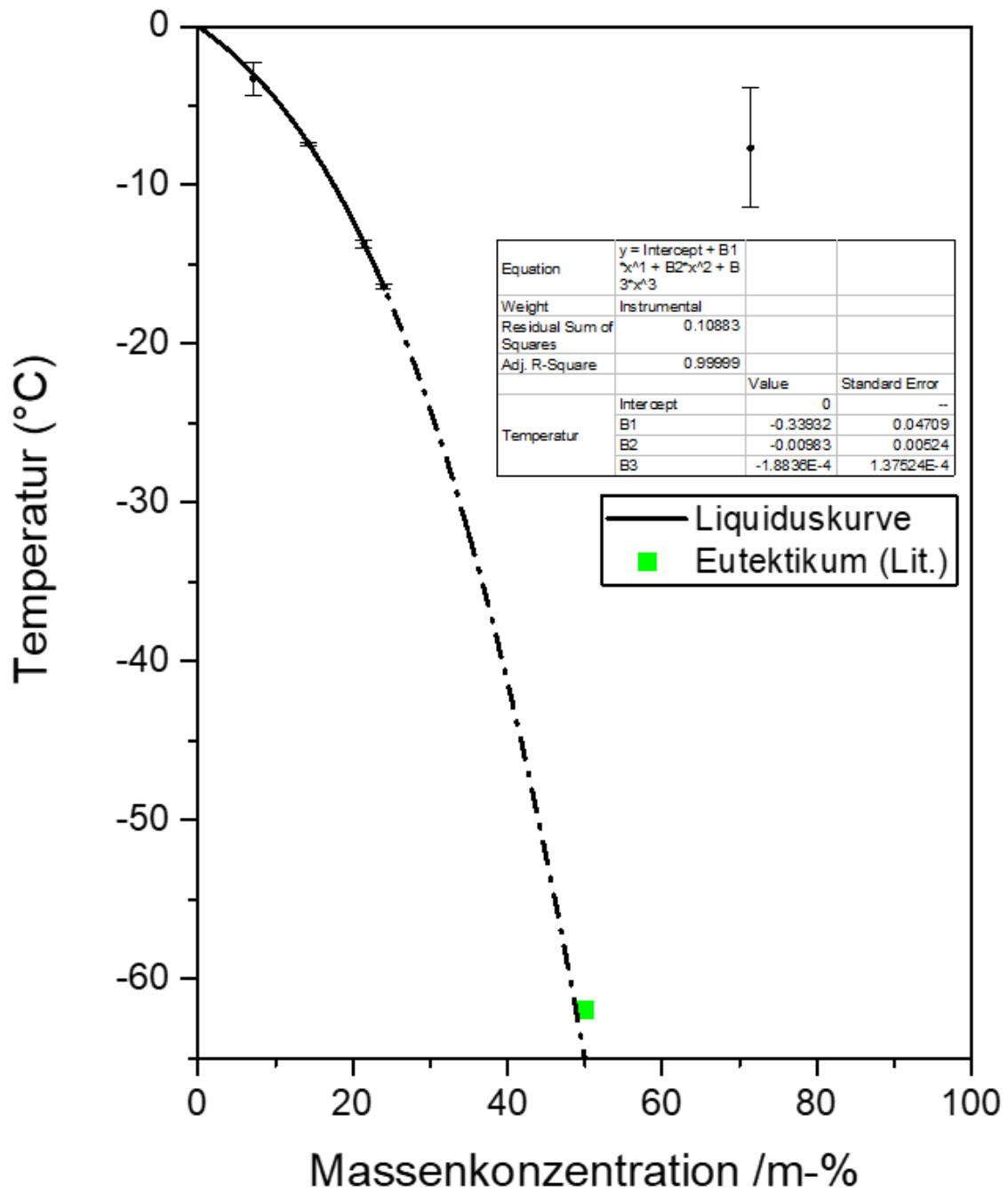


Abbildung 8: Mittels thermischer Analyse erstelltes Phasendiagramm von Kaliumacetat bei Atmosphärendruck. Gestrichelte Linie zeigt den extrapolierten Verlauf des polynomialen Fits. Ebenfalls eingezeichnet ist das aus der Literatur entnommene Eutektikum (■).

