

MASTERARBEIT ZUM THEMA

*GESTALTUNG EINER HEIZSTRUKTUR FÜR  
DEN MINIATURISIERTEN  
PROBENEINLASS EINES UNTERWASSER-  
MASSENSPEKTROMETERS*

DESIGN OF A MINIATURIZED HEATING STRUCTURE FOR SAMPLE INFLET  
SYSTEM OF UNDERWATER MASS SPECTROMETER

JUSTIN CHAILLOT B. SC

Matrikel-Nr 58428



Betreuer an der TU Ilmenau:

Univ.-Prof. Dr. Hartmut Witte

Industrieller Betreuer:

Dr. Christian Hamm

September 2018





# Abstract

Methane is a powerful greenhouse gas. Understanding its biogeochemical cycle helps to understand the mechanism of climate change. Mass spectrometers are used to detect methane in seawater because the concentrations are very low and other instruments thus fail to detect this molecule.

The literature shows that an internal heating of the membrane greatly increases the performance of the spectrometers at great depth. This master studies the feasibility of integrating a new, energy efficient heating management system in the spectrometer. In addition, it defines the structure of a regulation system by internal heating.

To check if the system will work and these performances, the first step is to model the system to validate the concept and performance. The system has been divided into 4 subsystems. Each subsystem was modeled analytically. Then the analytical models were compared with FEM simulations. Finally, a prototype was built to design the sensors needed for thermal regulation and their electronics.

In summary, this work shows a consistent concept for the development of a thermal management system to improve the sensitivity of marine mass spectroscopy.

*Key Word: mass spectrometer, heat management, 3D printing, deep water, sensor.*

# DANKSAGUNG

Ich möchte mich bei den vielen Menschen bedanken, die mich im Rahmen der Masterarbeit und auch des Studiums unterstützt haben.

Ganz besonders möchte ich Herr Prof. Harmut Witte danken. Dank seiner Flexibilität und seiner Hilfe konnte ich meine Masterarbeit unter besten Bedingungen realisieren. Sein sehr konstruktives Feedback hat mir geholfen, meine Fähigkeiten zu entwickeln. Ich möchte auch Herrn Dr. Christian Hamm und Herrn Dipl. Ing. Marvin Frank des AWI danken, die mich während meiner Arbeit betreut haben und ihre täglichen Hilfe und Ratschläge machten diese Arbeit nicht nur möglich, sondern auch sehr interessant.

Ich danke Dr. Torben Gentz und seinem Assistenten Malte Höhn, weil es ihnen zu verdanken ist, dass ein Prototyp hergestellt werden kann. Ich danke dem Team des AWI und der TU Ilmenau, mit dem ich während meiner Masterarbeit in Kontakt gestanden habe.

Schließlich möchte ich meinen Freunden und meiner Familie danken, denn ohne sie wären die angenehme Erfahrung und das Leben in Deutschland nicht möglich gewesen.

Merci à vous tous, Justin Chaillot.

# INHALTSVERZEICHNIS

<b>ABSTRACT .....</b>	<b>II</b>
<b>DANKSAGUNG .....</b>	<b>III</b>
<b>ABBILDUNGSVERZEICHNIS .....</b>	<b>VI</b>
<b>ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS .....</b>	<b>IX</b>
<b>1. EINLEITUNG UND MOTIVATION .....</b>	<b>1</b>
<b>2. DEFINITION VON SPEZIFIKATIONEN .....</b>	<b>3</b>
2.1.    DER BETRIEB EINES MEMBRAN-UNTERWASSER-MASSENSPEKTROMETERS UND DIE DAMIT VERBUNDENEN SPEZIFIKATIONEN .....	3
2.2.    FEEDBACK VON ANWENDERN UND SPEZIFIKATIONEN FÜR DAS UNTERWASSER- MASSENSPEKTROMETER DER ZUKUNFT .....	4
<b>3. PROPÄDEUTIK IN DER OZEANOGRAPHIE UND THERMODYNAMIK</b>	<b>6</b>
3.1.    DIE GRUNDLAGEN DER THERMODYNAMIK .....	6
3.2.    VARIATION DER MEERWASSERPARAMETER UND GRUNDLAGEN DER OZEANOGRAPHIE .....	9
3.2.1. <i>Definition und Variation der Temperatur in Meerwasser</i> .....	9
3.2.2. <i>Definition und Variation des Drucks in Meerwasser</i> .....	10
3.2.3. <i>Definition und Variation des Salzgehaltes im Meerwasser</i> .....	11
3.2.4. <i>Die Variationen der Dichte des Meerwassers, die Grenzen des                     inkompressiblen Fluidmodells.</i> .....	12
<b>4. STAND DER TECHNIK, AKTUELLE FÄHIGKEITEN UND LÖSUNGEN FÜR MASSENSPEKTROMETER FÜR DEN UNTERWASSEREINSATZ.....</b>	<b>13</b>
<b>5. THERMISCHE MODELLIERUNG DES PROBENAHMESYSTEMS EINES UNTERWASSER-MASSENSPEKTROMETERS.....</b>	<b>18</b>
5.1.    MODELLIERUNG DES SEEWASSERS AM EINGANG DES SYSTEMS MIT DEM ALGORITHMUS DER OZEANOGRAPHIE UND STRÖMUNGSMECHANIK .....	20
5.1.1. <i>Modellierung der physikalischen Eigenschaften von Meerwasser</i> .....	20
5.1.2. <i>Charakterisierung des Wasserflusses im Messsystem. Durchflussmessung                     am aktuellen Massenspektrometer</i> .....	23
5.2.    THERMISCHE MODELLIERUNG DER MEMBRAN UND DER STRUKTUR.....	26
5.2.1. <i>Die Modellierung der Struktur</i> .....	27

5.2.1.	<i>Modellierung der Heatpipe</i> .....	29
5.3.	MODELLIERUNG DER HEIZSPULE .....	31
5.3.1.	<i>Modellierung des aktuellen Wasserheizsystems</i> .....	31
5.3.2.	<i>Analytische Modellierung von Wasser im aktuellen Heizsystem</i> .....	32
5.4.	MODELLIERUNG DES WÄRMEÜBERTRAGUNGSSYSTEMS .....	34
<b>6.</b>	<b>FEM-SIMULATION UND ERGEBNISSE</b> .....	<b>36</b>
6.1.	ERGEBNISSE VON DEM MODELL DER WASSER. ....	37
6.2.	ERGEBNISSE UND VALIDATION DES INTERNEN HEIZSYSTEMMODELLS .....	37
6.3.	ERGEBNISSE UND VALIDATION DES WASSERHEIZSPULENMODELLS .....	40
6.4.	ERGEBNISSE UND VALIDATION DES WÄRMETAUSCHER MODELLS.....	42
<b>7.</b>	<b>DESIGN DER TECHNOLOGISCHEN LÖSUNG, SENSORIK, AKTORIK UND REGULATIONSSYSTEM</b> .....	<b>45</b>
7.1.	ALLGEMEINE SYSTEMARCHITEKTUR UND HARDWARE-PRÄSENTATION.....	45
7.2.	REGELUNGSSYSTEM, MODELLIERUNG UND AUSWAHL VON KORREKTOREN....	47
<b>8.</b>	<b>DISKUSSION UND FEHLERDISKUSSION</b> .....	<b>50</b>
<b>9.</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b> .....	<b>52</b>
<b>10.</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS</b> .....	<b>54</b>

# ABBILDUNGSVERZEICHNIS

ABBILDUNG 1 DIE ARCHITEKTUR DES SPEKTROMETERS.....	4
ABBILDUNG 2 ERWEITERTE SPEZIFIKATIONEN FÜR DAS DESIGN VON SENSORÉPLUS .....	5
ABBILDUNG 3 VARIATION DER TEMPERATUR IN ABHÄNGIGKEIT VOM DRUCK (TEMPERATUR IN SITU IN ROT UND POTENTIALTEMPERATUR IN BLAU) (QUELLE IFREMER) .....	10
ABBILDUNG 4 FEHLER ZWISCHEN TIEFE UND DRUCK [11].....	11
ABBILDUNG 5 VARIATION DES SALZGEHALTES ALS FUNKTION DER TIEFE IM PAZIFIK ....	12
ABBILDUNG 6 VARIATION DER POROSITÄT EINER PDMS-MEMBRAN IN WASSER BEI 35°C FÜR EINEN DRUCK IM BEREICH VON 0,1 MPa BIS 20 MPa [13] .....	14
ABBILDUNG 7 DIE VORTEILE EINER INTERNEN HEIZSTRATEGIE .....	15
ABBILDUNG 8 INTERNES DRAHTHEIZSYSTEM [3].....	16
ABBILDUNG 9 THERMISCHE SIMULATION DES KOAXIALEN HEIZDRAHT .....	16
ABBILDUNG 10 MEMBRANTRÄGER FÜR UWMS: AKTUELLE LÖSUNG VON AWI MIT FEDER (LINKS), LÖSUNG MIT EINEN GESINTERTEN HOHLSTAB, SRI QUADRUPLE (MITTE) UND EINE KONZEPTSKIZZE DER LÖSUNG VON SENSORÉPLUS LÖSUNG (RECHTS) [16] .....	17
ABBILDUNG 11 TRENNUNG DES SYSTEMS IN VIER MODELLE.....	19
ABBILDUNG 12 ALLGEMEINE ARCHITEKTUR DER MEERWASSER-SIMULATION .....	20
ABBILDUNG 13 DETAILLIERTE ARCHITEKTUR DER MODELLIERUNG .....	21
ABBILDUNG 14 DATEN AUS DEM MODELL DES MEERWASSERS .....	22
ABBILDUNG 15 DURCHFLUSSMESSER DATEN .....	23
ABBILDUNG 16 FOURIER-TRANSFORMATION DES GEMESSENEN SIGNALS.....	24
ABBILDUNG 17 MODELLIERUNG MIT DER INVERSEN FOURIER-TRANSFORMATION (OBEN) UND MODELLIERUNG MIT KOEFFIZIENTEN ANPASSUNG (UNTEN) .....	25
ABBILDUNG 18 BEWERTUNGSMATRIX .....	26
ABBILDUNG 19 ARCHITEKTUR DER INTERNEN HEIZLÖSUNG.....	27

ABBILDUNG 20 MODELLIERUNG DER STRUKTUR ALS SUMME DES THERMISCHEN WIDERSTANDES .....	27
ABBILDUNG 21 ELEKTRISCHE ANALOGIE .....	29
ABBILDUNG 22 RADIAL ÄNDERUNGEN DER TEMPERATUR IN DER MEMBRAN .....	30
ABBILDUNG 23 MODELLIERUNG DER ZEITLICHEN ENTWICKLUNG DER TEMPERATUR IM HEIZSYSTEM. (MIT $T_0 = 20^\circ\text{C}$ UND $T_{\text{ZIEL}} = 50^\circ\text{C}$ ) .....	32
ABBILDUNG 24 MODELLIERUNG DER TEMPERATURENTWICKLUNG DES WASSERS IN DER HEIZSPULE .....	33
ABBILDUNG 25 CAD-MODELL DES WÄRMETAUSCHERS FÜR DAS UNTERWASSERSPEKTROMETER .....	34
ABBILDUNG 26 WASSER-VORWÄRMT MIT EINEM WÄRMETAUSCHER.....	35
ABBILDUNG 27 ERGEBNIS DER THERMISCHEN MODELLIERUNG VON MEERWASSER: WÄRMEKAPAZITÄT UND KONVEKTIVER AUSTAUSCHKOEFFIZIENT .....	37
ABBILDUNG 28 WÄRMEWIDERSTAND VON IRGEND EINEM TEIL DER STRUKTUR .....	38
ABBILDUNG 29 FEM-MODELL MIT $T_{\text{KONTROL}} = 65^\circ\text{C}$ .....	38
ABBILDUNG 30 VARIATION DER TEMPERATUR IN DER MEMBRAN: DAS PROBLEM VON LÖCHERN .....	39
ABBILDUNG 31 HINZUFÜGEN EINES GITTERS ZUR THERMISCHEN REGELUNG.....	39
ABBILDUNG 32 MODELLIERUNG DER ENTWICKLUNG DER TEMPERATUR DES WASSERS IN DER HEIZSPULE MIT EINFLUSS VON STRÖMUNGSÄNDERUNGEN .....	40
ABBILDUNG 33 3D-MODELLIERUNG (LINKS) UND THERMISCHE SIMULATION VON WASSER IN DER HEIZSPIRALE (RECHTS) .....	41
ABBILDUNG 34 TEMPERATUR VON KALTWASSER UND WARMWASSER ENTSPRECHEND DER LÄNGE DES WÄRMETAUSCHERS. ....	42
ABBILDUNG 35 ERGEBNIS DER WÄRMETAUSCHERSIMULATION.....	43
ABBILDUNG 36 ERGEBNISSE DER ANALYTISCHEN MODELLIERUNG UND DES FEM-MODELLS .....	43
ABBILDUNG 37 ALLGEMEINE SYSTEMARCHITEKTUR.....	46
ABBILDUNG 38 REAKTION DES WARMWASSERBEREITER-SYSTEMS OHNE KORREKTOR ..	48

ABBILDUNG 39 REAKTION DES WARMWASSERBEREITER-SYSTEMS MIT KORREKTOR .....	48
ABBILDUNG 40 REAKTION DES INTERNEN HEIZSYSTEMS OHNE KORREKTUR (OBEN) UND MIT EINER PID (UNTEN) .....	49

## ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

AWI	Alfred Wegener Institut
AUV	Autonomous Underwater Vehicle
CAD	Computer-Aided Design
HFM	Hollow Fiber Membrane
MIMS	Membrane Introduction Mass Spectrometry
MS	Mass Spectrometry
PDMS	Poly-Di-Methyl-Silicone
ROV	Remotely Operated Vehicle
UWMS	Under Water Mass Spectrometry
VOCs	Volatile Organic Compounds

«Ce n'était pas un exploit puisque c'était possible.»

*Persévérer*, 2015, Jean-Louis Etienne

# 1. EINLEITUNG UND MOTIVATION

Massenspektrometer sind Instrumente, die in der Lage sind, Moleküle in sehr geringen Konzentrationen in Wasser zu erfassen. [5]. Massenspektrometer werden insbesondere zur Messung von Kohlendioxid und Methan im Meerwasser verwendet. Den Anteil und die Bewegung dieser Moleküle in der Wassersäule zu kennen ist wichtig, um die Rolle der Kohlenstoffsенke von Ozean zu verstehen. Die Quantifizierung der Rolle der Meere im Klimawandel ist eines der Ziele des AWI. Massenspektrometer sind privilegierte Instrumente für das Umwelt-Monitoring und die globale Überwachung der Ozeane.

Das Unterwasser-Massenspektrometer-Probensystem basiert auf einer porösen Membran um Moleküle wie Methan detektieren und quantifizieren zu können. Diese Membran ist die Schnittstelle zwischen Meerwasser und dem Vakuum vom Detektionssystem. Der Druck steigt mit der Tiefe schnell an, daher ist eine Membranhaltungsstruktur erforderlich, um die Membran zu stützen. Aber diese Struktur muss gleichzeitig porös sein, um die Moleküle durchzulassen und untersuchen zu können. Die aktuelle Lösung basiert auf einer Feder, die die zylindrische Form der Membran beibehält, wenn das Wasser Druck auf sie ausübt. [5] Diese Lösung funktioniert, hat jedoch Einschränkungen, die die Leistungsfähigkeit von Massenspektrometereinschränken, insbesondere in der geringen Druckstabilität bzw. Wassertiefe [6].

AWI-Ingenieure entwickeln, im Rahmen des Forschungsprojektes SensorEplus, derzeit ein neues Probeneinlasssystem für das Unterwasser-Massenspektrometer. Dieses Projekt hat zwei Ziele: Es soll eine größere Widerstandsfähigkeit gegen Wasserdruck gewährleisten und es soll eine hohe Durchlässigkeit für Moleküle ermöglichen. Um diese beiden Einschränkungen zu erfüllen, ist es notwendig, eine sehr komplexe Geometrie zu entwerfen, die durch ein additives Fertigungsverfahren in Metall hergestellt wird. Im Vergleich zu konventionellen Fertigungsverfahren können mit Hilfe additiver Fertigungsverfahren sehr komplexe Geometrien gefertigt werden. Dabei ist die Komplexität bei Einhaltung der grundlegenden Fertigungsrestriktionen nicht mit einem Mehraufwand an Kosten verbunden. Es ist daher interessant, über die Integration zusätzlicher Funktionen im Bauraum nachzudenken. Die Wissenschaftler des AWI, die das Massenspektrometer verwenden, möchten das Design eines neuen Probensystems nutzen, um eine koaxiale Erwärmung für die Membran zu integrieren.

Der Zweck der Heizung ist es, die Nachweisgrenze weiter zu reduzieren. Tatsächlich ist die Durchlässigkeit direkt mit der Temperatur durch die Gleichung Hoch und Kock (1962) gekoppelt. [13]. Die Temperaturregelung ermöglicht es, die Durchlässigkeit zu steuern. Es ist eine Schwäche der aktuellen Lösung, die Membrantemperatur nicht steuern zu können. Daraus ergeben sich mehrere Fragen: Kann eine koaxiale Heizung die Temperatur der Membran regulieren? Kann diese Lösung in das, für andere Anforderungen konzipierte Teil integriert werden, ohne die anderen Funktionen des Teils zu beeinträchtigen? Und bringt diese Lösung im Vergleich zur aktuellen Lösung wirklich einen Mehrwert? Das Ziel dieser Arbeit ist es, diese Fragen zu beantworten. Im Rahmen dieser Arbeit wird auf Basis eines theoretischen Konzeptes eine koaxiale Heizlösung für die Membran entwickelt. Aber es ist nicht genug, um ein Proof of Concept zu bringen. Ein Kapitel dieser Studie schlägt eine technologische Lösung vor, um diese Lösung in die vom AWI-Team entwickelte Membranhalterungsstruktur Teil zu integrieren.

