



**Institut  
für  
Mechanik**

Berichte des Instituts für Mechanik (Bericht 2/2019)

**Stefan Hirschfeld**

## **Untersuchungen zur Filmentgasung hochviskoser Polymere in Extrudern**

# Berichte des Instituts für Mechanik

Bericht 2/2019



**Stefan Hirschfeld**

**Untersuchungen zur Filmentgasung  
hochviskoser Polymere in Extrudern**

Die vorliegende Arbeit wurde vom Fachbereich Maschinenbau der Universität Kassel als Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.) angenommen.

Erster Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Olaf Wunsch, Universität Kassel

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Georg Krekel, Hochschule Niederrhein in Krefeld

Tag der mündlichen Prüfung:

15. März 2019



Das e-book ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung - Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International Lizenz.

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek  
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.dnb.de> abrufbar.

Zugl.: Kassel, Univ., Diss. 2019  
ISBN 978-3-7376-0720-9 (print)  
ISBN 978-3-7376-0721-6 (e-book)  
DOI: 10.19211/KUP9783737607216  
URN: <https://nbn-resolving.org/> urn:nbn:de:0002-407214

© 2019, kassel university press GmbH, Kassel  
[www.upress.uni-kassel.de](http://www.upress.uni-kassel.de)

Umschlaggestaltung: Helena Friesen, Köln  
Druck und Verarbeitung: Print Management Logistics Solutions GmbH, Kassel  
Printed in Germany

## Kurzfassung

Stefan Hirschfeld

### Untersuchungen zur Filmentgasung hochviskoser Polymere in Extrudern

Die Entfernung unerwünschter flüchtiger Bestandteile aus hochviskosen Polymerschmelzen ist eine entscheidende und teure Aufgabe in der Kunststoffverarbeitung und -herstellung. Restmonomere, Lösungsmittel und andere Verunreinigungen können die Qualität der Endprodukte beeinträchtigen und unterliegen oft strengen Umwelt- und Gesundheitsvorschriften. Für die Entgasung von Polymeren werden in der Regel rotierende Apparate eingesetzt, da diese eine gute Durchmischung und eine häufige Oberflächenenerneuerung der Schmelze bewirken. Bei sehr niedrigen Restkonzentrationen ist der Stofftransport diffusionskontrolliert und blasenfrei. Dieser Mechanismus der Filmentgasung ist das Thema weniger Veröffentlichungen, die zu dem Schluss kommen, dass der experimentell gemessene Stofftransport deutlich geringer ist, als von theoretischen Modellen vorhergesagt. Um die Gründe für diese Beobachtungen zu erklären, werden systematische Entgasungsversuche an zwei unterschiedlichen Anlagen durchgeführt - einem Rührbehälter mit Blattprüfer und einem gleichläufigen Doppelschneckenextruder. Dafür wird ein hochviskoses Modellstoffsystern aus Polydimethylsiloxan als Polymer und 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan als flüchtige Komponente bei Umgebungstemperatur eingesetzt. Die relevanten Stoffeigenschaften werden durch Voruntersuchungen bestimmt. Ein Inertgasstrom aus Stickstoff wird verwendet, um die Schaumbildung des Polymers durch Übersättigung zu verhindern. Zur Abschätzung des Einflusses des gaseitigen Stofftransportwiderstandes, welcher anders als in der Literatur häufig angenommen nicht in allen Fällen vernachlässigbar ist, werden die Gasdurchsätze variiert. Eine im Rührbehälter eingebaute Kamera und ein transparentes Extrudergehäuse ermöglichen es, den Fluidstrom jederzeit zu beobachten. Über eine Videoanalyse und numerische Methoden wird die freie Oberflächenströmung näher untersucht. An beiden Anlagen wird eine systematische Variation von Drehzahl und Füllgrad durchgeführt. Die Entwicklung des Stoffdurchgangs wurde durch zeitliche bzw. örtliche Konzentrationsmessungen mittels thermogravimetrischer Analyse bestimmt. Die Ergebnisse zeigen ausführliche Erklärungen für die in der Literatur genannten Abweichungen und geben wertvolle Empfehlungen zur Gestaltung und Auslegung von effizienten Entgasungsapparaten. Die Übertragbarkeit der Entgasungsergebnisse zwischen beiden Versuchsanlagen wird dabei nachgewiesen.