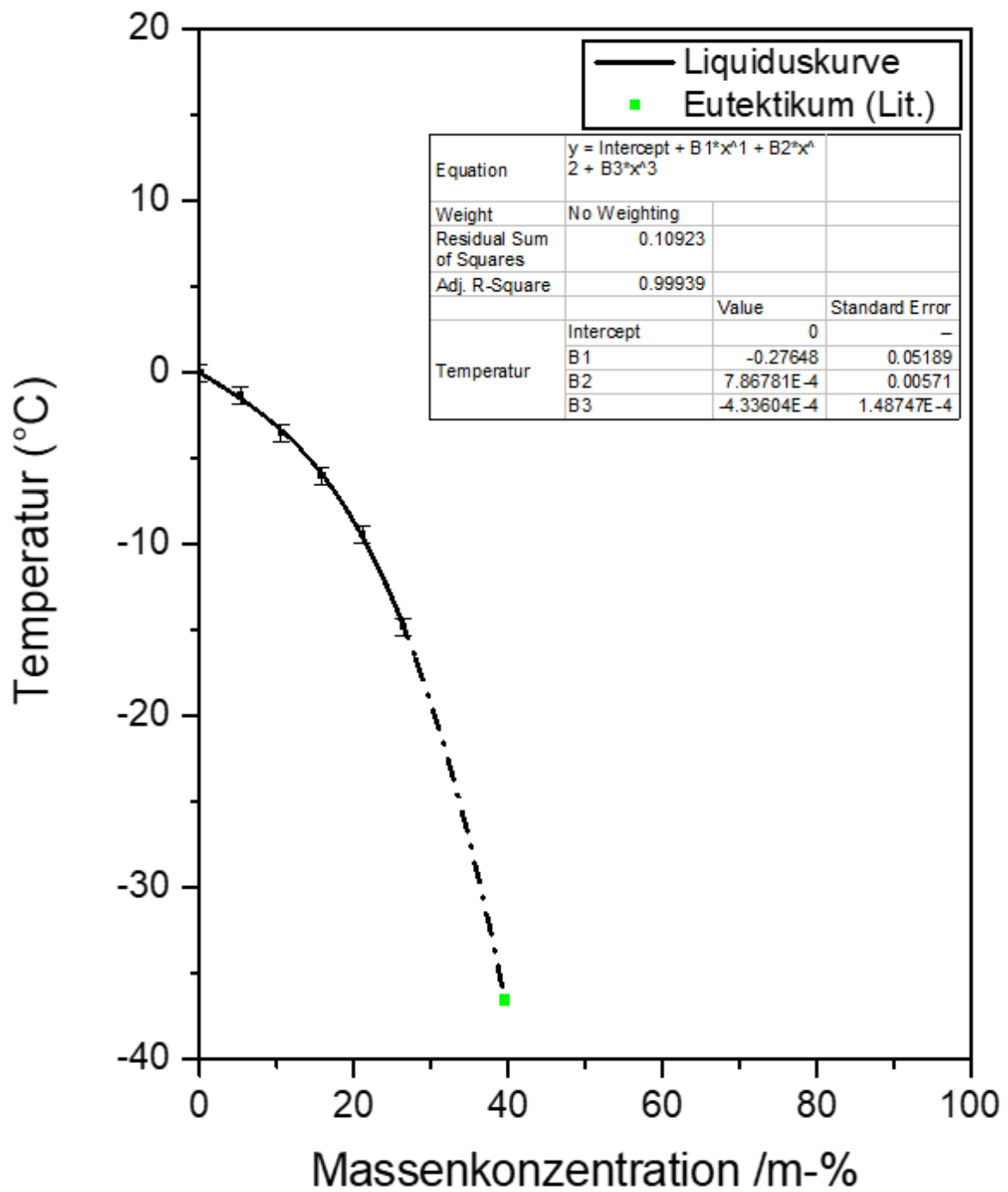


Abbildung 9: Mittels thermischer Analyse erstelltes Phasendiagramm von Kaliumcarbonat bei Atmosphärendruck. Gestrichelte Linie zeigt den extrapolierten Verlauf des polynomialen Fits. Ebenfalls eingezeichnet ist das aus der Literatur entnommene Eutektikum (■).