## 2. DEFINITION VON SPEZIFIKATIONEN

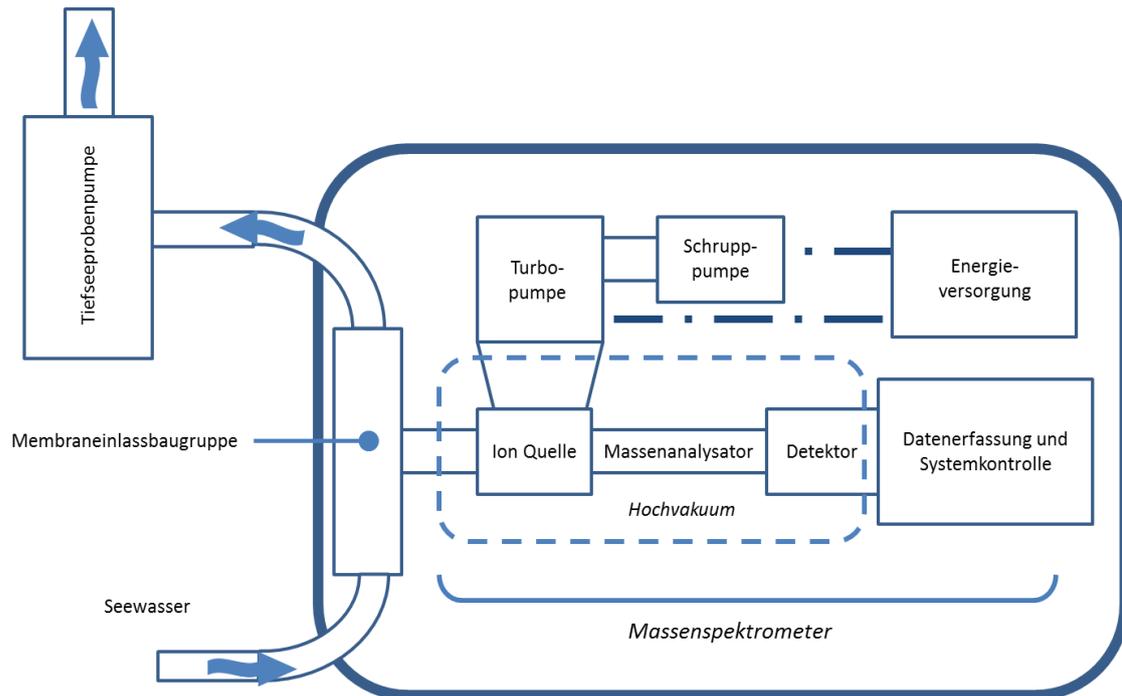
*Dieser Abschnitt beschreibt den Betrieb des Probensystems eines Massenspektrometers. Ziel ist es, die Spezifikationen des Sensors und insbesondere die Spezifikationen des Wärmemanagements der Membran zu definieren. Diese Arbeit wird mit Hilfe von zwei Methoden durchgeführt:*

- Das Studium des Spektrometers, um die bestehende Lösung und die Spezifikationen dieser Lösung zu verstehen.*
- Diskussion mit Spektrometer Nutzern. Insbesondere, um herauszufinden, was sie von der thermischen Regulierung erwarten.*

### 2.1. Der Betrieb eines Membran-Unterwasser-Massenspektrometers und die damit verbundenen Spezifikationen

Meerwasser wird durch eine Pumpe angesaugt, um einen konstanten Fluss in der Probenkammer zu gewährleisten. In der Probenkammer fließt das Wasser um die Membran. Auf der anderen Seite der Membran befindet sich ein Hochvakuum. Die Moleküle, die man untersuchen möchte, durchqueren die Membran und werden von der Vakuumpumpe abgesaugt. Die Moleküle sind jetzt im Spektrometer. Die Moleküle werden durch eine Quelle von Elektronen ionisiert. Sie sind jetzt elektrisch geladen. Sie gehen dann in den Massenanalysator über: ein elektrisches Feld, das von einem Quadrupol geschaffen wird, sortieren das Molekül. Die elektrisch geladenen Teilchen werden mehr oder weniger von dem ursprünglichen Weg durch das elektrische Feld abgelenkt entsprechend ihre Massen. Ein Sensor erkennt den Auftreffpunkt des Moleküls und es folgert seine Masse und damit seinen Typen. Die Architektur des Spektrometers wird in der folgenden Abbildung erläutert (Abbildung 1).

Das Spektrometer unterliegt zwei Spezifikationen (Abbildung 2). Der Wasserfluss in der Kammer beträgt 3 ml / min und das Wärmemanagementsystem der Membran darf das Messsystem nicht stören. Dies schließt beispielsweise die Verwendung eines Induktionsheizsystems oder einer Mikrowelle aus, da dies den Betrieb des Massenanalysators stören könnte. Die Verwendung des Spektrometers bei Unterwasserrobotern (ROV) fügt der elektrischen Energiequelle des Systems eine Spezifikationen hinzu. Die Energie der ROV-Batterien muss verwendet werden und diese Batterien liefern 24 V oder 12 V.



**Abbildung 1 Die Architektur des Spektrometers**

## 2.2. Feedback von Anwendern und Spezifikationen für das Unterwasser-Massenspektrometer der Zukunft

Aus der Marktanalyse ergibt sich, welche Arten von Membranhaltungsstruktur aktuell am Markt eingesetzt werden und die Spezifikation anderer Spektrometer zu finden. Diskussionen mit Torben Gentz von AWI erlaubten, die Spezifikationen des neuen Spektrometers aufzulisten. Das thermische Management der Membran muss homogener und präziser werden. genauere Sensoren werden benötigt, um die Temperatur der Membran und der Heizelemente zu messen. Sie wollen die Zeitkonstanten des Systems durch Miniaturisierung der zu erwärmenden Teile reduzieren. Geringerer Stromverbrauch ist erwünscht, aber es ist nicht eine Priorität.

Vor allem aber möchten die Anwender den Einsatzbereich des Sensors erhöhen. Die maximale Nutzungstiefe sollte mit einem Faktor zwischen 10 und 20 multipliziert werden, um zwischen 2000 m und 4000 m zu erreichen. Schließlich müssen wir in der Lage sein, das Spektrometer auf allen Meeren des Planeten einzusetzen. Es ist daher notwendig, dass die Wärmeregulierung in einem Wasser mit einer Temperatur von  $-1,7^{\circ}\text{C}$  (Meerwassergefrieretemperatur) bei  $30^{\circ}\text{C}$  Maximaltemperatur des Meerwassers arbeitet.

<b>Funktion</b>	<b>Kriterium</b>	<b>Niveau</b>
Porosität der Membran	Porosität der Silikonmembran bei $50^{\circ}\text{C}$	$\pm 2^{\circ}\text{C}$ Ziel $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$
Arbeiten in jeder Tiefe	Wassertemperatur zwischen $40^{\circ}\text{C}$ und $-1,5^{\circ}\text{C}$ , Druck zwischen 1 bar und 400 bar	
Kompatibilität mit der im ROV verfügbaren Energie	Spannung von 12V oder 24V	Max 20W
Genauigkeit der Messung	Der Durchfluss des Wassers in der Messkammer muss mit der Messung kompatibel sein	3ml/min ( $5 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$ )
Messung der Temperaturen des Systems	Gemessen die Wassertemperatur am Eingang und Ausgang der Messkammer und die Temperatur der Membran	Messen um $0,1^{\circ}\text{C}$
Regelung der Temperatur der Membran	Schnelle und genaue Kontrolle der Membrantemperatur	Überschreiten von $0,5^{\circ}\text{C}$ max., Zeitkonstante in der Größenordnung des zweiten
Kompatibilität mit weiteren Systemen	Keine magnetische Störung auf dem Spektrometer	Keine Toleranz

**Abbildung 2** Erweiterte Spezifikationen für das Design von SensorEplus

# 3. PROPÄDEUTIK IN DER OZEANOGRAPHIE UND THERMODYNAMIK

## 3.1. Die Grundlagen der Thermodynamik

Thermodynamik basiert auf drei grundlegenden Prinzipien:

- Erster Hauptsatz der Thermodynamik: das Prinzip der Erhaltung der Energie
- Zweites Prinzip der Thermodynamik: Erzeugung von Entropie und Irreversibilität
- Drittes Prinzip der Thermodynamik: Null-Entropie bei 0 Kelvin.

Das erste Gesetz ist am nützlichsten für die Modellierung des Membran Temperaturmanagements. Die Erhaltung von Energie erfordert, dass die Energie übertragen wird. Wir müssen den Weg der Energie im System der Wärmequelle zu dem Meerwasser modellieren. Zu diesem Zweck kann die Energie durch drei verschiedene physikalische Phänomene übertragen werden.

Die Wärmeleitung ist die Übertragung von Wärmeenergie, die durch eine Temperaturdifferenz verursacht wird, und es funktioniert mit kein Stoffaustausch. Die in der Wärmeleitung ausgetauschte Wärmestromdichte  $\Phi$  (Energiefluss pro Oberfläche ( $\text{W}/\text{m}^2$ )) ergibt sich aus dem Fourier Gesetz {3.1}:

$$\{3.1\} \quad \vec{\Phi} = -\lambda \cdot \overrightarrow{\text{grad}}(T)$$

Mit  $\lambda$  die Wärmeleitfähigkeit des Materials ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) und die Temperatur  $T$  (K). Je höher die Wärmeleitfähigkeit des Materials ist, desto mehr leitet das Material die Wärme. Man kann die Wärmeübertragung durch eine elektrische Analogie modellieren. Die Temperaturdifferenz ist das thermische Äquivalent der Spannung. Wärmefluss ist das thermische Äquivalent des

elektrischen Stroms. Die Wärmeleitung in einem Festkörper kann durch einen elektrischen Widerstand modelliert werden, dessen Wert durch {3.2} gegeben ist.

$$\{3.2\} R_{th} = \frac{e}{\lambda \cdot S}$$

Mit  $e$  ist die Dicke des Festkörpers,  $S$  der Anteil des Festkörpers und  $\lambda$  die Wärmeleitfähigkeit.

Der Wärmestrom zwischen zwei Festkörpern ist durch die Serieneinstellung ihrer beiden Wärmeleitfähigkeiten gekennzeichnet. Der äquivalente Leitwert für die beiden Feststoffe ist dann die Summe des thermischen Widerstandes jedes Festkörpers. Wenn die thermische Übertragung parallel auf die beiden Feststoffe erfolgt, ist die Umkehrung des äquivalenten Leitwerts die Summe der Kehrwerte der Leitwerte jedes Festkörpers. Genau wie der elektrische Widerstand.

Wärmekonvektion ist die Übertragung von Wärmeenergie in einem Fluid oder zwischen einer Flüssigkeit und einem Feststoff. Natürliche Konvektion unterscheidet sich von Zwangskonvektion. Wenn das Fluid durch ein System (Pumpe-Turbine) bewegt wird, dann ist es die Zwangskonvektion. Wenn nur der Wärmeaustausch die Flüssigkeit bewegt, ist es natürliche Konvektion: Der konvektive Wärmestrom  $\varphi$  (W) ist durch das Newtonsche Gesetz {3.3} gegeben.

$$\{3.3\} \varphi = h \cdot S \cdot (T_s - T_\infty)$$

Mit  $h$  Wärmeübergangskoeffizient ( $W/m^2/K$ ) ist  $S$  die Kontaktfläche mit der Flüssigkeit,  $T_s$  die Temperatur der Feststoff und  $T_\infty$  die Temperatur der Flüssigkeit. Der thermische Widerstand der Wärmekonvektion ist durch Formel {3.4} gegeben.

$$\{3.4\} R_{th} = \frac{1}{h \cdot S}$$

Wärmestrahlung ist elektromagnetische Strahlung. Wie auch immer seine Temperatur ist, ein Körper emittiert Strahlung, also tauscht er Energie mit seiner Umgebung aus. Es ist wichtig, die Strahlung im Falle der hohen Temperatur oder einfach in Abwesenheit von Leitung und Konvektion, wie beispielsweise im Vakuum, zu berücksichtigen. Im Rahmen der Black Body-Hypothese ist der Strahlungswärmefluss durch das Stefan-Boltzmann-Gesetz {3.5} gegeben.

$$\{3.5\} \varphi = \sigma \cdot \epsilon \cdot T^4$$

Mit  $\sigma$  die Stefan-Boltzmann-Konstante ( $5.6703 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$ ),  $\varepsilon$  die Emissivität und  $T$  die Körpertemperatur.

Man kann nicht nur beschreiben, wie Energie übertragen wird sondern auch, wie die interne Energievariation eines festen Körpers berechnet wird. Unter der Annahme einer reversiblen Umwandlung wird die von einem Körper absorbierte Wärme durch das Produkt seiner isobaren Wärmekapazität ( $C_p$ ) durch die Temperaturänderung ( $\Delta T$ ) definiert {3.6}.

$$\{3.6\} \delta Q = C_p \cdot \Delta T$$

## 3.2. Variation der Meerwasserparameter und Grundlagen der Ozeanographie

*Das Wasser der Meere und Ozeane ist Salzwasser. Es wird gesagt, dass es "salzig" sei, weil es gelöste Substanzen enthält. Der Planet Erde ist zu 71 % mit Meerwasser bedeckt. Die durchschnittliche Tiefe der Ozeane ist 3800 m [15]. Es gibt also eine große Menge an Meerwasser, was es zu einem großen Thema der Wissenschaft macht. Meerwasser besteht hauptsächlich aus Wasser, in dem wir verschiedene Salze und Mineralien finden (ca. 35 g pro Liter Wasser), aber die Mineralien verändern die physikalischen Eigenschaften von reinem Wasser. In den riesigen erweiterten Ozeanen kann das Meerwasser sehr unterschiedliche Temperaturen haben. Der große Unterschied in den Tiefen zwischen der Wasseroberfläche und dem Meeresboden führt dazu, dass das Meerwasser sehr unterschiedlichem Drücken ausgesetzt ist. Die Ozeanografie versucht, einen Standardmodellierungslauf von UNESCO zu verfeinern, es ist die thermodynamische Gleichung von Meerwasser und es heißt TOES-10. Wasser ist ein wichtiges Element im Wärmemanagement des Spektrometers. Es ist notwendig, die Variation der physikalischen Parameter des Wassers zu kennen und vorherzusagen, um dessen Auswirkung auf die Temperatur der Membran vorherzusehen.*

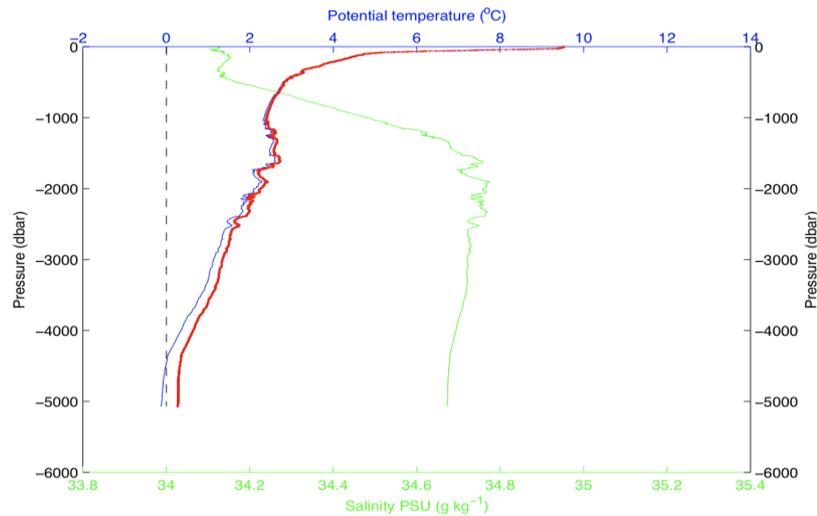
### 3.2.1. Definition und Variation der Temperatur in Meerwasser

Zwei Temperaturen werden verwendet, um Meerwasser zu beschreiben: die potentielle Temperatur und die Temperatur in situ. Die In-situ-Temperatur wird direkt in der untersuchten Tiefe gemessen. Die potentielle Temperatur ist die Temperatur des gleichen Wasservolumens, die jedoch an die Oberfläche gebracht wird (Abbildung 3). Die Druckschwankung bewirkt eine adiabatische Expansion des Wassers und eine Temperaturänderung [11]. Zum Beispiel hat ein Wasser bei 5 ° C in 4000 m Tiefe eine Oberflächentemperatur von 4,56 ° C [15].

Die Meerestemperaturen liegen zwischen -1,9°C und 30°C. -1, °C ist die Gefriertemperatur von Meerwasser bei S = 35 (S ist der Salzgehalt), und 30°C wird an bestimmten Punkten der Meeresoberfläche durch Sonneneinstrahlung und unter Einwirkung der Atmosphäre erreicht. Die Wassersäule kann in drei Schichten unterteilt werden: die Oberflächenschicht, in der die Temperaturen nahe an der Atmosphäre liegen, die Thermokline-Schicht zwischen 200 m bis 1000 m, wo die Temperatur schnell abnimmt, und die tiefe Schicht, die eine Temperatur aufweist homogen (zwischen 2°C und -1,9°C). Saisonale

Temperaturschwankungen betreffen nur die oberflächenschicht. Das zu entwickelnde System muss in allen Schichten arbeiten. Die thermische Kontrolle der Membran muss also von 30 ° C bis -1.9 ° C gewährleistet sein.

### 3.2.2. Definition und Variation des Drucks in Meerwasser



**Abbildung 3 Variation der Temperatur in Abhängigkeit vom Druck (Temperatur in situ in Rot und Potentialtemperatur in Blau) (Quelle Ifremer)**

Druck ist die Kraft, die Meerwasser pro Flächeneinheit ausübt. Die Druckschwankung im Meerwasser wird oft als 1 dbar für jeden Meter Tiefe berechnet. Die Umwandlung der Tiefe in Druck ist jedoch komplizierter, da viele Parameter wie die Temperatur und der Salzgehalt des Wassers berücksichtigt werden müssen [11]. Der Unterschied zwischen dieser Näherung und den mit allen Parametern berechneten Werten ist im Anwendungsbereich des Spektrometers klein (Abbildung 4) (eine Differenz von maximal 1,7% bei 4000 m [15]). Um das Projekt zu vereinfachen, denken wir, dass das Spektrometer in Wasser mit einem Druck zwischen 0 und 400 bar sein wird, weil es zwischen 0 und 4000 m tief sein wird.

TABLE 3.1 Comparison of Pressure (dbar) and Depth (m) at Standard Oceanographic Depths Using the UNESCO (1983) Algorithms

Pressure (dbar)	Depth (m)	Difference (%)
0	0	0
100	99	1
200	198	1
300	297	1
500	495	1
1000	990	1
1500	1453	1.1
2000	1975	1.3
3000	2956	1.5
4000	3932	1.7
5000	4904	1.9
6000	5872	2.1

Percent difference = (pressure - depth)/pressure × 100%.

#### Abbildung 4 Fehler zwischen Tiefe und Druck [11]

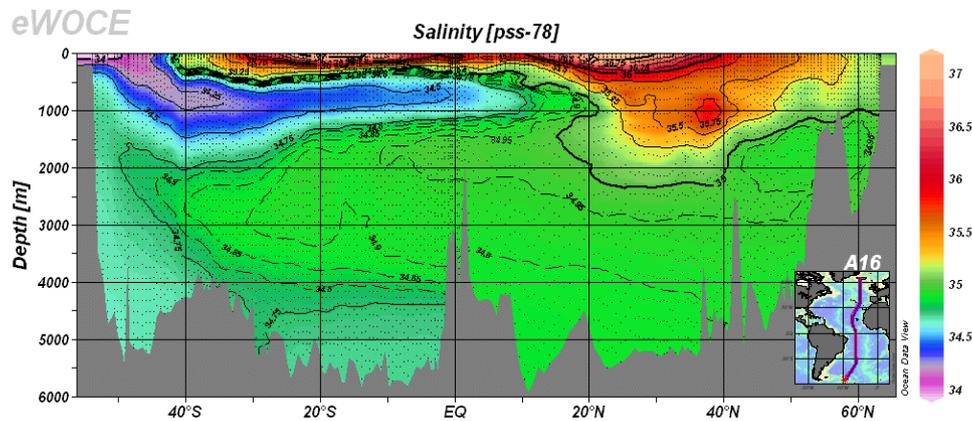
### 3.2.3. Definition und Variation des Salzgehaltes im Meerwasser

Der theoretische Salzgehalt ist die Gesamtmenge an festen Rückständen (in Gramm), die in 1 kg Meerwasser enthalten sind, wenn alle Carbonate in Oxide (Molekül mit ein Atom von Sauerstoff), Brom und Jod durch Chlor und alle organischen Substanzen ersetzt wurden. Es ist schwierig, Salinität durch direkte chemische Analyse abzuschätzen (Trocknen und Wiegen des festen Rückstandes), weil einige Elemente während des Trocknens (einschließlich Chloride) entweichen. Der praktische Salzgehalt wurde als ungefährender Indikator für den theoretischen Salzgehalt ermittelt, der leichter zu messen ist.

Der praktische Salzgehalt (Symbol S) einer Meerwasserprobe ist definiert als eine Funktion des K - Verhältnisses der elektrischen Leitfähigkeit dieser Meerwasserprobe bei 15°C und bei normalem Atmosphärendruck auf der elektrischen Leitfähigkeit einer Kaliumchlorid Lösung, in der der Massenanteil von Kcal bei der gleicher Temperatur und gleichem Druck ist. Wir finden dann S durch Anwendung der folgenden Formel [15]{3.6}.

$$\{3.6\} S = 0,008 - 0,1692K^{\frac{1}{2}} + 25,3853K + 14,0941K^{\frac{3}{2}} - 7,0261K^2 + 2,7081K^{\frac{5}{2}}$$

Der Salzgehalt unterliegt starken Schwankungen in geringen Tiefen, aber jenseits von 1000 m bleibt er bei etwa  $S = 35$  konstant über den gesamten Ozean (Abbildung 5). Gletscherwasser aus polaren Gletschern ist eine wichtige Ursache für Schwankungen im Salzgehalt.



