

(19)



österreichisches
patentamt

(10)

AT 503 443 A4 2007-10-15

(12)

Österreichische Patentanmeldung

(21) Anmeldenummer: **A 1067/2006**

(51) Int. Cl.⁸: **F25C 3/02** (2006.01)

(22) Anmeldetag: **23.06.2006**

(43) Veröffentlicht am: **15.10.2007**

(73) Patentanmelder:

LEOPOLD-FRANZENS-UNIVERSITÄT
INNSBRUCK
A-6020 INNSBRUCK (AT)

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER EISFLÄCHE FÜR EISSPORTBAHNEN**

(57) Ein Verfahren zur Herstellung einer Eisfläche für eine Eissportbahn durch Gefrieren von Wasser, welchem ein anorganischer Stoff zugesetzt ist, ist gekennzeichnet dadurch, dass der anorganische Stoff Ammoniak, ein Alkali- oder Erdalkalihydroxid, ein Halogenwasserstoff, Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, ein Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalz dieser Säuren oder Ammoniumhydrogencarbonat oder eine Mischung mehrerer dieser Stoffe ist.

AT 503 443 A4 2007-10-15

006691

Zusammenfassung

Ein Verfahren zur Herstellung einer Eisfläche für eine Eissportbahn durch Gefrieren von Wasser, welchem ein anorganischer Stoff zugesetzt ist, ist gekennzeichnet dadurch, dass der anorganische Stoff Ammoniak, ein Alkali- oder Erdalkalihydroxid, ein Halogenwasserstoff, Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, ein Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalz dieser Säuren oder Ammoniumhydrogencarbonat oder eine Mischung mehrerer dieser Stoffe ist.

α

Verfahren zur Herstellung einer Eisfläche für Eissportbahnen

Die Erfindung geht aus von einem Verfahren zur Herstellung einer Eisfläche für eine Eissportbahn nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

Die Eisqualität einer Eissportbahn spielt insbesondere bei Schnelligkeitsbewerben wie z.B. Eisschnelllauf eine wesentliche Rolle. Die mechanischen Eigenschaften des Eises bzw. der Oberfläche des Eises der Eissportbahnen lassen sich über verschiedene Parameter steuern, unter anderem über die Eistemperatur, die relative Luftfeuchte bzw. die Leitfähigkeit des das Eis bildenden Wassers.

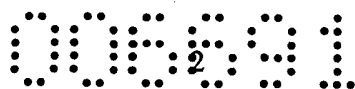
Es sind bereits verschiedene Verfahren zur Verbesserung der Eisqualität bekannt. Mechanische Unebenheiten bzw. Verunreinigungen im Eis werden durch Eispräparationsfräsen (ice resurfacing machines) geglättet bzw. entfernt. Um die Lufttemperatur bzw. -feuchte zu kontrollieren, werden Eissportbahnen in Eislaufhallen errichtet. Weiterhin ist es bekannt, durch Entsalzung und Entkalkung störende Natrium- und Kalzium-Ionen mittels eines Osmose-Systems aus dem Eis zu entfernen. Auch die Verwendung von deionisiertem Wasser bei der Eisbereitung anstatt des mineralhaltigen Leitungswassers zur Minimierung der durch die Ionen im Wasser bedingten Reibung ist bekannt.

Auch der Zusatz von verschiedenen organischen oder anorganischen Substanzen zum Wasser vor dem Gefrierprozess ist bekannt. Beispielsweise geht aus der Patentschrift DE 526 224 hervor, dass die zu beeisende Fläche mit einem Salzgemisch aus Natriumcarbonat und Natriumsulfat bedeckt wird, welches mit Wasser vermengt wird, bis ein höchstkrystallwasserhaltiger Zustand des Salzes erreicht wird, und das Gemisch dann gefroren wird.

Nachteilig an den bekannten Verfahren zur Verbesserung der Qualität des Eises, insbesondere an den Osmose- und Deionisationsverfahren, sind dabei die hohen Installations- bzw. Wartungskosten.