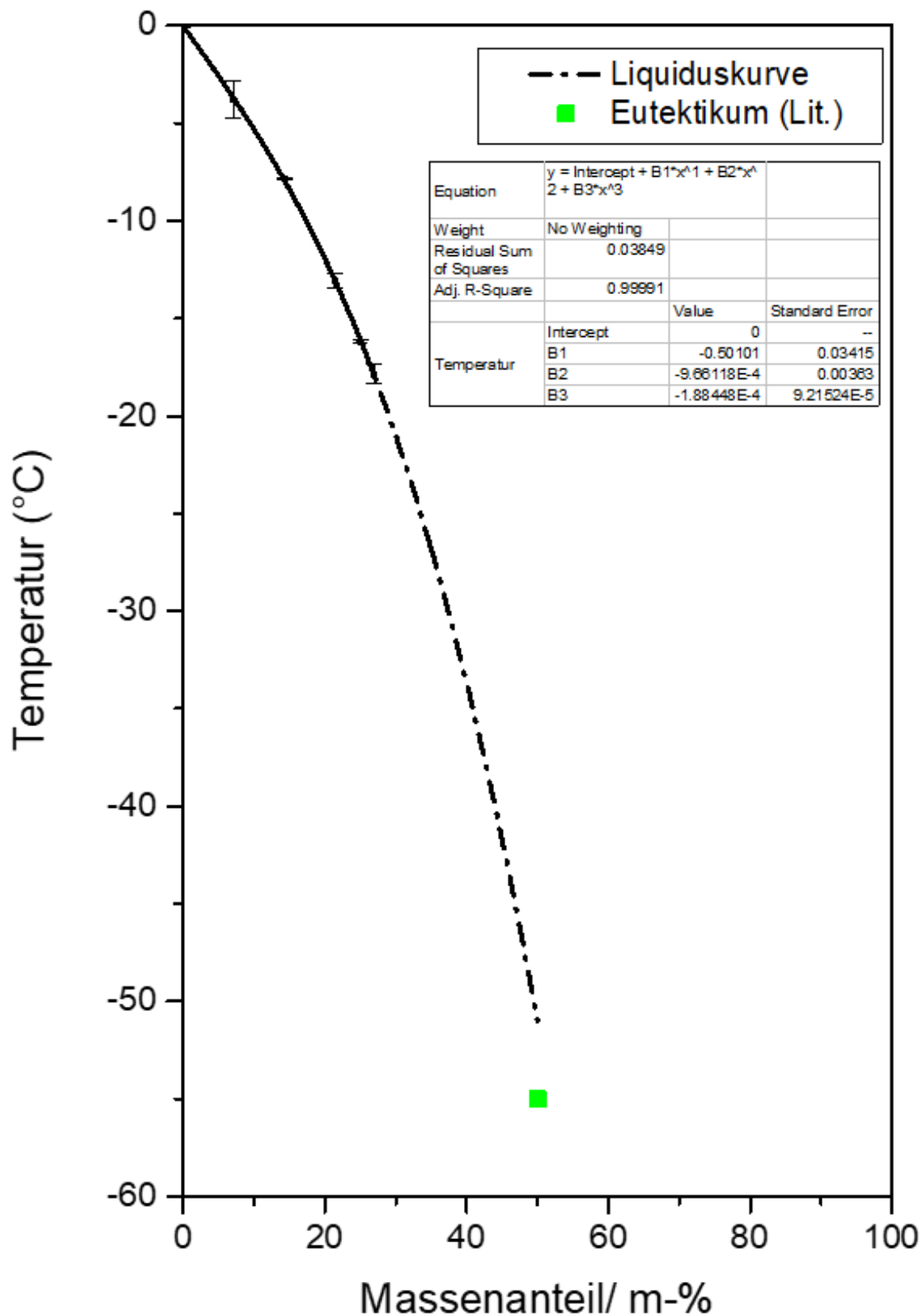


Abbildung 10: Mittels thermischer Analyse erstelltes Phasendiagramm von Kaliumformiat bei Atmosphärendruck. Gestrichelte Linie zeigt den extrapolierten Verlauf des polynomialen Fits. Ebenfalls eingezeichnet ist das aus der Literatur entnommene Eutektikum (■).