**Abbildung 5 Variation des Salzgehaltes als Funktion der Tiefe im Pazifik**

(Quelle IFREMER)

### 3.2.4. Die Variationen der Dichte des Meerwassers, die Grenzen des inkompressiblen Fluidmodells.

Druck ist die Hauptursache für Schwankungen der Wasserdichte. Der Druck komprimiert das Wasser, was seine Dichte stark erhöht. Die Temperatur ist der zweitwichtigste Faktor, und dann kommt der Salzgehalt. Wasser wird oft als inkompressible Flüssigkeit betrachtet, aber wenn dies wirklich so wäre, läge der Meeresspiegel 30 m höher [15]. Es ist daher wichtig, die Dichteveriation zu berücksichtigen.

Die UNESCO schlug 1983 einen Algorithmus zur Modellierung der Dichte von Meerwasser vor [2]. Dichteunterschiede erschweren das Mischen von Wasser. Dies ermöglicht die Identifizierung von "Wassermassen" im Ozean. Wassermassen sind sehr interessant, weil Wasser seine Oberflächeneigenschaften entsprechend dem Klima speichern.

# 4. STAND DER TECHNIK, AKTUELLE FÄHIGKEITEN UND LÖSUNGEN FÜR MASSENSPEKTROMETER FÜR DEN UNTERWASSEREINSATZ

In diesem Abschnitt wird erklärt, warum es wichtig ist, die Membranen von UWMS zu erhitzen, wie so effizient wie möglich zu erwärmen und die Grenzen der aktuellen Lösungen, die zur Entwicklung von SensorEplus geführt haben.

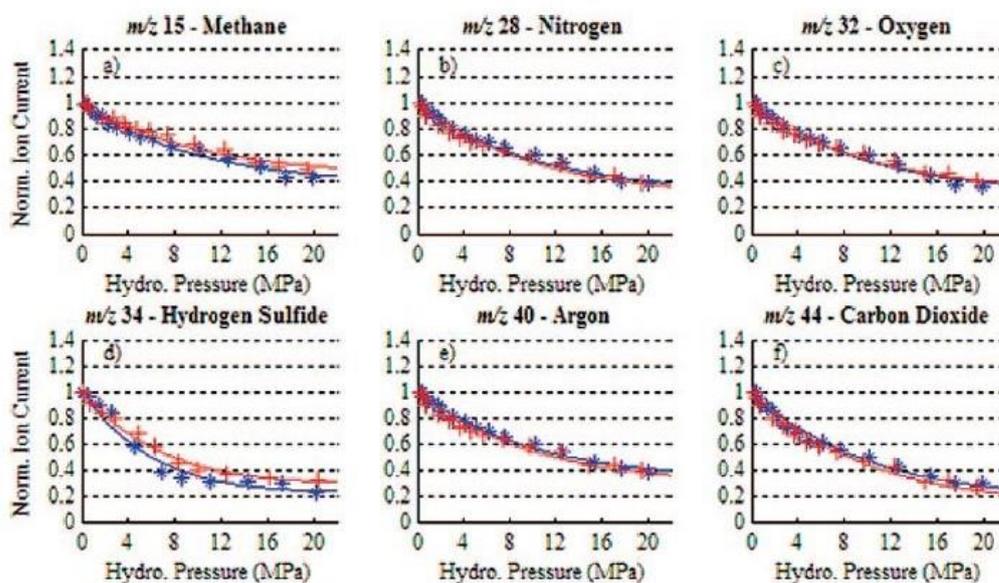
Unterwasser-Massenspektrometer (UWMS) verwenden Polydimethylsiloxan (PDMS) -Membranen für ihre Probensysteme, weil dieses Material sehr porös gegenüber Gasen und VOCs ist und eine geringe Porosität gegenüber Wasser und Salzen aufweist [13]. Der Fluss von Molekülen durch die Membran wird durch das erste Ficksche Gesetz gegeben {4.1} [13]. Dies ermöglicht es, die Empfindlichkeit des Instruments zu definieren

$$\{4.1\} F_G(r_i) = \frac{2\pi L D_c K_G (C_{G,2} - C_{G,1})}{\ln(r_0/r)}$$

Mit L die Länge der Membran,  $r_0$  der äußere Radius der Membran, r der innere Radius der Membran,  $K_G$  der Gasverteilungskoeffizient,  $D_c$  der Diffusionskoeffizient des Gases in der Membran und  $C_{G,2} - C_{G,1}$  der Konzentrationsunterschied zwischen den beiden Seiten der Membran. Die Porosität der PDMS-Membranen hängt stark vom Druck ab, den das Wasser auf sie ausübt. Die Druckschwankungen komprimieren oder dilatieren die Membran, was das Volumen der Membran und die Eigenschaften des PDMS verändert. Das führt zu einer Variation des Gases Verteilungskoeffizienten  $K_G$ . Aus diesem Grund gibt es eine Abnahme in der Empfindlichkeit von UWMS, wenn die Tiefe zunimmt, da der Fluss von Molekülen in

der Membran abnimmt. Die Messungen zeigen jedoch, dass in großer Tiefe eine Hysterese in den Empfindlichkeitskurven vorliegt (Abbildung 6). Wird die Porosität unabhängig vom Druck, wenn der Druck für jedes Molekül eine spezifische Grenze überschreitet [13]. Für Methan variiert die Porosität nicht länger für Tiefen von mehr als 1600 m [13].

Um eine ausreichende Empfindlichkeit des UWMS zu gewährleisten, ist es notwendig, die Porosität der Membran zu erhöhen, wenn der Druck es verringert. Aus der Arrhenius-Beziehung ist es möglich, die Porosität der Membran mit ihrer Temperatur zu verknüpfen {4.2}.



**Abbildung 6 Variation der Porosität einer PDMS-Membran in Wasser bei 35°C für einen Druck im Bereich von 0,1 MPa bis 20 MPa [13]**

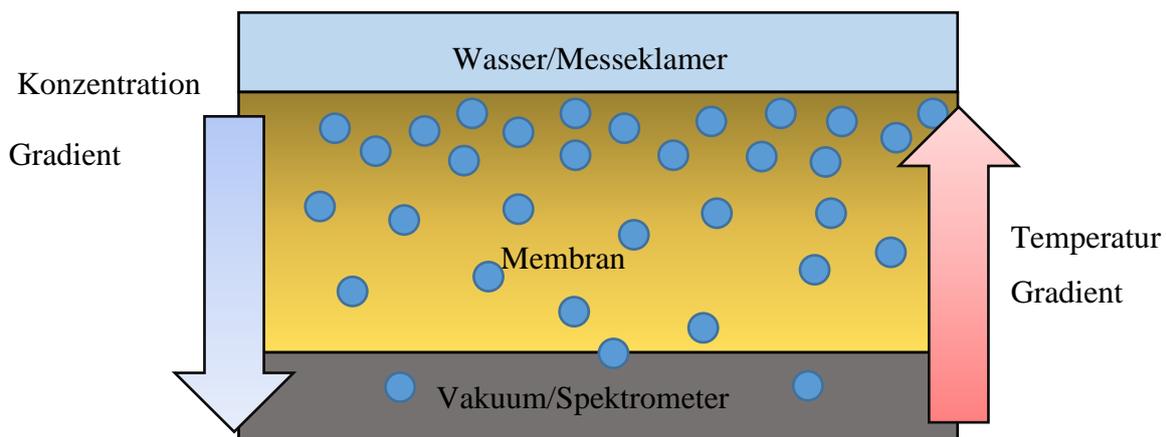
$$\{4.2\} \quad p = p_0 \cdot \exp \left[ -Ep \left( \frac{1}{R \cdot T} - \frac{1}{R \cdot T_0} \right) \right]$$

mit  $p_0$  als anfängliche Porosität,  $T_0$  als Anfangstemperatur und  $R$  als universelle Konstante der Gase ( $8,314 \text{ mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ). Wenn die Membran mit einem Heizsystem auf einer hohen Temperatur gehalten wird, erhöht sich die Empfindlichkeit der Messungen, weil es die Auswirkungen von Druck mit einem Temperaturanstieg kompensiert. Die einfachste Lösung ist, das Wasser zu erhitzen, bevor es in die Messkammer injiziert wird. Wasser überträgt seine Wärme auf die Membran, die es erwärmt. Mit dieser Lösung, haben die besten aktuellen UWMS ein Detektionsniveau von wenigen ppm im operativen Einsatz. Im Labor können bessere

Ergebnisse erzielt werden, beispielsweise ein Detektionsniveau für Methan CH<sub>4</sub> bei 16 nmol/L [5].

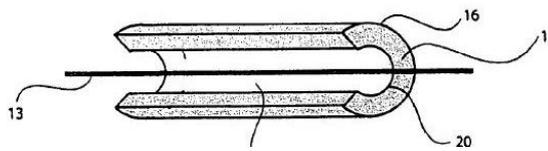
Jedoch ist die Temperaturerhöhung auf etwa 70°C begrenzt, weil eine zu hohe Temperatur das Entstehen von Luftblasen im Wasser beim Kontakt mit der Membran verursacht [3]. Um dieses Problem zu begrenzen, ist die maximale Temperatur im System auf 50°C eingestellt [3]. Um die Empfindlichkeit von UWMS weiter zu erhöhen, ist es notwendig, die thermische Regulierungsstrategie der Membran zu ändern. Das Erhitzen der Membran statt Wasser könnte die Empfindlichkeit um einen Faktor 20 erhöhen [6]. Die Arbeiten von Thomson & al. haben gezeigt, dass eine interne Heizstrategie einer externen Heizung vorzuziehen ist.

Das Prinzip besteht darin, einen Temperaturgradienten, also einen Porosität Gradienten, entgegen dem Konzentrationsgradienten in der Membran anzulegen (Abbildung 7). Mit dieser Strategie wird der Molekültransfer von der Messekammer zum Massenspektrometer verstärkt [3].



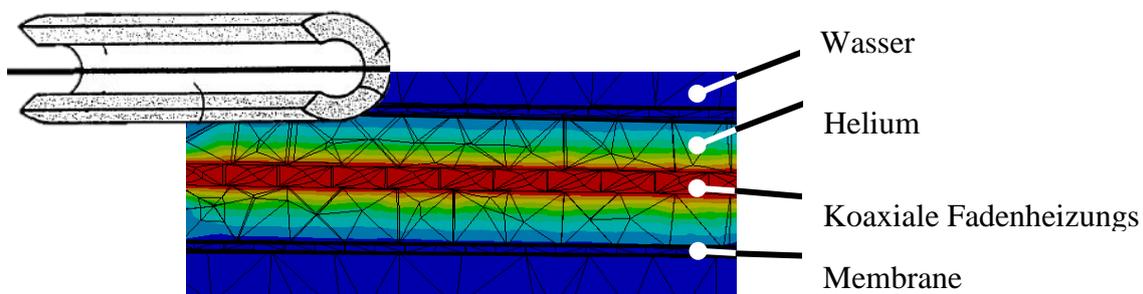
**Abbildung 7 die Vorteile einer internen Heizstrategie**

Die Demonstration des Vorteils der inneren Erwärmung der Membran wurde mit Messungen an einem System durchgeführt, bei dem ein Heizdraht und ein Heliumstrom verwendet wurden, um die Membran zu erhitzen (Abbildung 8) [3]. Der Draht wird auf eine Temperatur von 120 °C erhitzt und das Helium überträgt Wärme vom Draht auf die Membran. Dieses System benötigt etwa zehn Minuten zum Aufwärmen. Andere Lösungen wurden entwickelt, um das Innere der Spektrometer Membran zu erwärmen. Zum Beispiel die Verwendung eines CO<sub>2</sub>-Lasers [3] oder die Fixierung der Membran direkt an der Ionisationsquelle des Spektrometers [3], weil dieses Element aufheizt. Aufgrund der spezifischen Unterwasserspektrometer Architektur sind diese anderen Lösungen nicht an das Projekt anpassbar.



**Abbildung 8 Internes Drahtheizsystem [3]**

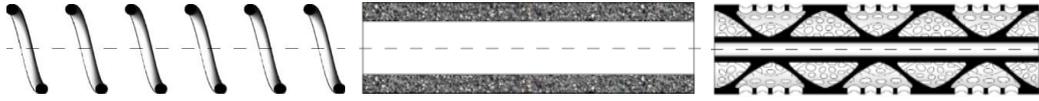
Die koaxiale Fadenheizungs- Lösung funktioniert gut im Labor, aber es hat drei Probleme bei der Verwendung unter Wasser. Erstens muss das aktuelle Vakuum im Spektrometer durch Helium ersetzt werden, was eine große Änderung in der Architektur des Spektrometers erfordert. Zweitens unterstützt es die Membran nicht gegen den Druck von Wasser. Drittens, da Wasser eine höhere Wärmekapazität als Luft hat, leitet die Membran mehr Wärme in das Wasser ab. Es ist notwendig, einen großen Wärmestrom zu erzeugen, um die Membran thermisch zu regulieren. Und ein Großteil der Energie wird verwendet, um das Helium und nicht die Membran zu erwärmen. Man kann dieses Problem leicht aufzeigen, indem Wärme mit Hilfe der Finiten Elemente Methode numerisch simuliert wird (Abbildung 9). Konvektionsheizung ist daher nicht optimal. Im Rahmen dieser Arbeit wird somit eine Lösung durch Wärmeleitung entwickelt.



**Abbildung 9 thermische Simulation des koaxialen Heizdraht**

Während die Vorteile der internen Heizung im Labor demonstriert wurden, verwendet kein Unterwasser-Spektrometer diese Wärmemanagementstrategie (Abbildung 10). wenn sie kein internes Heizsystem haben, verwenden einige UWMS einen gesinterten Hohlstahlstab, um die Membran zu stützen. Es ist möglich, dass ein Teil der Wärme von dem Wasserheizsystem zu der Membran geleitet wird. Der Stab ist in Kontakt mit der Messkammer und mit dem System zum Erhitzen des Wassers. Es ist daher durch Wärmeleitung durch den Kontakt mit den heißen Teilen des Systems erhitzt. Es überträgt seine Wärme innerhalb der Membran, aber es war nicht für diese Funktion entwickelt. Aber die Probleme dieser Lösung sind, das

Sintermaterial an sich hat eine nicht reproduzierbare Porosität. Es ist schwierig, die Reproduzierbarkeit der Messung mit Sinterstahl haben [15].



**Abbildung 10 Membranträger für UWMS: aktuelle Lösung von AWI mit Feder (links), Lösung mit einem gesinteren Hohlstab, SRI Quadruple (Mitte) und eine Konzeptskizze der Lösung von SensorEplus Lösung (rechts) [16]**

Die geringe Größe der Systeme macht die Integration des Wärmemanagements kompliziert. Da das SensorEplus-Projekt das erste Projekt ist, welches eine Membranhalterungsstruktur für additive Fertigungsverfahren entwickelt, ist es daher nicht möglich, Äquivalente in der Literatur zu finden. Die Literatur, um die Wahl der Erwärmung der Membran zu validieren. Insbesondere die Wahl der Innenheizung. Es muss noch gezeigt werden, dass eine 3D-Druckstruktur die Membran effizienter erwärmen kann als ein Draht, indem es die thermische Konvektion durch eine effizientere Wärmeleitung ersetzt.

# 5. THERMISCHE MODELLIERUNG DES PROBENNAHMESYSTEMS EINES UNTERWASSER- MASSENSPEKTROMETERS

*In diesem Kapitel wird die thermische Modellierung der Membran beschrieben, um die Faktoren des Einflusses auf das Wärmemanagement zu verstehen. Das System wird in Teilsysteme zerlegt, die getrennt modelliert werden, jedoch miteinander interagieren müssen. Vier Modelle wurden entwickelt (Abbildung 11)*

*5.1 Das Modell des Meerwassers am Eingang des Spektrometers, denn dieses Wasser ist der variable Parameter während des Tauchgangs.*

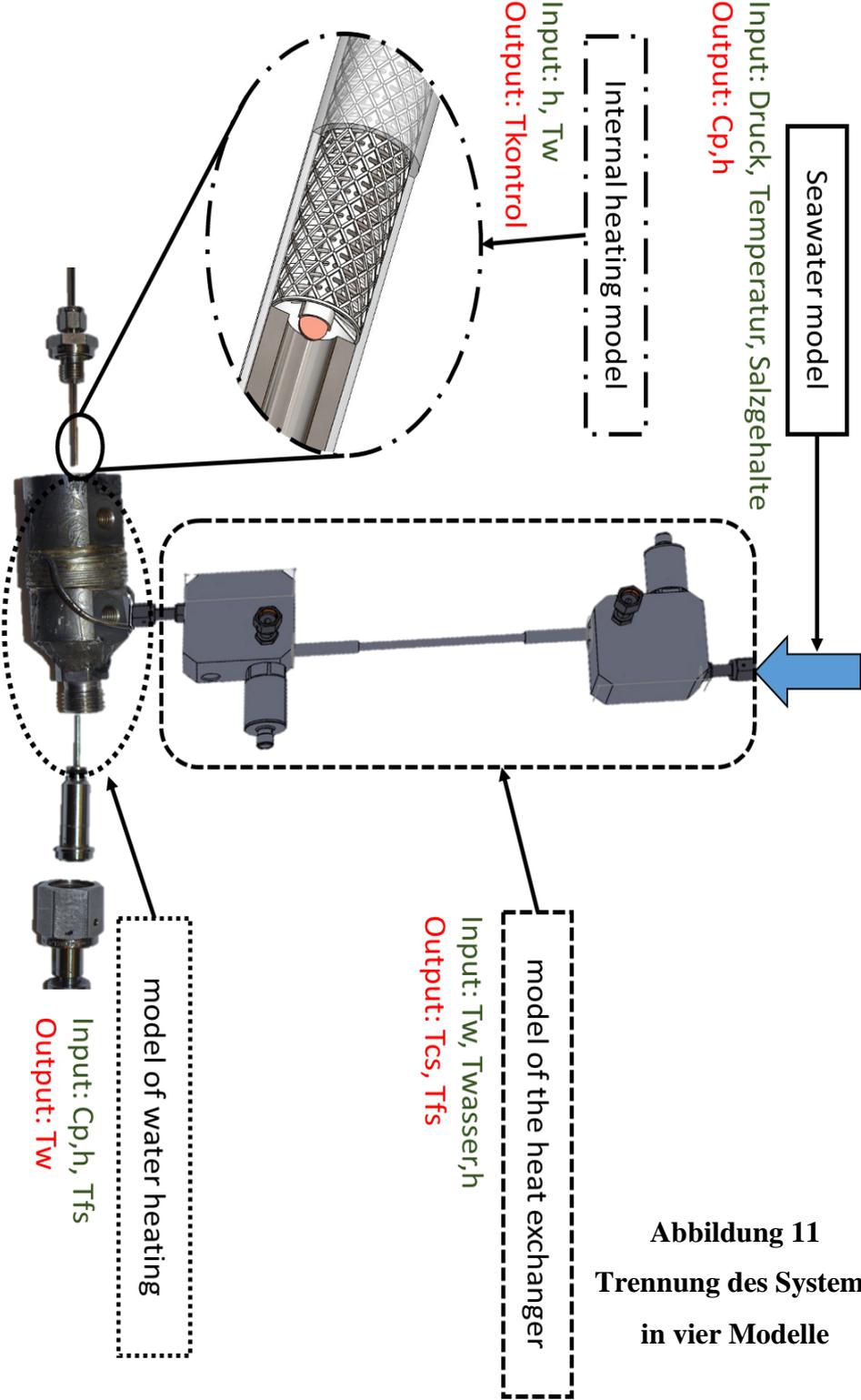
*5.2 Das Modell des internen Heizsystems der Membran. Dies ist die wichtigste Innovation von SensorEplus. Es ist das vollständige Modell der internen Heizung und eines Teilmodells der 3D-Struktur der Membranhalterung.*

*5.3 Das Modell des Meerwasser-Heizungssystems ist die Modellierung der aktuellen Heizspule.*

*5.4 Das Modell des Wärmetauschers. Es wird zu dem System hinzugefügt werden, um den Energieverbrauch zu reduzieren.*

*Diese Modelle basieren entweder auf Messungen des aktuellen Systems, oder auf einer analytischen Modellierung, die durch eine numerische Simulation validiert wird. Jedem Modell kann eine Eingangs- und Ausgangstemperatur für Meerwasser zugewiesen werden. Für das Modell (5.2) der internen Heizung wird die Temperatur der Membran modelliert und die Temperatur des Wassers ist nur ein Parameter. Ziel des Modells ist es, die Temperatur der*

Membran zu kontrollieren. Die anderen drei Modelle werden verwendet, um die Parameter für das Modell der internen Heizung zu geben (Abbildung 11).