Aufgabe der Erfindung ist somit, ein kostengünstiges Verfahren zur Verbesserung der Qualität des Eises für Eissportbahnen anzugeben.

Die Aufgabe wird durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 1 in Verbindung mit den gattungsbildenden Merkmalen gelöst



Erfindungsgemäß ist dabei vorgesehen, dass dem das Eis bildenden Wasser ein Stoff beigemischt wird, der Ammoniak, ein Alkali- oder Erdalkalihydroxid, ein Halogenwasserstoff, Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, ein Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalz dieser Säuren oder Ammoniumhydrogencarbonat oder eine Mischung mehrerer dieser Stoffe ist.

Dadurch ist es möglich, den Gefrierprozess zu beschleunigen oder zu verlangsamen, gezielt eine harte oder weiche, eine mechanisch resistente, eine stark gleitfähige oder eher klebrige Eisfläche zu erhalten, welche in einfacher Weise auf bestehenden Eissportbahnen mit gängigen Vorrichtungen zur Aufbereitung der Eisfläche hergestellt und erhalten werden können, ohne aufwendige Installationen oder nachträgliche Installationen von teuren Geräten zu erfordern.

Weitere vorteilhafte Merkmale und Ausgestaltungsvarianten gehen aus den Unteransprüchen hervor.

Vorteilhafterweise werden dem Wasser bevorzugt NH_3 , HF , HCl , HBr , HI ; NH_4I , NH_4F , NH_4Br , LiOH , NaOH , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oder eine Mischung mehrerer dieser Stoffe zugesetzt, da diese aufgrund ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften die stärkste Wirkung der möglichen Dotierungsstoffe hervorrufen.

Weiterhin ist von Vorteil, dass der dem Wasser zugesetzte Stoff in einer Konzentration von bis zu 5 ppm zugesetzt wird, was nur geringe Mengen der Dotierungsstoffe erfordert und somit kostengünstig ist.

Von Vorteil ist weiterhin, dass die maximale Konzentration des dem Wasser zugesetzten Stoffs 20 ppm nicht übersteigt, da dadurch eine umweltschonende und in Bezug auf eine Kontamination durch möglicherweise gesundheitsschädliche Stoffe ungefährliche Konzentration gewährleistet ist.

Vorteilhaft ist, dass der dem Wasser zugesetzte Stoff durch Beimischung zum Wasser in Form verdünnter Lösungen vor dem Frieren zugesetzt werden kann, so daß eine homogene Eisschicht erzeugt werden kann.

Besonders vorteilhaft ist auch, dass der dem Wasser zugesetzte Stoff durch Behandlung des Eises mit Flüssigkeit, welche die Zusätze enthalten, nach dem Frieren zugesetzt werden kann, da hierdurch auch eine durch undotiertes Wasser hergestellte Eisfläche im Nachhinein bei der Nachbearbeitung der Eisoberfläche in ihrer Qualität verbessert werden kann, ohne die Eisfläche neu anlegen zu müssen.

00691

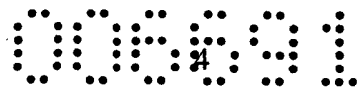
Bei der Eisbereitung für Schnelligkeitsbewerbe wie beispielsweise Eisschnelllauf ist es wünschenswert, den Reibungskoeffizienten der Eisoberfläche zu senken. Bislang wurde hauptsächlich eine Optimierung von Faktoren im Umfeld der Sportler betrieben, etwa die Bekleidung der Athleten (dünne, windschlüpfrige Häute als Anzug bzw. lange, dünne Kufen an den Schlittschuhen) oder eine Verringerung des Luftwiderstandes durch das Verlegen der Eissportbahnen in Hallen bzw. in Höhenlagen. Erst in den letzten 10 Jahren hat man begonnen, auch das Eis selbst in Betracht zu ziehen, um eine Verbesserung der Oberfläche des Eises und damit höhere Geschwindigkeiten zu erzielen.