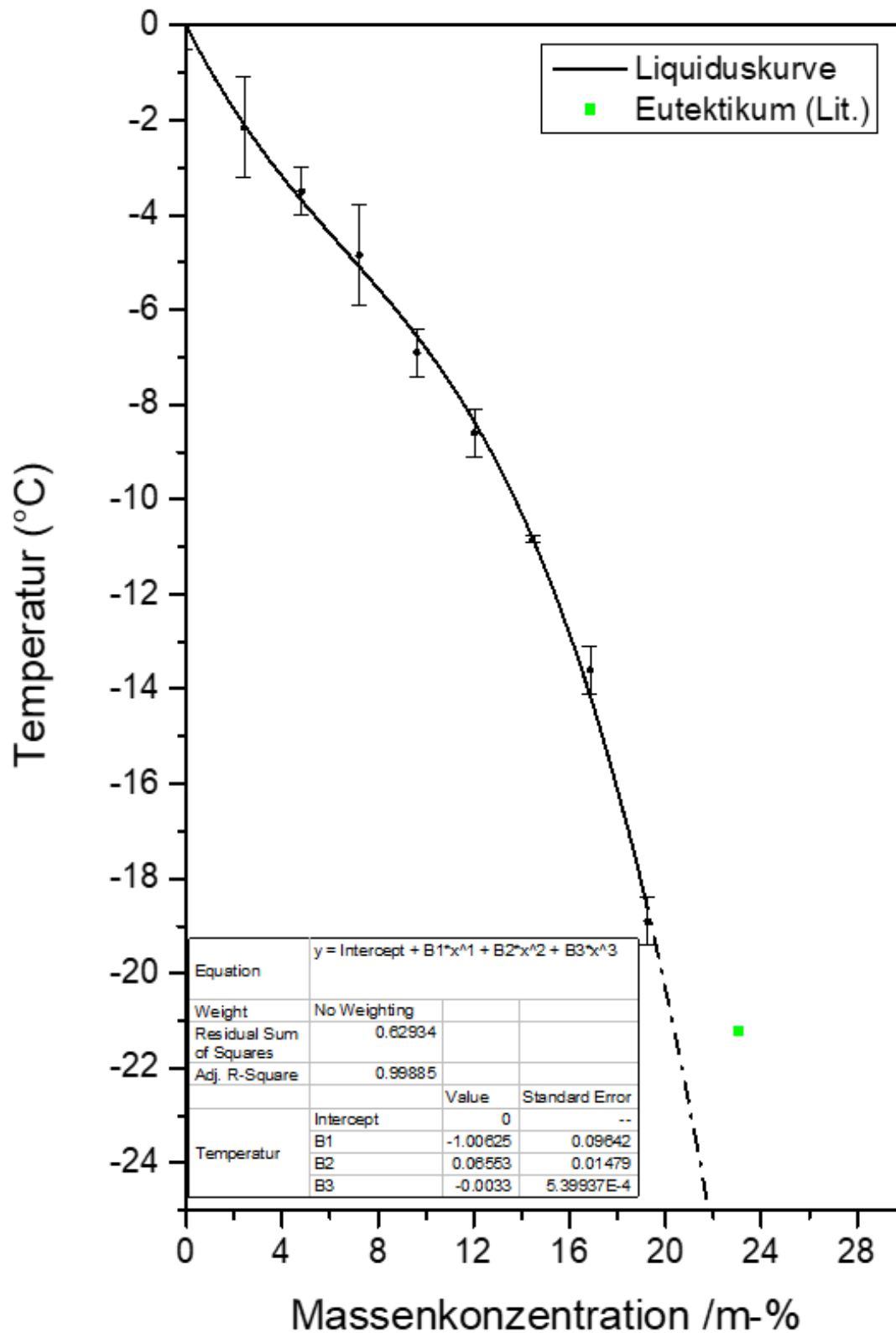


Abbildung 11: Mittels thermischer Analyse erstelltes Phasendiagramm von Natriumchlorid bei Atmosphärendruck. Gestrichelte Linie zeigt den extrapolierten Verlauf des polynomialen Fits. Ebenfalls eingezeichnet ist das aus der Literatur entnommene Eutektikum (■).