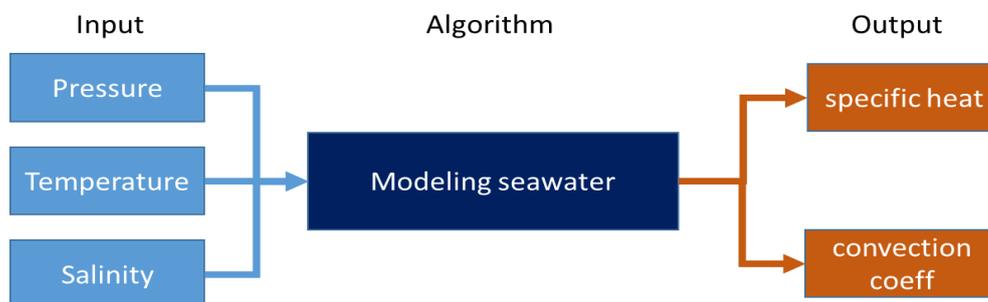
**Abbildung 11**  
**Trennung des Systems**  
**in vier Modelle**

## 5.1. Modellierung des Seewassers am Eingang des Systems mit dem Algorithmus der Ozeanographie und Strömungsmechanik

*Dieser Absatz beschreibt die Wasserfaktoren, die das thermische Management der Membran beeinflussen. Das Ziel ist ein möglichst genaues Modell vom Meerwasser zur Verfügung zu stellen, weil Dieses Modell als Eingang für die Simulation des Systems dienen wird. Es basiert auf der thermodynamischen Gleichung von Meerwasser und Algorithmen, die 1986 von UNESCO empfohlen wurden [2], ergänzt durch Strömungsmechanik und mathematische Modellierung von Messkurven.*

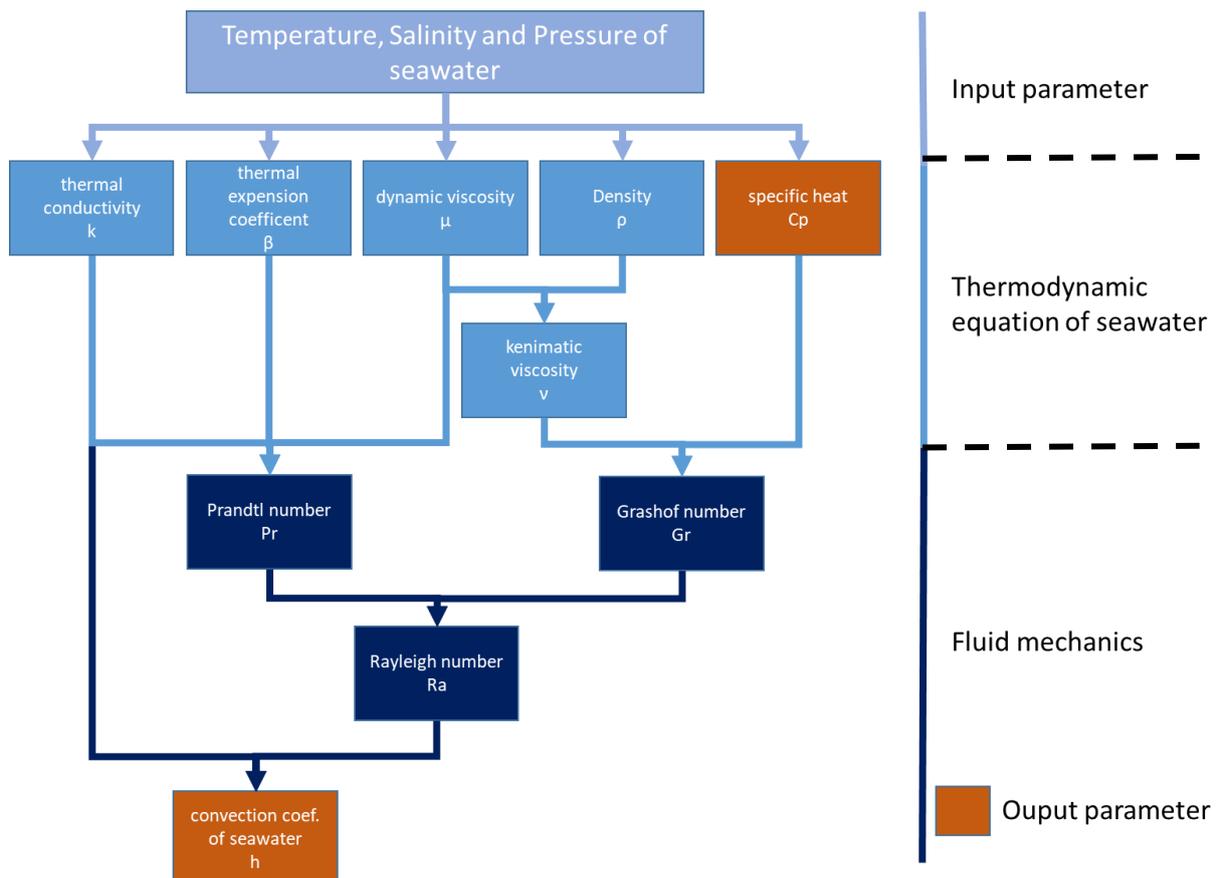
### 5.1.1. Modellierung der physikalischen Eigenschaften von Meerwasser

Zwei Parameter sind besonders wichtig, um die Rolle von Meerwasser bei der Wärmeübertragung zu verstehen. Der erste Parameter ist die Wärmekapazität des Wassers. Diese wird benötigt, um ein Volumen von Wasser von einer Temperatur zu einer anderen zu erhitzen. Der zweite Parameter ist der konvektive Austauschkoefizient, der den Energietransfer zwischen Feststoffen und Meerwasser beschreibt. Diese Parameter sind Funktionen von mehreren Variablen. Es ist jedoch möglich, ein Modell mit drei Eingabeparametern zu definieren: Druck, Temperatur und Salzgehalt (Abbildung 12). Wie im Abschnitt der Propädeutik beschrieben, werden diese drei Variablen regelmäßig gemessen und es mittels der UNESCO Table [8] für jeden Tauchgang des Spektrometers antizipiert.



**Abbildung 12 Allgemeine Architektur der Meerwasser-Simulation**

Um diese beiden Parameter zu erhalten, kombiniert die Gleichungen der IAPWS (International Association for the Properties of Water and Steam) [8] mit den Gleichungen der Strömungsmechanik. Die durch die ozeanographischen Gleichungen berechneten physikalischen Parameter des Meerwassers werden verwendet, um den Wärmekonvektionskoeffizienten „h“ zu definieren [14] (Abbildung 13). Das vorgeschlagene Modell verfeinert die Gleichungen, indem die Erdanziehungskonstante „g“ durch eine Gleichung ersetzt wird, die ihren Wert für einen Breitengrad angibt. Die geographische Position des Tauchgangs wird jetzt bei der Berechnung der Koeffizienten berücksichtigt.



**Abbildung 13 Detaillierte Architektur der Modellierung**

Einheitenänderungen wurden an der TOES-10-Empfehlung (Thermodynamic Equation of Seawater-2010) [8] vorgenommen, um sich leichter von der Modellierung der ozeanographischen Forschung zur Modellierung der Strömungsmechanik zu bewegen. Es wurden nur internationale Systemeinheiten verwendet (Pascal statt Bars oder Kelvin statt Grad Celsius zum Beispiel). Um die Ergebnisse der Modellierung zu verifizieren, wurden sie mit offiziellen UNSCO-Tabellen der Meerwasserparameter verglichen. Die Unterschiede zwischen Modellierung und Tabellen sind sehr gering (<1% siehe Anhang), die Implementierung von

Gleichungen in der Modellierung wird validiert. Die vollständigen Gleichungen finden Sie im Anhang.

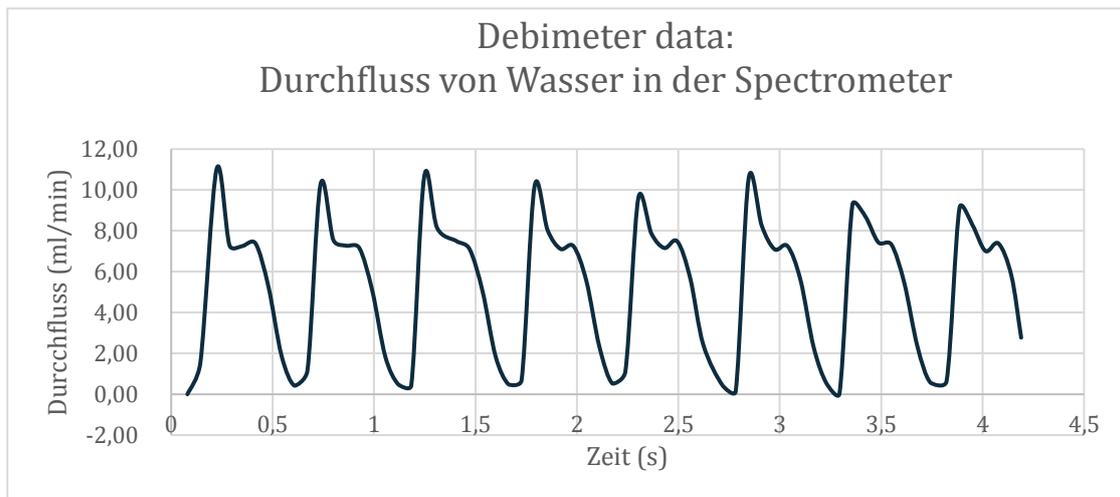
Die thermischen Eigenschaften des Meerwassers, die für das thermische Management der Membran benötigt werden, wie beispielsweise die Wärmekapazität des Meerwassers und die konvektive Wärmeaustausch Koeffizienten wurden so modelliert mit UNSCO Algorithmen in GNU Octave (Open-Source-Alternative zu Matlab). Das Programm repliziert teilweise das vom MIT bereitgestellte Programm und fügt Funktionen hinzu, die von UNSCO-Veröffentlichungen und der Strömungsmechanik abgeleitet sind. Das Programm berechnet die Wärmekapazität, die Dichte, den Konvektionskoeffizienten und die Parameter der Strömungsmechanik, die für die Modellierung von Wasser im Wärmetauscher verwendet werden (Abbildung 14).

```
For information about changes from
>> ModeleComplect
T = 271.30
S = 35
P = 50
phi = 39
rho = 1051.3
mu = 0.0020220
Cp = 3970.3
k = 0.57339
convection coeff h = 1065.8
>> |
```

**Abbildung 14 Daten aus dem Modell des Meerwassers**

## 5.1.2. Charakterisierung des Wasserflusses im Messsystem. Durchflussmessung am aktuellen Massenspektrometer

Die Messungen des Wasserflusses im Massenspektrometer sind die Basis für die Modellierung der Strömungen für das thermische Modell. In diesem Abschnitt wird erläutert, welche Methoden zur mathematischen Modellierung eines periodischen Phänomens angewendet wurden. Der Wasserfluss im Spektrometer wird durch eine Pumpe erzeugt. Diese Pumpe muss eine konstante Durchflussrate von 3 ml / min ( $5,10 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 / \text{s}$ ) liefern [9]. Ein Durchflussmesser (Sensirions SL8-1500) wurde in dem Wasserkreislauf in dem Spektrometer angeordnet, um die Durchflussrate zu messen. Der Sensor wird mit Software zum Exportieren der Messungen geliefert. Man erhält dann die nachfolgende Kurve (Abbildung 15). Die Pumpe hat eine theoretische Rotationsfrequenz von 2 Hz. Der Sensor hat eine Abtastfrequenz von 13,5 Hz. Die Messung erfüllt das Kriterium der Shannon (Abtastfrequenz  $> 2 \times$  gemessene Frequenz). Die Unsicherheiten in den Messungen sind weniger als 5% für diesen Temperaturbereich und Fluss.

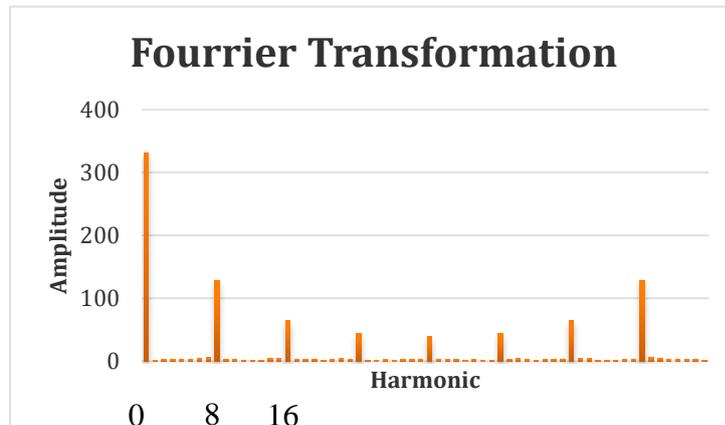


**Abbildung 15 Durchflussmesser Daten**

Die Pumpe enthält ein rotierendes Element, weshalb ein periodisches Signal gemessen wird. Um ein periodisches Signal zu modellieren, ist es notwendig, eine Fourier-Transformation des Signals durchzuführen, bevor eine inverse Transformation durchgeführt wird, um eine angenäherte Funktion des ursprünglichen Signals zu erhalten. Die Fourier-Transformation des gemessenen Signals (Abbildung 17) ermöglicht die Bestimmung der Harmonischen des Signals. Hier werden wir nur die ersten zwei Harmonischen (Harmonische

Nr. 8 und Nr. 16) und die Grundschiwingung (Spitze der Harmonischen 0) beibehalten. Es ist daher eine erste Gleichung, um das Signal {5.1} anzunähern.

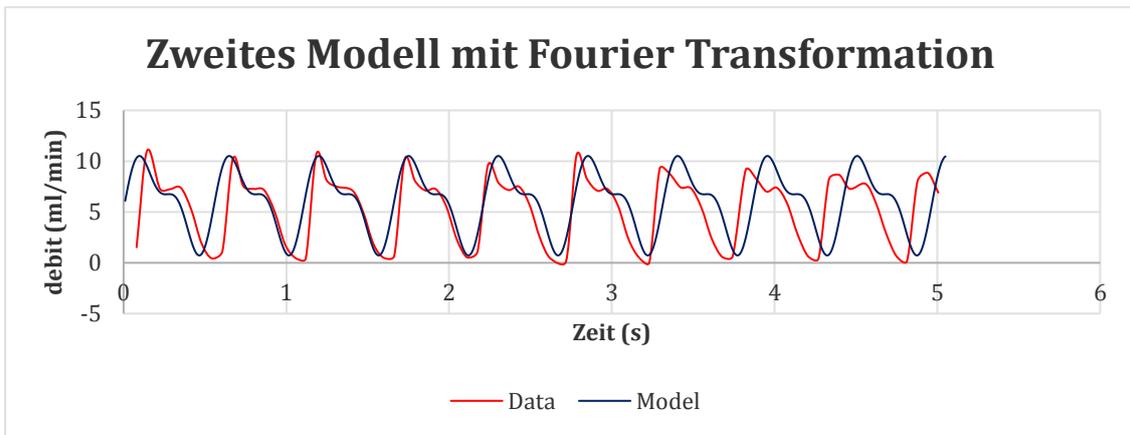
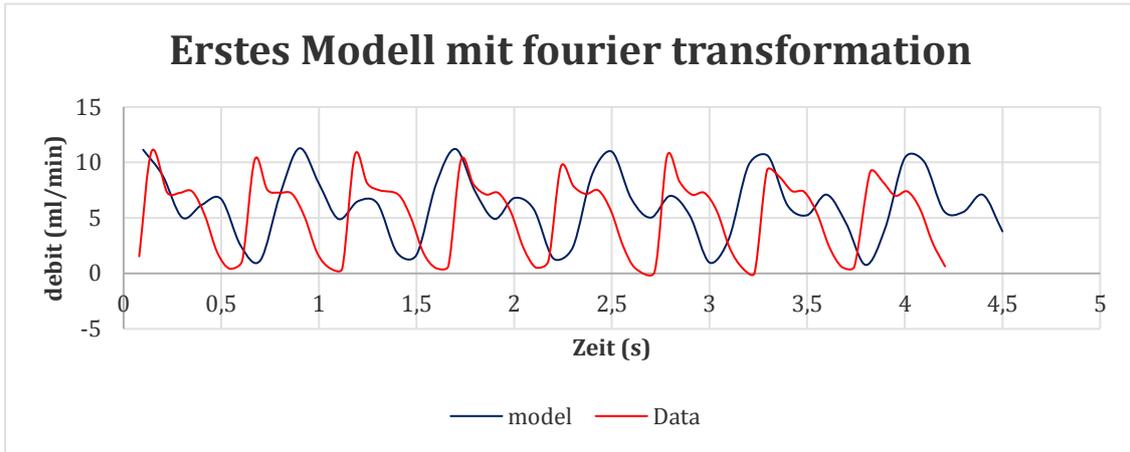
$$\{5.1\} \text{ debit}(t) = 6 + 3 \sin(8t) + 3\sin(16t)$$



**Abbildung 16 Fourier-Transformation des gemessenen Signals**

Die erhaltene Funktion kann mit dem gemessenen Signal (Abbildung 17) verglichen werden. Die blaue Kurve ist die Funktion, die mit der Fourier-Transformation erhalten wird, und die orange Kurve ist das gemessene Signal. Es wird beobachtet, dass die beiden Signale nicht in Phase sind, und die Amplituden sind nicht gleich. Die Unterschiede können durch das Fehlen von Harmonischen hoher Ordnung in der Funktion {5.1} erklärt werden. Durch Einstellen der Koeffizienten der Formel {5.1} erhalten wir eine weitere Annäherung an die gemessene Strömungskurve (Abbildung 17), um die thermische Simulation anzupassen.

Die Frequenz der Strömungsschwankungen beträgt etwa 2 Hz. Daher haben wir eine Zeitkonstante von 0,5 s. Dieser Wert sollte mit anderen Komponenten des Systems verglichen werden. Makroskopische thermische Systeme haben im Allgemeinen eine ziemlich hohe Zeitkonstante. Es ist möglich, dass für den Rest des Systems die Variation der Strömung transparent ist, weil es zu schnell vor der Reaktionszeit der anderen Komponenten ist.