**Schlagwörter:** Polymerentgasung, Stofftransport, Oberflächenenerneuerung, Kunststoffverarbeitung, Doppelschneckenextruder, Blattprüfer

## Abstract

Stefan Hirschfeld

### Investigations on film degassing of highly viscous polymers in extruders

The removal of undesired volatile compounds from highly viscous polymer melts is a critical and expensive task in plastics processing and manufacturing. Residual monomers, solvents and other impurities can impair the quality of the final goods and are often subject to strict environmental and health regulations. Rotating equipment is usually used for degassing polymers, as this results in good mixing and frequent surface renewal of the melt. At very low residual concentrations, the mass transport is diffusion-controlled and bubble-free. This mechanism of film degassing is the subject of few publications which conclude that the experimentally measured mass transport is significantly lower than predicted by theoretical models. In order to explain the reasons for these observations, systematic degassing experiments are carried out on two different experimental plants - a stirring vessel with a blade stirrer and a co-rotating twin-screw extruder. A highly viscous model material system consisting of polydimethylsiloxane as polymer and 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroethane as volatile component at ambient temperature is used for this purpose. The relevant material properties are determined by preliminary investigations. An inert gas flow of nitrogen is used to prevent foam formation of the polymer due to supersaturation. In order to estimate the influence of the gas-side mass transfer resistance, which in contrast to what is often assumed in the literature is not negligible in all cases, the gas flow rates are varied. A camera installed in the stirring tank and a transparent extruder housing allow the fluid flow to be monitored at any time. Video analysis and numerical methods are used to investigate the free surface flow in more detail. A systematic variation of rotational speed and filling degree is carried out at both experimental plants. The development of the mass flow was determined by temporal or local concentration measurements using thermogravimetric analysis. The results show detailed explanations for the deviations mentioned in the literature and give valuable recommendations for the design and layout of efficient degassing devices. The transferability of the degassing results between the two test plants is proven.

**Key words:** polymer devolatilization, mass transfer, surface renewal, plastics processing, twin-screw extruder, blade stirrer

---

## Danksagung

---

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter mit Lehraufgaben im Fachgebiet Strömungsmechanik am Institut für Mechanik der Universität Kassel im Zeitraum vom 01.12.2013 bis zum 30.11.2018.

Besonderer Dank gebührt meinem Doktorvater *Herrn Prof. Dr.-Ing. Olaf Wünsch* für die Betreuung und Begutachtung meiner Arbeit. Ich bedanke mich herzlich für die wertvollen Anregungen, die zahlreichen Diskussionen und den Freiraum, den er mir bei der Gestaltung meines Forschungsthemas gelassen hat.

*Herrn Prof. Dr. Krekel* danke ich für das Interesse an der Arbeit und für die Übernahme der Zweitbegutachtung. Außerdem danke ich den Mitgliedern der Prüfungskommission *Herrn Prof. Dr.-Ing. Hans-Peter Heim* und *Herrn Dr.-Ing. Markus Rütten*.

Weiterhin danke ich meinen Kollegen *Aria Alimi, Stefan Descher, Florian Gerland, Stephan Goeke, Thomas Schomberg* und vielen weiteren für die angenehme Zeit in Kassel und die stetige Unterstützung. Auch unserem Laboringenieur *Gerd Schneider* sowie den folgenden Studierenden, die im Rahmen von Semester-, Bachelor- und Masterarbeiten einen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit geleistet haben, gebührt mein Dank: *Eugen Prints, Lutz Hermann, Sam Norozi, Till Parulewski, Shao Yao Ng, Murat Bidil, Iwan Pfeifer, Nico Wilde, Waldemar Schledewitz, Tim Gerrlich, Harun Merdic, Marvin Schenk, Yuanjun Zhu, Jingya Fang* und *Marvin Thöne*. Zudem danke ich *Florian Figlhuber* und den anderen Korrekturlesern dieser Arbeit.