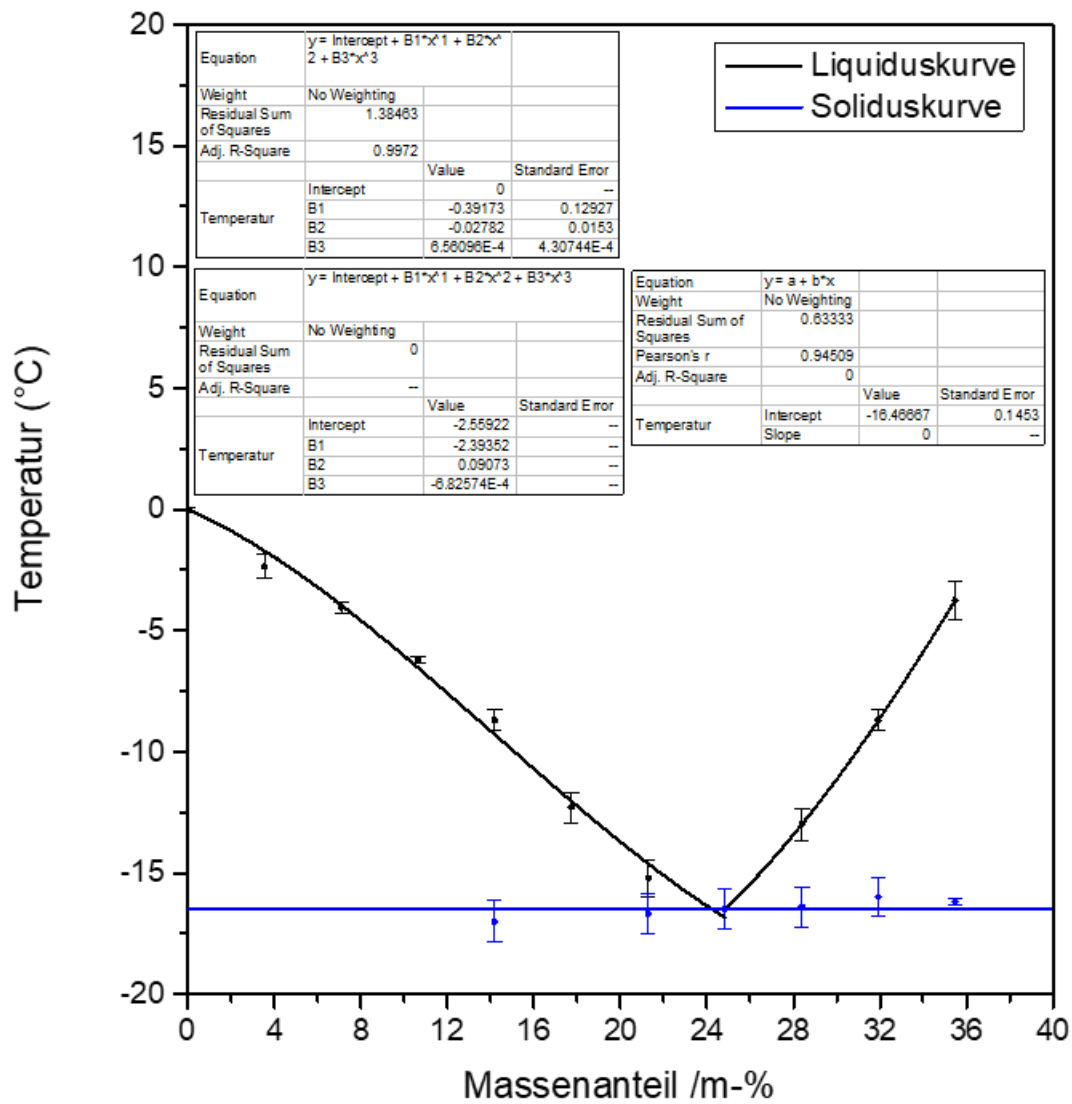


Abbildung 12: Mittels thermischer Analyse erstelltes Phasendiagramm von Natriumformiat bei Atmosphärendruck. Gestrichelte Linie zeigt den extrapolierten Verlauf des polynomialen Fits. Ebenfalls eingezeichnet ist das aus der Literatur entnommene Eutektikum (■).