**Abbildung 17 Modellierung mit der inversen Fourier-Transformation  
(oben) und Modellierung mit Koeffizienten Anpassung (unten)**

## 5.2. Thermische Modellierung der Membran und der Struktur

Dieser Absatz beschreibt die thermische Modellierung der Membran und die Struktur, die die Membran stützt. Das Ziel ist es zu überprüfen, ob eine interne Wärmequelle die Membran ausreichend erhitzen kann. Die Modellparameter des Wassers des Absatzes 5.1 sind in diesem Modell direkt verwendet, um die Wechselwirkung zwischen dem Wasser und der Membran zu modellieren.

Der erste Schritt bei der Modellierung der Innenheizung war die Auswahl des verwendeten Systems. Drei Lösungen sind möglich:

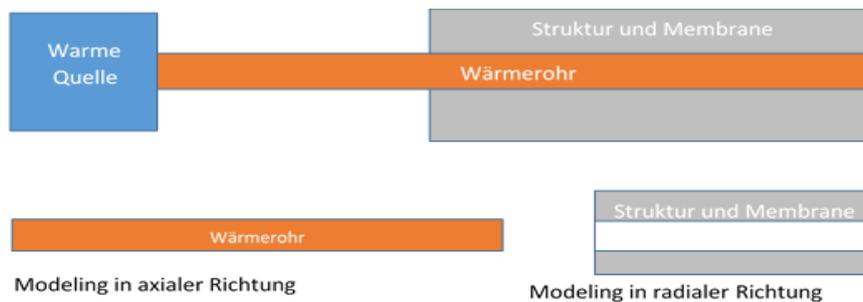
- Ein Hezelement mit einem handelsüblichen Sensor. (Lösung 1)
- Ein Heizwiderstand speziell für das Projekt hergestellt (Lösung 2)
- Ein externes Hezelement und ein Wärmerohr, um Wärme an die Struktur zu übertragen. (Lösung 3)

Mehrere Kriterien wurden definiert, um die Wahl zu treffen: Zuverlässigkeit, Design Geschwindigkeit, Reproduzierbarkeit und Verfügbarkeit von Komponenten. Die Noten 1-5 wurden für jedes Kriterium vergeben. Gewichtungsfaktoren wurden für die Priorisierung der Kriterien hinzugefügt. Eine Bewertungsmatrix ( Abbildung 18) wird verwendet, um die beste Lösung zu wählen.

Kriterium	Zuverlässigkeit		Design-Komplexität		Wiederholbarkeit von Teilen		Verfügbarkeit von Komponenten		Gewichtete Summe
Gewichtung		4		1		5		5	
Lösung 1	5	20	5	5	5	25	0	0	50
Lösung 2	1	4	1	1	1	5	3	15	25
Lösung 3	4	16	3	3	5	25	5	25	69

**Abbildung 18 Bewertungsmatrix**

Lösung 3 ist am besten geeignet für das Projekt. Um es zu modellieren, können wir es in zwei verschiedene Blöcke schematisieren. Auf der einen Seite das Wärmerohr, da die Modellierung in axialer Richtung erfolgt und auf der anderen Seite die Struktur, die in radialer Richtung modelliert wird. Diese Wahl wird dank der Geometrie und der Symmetrien der Stücke getroffen. (Abbildung 19).



**Abbildung 19 Architektur der internen Heizlösung**

### 5.2.1. Die Modellierung der Struktur

Eine elektrische Analogie wurde gemacht, um die Struktur zu modellieren. Wir können die Struktur als Wärmewiderstand zwischen dem Wärmerohr und kaltem Wasser sehen. Die Wärme wird versuchen, von einem zum anderen zu gelangen und die Struktur zu durchqueren. Die Spannung wird durch die Temperaturdifferenz zwischen dem Seewasser ( $T_w$ ) und der Temperatur des Wärmerohrs ( $T(x)$ ) ersetzt. Der elektrische Strom wird durch den Wärmestrom in der Struktur ersetzt. Die Struktur und die Membran bestehen aus mehreren Volumina. Jedes Volumen wird separat als thermischer Widerstand modelliert, dann wird der thermische Widerstand des Ganzen bestimmt, indem die Widerstände jedes Teils summiert werden (Abbildung 20).

Die Modellierung des thermischen Widerstandes der Leitung eines Materials oder einer Konvektion wurde in der Propädeutik erklärt, der Wert des Kontaktwiderstands ist entweder vernachlässigbar oder durch Tabellen gegeben. Durch das Aufbringen einer Temperatur von  $50^\circ\text{C}$  auf Höhe der Membran kann der für die Erwärmung der Membran erforderliche Wärmestrom berechnet werden. Mit dieser Strömung ist es möglich, die Temperatur  $T(x)$  des Wärmerohrs zu finden, die notwendig ist, um die Membran zu erwärmen. Es ist notwendig, das Wärmerohr zu modellieren, um die Temperatur zu finden, die für die Wärmequelle notwendig ist.

Der thermische Widerstand der Struktur ist wegen der Geometrie kompliziert. Durch Verwendung der Formel Propädeutik {3.2}, der Fläche wird durch der Kegelschnitte (Schnittpunkt eines Zylinders mit einer Ebene) erhalten. Die Fläche eines Balkens wird mit der Gesamtzahl der Balken in der Struktur multipliziert. Final finden wir die folgende Formel {5.2}.

$$\{5.2\} R_{th\ struk} = \frac{e}{\lambda \cdot n \cdot \pi \cdot R^2 \cos(\theta)}$$

Mit e die Höhe des Balkens,  $\lambda$  die Wärmeleitfähigkeit des Metalls, n die Anzahl der Balken, R der Durchmesser der Balken und  $\theta$  der Orientierungswinkel der Balken.

Um die Struktur zu optimieren und um insbesondere dem Druck standhalten zu können, müssen sehr komplizierte Geometrien entwickelt werden. Die Verwendung der Formel (1.2) ist nicht länger geeignet. Wenn wir davon ausgegangen werden, dass die Struktur als Metallschaum verhält. Wir kennen mit die thermischen Modelle von Metallschäumen zu verwenden, um die Struktur zu modellieren. Im Fall der zweiphasigen Wärmeleitung kann das Schulz-Modell (1981) verwendet werden. Durch Vereinfachung der Gleichungen {5.3}, weil das zweite Medium das Vakuum ist (keine Leitung), wurde der thermische Widerstand berechnet {5.4}.

$$\{5.3\} hc = \lambda_1 (1 - f_2) \frac{1 - \cos^2(\alpha)}{1 - F} + \frac{\cos^2(\alpha)}{2F}$$

$$\{5.4\} R_{th\ struk} = \frac{e}{hc * S}$$

Mit  $\lambda_1$  Leitung des Metalls, f2 Anteil des Vakuums in der Struktur (= 84.6% nach dem CAD Modell), F der Formfaktor (F = 0.5 für einen Zylinder) und  $\cos^2(\alpha)$  der Parameter der Orientierung der Struktur (=  $\cos^2(\theta)$ ). S ist die mittlere Fläche der Struktur (und nicht die der Balken) und e ist die Höhe der Struktur. Diese Formel ermöglicht es, die Struktur mit einfachen Parametern zu modellieren, um aus der CAD-Datei die Struktur zu erhalten.

Jetzt können wir die Struktur als thermischen Widerstand modellieren.  $\Phi$  kann aus {5.4} abgeleitet werden, um den Wert von  $T(x)$  berechnet zu werden {5.5}.

$$\{5.4\} \phi = \frac{(T_{zeil} - T_w)}{R_{Membran} + R_{Konv}}$$

$$\{5.5\} T(x) = \phi \cdot R_{th} + T_w$$



**Abbildung 21 Elektrische Analogie**

### 5.2.1. Modellierung der Heatpipe

Die Modellierung der Struktur ergibt die Temperatur  $T(x)$ , die in dem Wärmerohr erforderlich ist, um  $50^\circ\text{C}$  auf dem Niveau der Membran zu erreichen. Um die Temperatur am Eingang des Wärmerohrs zu bestimmen, ist es notwendig, die Entwicklung der Temperatur im Wärmerohr zu modellieren. Das Wärmerohr verhält sich wie eine Kühlrippe: Eine Seite steht in Kontakt mit einer Wärmequelle und die andere leitet die Wärme durch Konvektion ab. Die Modellierungsmethode wird die einer Kühlrippe sein.

Die Wärmebilanz ist auf einem Volumen  $dV$  des Wärmerohrs durchgeführt. Dank des Fourier-Gesetzes {3.1} ersetzen wir die Differenz des Wärmeflusses durch den Temperaturgradienten {5.6}. Wir erhalten dann die Wärmeleitungsgleichung {5.7}

$$\{5.6\} (\phi_x - \phi_{x+dx}) = (T(x) - T_{water})(h \cdot 2\pi \cdot r + R_{th})dx$$

$$\{5.7\} \lambda S \frac{d^2 T}{dx^2} - R_{th} (T(x) - T_{water}) = 0$$

Die Gleichungen  $\theta = T(x) - T_w$  und  $m^2 = \frac{R_{th}}{\lambda S}$  können wir umschreiben {5.8}

$$\{5.8\} \frac{d^2 \theta}{dx^2} - m^2 \theta = 0$$

{5.8} gibt eine Lösung der Form zu  $\theta(x) = Ae^{-mx} + Be^{mx}$ . Mit den Randbedingungen ( $T_{(x=0)}=T_{\text{kontrol}}$  und für  $x=L$ ,  $\phi = 0$ ) und durch Ändern der Variablen erhält man Gleichung{5.9}

$$\{5.9\} T(x) = \frac{T_{\text{kontrol}} \cdot e^{2mL}}{1 + e^{2mL}} e^{-mx} + \frac{T_{\text{kontrol}}}{1 + e^{2mL}} e^{mx} + T_w$$

Durch die Gleichung {5.9} kann man die Temperatur  $T_{\text{kontrol}}$  des entfernten Heizelement finden, um eine Temperatur von  $50^\circ\text{C}$  der Membran in einem Abstand  $x$  von der Wärmequelle zu gewährleisten. Die Temperaturschwankung im Wärmerohr ist sehr gering ( $m \ll 1$ ). Berechnen Sie einfach die notwendige Temperatur in  $x=L$ , um  $T_{\text{kontrol}}$  zu finden.

Um zu verstehen, was in der Membran passiert, wurde die Temperaturänderung in der Membran mithilfe einer Wärmebilanz modelliert. Ziel ist es, die Temperatur der Membran an ihrer Oberfläche in Kontakt mit Wasser zu bestimmen. Die Modellierung zeigt einen sehr großen Temperaturgradienten in der Membran. Dieser Gradient ist nach einer langen Heizzeit noch vorhanden (Abbildung 22). In dem Beispiel der Figur beträgt der Gradient  $25^\circ\text{C}$ , wenn das Meerwasser  $0^\circ\text{C}$  beträgt. Um dieses Problem zu begrenzen, ist es notwendig, das Wasser zu erhitzen, um den Temperaturgradienten in der Membran zu begrenzen. Das Modell zeigt, dass für Wasser bei  $30^\circ\text{C}$  der Gradient weniger als  $5^\circ\text{C}$  beträgt. Wir müssen ein System entwickeln oder wiederverwenden, um das Meerwasser zu erhitzen.

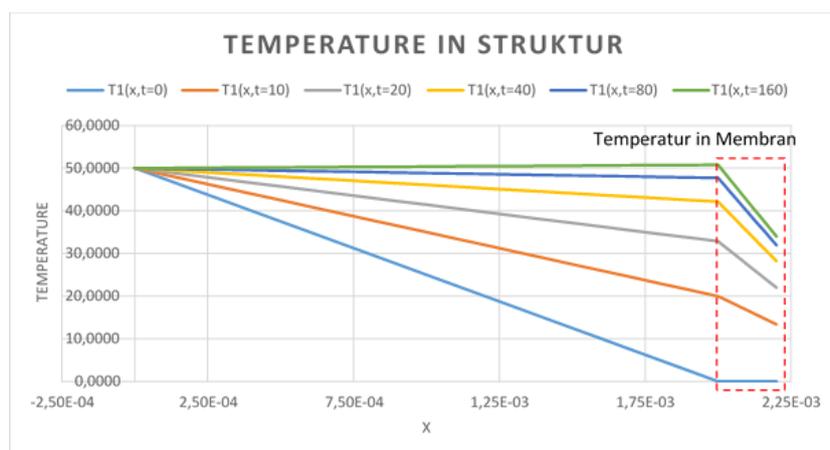


Abbildung 22 Radial Änderungen der Temperatur in der Membran

### 5.3. Modellierung der Heizspule

Die Modellierung der Membran hat gezeigt, dass die Temperatur des Wassers bei 30°C liegen muss, um das Temperaturgradient in der Membran zu begrenzen. Ein Heizsystem wird benötigt, um das Wasser zu erhitzen. Die gewählte Lösung ist die bereits am Spektrometer vorhandene Lösung: Ein Rohr ist spiralförmig um einen Block aus erhitztem Metall gewickelt. Ein Temperatursensor und zwei Heizelemente steuern das System. Wir werden dieses System in zwei Teile trennen:

- Ein Modell zur Beschreibung des thermisch Verhaltens des Heizsystems
- Ein Modell, um das thermisch Verhalten von Wasser im System zu beschreiben.

Das Wasser beschreibende Modell ist ein analytisches Modell und muss mittels FEM verifiziert werden, das Modell des Verhaltens des Systems basiert auf Messungen am Spektrometer.

#### 5.3.1. Modellierung des aktuellen Wasserheizsystems

Es wird angenommen, dass das gegenwärtige System nicht temperaturgesteuert ist mit einem System, das beim Erhitzen servicefreundlich verwendet. Das heißt, der Computer sendet einen Befehl, das Element heizt auf und schaltet aus, wenn die gewünschte Temperatur erreicht ist. In Analogie zu anderen gleichwertigen Systemen (z. B. Öfen) wird das aktuelle Heizsystem als System erster Ordnung identifiziert. Das heißt, dass ihre zeitliche Reaktion nach einer Ordnung Differentialgleichung 1 und die Lösung eine Funktion der folgenden Form ist: {5.10}.

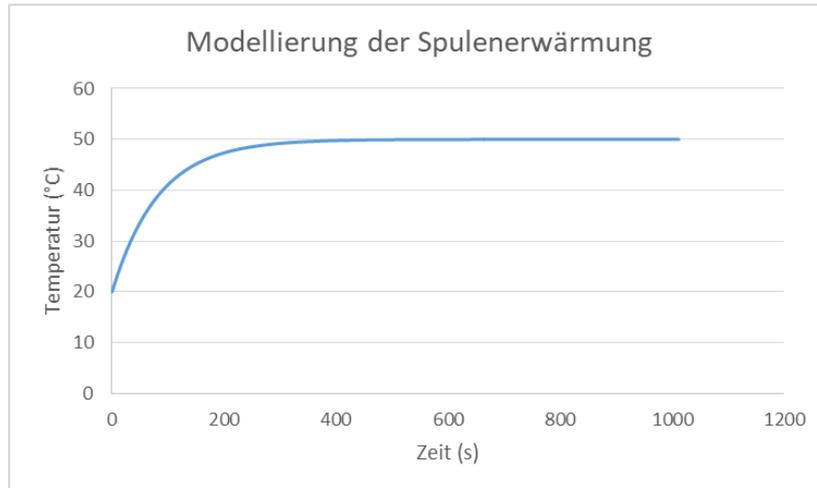
$$\{5.10\} \quad f(t) = A + B \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right)$$

Mit A und B Konstanten und  $\tau$  die Systemzeitkonstante.

Die Modellierung des Systems besteht in der Identifizierung der Parameter der Funktion {5.10}. Um die Reaktionszeit des Systems zu kennen, messen wir den Stromverbrauch des Spektrometers. Es gilt zu messen, wie lange das Spektrometer aufheizen muss, um die erforderliche Temperaturstufe zu erreichen. Es ist leicht zu erkennen, ob das Spektrometer aufheizt oder nicht, da der Stromverbrauch von 0,7 A bis 2 A reicht. Es wird angenommen, dass wenn die Heizung abgeschaltet ist, der Zylinder auf der gewünschten Temperatur ist. Das Messen der Heizzeit ergibt eine Dauer von 247s. Die Dauer, um die endgültige Antwort für ein System erster Ordnung zu erreichen, ist  $3 \cdot \tau$ , durch Identifikation kann das aktuelle System durch die Gleichung {5.11} (Abbildung 19) Modelliert werden:

$$\{5.11\} T_{spule}(t) = T_0 + (T_{Ziel} - T_0) * (1 - \exp\left(-\frac{t}{82,33}\right))$$

Mit  $T_0$  die Anfangstemperatur des Spektrometers und  $T_{Ziel}$  die Zieltemperatur. Es ist nun notwendig zu modellieren, wie sich Wasser im Steady-state-System verhält (für  $t \gg \tau$ ).



**Abbildung 23 Modellierung der zeitlichen Entwicklung der Temperatur im Heizsystem. (Mit  $T_0 = 20^\circ\text{C}$  und  $T_{Ziel} = 50^\circ\text{C}$ )**

### 5.3.2. Analytische Modellierung von Wasser im aktuellen Heizsystem

Um die Wassertemperatur  $T(z)$  des durch die Spule fließenden Wassers zu modellieren, wird die Wärmebilanz des Wassers betrachtet. Die Variation der Energie des Wassers in der Spule kommt nur von dem konvektiven Transfer zwischen dem Wasser und dem Heizblock. Die Variation der Wasserenergie an der Stelle  $z$  vom Beginn der Spule ist gleich der konvektiven Wärmeübertragung {5.12}.

$$\{5.12\} dU = \dot{m} \cdot C_p dT = h \cdot S(T_w - T(z))$$

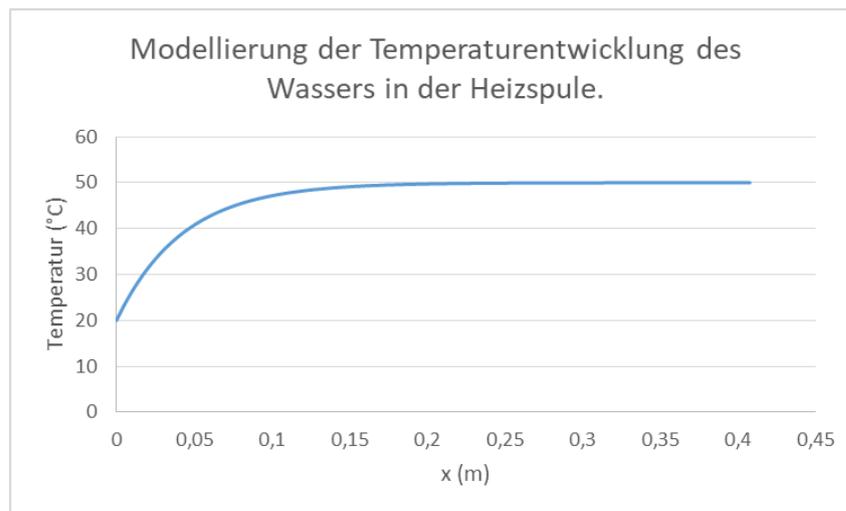
Mit der Veränderung der inneren Energie  $\Delta U$ ,  $\dot{m}$  der Massenstrom von Wasser,  $C_p$  die Wärmekapazität,  $T_w$  die Temperatur des Heizblocks,  $h$  der Konvektionskoeffizient von Wasser und  $S$  die Oberfläche. Da  $S = \pi \cdot D \cdot dx$  können wir die Differentialgleichung umschreiben und für  $T(z)$  aufstellen {5.3}

$$\{5.13\} \frac{dT(z)}{dz} = \frac{-\pi \cdot D \cdot h}{\dot{m} \cdot C_p} T(z) + T_w \frac{\pi \cdot D \cdot h}{\dot{m} \cdot C_p}$$

. Unter Verwendung der Randbedingungen ( $T(z=0) = T_{fs}$ ) finden wir die folgende Lösung {5.15} zur Differentialgleichung {5.13}.

$$\{5.14\} T(z) = (T_{fs} - T_w)e^{\frac{-\pi \cdot D \cdot h}{m \cdot c_p} z} + T_{fs}$$

Diese Gleichung beschreibt die Änderung der Temperatur des Wassers in der Heizspule. Für die aktuelle Lösung finden wir in  $x = L$  ( $L$  ist die Länge der Weg der Wasser in die Spule) eine Temperatur von  $50^\circ \text{C}$  (Abbildung 24).