Ich danke der *Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen e.V. (AiF)* und der *Forschungs-Gesellschaft Verfahrens-Technik e.V. (GVT)* für die finanzielle Unterstützung beim Aufbau der Versuchsanlagen und der Firma *Coperion GmbH* aus Stuttgart für die Leihgabe des Doppelschneckenextruders.

Schließlich möchte ich mich noch ganz herzlich bei allen Freunden und Bekannten bedanken. Insbesondere gilt dies für meine Familie und für meine Partnerin *Anika*.

Diese Arbeit möchte ich meinem am 07.06.2017 verstorbenen Vater *Friedhelm* widmen.

Kassel, den 24. Oktober 2018

Stefan Hirschfeld



*„Die edelste Art Erkenntnis zu gewinnen  
ist die durch Nachdenken und Überlegung.  
Die einfachste Art ist die durch Nachahmung  
und die bitterste Art ist die durch Erfahrung.“*

Wissenschaft:  
Theorie  
Simulation  
Experiment

— **Buddha** [563 - 483 v. Chr.]

*„Der Mensch hat dreierlei Wege, klug zu handeln:  
durch Nachdenken ist der edelste,  
durch Nachahmen ist der einfachste,  
durch Erfahrung ist der bitterste.“*

Wissenschaftler:  
Theorie  
Simulation  
Experiment

— **Konfuzius** [551 - 479 v. Chr.]

---

## Inhaltsverzeichnis

---

Abbildungsverzeichnis	iii
Tabellenverzeichnis	vii
Symbolverzeichnis	ix
<b>1 Einleitung und Struktur der Arbeit</b>	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen und Stand des Wissens</b>	<b>5</b>
2.1 Stofftransportmodelle	5
2.1.1 Grundlagen zu Transportprozessen	5
2.1.2 Thermodynamisches Gleichgewicht	13
2.1.3 Stoffaustausch zwischen Fluiden	15
2.2 Polymerentgasung	21
2.2.1 Klassifizierung der Polymerentgasung	21
2.2.2 Doppelschneckenextruder	25
2.2.3 Oberflächenerneuerung in Entgasungsapparaten	32
2.2.4 Stofftransport in Schneckenmaschinen	35
2.2.5 Numerische Modellierung	40
2.3 Zielsetzung	43
<b>3 Voruntersuchungen</b>	<b>45</b>
3.1 Stoffsystem	45
3.1.1 Rheologie	46
3.1.2 Sorptionsmessungen	49
3.1.3 Diffusionskoeffizienten	53
3.1.4 Konzentrationsbestimmung	57
3.2 Konzipierung und Optimierung der Entgasungsversuche	64
3.2.1 Versuchsaufbau und -durchführung	65
3.2.2 Versuchsauswertung	66
3.2.3 Optimierungsmaßnahmen	67