Die Tatsache, dass eine quasi-flüssige Schicht auf dem Eis dessen bekannte Eigenschaften (rutschig, etc.) bedingt, ist seit Faraday 1850 bekannt. Die Abhängigkeit der Schichtdicke dieses dünnen Wasserfilms von der Temperatur ist das Ergebnis verschiedener Studien der letzten 50 Jahre. Unterhalb von ca. -25°C verschwindet dieser Wasserfilm, und das Eis wird "klebrig" (Zunge bleibt kleben etc.). Die Neuheit der Erfindung besteht darin, dass die Schichtdicke und somit die Eigenschaften des Eises durch eine gezielte Zugabe von Zusätzen im Spurenbereich bei jeder beliebigen Eistemperatur in die gewünschte Richtung, etwa einen niedrigeren Gleitreibungskoeffizienten, gesteuert werden kann.

Das erfindungsgemäße Verfahren sieht dabei vor, bei der Eisherstellung durch Frieren von deionisiertem Wasser diesem gezielt Zusätze zuzugeben, das Wasser also zu dotieren. Dies bewirkt, dass Eigenschaften wie der Haft- bzw. Gleitreibungskoeffizient oder die Härte an der Oberfläche durch diese Zusätze gezielt gesteuert werden können. Der Zusatz kann entweder durch Beimischung zum Wasser in Form verdünnter Lösungen (vor dem Frieren) oder durch Behandlung des Eises mit einer Flüssigkeit, die die Zusätze enthält (nach dem Frieren) geschehen. Eine Adaption der derzeit verwendeten Eisbereitungsmaschinen ist nicht notwendig, da einfach statt Wasser verunreinigtes Wasser, beispielsweise deionisiertes Wasser, Leitungswasser, destilliertes Wasser etc., verwendet werden kann.

Im Folgenden wird das erfindungsgemäße Verfahren anhand der Durchführung des Verfahrens mit einem bevorzugten Zusatz näher erläutert.

Als Beispiel wird hier das Dotieren des Wassers mit 4 ppm NH_3 beschrieben. Um eine Eisfläche mit 200 m^2 und 5 cm Dicke herzustellen, benötigt man 10000 Liter Wasser. Diese werden typischerweise mittels eines Schlauchs, der an das Wasserleitungsnetz angeschlossen wird, auf eine gekühlte Fläche gespritzt. Eine gleichmäßige Dotierung mit NH_3 kann zum Beispiel dadurch erzielt werden, dass ein Dosierventil zwischengeschaltet wird, welches in Abhängigkeit der Durchflussmenge eine verdünnte NH_3 Lösung in das Leitungswasser dosiert. Man legt also zum Beispiel einen Liter einer 4%-igen NH_3 Lösung vor, die eindosiert



werden soll. Bei einer Durchflussrate von 50 Litern pro Minute soll das Dosierventil 200 Minuten lang 5 Milliliter pro Minute eindosieren. Dies führt zu einer Verdünnung von 1:10000, sodass das Leitungswasser letztlich 4 ppm NH_3 enthält.

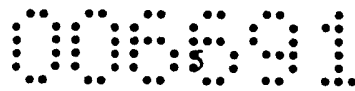
Nun muss dem Eis die Zeit gegeben werden, auf der vorgekühlten Fläche homogen auszufrieren. Dabei können die Protokolle verwendet werden, die die Eismeister derzeit einsetzen. Je mehr Zeit man dem Eis gibt, je kleiner also die Kühlraten, desto größer die Kristalle, desto glatter die Eisoberfläche. Kühlt man schneller, gibt es kleine Kristalle, die aneinander stoßen und Grenzflächen ausbilden („triple junctions“ bzw. „grain boundaries“) – die Eisfläche wird rau.