**Abbildung 24 Modellierung der Temperaturentwicklung des Wassers in der Heizspule**

## 5.4. Modellierung des Wärmeübertragungssystems

Der Platz im Spektrometer ist begrenzt. Dieser Abschnitt enthält ein Wärmetauscher-Modell, um den Verbrauch zu reduzieren, der in das verbleibende freie Volumen des Spektrometers integriert werden kann. Ein Wärmetauscher wird die Energie einer heißen Flüssigkeit verwenden, um eine kalte Flüssigkeit zu erwärmen. Hier wird das Wasser, das aus dem Spektrometer kommt, gekühlt, indem es dem in das Spektrometer eintretenden Wasser seine Energie zuführt. Dieses System findet sich in vielen Industrieanlagen. Aber die Natur hat die ersten Wärmetauscher entworfen. Zum Beispiel sind die Beine des Pinguins durch dieses System vor der Kälte geschützt. Der Pinguin hält die größtmögliche Energie, indem er das Blut, das zum den Füßen fließt, abkühlt. Es nutzt die Energie des warmen Blutes, um das kalte Blut, das von den Pfoten zurückkommt, zu erwärmen



**Abbildung 25 CAD-Modell des Wärmetauschers für das Unterwasserspektrometer**

Um das Projekt mit hohen Betriebsdrücken kompatibel zu machen, wird der Wärmetauscher ein einfacher Röhrenwärmetauscher (zwei koaxiale zylindrische Röhren) sein (Abbildung 25). Für dieses Modell werden zwei Annahmen gemacht: Keine Wärmeverluste mit Luft (perfekte Außenisolierung) und keine Phasenänderung während der Übertragung (Keine Erzeugung von Dampf oder Eis). Es wird ein Gegenstromtauscher sein, weil diese Konfiguration es ermöglicht, die kalte Flüssigkeit besser aufzuwärmen, das heißt, die Fluide fließen in entgegengesetzter Richtung. Die Variation der inneren Energie der beiden Flüssigkeiten ist gleich: Die Energie der heißen Flüssigkeit wird auf die kalte Flüssigkeit übertragen. Dieser Austausch findet durch Konvektion statt. Wir können diesen Transfer beschreiben, wie in der Gleichung {5.12} beschrieben. Man erhält dann ein nicht-lineares System von zwei Gleichungen {5.15}

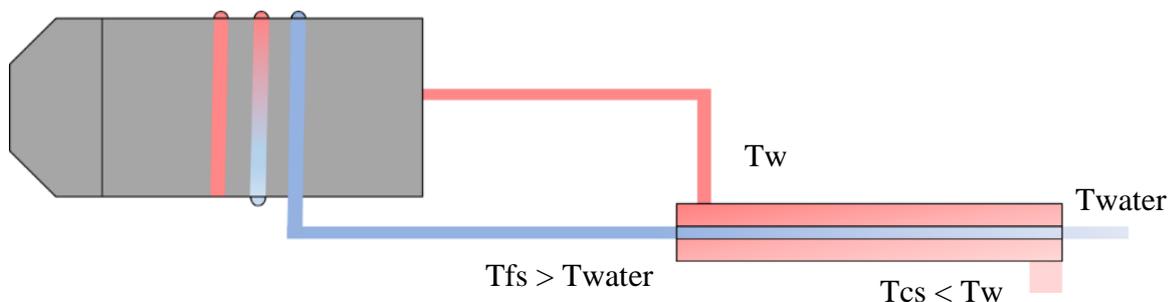
$$\{5.15\} \begin{cases} \dot{m} \cdot Cp \cdot (T_{ce} - T_{cs}) = h \cdot S \cdot \Delta Tm \\ \dot{m} \cdot Cp \cdot (T_{ce} - T_{cs}) = \dot{m} \cdot Cp \cdot (T_{fe} - T_{fs}) \end{cases}$$

Mit,  $Tm = \frac{\Delta Ts - \Delta Te}{\ln(\frac{\Delta Ts}{\Delta Te})}$ ,  $T_{cs}$  ist die Auslasstemperatur des heißen Flüssigkeit,  $T_{ce}$  die Einlasstemperatur des heißen Flüssigkeit,  $T_{fs}$  die Auslasstemperatur der kalten Flüssigkeit,  $T_{fe}$  die Einlasstemperatur der kalten Flüssigkeit. Eine numerische Methode wird benötigt, um dieses System zu lösen. Aber es ist möglich, das Verfahren NUT (Anzahl der Übertragungseinheit) zu verwenden [1]. Dieses Verfahren ist eine Berechnungsmethode für den Wärmetauscher, der in der Industrie für Modellierer verwendet wird. Es basiert auf der Parameterberechnung, wie der Strömungsmechanik und der Reynolds-Zahl.

Mit dem Verfahren der NUT sollte berechnet werden  $NUTmax = \frac{h \cdot S}{\dot{m} \cdot Cp_f}$  und  $z = \frac{\dot{m} \cdot Cp_f}{\dot{m} \cdot Cp_c}$  dann müssen wir die Heizwirkung bestimmen.  $\eta = \frac{1 - \exp(-NUTmax(1-z))}{1 - z \cdot \exp(NUTmax(1-z))}$   $\eta$  kann als eine Funktion von zwei Temperaturen ausgedrückt werden, beispielsweise der Einlasstemperatur des Seewassers und des Wassers, das von der Messkammer kommt. Dies ermöglicht die Berechnung der Temperatur am Austritt des Wärmetauschers {5.16}.

$$\{5.16\} T_{fs} = \eta (T_{ce} - T_{water}) + T_{water}$$

Dann können wir die Temperatur des Wassers in dem Wärmetauscher (Abbildung 26), abhängig von der Länge des Wärmetauschers modellieren. Für die im Spektrometer zur Verfügung stehende 20 cm Länge würde dies eine Seewasser von -1,5°C bis 20°C ermöglichen. Der Energiegewinn wird wichtig sein. Als Ergebnis zeigt das Modell des Wärmetauschers die Möglichkeit dieses Gerätes für die Reduzierung des Energieverbrauchs durch das Wärmemanagementsystem.



**Abbildung 26 Wasser-Vorwärmt mit einem Wärmetauscher**

# 6. FEM-SIMULATION UND ERGEBNISSE

*Dieser Abschnitt präsentiert die Ergebnisse des analytischen Modells. Das Ziel ist, drei analytische Modelle mit Simulationen vergleichen, um die Modelle zu validieren oder nicht. Diese drei Modelle sind:*

- *Eine statische thermische Simulation der Struktur und der Membran*
- *Fluidsimulation im Wärmetauscher*
- *Simulation der Heizspule*

*Diese Simulationen wurden mit ANSYS unter Verwendung der Fluent-Module für Fluidsimulationen und des stationären thermischen Analysemoduls durchgeführt. CAD-Modelle wurden in Solidworks entwickelt. Das Ziel ist die Erarbeitung von Empfehlungen, um diese in der Entwicklung berücksichtigen zu können. Die Finite-Elemente-Methode simuliert das Verhalten des Systems. Das thermische Verhalten des Systems kann visualisiert und mit dem analytischen Modell verglichen werden.*

*Die Finite-Elemente-Methode (FEM) wird verwendet, um partielle Differentialgleichungen numerisch zu lösen. Diese Gleichungen repräsentieren das dynamische Verhalten von physikalischen Systemen. Die Finite-Elemente-Methode besteht darin, eine Domäne (Volumen) zu berücksichtigen, deren Grenze bekannt ist. Dann müssen wir die Algorithmen definieren, die das Verhalten dieser Domäne beschreiben. Das Verfahren ermöglicht es, die Gleichungen auf diskrete und angenäherte Weise zu lösen, wir suchen eine "ausreichend" zuverlässige Lösung. Die Diskretisierung besteht darin, die Domäne zu unterteilen mit Hilfe eines Polygonnetzes. Wir nähern uns der Geometrie der Domäne durch Polygone: es ist das Netz. Für jedes Polynom ist es möglich, die Randbedingungen zu definieren und die Gleichungen zu linearisieren. Der Computer wird die Gleichungen an dem Knoten des Netzes lösen. ANSYS wird für Simulationen verwendet. Es ist notwendig, die Volumens und die Randbedingungen zu definieren.*

## 6.1. Ergebnisse von dem Modell der Wasser.

Die Modellierung von Meerwasser ermöglicht es, den Einfluss der Umwelt auf das Wärmemanagement in Abhängigkeit von Temperatur und Tiefe besser vorherzusagen. Die Wärmekapazität und der konvektive Wärmeaustauschkoeffizient variiert, aber das System wird diese Variationen zu kompensieren. Die Wärmekapazität variiert geringfügig (um 0,5% der Variation), aber der Wärmeübertragungskoeffizient hat eine starke Variation (40% Variation) (Abbildung 27). Je tiefer man geht, desto schwieriger wird der Wärmeaustausch mit dem Wasser, da der Konvektionskoeffizient sinkt.

Tiefe (m)	Temperatur (°C)	Wärmekapazität Cp (J/K)	konvektiver Koeffizient h (W/m <sup>2</sup> .K)
0	25	3997,7	1758,6
100	10	3986,1	1506,3
1000	1	3982,4	1162,1
2000	0	3979,6	1120,2
3000	0	3976,2	1143,8
4000	-1,7	3973,8	1038,3
5000	-1,7	3970,3	1065,8

**Abbildung 27 Ergebnis der thermischen Modellierung von Meerwasser:  
Wärmekapazität und konvektiver Austauschkoefizient**

## 6.2. Ergebnisse und Validation des internen Heizsystemmodells

Der Wärmeoeffizient h ermöglicht es, den Austausch zwischen der Struktur und dem Wasser zu modellieren (Berechnung der Rkonvektion). Die Temperatur, die notwendig die Membran bei 50 ° C zu halten, kann mit den Gleichungen {5.4}, {5.5} und {5.9} bestimmt werden. Um dies zu tun, wird der thermische Widerstand der Struktur (in der Fassung vom Juni 2018) unter Verwendung des Musters des Metallschaums oder die geometrischen Parameter berechnet. Wir können dann die beiden Modelle vergleichen und die thermischen Widerstände jedes Teils der Struktur berechnen (Abbildung 28). Wärmewiderstand (Rth) der Struktur und

Membran beträgt 28,23 K / W (oder 16,7 K / W mit der Hypothese von Metallschaum) für den Oberflächendruck und eine Temperatur von 30 ° C.

Rkontak	Rth1	Rth struk	Rth2	Rmembran	RKonvektion	Rth
2,5 K/W	0,16K/W	4,4 K/W (Schaummodell) oder 9,2K/W	0,13K/W	5,2K/W	4,2K/W	16,7K/W (Schaummodell) oder 21,5K/W

### Abbildung 28 Wärmewiderstand von irgendeinem Teil der Struktur

Der endgültige Widerstand variiert je nach verwendetem Modell um 20%, aber die Größenordnung bleibt gleich. Mit Hilfe dieser Ergebnisse, die wir finden, dass die Bar bei einer Temperatur von 65 ° C sollte, um die Membran bei 50 ° C zu halten.

$$\{6.1\} T_{kontrol} = \left( \frac{(T_{zeil} - T_w)}{(R_{membran} + R_{konvektion})} - T_w \right) \frac{1}{\left( \frac{e^{2mL}}{1 + e^{2mL}} + \frac{1}{1 + e^{-2mL}} \right)}$$

$$= 65^\circ C$$

Mit  $m^2 = \frac{R_{th}}{\lambda \cdot S}$ ,  $T_{zeil} = 50^\circ C$ ,  $T_w = 30^\circ C$ ,  $L = 13 \text{ mm}$   $S = 1 \text{ mm} \cdot \pi \cdot L$  (seitliche Oberfläche der Stange) und  $\lambda$  die Wärmeleitfähigkeit des Wärmerohrs. Um zu überprüfen, ob das Modell korrekt ist, wurde eine Simulation mit der Temperatur  $T_{kontrol}$  gemacht.

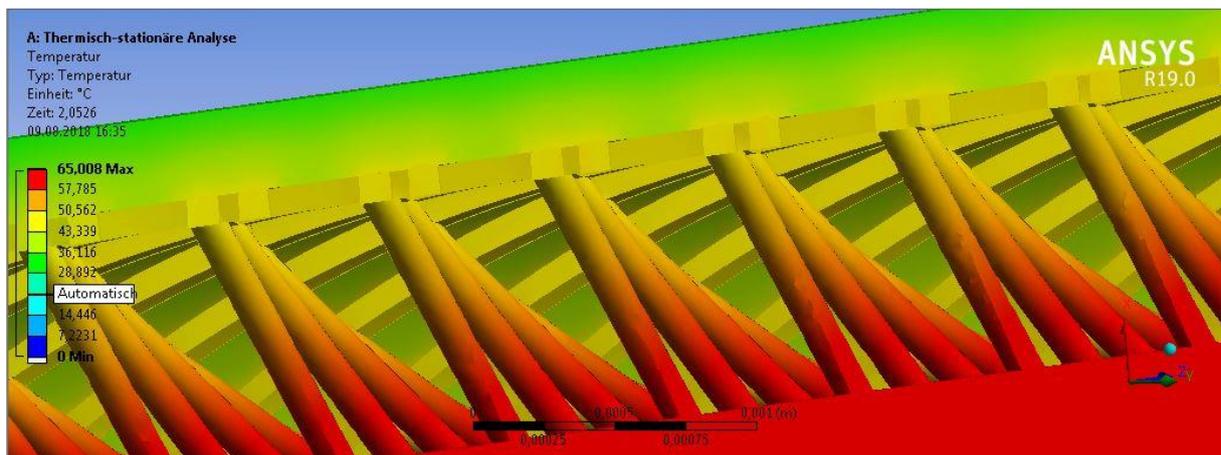
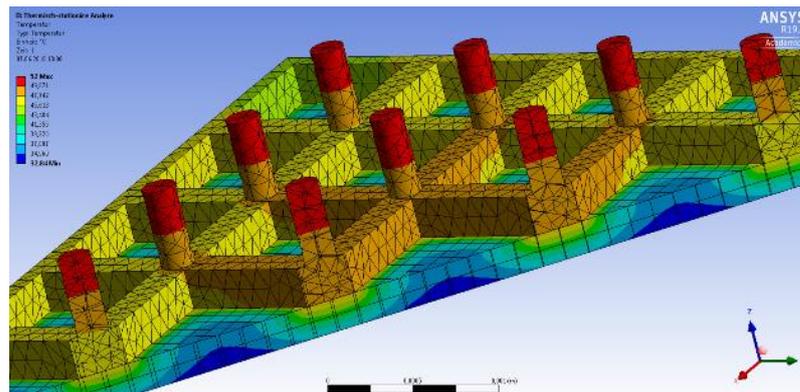


Abbildung 29 FEM-Modell mit  $T_{kontrol} = 65^\circ C$

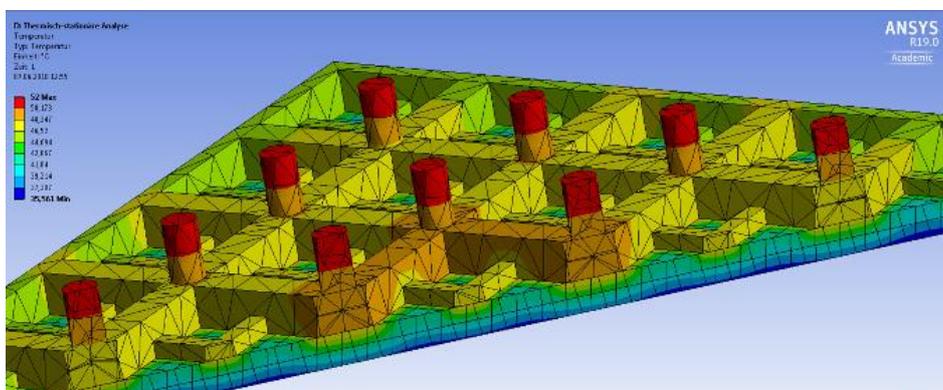
Das FEM-Modell gibt eine Temperatur  $T_{\text{zeit}}$  von  $50,56 \text{ }^\circ\text{C}$ . Es ist sehr nahe an den Wert von  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  des analytischen Modells. Das FEM-Modell zeigt jedoch eine Inhomogenität der Temperatur, die im analytischen Modell nicht auftritt. Die Oberfläche in Kontakt mit der Membran ist perforiert, um für die Moleküle porös zu sein. Aber diese Löcher bewirken eine lokale Temperaturdifferenz in der Membran. Um das Problem zu verdeutlichen, wurde ein vereinfachtes Modell der Struktur simuliert (Abbildung 30).



**Abbildung 30 Variation der Temperatur in der Membran: das Problem von Löchern**

Es gibt zwei Lösungen für dieses Problem:

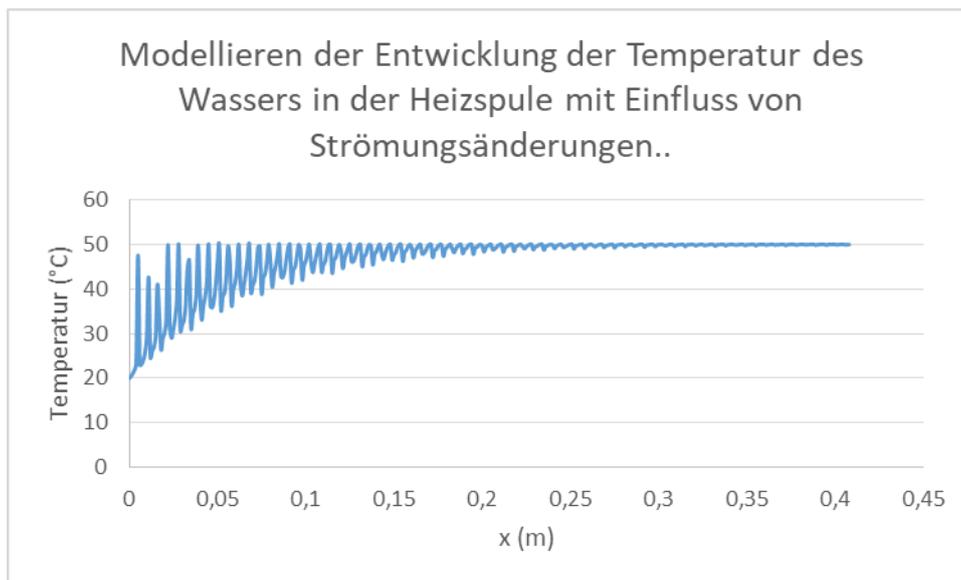
- Entweder reduzieren wir die Größe der Löcher (diese Lösung wird bevorzugt, weil die mechanische Spannung des Wassers auf der Membran es notwendig macht, die Löcher zu reduzieren)
- Fügen Sie der Struktur ein Gitter hinzu. Dieses Gitter wird keine mechanische Rolle spielen (Unterstützung der Membran), sondern nur eine Rolle im Wärmemanagement. (Abbildung 31)



**Abbildung 31 Hinzufügen eines Gitters zur thermischen Regelung**

### 6.3. Ergebnisse und Validation des Wasserheizspulenmodells

Es ist möglich mit der Gleichung {5.14} die Temperatur des Wassers in der Schlange durch Berechnen der Wärmekapazität und des Wärmeaustauschkoeffizienten zu berechnen. Unter Verwendung des Strömungsvariationsmodells (modelliert in 5.1.2) in der Gleichung können wir die Temperatur in der Spule visualisieren (Abbildung 32).