<b>4 Untersuchungen am Blattrührer</b>	<b>73</b>
4.1 Aufbau der Versuchsanlage . . . . .	73
4.2 Entgasungsversuche . . . . .	77
4.2.1 Versuchsdurchführung und Auswertung . . . . .	77
4.2.2 Ergebnisse . . . . .	80
4.3 Videoanalyse . . . . .	89
4.3.1 Versuchsdurchführung und Auswertung . . . . .	89
4.3.2 Ergebnisse . . . . .	94
4.4 Numerische Untersuchungen . . . . .	97
4.4.1 Modellierung . . . . .	98
4.4.2 Ergebnisse . . . . .	105
4.5 Diskussion . . . . .	116
4.5.1 Gasseitiger Stofftransportwiderstand . . . . .	116
4.5.2 Oberflächenenergie . . . . .	118
4.5.3 Gültigkeit des Oberflächenenergiemodells . . . . .	119
<b>5 Untersuchungen am Doppelschneckenextruder</b>	<b>125</b>
5.1 Aufbau der Versuchsanlage . . . . .	125
5.2 Entgasungsversuche . . . . .	131
5.2.1 Versuchsdurchführung und Auswertung . . . . .	131
5.2.2 Ergebnisse . . . . .	135
5.3 Diskussion . . . . .	142
5.3.1 Gasseitiger Stofftransportwiderstand . . . . .	142
5.3.2 Gültigkeit des Oberflächenenergiemodells . . . . .	145
5.3.3 Übertragungskriterien für die Filmentgasung . . . . .	148
5.3.4 Probenahme und sonstige Fehlerquellen . . . . .	150
5.3.5 Stromführung . . . . .	152
5.3.6 Schneckenengeometrie . . . . .	153
<b>6 Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>157</b>
<b>Literatur</b>	<b>161</b>
<b>A Anhang: Messdaten der Entgasungsversuche</b>	<b>171</b>
A.1 Blattrührer . . . . .	171
A.2 Doppelschneckenextruder . . . . .	175
<b>Publikationsliste</b>	<b>177</b>
<b>Curriculum Vitae</b>	<b>179</b>

---

## Abbildungsverzeichnis

---

1.1	Entwicklung der Jahresproduktion von Kunststoff angelehnt an [Pla18] . . .	1
1.2	Prinzip eines Entgasungsextruders . . . . .	2
2.1	Idealreaktoren . . . . .	11
2.2	Stoffdurchgang zwischen zwei Fluiden . . . . .	16
2.3	Plattengrenzschicht . . . . .	20
2.4	Apparate zum Entgasen von flüssigen Polymeren . . . . .	24
2.5	Verfahrenszonen eines Doppelschneckenextruders [Koh16] . . . . .	27
2.6	Teilgefüllter Doppelschneckenextruderabschnitt . . . . .	28
2.7	Geometrische Größen eines zweigängigen Doppelschneckenextruders . . . .	28
2.8	Kanaltiefe eines Schneckenelements . . . . .	31
2.9	Rinnenmodell und freie Oberflächen in einem zweigängigen DSE . . . . .	32
3.1	Mechanische Ersatzmodelle der Rheologie . . . . .	46
3.2	Einteilung des rheologischen Verhaltens von Fluiden und Festkörpern . . .	47
3.3	Viskositätsverläufe für das Modellstoffsystm . . . . .	49
3.4	Versuchsaufbau der Sorptionsanlage . . . . .	50
3.5	Sorptionsisotherme PDMS-Freon113 . . . . .	51
3.6	Sorptionskinetik PDMS-Freon113 . . . . .	53
3.7	Diffusionskoeffizienten nach dem Freie Volumen Modell . . . . .	56
3.8	Zeitlicher Verlauf der Refraktometermessungen . . . . .	60
3.9	Kalibrationskurve der Refraktometermessungen . . . . .	61
3.10	Thermogravimetrische Daten . . . . .	63
3.11	Grundfließbild der Entgasungsversuche . . . . .	65
3.12	Eingesetzte Kühlfallentypen . . . . .	68
3.13	Ergänzende Informationen zu den Kühlfällen . . . . .	69
4.1	Foto der Blattrührerversuchsanlage . . . . .	74
4.2	Anlagenschema des Entgasungsversuchsstands . . . . .	74
4.3	Geometrische Größen an der Blattrührerversuchsanlage . . . . .	76
4.4	Blick in den Rührbehälter ( $V_1 \approx 2,2 \text{ L}$ , $n = 15 \text{ min}^{-1}$ ) . . . . .	76