Auch für eine Oberflächenbehandlung des Eis mittels speziellen Eisbereitungsmaschinen eignet sich das Verfahren. Diese Maschinen, die etwa in den Drittpausen von Eishockeyspielen eingesetzt werden, haben zumeist einen Wassertank und einen Schneebehälter. Diese Maschinen sammeln den abgeriebenen Schnee ein, hobeln die oberste Eisschicht ab und tragen eine neue Wasserschicht auf das Eis auf. Mischt man eine entsprechende Menge an NH_3 auch in den Wassertank der Maschine, so profitiert vorher undotiertes Eis erstmals von den verbesserten Oberflächeneigenschaften durch die Dotierung bzw. bleiben bei bereits mittels Dotierung hergestelltem Eis die optimierten Eigenschaften des dotierten Eis auch nach mehrmaliger Eisbereitung aufrecht.

Durch die Auswahl des Dopants bzw. der Dopantmischung und der Mischverhältnisse können verschiedene Eis-Eigenschaften optimiert werden:

Beispielsweise bewirken 3 ppm HF eine deutliche Erhöhung der Fließeigenschaften des Eises. Ein Schlittschuhläufer „schneidet“ mit seiner Kufe in das Eis und verdrängt dadurch Eis aus der Rille, das im Normalfall als „Schnee“ auf der Eisfläche zu liegen kommt. Im Falle einer Dotierung mit 3 ppm HF fließt das verdrängte Eis viel stärker in die gerade eben erzeugte Rille zurück, so dass erstens weniger Schnee auf der Eisfläche zu liegen kommt und zweitens das Ausmaß der Zerstörung der Eisoberfläche minimiert wird. Die Eisfläche wird parallel dazu auch weicher. Verwendet man stattdessen 3 ppm NH_3 so kommt es zum gegenteiligen Effekt, der Abrieb wird verstärkt, die Eisfläche wird stärker zerstört und auch härter.

Benötigt man eine sehr harte Eisfläche (z.B. für Eishockey-Spiele), so hat NH_3 dotiertes Eis aber einen entscheidenden Vorteil: heutzutage stellen Eismeister die Härte des Eis über die Temperatur ein. Weiche Eisflächen (z.B. für Eiskunstläufer) werden erzeugt, indem man „warmes Eis“ (z.B. bei -3°C) macht, während harte Eisflächen erfordern, dass man unter hohem Energieverbrauch z.B. bis auf -10°C kühlt. Verwendet man NH_3 dotiertes Eis, so kann man härteres Eis schon bei höheren Temperaturen energiesparend herstellen.



Für Veranstalter von Eisschnelllaufgroßveranstaltungen ist es weiterhin von großer Bedeutung, dass auf ihren Bahnen nationale bzw. kontinentale oder gar Olympia- und Weltrekorde gelaufen werden. Eis, von dem man sich besser abstoßen kann bzw. auf dem man besser gleitet, ist hier sehr wichtig. Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich auch, den Gleitreibungskoeffizienten zu steuern. So ist messbar, dass eine Dotierung dazu führt, dass selbst auf einer -80°C kalten Eisfläche ein Wasserfilm entsteht, der die Gleitreibung senkt. Auf undotiertem Eis verschwindet dieser Wasserfilm bereits unterhalb von etwa -25°C , so dass tiefkaltes Eis nicht mehr rutschig ist. Denkbar wäre auch, dass ein Dopant gefunden wird, das die Gleitreibung von Eis stark erhöht, indem den Wasserfilm bereits bei vergleichsweise hohen Temperaturen unterdrückt wird.

Gute Eisflächen werden in einem Zeitraum von mehreren Tagen präpariert, da dies die Zeit ist, die benötigt wird, um den Wassermolekülen die thermische Energie zu entziehen, Kristallkeime zu bilden sowie ein optimales Kristallwachstum zu erreichen. Eine Dotierung mit einem geeigneten Zusatz kann alle drei Prozesse beschleunigen und somit die Herstellungszeit bzw. -kosten einer Eisfläche senken.