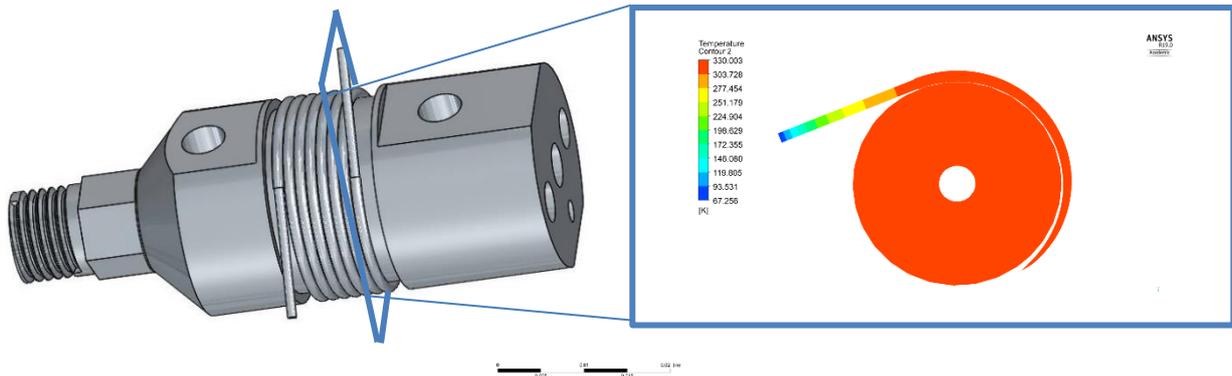


**Abbildung 32 Modellierung der Entwicklung der Temperatur des Wassers in der Heizspule mit Einfluss von Strömungsänderungen**

Es gibt Variationen: Je nach Wasserdurchfluss erwärmt sich das Wasser mehr oder weniger schnell, aber die Temperatur wird durch die Länge der Spule geglättet. Die Temperatur hängt von der Strömung in den ersten 30 cm der Spule ab, aber am Ausgang ist die Temperatur unabhängig von der Eingangsströmungsrate konstant. Aus thermischer Sicht wird die Membran die durch die Pumpe erzeugten Strömungsschwankungen nicht sehen.

Das derzeitige System ermöglicht daher die Erwärmung des Wassers. Dies muss in der FEM-Simulation verifiziert werden. Nach diesem Modell ist das Wasser nach ca. 10 cm Spule bereits heiß (Abbildung 32), außer dass die Stromspule 60 cm lang ist. Das derzeitige System kann das Wasser erwärmen und hat eine große Sicherheitsmarge.

Um zu verifizieren, dass das Verhalten des in 5.3.2 modellierten Wassers korrekt ist, wurde das aktuelle Wasserheizsystem in 3D modelliert. Die Randbedingungen für diese Simulation sind der Wasserstrom in der Spule und die Temperatur des Spulenrohrsatzes bei 50°C. Die physikalischen Parameter des Wassers werden aus dem in 5.1 beschriebenen Modell berechnet. Das Simulationsergebnis (Abbildung 33) ist optimistischer als das analytische Modell verwendet.



**Abbildung 33 3D-Modellierung (links) und thermische Simulation von Wasser in der Heizspirale (rechts)**

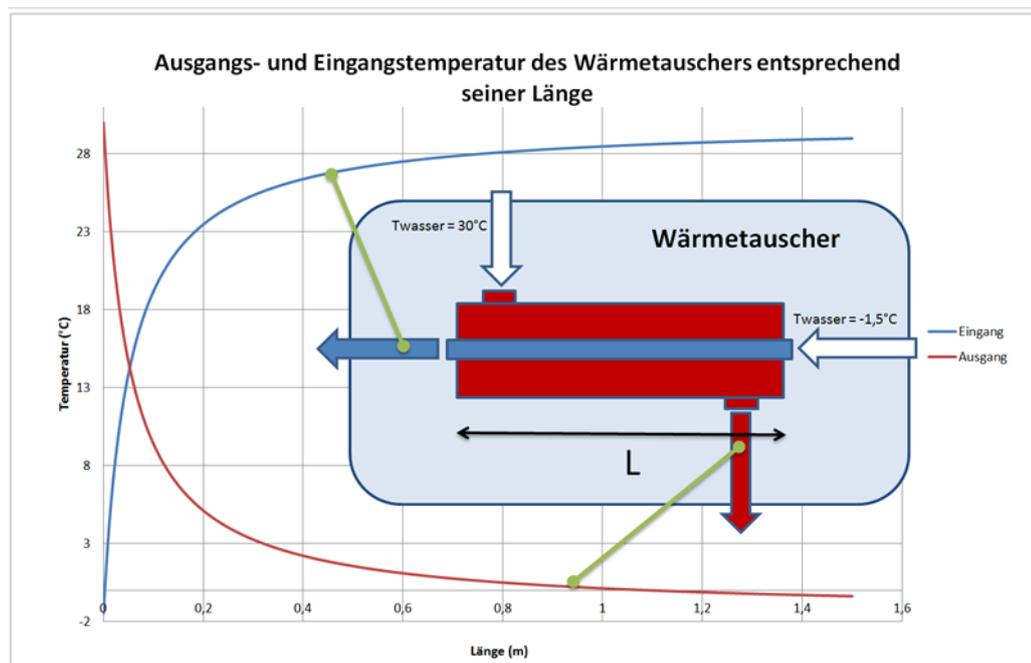
Die Simulation zeigt, dass einige Zentimeter ausreichen, um das Wasser zu erhitzen. Der Unterschied zwischen dem Modell und der Simulation kann durch mehrere Phänomene erklärt werden:

- Die Fehler aufgrund der Methoden des finiten Elements, Aufgrund der Rechenressource kann das Netz nicht sehr fein aufgelöst werden.
- In der Simulation erfolgt die Berechnung mit Temperaturen, während das analytische Modell auf internen Energievariationen basiert. Und die Temperatur von 50 ° C wird auferlegt, während die Variation der Energie im analytischen Modell eine Variable von x ist (siehe Gleichung 5.3). Es ist daher progressiver.

Das analytische Modell scheint zuverlässiger zu sein als die FEM-Simulation, aber in beiden Fällen schafft es das aktuelle System, das Wasser zu erhitzen. Die Simulation validiert die Verwendung der Spule, um das Meerwasser in der neuen Lösung zu erhitzen.

## 6.4. Ergebnisse und Validation des Wärmetauscher Modells

Die Eintritts- und Austrittstemperaturen des Wärmetauschers können durch die Wärmeaustauschkoeffizienten und die Temperatur am Austritt der Wassererwärmungsanlage berechnet werden. Mit Gleichung {5.16} können wir den Graphen darstellen, der die Ausgangstemperatur gemäß der Länge L des Wärmetauschers angibt (Abbildung 34)

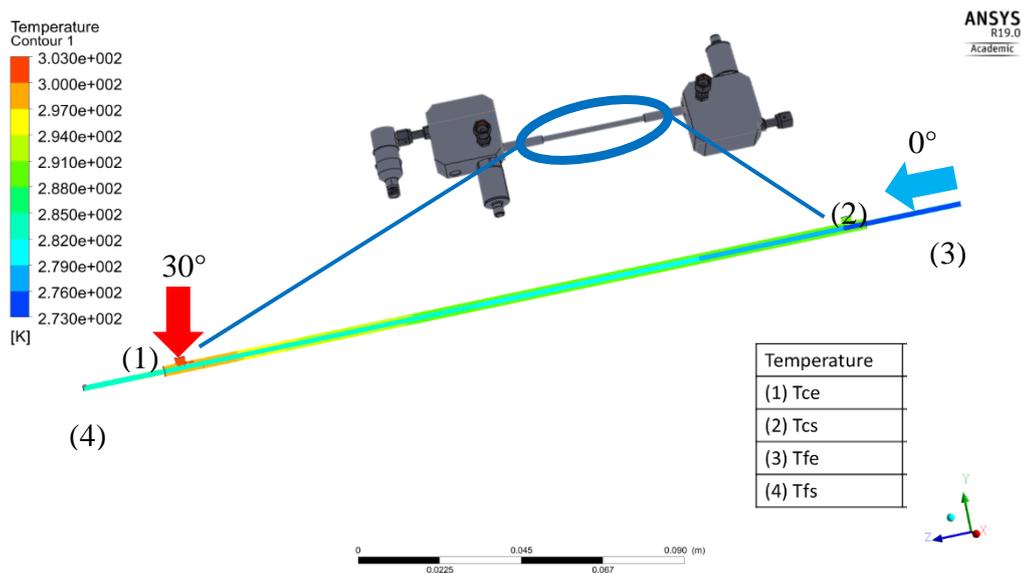


**Abbildung 34 Temperatur von Kaltwasser und Warmwasser entsprechend der Länge des Wärmetauschers.**

Eine Länge von 20 cm würde Wasser von 0°C auf 17,7°C vorheizen und mit den Abmessungen des Spektrometers kompatibel sein. Das thermische FEM-Modell (Abbildung 35) des Wärmetauschers soll sicherstellen, dass die Austrittstemperaturen des Wärmetauschers nahe bei den Ergebnissen der analytischen Modellierung für die gewählte Dimension liegen. Die Parameter des Wassers stammen aus dem Modell des Absatzes 5.1, und die Eintrittstemperatur entspricht der Temperatur des Modells der Heizspirale aus Absatz 5.3. Diese Parameter werden verwendet, um die Randbedingungen der Simulation zu definieren. Die Vergleichsergebnisse des Modells und der Simulation sind im Folgenden zusammengefasst (Abbildung 36)

Temperature	Model	Simulation
(1) Tce	30°C	30°C
(2) Tcs	12,2°C	15°C
(3) Tfe	0°C	0°C
(4) Tfs	17,7°C	12°C

**Abbildung 36 Ergebnisse der analytischen Modellierung und des FEM-Modells**



**Abbildung 35 Ergebnis der Wärmetauschersimulation**

Die Ergebnisse der Simulation zeigen, dass der Wärmetauscher weniger effizient ist als die Modellierung zeigt. Die Unterschiede zwischen den Ergebnissen betragen 30% für die Kaltwassertemperatur und 18% für das Heißwasser. Diese Unterschiede können durch eine Approximation in der Simulation erklärt werden. Die Temperatur des Stahlrohrs, das die beiden Wasserströme trennt, ist festgelegt. Es ist definiert als der Durchschnitt der Eingangstemperaturen. Diese erzwungene Wahl zur Vereinfachung der Simulation ist eine Fehlerquelle. Die analytische Modellierung scheint besser zu sein, dank der NUT-Methode, die das Stahlrohr berücksichtigt. Die Simulation und das Modell zeigen, dass es möglich ist, die Energie von heißem Wasser zur Erwärmung von kaltem Wasser zurückzugewinnen. Es ist daher interessant, einen Wärmetauscher in das Spektrometer zu integrieren, um seinen Energieverbrauch zu reduzieren. Dennoch ist das Modell des Wärmetauschers optimistisch.

Wenn das Modell mit den Simulationsdaten gewichtet wird, sollten die Ausgangstemperaturen des tatsächlichen Wärmetauschers etwas niedriger als die berechneten sein.

Alle analytischen Modelle wurden durch die Simulation validiert. Auf Basis der Simulation eine strukturelle Modifikation vorzuschlagen, wäre es sinnvoll, die Wärmeübertragung der Membran zu optimieren. Wir müssen jetzt eine technologische Lösung vorschlagen, um die Membran von innen zu erwärmen. Das Modell wird verwendet, um das Regulierungssystem zu entwerfen.

# 7. DESIGN DER TECHNOLOGISCHEN LÖSUNG, SENSORIK, AKTORIK UND REGULATIONSSYSTEM

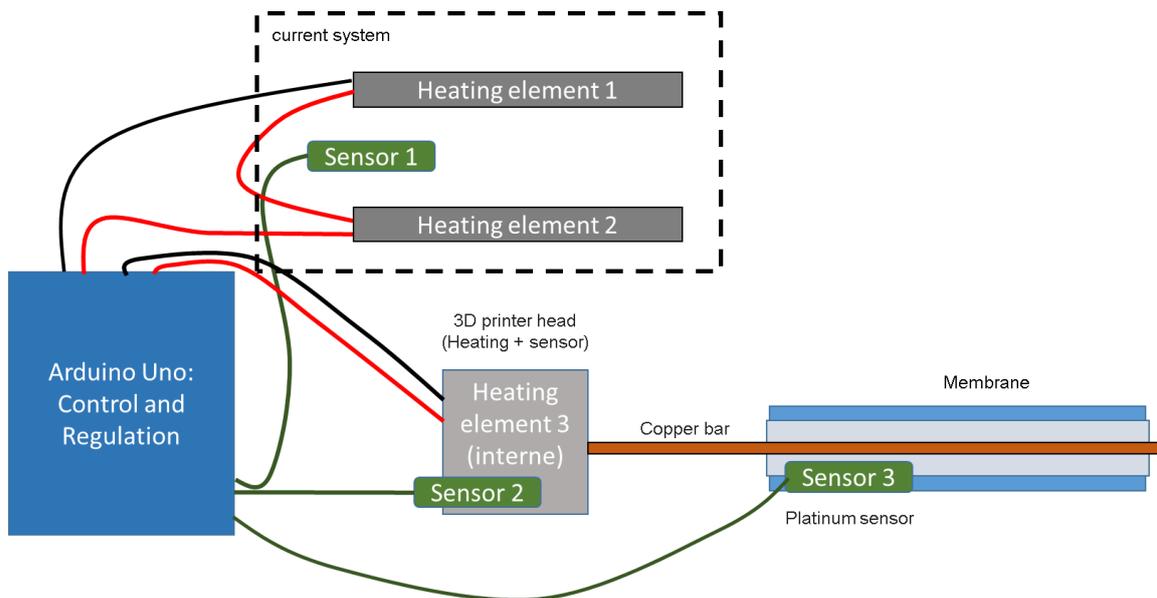
*Modellierungen und Simulationen haben gezeigt, dass es möglich ist, die Temperatur der Membran innerhalb der Entwicklungsstruktur zu steuern. Wir müssen jetzt ein System realisieren, das dieses Wärmemanagement ermöglicht. Das Ziel dieses Abschnitts ist die allgemeine Architektur der Vorrichtung zu präsentieren, durch:*

- *Entwicklung von Modellen im Laplace Raum für die Temperaturregelung*
- *Präsentation von Hard- und Software zur Temperaturregelung*
- *Das Design eines Temperatursensors speziell für dieses System.*

## 7.1. Allgemeine Systemarchitektur und Hardware-Präsentation

Das System besteht aus zwei Subsystemen und einem Kontrollorgan:

- Das Meerwasser Heizsystem (Heizen des Stahlblocks und der Spule). Es besteht aus zwei Heizelementen und einem Sensor. Es existiert bereits auf der aktuellen Lösung und wird wiederverwendet werden
- Das interne Heizsystem besteht aus einem Heizelement, einem Sensor zur Steuerung und einem weiteren Sensor zur Überprüfung der Temperatur der Membran.



**Abbildung 37 Allgemeine Systemarchitektur**

Eine Arduino-Karte wurde gewählt, um das System zu steuern. Die Gründe für diese Wahl sind:

- Niedriger Preis und Verfügbarkeit der Komponenten
- Bibliothekskatalog und Tutorial verfügbar => einfache Programmierung
- System und bekannte Programmiersprache
- Vorhandensein einer Hardwarelösung zur Verwaltung der Sensoren.

Eine Power-Platine wurde hinzugefügt, um die Heizelemente zu steuern (maximale Heizelementleistung von 20 W pro Element). Eine Platine für einen PT100 Sensor wurde für den Sensor 3 (Digitaleingang) verwendet. Elektronische Karten sind für beide Sensoren ausgelegt, dass die Temperatur der Heizelemente zu messen. Sie enthalten Signalverstärker (basierend auf Operationsverstärkern) und einen Tiefpassfilter, um elektronisches Rauschen zu begrenzen (RC-Elektronikbaugruppe).

Der Sensor 3 ist derjenige, der die Temperatur der Membran misst. Keine existierende Lösung erfüllt die Spezifikation. Es war notwendig, einen Sensor zu entwickeln. Dies ist ein Platinkabel, das auf die Oberfläche der Struktur gewickelt wird. Es misst die Temperatur der Oberfläche zwischen der Struktur und der Membran. Es ist diese Temperatur, die wir bei 50 °C regulieren wollen. Der Platindraht wurde gewählt, weil das Platin eine lineare Reaktion auf

die Veränderung der Temperatur hat, was die Kalibrierung des Sensors einfacher und den Sensor genauer macht.

Der Widerstand des Platindrahtes variiert mit der Temperatur gemäß dem folgenden Gesetz {7.1}.

$$\{7.1\} R(t) = R_0(1 - \alpha \cdot \Delta T)$$

Mit  $R_0$  ist dem Widerstand des Drahtes bei  $0^\circ\text{C}$ ,  $\alpha = 3,85053^\circ\text{C}^{-1}$  und  $\Delta T$  der Temperaturschwankung. Ein Standard-Pt100-Temperatursensor hat einen Widerstand  $R_0$  von  $100\Omega$ . Unter Verwendung der Formel zur Berechnung des Widerstands eines elektrischen Kabels finden wir den Durchmesser und die Länge des Platinkabels ( $l= 0,5\text{m}$   $\phi=25\ \mu\text{m}$ ), die erforderlich sind, um einen Widerstandswert von  $100\ \Omega$  zu erreichen. Ein 4-Leiter-Schaltkreis wird verwendet, um den Widerstand des Platins zu messen (Abbildung 39), indem der Widerstand der Montagekabel entfernt wird.

Der Arduino verwendet eine bereits vorhandene Bibliothek (adafruit-max31865), um die Temperatur zu messen. Es ist jedoch notwendig, den Sensor zu kalibrieren, das heißt den Widerstand bei  $0^\circ\text{C}$  zu messen. Es gab kein kalibriertes Thermometer oder kalibrierte Wärmequelle, um den Sensor zu kalibrieren. Also haben wir Physik benutzt. Wasser schmilzt bei  $0^\circ\text{C}$  genau (entspricht der Definition von  $0^\circ\text{C}$ ) und hat ein Temperaturniveau während der Zustandsänderung. Der Sensor wurde zur kalibration tiefgefroren um dem Widerstand des Platindrahtes bei entstehen des ersten Wassertropfens zu ermitteln. Die Messung wird 10 Mal wiederholt, um die Unsicherheiten zu verringern. Am Ende finden wir  $R_0 = 72,2\Omega$ .