4.5	Gemessene Gasnormvolumenströme $\dot{V}_{g,\text{norm}}$ der Vorversuche . . . . .	82
4.6	Einfluss des Gasnormvolumenstroms $\dot{V}_{g,\text{norm}}$ auf das Entgasungsverhalten . . .	83
4.7	Vorversuche mit Korrektur für das erste Zeitintervall . . . . .	84
4.8	Einfluss von Füllgrad und Drehzahl auf den mittleren Stoffdurchgang . . . .	86
4.9	Ermittelte Modellparameter nach Gleichung (4.17) . . . . .	87
4.10	Konzentrationseinfluss auf den mittleren Stoffdurchgang . . . . .	88
4.11	Parameter zur Bestimmung der Pooloberfläche ( $V_1 \approx 1,1 \text{ L}$ , $n = 5 \text{ min}^{-1}$ ) . .	89
4.12	Freie Oberflächen aus der Videoanalyse . . . . .	95
4.13	Oberflächenenerneuerung aus der Videoanalyse . . . . .	96
4.14	Verwendete Ausgangsnetze . . . . .	101
4.15	Vernetzungsbereiche im Axialschnitt anhand des groben Netzes . . . . .	102
4.16	Verfeinerte numerische Netze . . . . .	102
4.17	Netzeinfluss auf die freien Oberflächen . . . . .	107
4.18	Fläche Oberflächen auf den Ausgangsnetzen . . . . .	108
4.19	Fläche Oberflächen auf den verfeinerten Netzen . . . . .	109
4.20	Fläche Oberflächen unter Verwendung eines Solvers mit Mischungsansatz . .	109
4.21	Validierung der freien Oberflächen . . . . .	112
4.22	Pooloberfläche aus der Videoanalyse und Numerik bei Versuchsende . . . .	113
4.23	Vergleich der freien Oberflächen bei Versuchsende . . . . .	114
4.24	Aufschäumverhalten bei hoher Drehzahl gegen Versuchsende . . . . .	115
4.25	Vergleich zwischen ursprünglicher (A) und korrigierter (B) Oberflächenener- neuerung . . . . .	119
4.26	Gültigkeit des Oberflächenenerneuerungsmodells (Film und Pool) . . . . .	121
4.27	Blasenbildung bei der Drehzahl $n = 15 \text{ min}^{-1}$ gegen Versuchbeginn . . . .	122
4.28	Gültigkeit des Oberflächenenerneuerungsmodells (nur Pool) . . . . .	123
5.1	CAD-Modell der Versuchsanlage . . . . .	126
5.2	Fließbild der Versuchsanlage . . . . .	127
5.3	Grundfließbild der Doppelschneckenextruderanlage . . . . .	131
5.4	Doppelschneckenextruder ZSK58 mit teilgefüllter Entgasungszone . . . . .	133
5.5	Exemplarische zeitliche Konzentrationsverläufe ( $n = 15 \text{ min}^{-1}$ , $\varepsilon = 0,375$ ) . .	137
5.6	Exemplarische örtliche Konzentrationsverläufe ( $n = 15 \text{ min}^{-1}$ , $\varepsilon = 0,375$ ) . .	138
5.7	Mittlerer Stoffdurchgang in Abhängigkeit von der Gasströmung . . . . .	138
5.8	Mittlerer Stoffdurchgang für verschiedene Entgasungsversuche . . . . .	140
5.9	Verwendete Schneckenelemente zur Erzeugung zusätzlicher Vermischung . .	141
5.10	Anordnung der Mischelemente . . . . .	141
5.11	Mittlerer Stoffdurchgang unter Verwendung von Misch- bzw. Knetelementen	142
5.12	Vergleich zwischen mittlerem Stoffdurchgang und gasseitigem Stoffübergang	145
5.13	Freie Oberflächen $A$ und Oberflächenenerneuerung $OE$ am DSE . . . . .	145
5.14	Mittlere Gültigkeit des Oberflächenenerneuerungsmodells (DSE) . . . . .	147

---

5.15 Mittlere Gültigkeit des Oberflächenenerneuerungsmodells (Vergleich) . . . .	149
5.16 Exemplarische zeitliche Konzentrationsverläufe (Gegenstrom $\rightleftharpoons$ , $\varepsilon = 0,250$ )	151