Die untersuchten Stoffe werden bis zu einer Konzentration von bis zu 5 ppm direkt in das Eisgitter eingebaut und verändern über das Ausbilden sogenannter D- oder L-Defekte die mikroskopischen Eigenschaften wie Relaxationszeiten, H-Übertragungszeiten, elektrische Leitfähigkeit etc. Dies führt zu einer Veränderung der makroskopischen Eigenschaften. Andere Stoffe wie beispielsweise größere anorganische Moleküle, organische Moleküle etc. werden nicht in das Kristallgitter eingebaut, sondern lediglich in die Gitterhohlräume oder in die grain boundaries, vielfach werden sie sogar nur über die Oberfläche ausgestoßen und verändern die mikroskopischen und makroskopischen Eigenschaften vom Eis daher nicht.

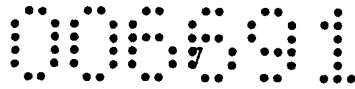
Die Liste der Stoffe, die sich ins Kristallgitter einbauen lassen und daher zur Dotierung geeignet sind, umfasst Ammoniak, Alkali- und Erdalkalihydroxide, Halogenwasserstoffe, Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Alkali-, Erdalkali- und Ammoniumsalze dieser Säuren und Ammoniumhydrogencarbonat. Besonders bevorzugt sind dabei NH_3 (Ammoniak), HF, HCl, HBr, HI; NH_4I , NH_4F , NH_4Br , LiOH, NaOH, KOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oder Mischungen davon, welche das größte Potential bzw. den größten Effekt haben.

Der Konzentrationsbereich, der abgedeckt werden muss, ergibt sich aus der Konzentration der direkt (substitutionell) in das Gitter eingebauten Moleküle sowie aus den bereits im Leitungswasser vorhandenen Mineralien. Der Grenzwert für Fluoride beträgt beispielsweise 1.5 ppm, so dass für eine harte NH_3 dotierte Eisfläche zuerst der weichmachende Effekt der Fluoride kompensiert werden muss. Maximal 1.5 ppm zum Kompensieren plus 5 ppm, die

006591

höchstens substitutionell eingebaut werden, ergeben einen Grenzwert für die Dotierung des Leitungswassers mit 6.5 ppm. Bezieht man eine Sicherheitsmarge mit ein, beträgt die maximale Konzentration 20 ppm, die einen Einfluss auf die makroskopischen Eigenschaften von Eis hat.

Eine äquivalente Menge der vorgeschlagenen Substanzen befindet sich auch im Regenwasser, so dass von einer Giftigkeit nicht ausgegangen werden muss. Nach dem Auftauen der Eisfläche kann die Entsorgung des Wassers mit den zugesetzten Stoffen in einfacher und kostengünstiger Weise über die Kanalisation erfolgen.



Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Eisfläche für eine Eissportbahn durch Gefrieren von Wasser, welchem ein anorganischer Stoff zugesetzt ist, dadurch gekennzeichnet, dass der dem Wasser zugesetzte Stoff Ammoniak, ein Alkali- oder Erdalkalihydroxid, ein Halogenwasserstoff, Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, ein Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalz dieser Säuren oder Ammoniumhydrogencarbonat oder eine Mischung mehrerer dieser Stoffe ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass dem Wasser bevorzugt NH_3 , HF , HCl , HBr , HI ; NH_4I , NH_4F , NH_4Br , LiOH , NaOH , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oder Mischungen mehrerer dieser Stoffe zugesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der dem Wasser zugesetzte Stoff in einer Konzentration von bis zu 5 ppm zugesetzt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die maximale Konzentration des dem Wasser zugesetzten Stoffs 20 ppm nicht übersteigt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der dem Wasser zugesetzte Stoff durch Beimischung zum Wasser in Form verdünnter Lösungen vor dem Frieren zugesetzt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der dem Wasser zugesetzte Stoff durch Behandlung des Eises mit einer Flüssigkeit, die die Zusätze enthält, nach dem Frieren zugesetzt wird.