## 7.2. Regelungssystem, Modellierung und Auswahl von Korrektoren

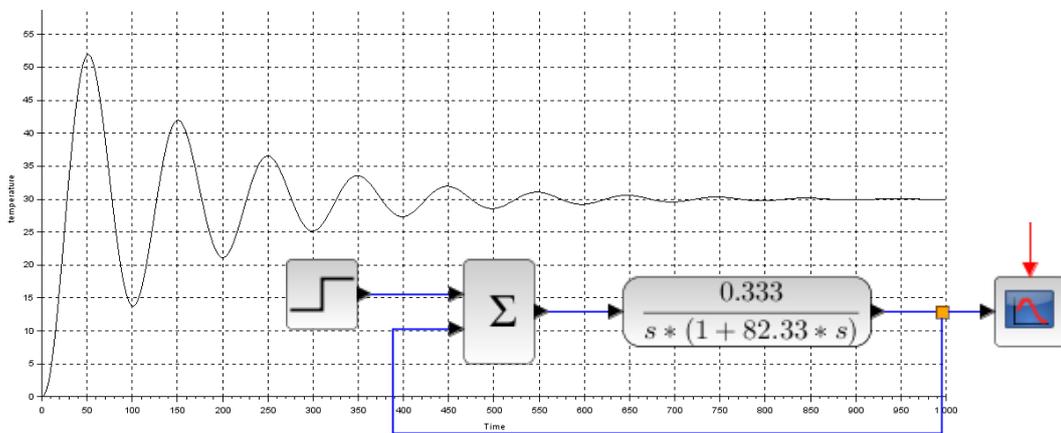
Um Subsysteme setzen zu können, werden die Zeitmodelle in Kapitel 5 in die Laplace-Domäne verschoben und in der Scilab-Software implementiert. Diese Software ermöglicht es, das zeitliche Verhalten multiphysikalischer Systeme zu simulieren und die Wirkung von Korrektoren zu visualisieren. Die Methode wird nur für das erste Subsystem detailliert. Für das Spuleneizsystem ist das Zeitmodell durch Gleichung (5.2) gegeben. Wir können die Gleichung umschreiben, um eine einfachere Form der Transponierung im Laplace-Raum zu zeigen {7.1}. Dann führen wir eine Laplace-Transformation für diese Gleichung durch {7.2}.

$$\{7.1\} \quad \frac{T_{spule}(t)}{T_{zeit}} = 1 - \frac{T_{zeit} - T_0}{T_{zeit}} \exp\left(-\frac{t}{82,33}\right)$$

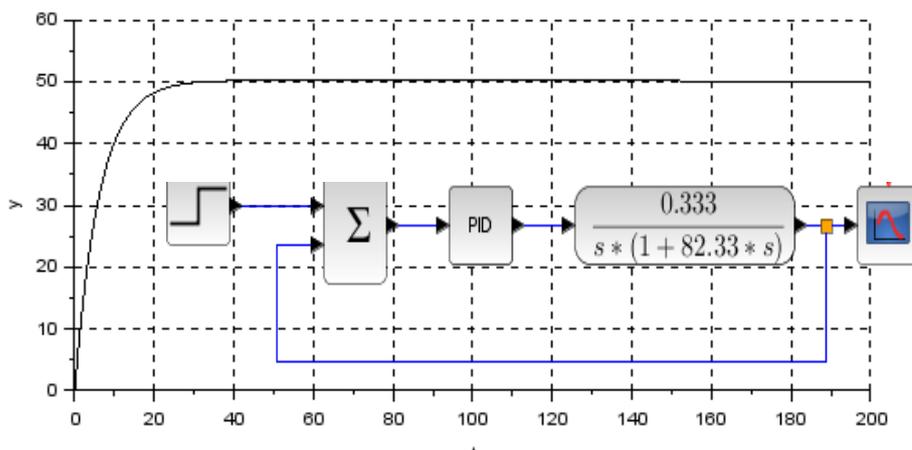
$$\{7.2\} \quad T(s) = \frac{A}{s(1 + \tau s)}$$

Mit  $\tau = 82,33$  und  $A = \frac{T_{zeit} - T_0}{T_{zeit}} = \frac{30 - 20}{30} = 0,333$ .

Wir können dann dieses System simulieren und seine zeitliche Antwort erhalten (Abbildung 39). Es gibt eine lange Reaktionszeit und eine sehr große Überschreitung der Solltemperatur (hier 30°C). Das System ist nicht optimiert. Ein Ableitungs-IntegratorsKorrektor (PID) muss hinzugefügt werden.



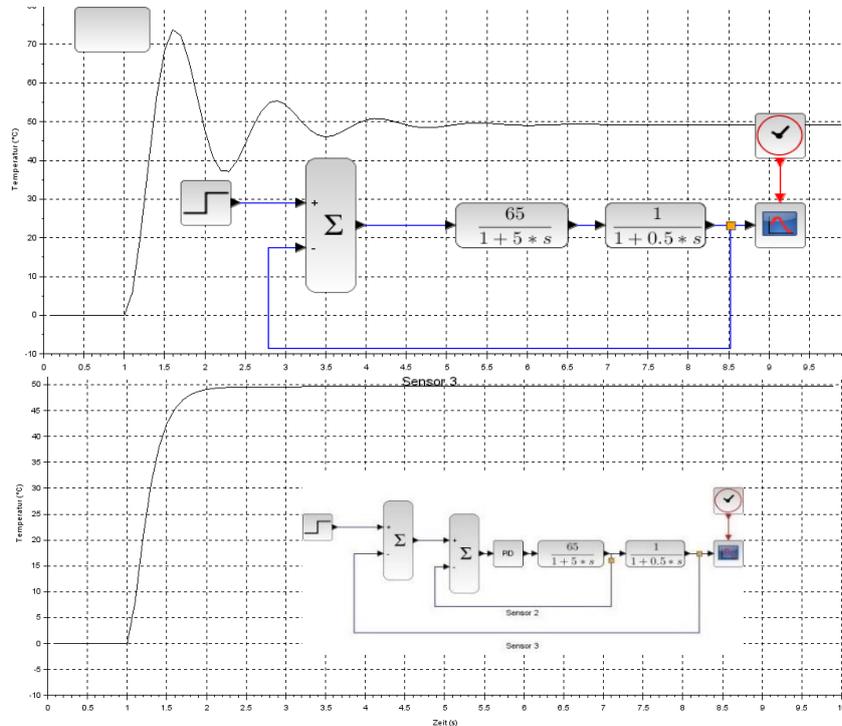
**Abbildung 39** Reaktion des Warmwasserbereiter-Systems ohne Korrektor



**Abbildung 38** Reaktion des Warmwasserbereiter-Systems mit Korrektor

Die Korrektorkoeffizienten werden nach der Ziegler-Nichols-Methode [7] durch Closed-Loop-Pumpverfahren bestimmt und anschließend leicht modifiziert, um die bestmögliche Antwort zu erhalten (Abbildung 38).

Wir haben nun den Korrektor für die Steuerung der Wasserheizung. Es wird notwendig sein, diesen Korrektor in das Kontrollorgan zu implantieren. die gleiche Arbeit wurde für die interne Heizung gemacht und wir bekommen die Antwort ohne Korrektor und mit Korrektor (Abbildung 40).



**Abbildung 40 Reaktion des internen Heizsystems ohne Korrektor (oben) und mit einer PID (unten)**

Man erreicht kurze Reaktionszeiten (<1 s für die interne Heizung und 20s für externe Heizung im Vergleich zu 247S des vorliegenden Systems) mit dem System durch eine PID-Regler Steuerung. Es kann somit die Aussage getroffen werden, dass das interne Heizsystem deutlich schneller ist. Es ermöglicht eine schnelle Temperaturkorrektur im Fall einer Veränderung der Wassertemperatur vor dem Heizsystem. Dieses System ermöglicht eine größere Genauigkeit bei der Temperatursteuerung der Membran. In allen Fällen verbessert das Hinzufügen des internen Heizsystems und der Steuerung die Leistung des Unterwasserspektrometer-Probensystems erheblich.

# 8. DISKUSSION UND FEHLERDISKUSSION

Die FEM-Simulation und analytische Modellierung haben ähnliche Ergebnisse. Es sollte jedoch beachtet werden, dass keine wirkliche Maßnahme die Modelle validieren kann, weil die Struktur nicht existiert. Druckstabilitäts- und 3D-Druckbeschränkungen haben seit der Veröffentlichung von Juni 2018 zu erheblichen Änderungen der Geometrie geführt. Die endgültige Struktur wird nicht vollständig axialsymmetrisch sein, während diese Hypothese in den Modellen verwendet wird. Dies sollte die Homogenität der Temperaturen beeinflussen.

Die mit den Korrektoren erhaltenen Reaktionszeiten sind zu nuancieren. Bei der Modellierung wird die in den ROV-Batterien verfügbare Leistungsbegrenzung nicht berücksichtigt. Es ist ein Kompromiss zwischen Reaktivität und Autonomie gefunden worden.

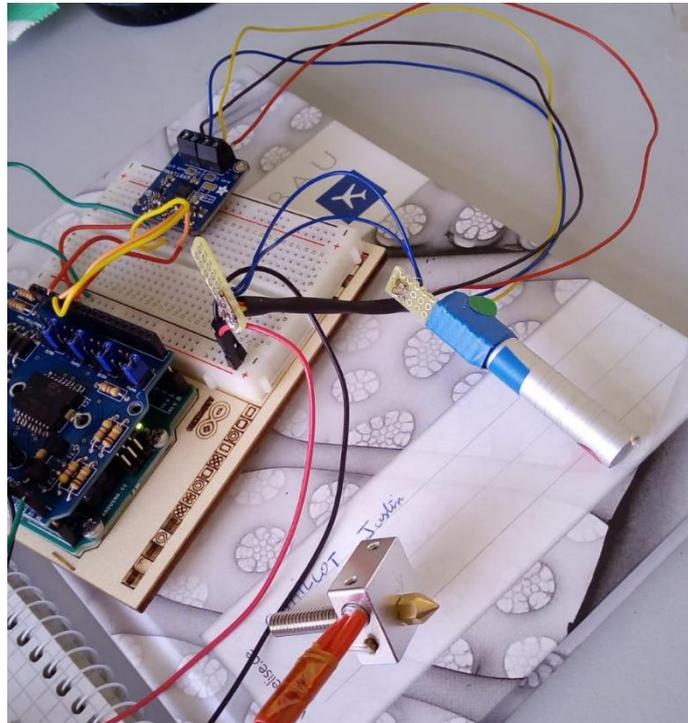
Die Materialdaten, die in Modellen verwendet werden, sind generische Daten, es ist eine Fehlerquelle ist, weil es ein Unterschied auf reale Materialdaten haben. Die Wahl, das Metallschaummodell zu verwenden, kann eine weitere Fehlerquelle sein. Die FEM-Simulation zeigt keinen signifikanten Fehler, muss aber in der realen Welt verifiziert werden.

Die größte Fehlerquelle schließlich ist die Hypothese über die Bedeutung des Wärmeaustausches: Wir erhitzen das Wasser. Das System hat nicht die gleiche Reaktionszeit für das Heizen wie für das Kühlen, weil die Heizelemente eine Energiezufuhr zum Heizen verwenden und das System nur mit Wasser gekühlt wird. Die Temperatur nimmt jedoch mit der Tiefe ab, so dass das Problem nur dann besteht, wenn der Roboter wieder auftaucht.

Ein Kühlkreislauf kann erforderlich sein (Umgehung des Wärmetauschers, um direkt Kaltwasser in die Wasserheizspule einzuspritzen), um das System zu verbessern und es schneller zu machen (das Kühlproblem besteht auch auf dem aktuellen System).

Ein thermisches Meerwasser-Modell wurde verwendet, um die Modelle genauer zu machen, weil die Wasserparameter oft konstant betrachtet werden, während die Modellvarianten Differenzen bis von 40% zeigen.

Der Ausblick kann sein, die Porosität anstelle der Temperatur zu regulieren. Druckanstieg mit der Tiefe verringert die Porosität. Die Erhöhung der Temperatur erhöht die Porosität. Zukünftige Systeme werden eine konstante Porosität durch Änderung Temperatur halten. Aber wir müssen die Rolle des Drucks auf die Porosität besser kennen. Es wird notwendig sein, die Variationen der Porosität als eine Funktion von Temperatur und Druck zu messen und zu simulieren. Ein anderer Ausblick ist Verwendung der additiven Fertigung mit mehreren Materialien kann es ermöglichen, alle Funktionen (einschließlich Sensoren) in demselben Teil zu integrieren.



**Abbildung 41 Prototyp**

# 9. ZUSAMMENFASSUNG

Methan ist ein starkes Treibhausgas, das in verschiedenen Konzentrationen und Meerestiefen aus dem Ozeanboden austritt. Das Verständnis dieser biogeochemischen Prozesse hilft, die Rolle von Methan für den Klimawandel zu verstehen. Massenspektroscopie sind besonders geeignet, Methan im Meerwasser nachzuweisen, weil die Konzentrationen so niedrig sind, dass andere Instrumente es nicht detektieren können. In diversen Publikationen wurde nachgewiesen, dass eine interne Erwärmung der Membran die Messempfindlichkeit der Spektrometer weiter erhöht. Die vorliegende Masterarbeit untersucht daher die Machbarkeit der Integration einer energieeffizienten Membranheizung in das Spektrometer.

Hierzu wurde die Architektur eines neuen internen Heizungssteuerungssystems entwickelt. Um zu überprüfen, ob dieses System grundsätzlich funktioniert und effektiv ist, wurde es in einem ersten Schritt in einem Modell abgebildet. Das System wurde dabei in 4 Subsysteme unterteilt und jedes einzelne wurde analytisch modelliert. Die Ergebnisse der analytischen Modelle wurden mit FEM-Simulationen verglichen. Nachdem die Architektur validiert war, wurde ein Prototyp entworfen, um die für die Funktionen von Sensoren und Elektronik zu prüfen. Die Arbeit liefert somit ein konsistentes Konzept eines Wärmemanagements für die Tiefsee-Massenspektroskopie.

Um ein thermisches Regelsystem für ein Spektrometer zu entwerfen, wird empfohlen, die folgenden Aspekte zu berücksichtigen:

- Die Erwärmung des Wassers ist notwendig, um den Temperaturgradienten in der Membran zu begrenzen. Eine Temperatur von 30°C wird empfohlen. Das aktuelle Spiralsystem kann diese Rolle erfüllen.
- Die thermischen Eigenschaften von Wasser verändern sich mit der Tiefe, ihre Variationen müssen bei der Dimensionierung des Systems berücksichtigt werden.
- Ein internes Heizsystem mit einer externen Wärmequelle und einem Wärmerohr liefert die effektivste und praktikabelste Lösung. Man kann die Sensoren einfach montieren, um das System zu regulieren. Die Temperatur

der Wärmequelle ( $T_{\text{kontrol}}$ ) muss hierfür mit der Gleichung {6.1} berechnet werden.

- Ein Wärmetauscher zwischen dem Eintritts- und Austrittswasser des Probensystems reduziert den Energieverbrauch. Eine Austauschlänge von 0,2 m ist kompatibel mit der Größe des wasserdichten Gehäuses und reicht für eine deutliche Verbrauchsreduzierung aus.

Schließlich stellen wir fest, dass der Austausch einer Feder (<1 Euro) durch eine gedruckte Struktur und ein internes Heizsystem (>> 100 Euro) die Kosten des Instruments erhöht. Die Verwendung des neuen Systems wird daher besonders für den Einsatz in größeren Wasser sinnvoll sein. Grundsätzlich ist die interne Erwärmung über die Membranstützstruktur eine machbare Lösung, die signifikante positive Auswirkung auf die Messempfindlichkeit des Systems hat.

# 10. LITERATURVERZEICHNIS

- [1]. **Yves Jannot.** *Les échangeurs de chaleur.* 2016.
- [2]. **UNSECO, [Hrsg.]**. Algorithms for computation of fundamental properties os seawater. 1983.
- [3]. **Thompson, Alexander J., et al.** A coaxially heated membrane introduction mass spectrometry interface for the rapid and sensitive on-line measurement of volatile and semi-volatile organic contaminants in air and water at parts-per-trillion levels. *Rapid communications in mass spectrometry : RCM.* 2006, Bd. 20, 13, S. 2000–2008.
- [4]. **Riter, L. S., et al.** External interface for trap-and-release membrane introduction mass spectrometry applied to the detection of inorganic chloramines and chlorobenzenes in water. *Rapid communications in mass spectrometry : RCM.* 2001, Bd. 15, 23, S. 2290–2295.
- [5]. **Michael Schluter, Torben Gentz** Application of Membrane Inlet Mass Spectrometry for Online and In Situ Analysis of Methane in Aquatic Environments. *American Society for Mass Spectrometry*2008.
- [6]. **McMurtry, Gary, et al.** New generation underwater mass spectrometers for dissolved gases and volatile organic compound detection and in situ monitoring in the oceans. s.l. : IEEE, 2011, S. 1–4.
- [7]. **k.J Astrom T. Hägglung.** *PI and PID Controller: theory, Design, and Tuning.* Research Triangle park. 1995.
- [8]. **Intergovernmental Oceanographic Commission.** The international thermodynamic equation of seawater – 2010:. 2010.
- [9]. **Gentz, Torben und Schlüter, Michael.** *Underwater cryotrap-membrane inlet system (CT-MIS) for improved in situ analysis of gases.* *Limnology and Oceanography: Methods.* 2012, Bd. 10, 5, S. 317–328.
- [10]. **Gary M. McMurtry, Irina Y. Kolotyorkina, Jae Seong Lee, Kee Hyun Kim.** *OCEANS 2012, MTS/IEEE Yeosu.* [Piscataway, N.J.] : IEEE, 2012. S. 1 online resource. 978-1-4577-2091-8.

- [11]. **Elsevier Ltd., [Hrsg.]**. *Descriptive Physical Oceanography*. 2011.
- [12]. **Chua, Emily J., et al.** A Review of the Emerging Field of Underwater Mass Spectrometry. *Frontiers in Marine Science*. 2016, Bd. 3, S. 761.
- [13]. **Bell, Ryan J., et al.** Calibration of an In Situ Membrane Inlet Mass Spectrometer for Measurements of Dissolved Gases and Volatile Organics in Seawater. *Environmental Science & Technology*. 2007, Bd. 41, 23, S. 8123–8128.
- [14]. A Guide to Calculate Convection Coefficients for Thermal Problems Application Note.
- [15]. **Olivier Le Calvé**. *Propriétés Physiques du Milieu Marin*. 2002.
- [16]. *Angewandte Umweltforschung - PROJEKTANZEIGE*. 2017.

Aufgabenstellung für die Master-Arbeit

von B.Sc. Herrn Justin Chaillot

Thema: „Gestaltung einer Heizstruktur für den miniaturisierten Probeneinlass eines Unterwasser-Massenspektrometers“

Im Projekt SensorEPlus wird ein Unterwasser-Massenspektrometer entwickelt. Dieses braucht ein miniaturisiertes zylindrisches Probeneinlass-System, welches druckfest (Einsatztiefe bis 4.000 m), beheizbar und für definierte Substanzen permeabel ist. Die für diesen Anwendungsfall ausschlaggebenden Parameter für den Gasdurchtritt durch eine Membran werden durch verschiedene physikalische Prinzipien beschrieben. Die wirksame Permeabilität soll durch eine gezielte Erwärmung der Grenzschicht erhöht werden. Die Zielsetzung dieser Arbeit ist daher, einen Gestaltungsansatz für die Erhitzung der Struktur sowie ein dazu passendes Regime für das Wärmemanagement zu entwickeln, welche auf die zeitlich vorauslaufende Gestaltung der mechanischen Tragstruktur abgestimmt sind (letztere ist nicht Gegenstand der Arbeit).

Aufgaben:

- Literaturrecherche (Citavi-lesbar)
- Aufnahme Ist-Zustand, Identifikation erforderlicher Parameter
- Definition eines analytischen Modells für Grobauslegung der Konstruktion (incl. Werkstoffen und Heizelementen) und die Reglerstruktur
- Definition und Evaluation eines FEM-Modells für Gestaltungsoptimierung, Reglerauslegung und Skalierungstests
- Soweit zeitlich realisierbar: Aufbau eines Demonstrators, Funktionsnachweis
- Dokumentation (incl. CD/DVD mit CAD-Dateien, Codes der Simulationen, sowie Citavi-Dateien und PDFs der Quellen)

Ausgabedatum: 15. April 2018

Verantwortlicher Hochschullehrer: Univ.-Prof. Dr. Hartmut Witte

Betreuer an der TU Ilmenau: Univ.-Prof. Dr. Hartmut Witte

Industrieller Betreuer: Dr. Christian Hamm

Alfred-Wegener-Institut (AWI)  
Wissens- und Technologietransfer (WTT)  
Bussestr. 27, 27570 Bremerhaven

---

Ort, Datum

---

Unterschrift des verantwortlichen  
Hochschullehrers

---

Ort, Datum

---

Unterschrift des Studierenden

---

Ort, Datum

---

Unterschrift des industriellen Betreuers