---

## Tabellenverzeichnis

---

2.1	Eigenschaften von Ein- und Doppelschneckenextrudern [Mar98]	26
2.2	Geometrische Größen eines vollständig kämmenden ZSK58	29
2.3	Reale geometrische Größen des verwendeten ZSK58 mit Spiel	30
2.4	Übersicht wichtiger Veröffentlichungen zur Polymerentgasung	36
3.1	Wichtige Reinstoffdaten der verwendeten Modellstoffe bei 25°C	45
3.2	Carreau-Yasuda-Parameter für reines PDMS bei 25°C	49
3.3	Diffusionsdaten der Sorptionskinetik PDMS-Freon113 bei 30°C	52
3.4	Freie Volumen Parameter zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten $D_1$	55
3.5	Lennard-Jones Parameter zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten $D_g$	57
3.6	Gegenüberstellung möglicher Messverfahren zur Konzentrationsbestimmung	58
3.7	Gasseitige Parameter im quasistabilen Zustand bei der Freon113 Abscheidung	69
3.8	Siede- und Schmelztemperaturen bei Normaldruck [VDI13]	71
4.1	Messsensoren an der Entgasungsanlage	75
4.2	Übersicht der Entgasungsversuche am Blattrührer	81
4.3	Stoffdaten und Füllgrad für die Simulationen	99
4.4	Anzahl der Rechenzellen für die verschiedenen Raumrichtungen	102
4.5	Randbedingungen für die Simulationen	104
4.6	Einfluss der Oberflächenspannung $\sigma$ anhand von dimensionslosen Kennzahlen	115
4.7	Maximale Stoffdurchgangskoeffizienten $k_1$ [m/s] der Entgasungsversuche	117
4.8	Reichweite $x$ des Gasstrahls und gasseitiger Stofftransport	117
4.9	Poolanteil an der Oberflächenenerneuerung	118
5.1	Eingesetzte Pumpen an der Versuchsanlage	125
5.2	Eingesetzte Behälter an der Versuchsanlage	126
5.3	Axiale Positionen am ZSK58 für verschiedene Bezugspunkte nach Abb. 5.4	132
5.4	Anzahl der Entgasungsversuche am Doppelschneckenextruder	135
5.5	Gasseitige Reynolds-Zahlen für $\dot{V}_{\text{gas,norm}} = 30 \text{ L/min}$	143
5.6	Probenahmedauer für die verschiedenen Messstellen	150



---

5.7 Geometrische Grenzen für selbstreinigende Profile eines vollständig kämmen- den Doppelschneckenextruders angelehnt an [Koh16] . . . . .	154
5.8 Einfluss der Gangsteigung $t$ auf entgasungsrelevante Parameter am ZSK58 bei fester Drehzahl $n$ . . . . .	156
A.1 Vorversuche nach Tabelle 4.2 . . . . .	171
A.2 Hauptversuche nach Tabelle 4.2: Teil 1 . . . . .	172
A.3 Hauptversuche nach Tabelle 4.2: Teil 2 . . . . .	173
A.4 Ergänzende Versuche nach Tabelle 4.2 . . . . .	174
A.5 Versuche im Gegenstrom nach Tabelle 5.4 . . . . .	175
A.6 Versuche im Gleichstrom nach Tabelle 5.4 . . . . .	176
A.7 Versuche mit zusätzlicher Vermischung nach Tabelle 5.4 . . . . .	176

---

## Symbolverzeichnis

---

### Lateinische Buchstaben

Symbol	Einheit	Bedeutung
$a$	m	Achsabstand
$\alpha$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	Temperaturleitfähigkeit
$a_i$	–	Aktivität der Komponente $i$
$A$	$\text{m}^2$	freie Oberfläche
$b$	m	Kanalbreite
$c_i$	$\text{mol m}^{-3}$	molare Konzentration der Komponente $i$
$c_i^e(p_i)$	$\text{mol m}^{-3}$	Ersatzkonzentration im thermodynamischen Gleichgewicht mit $p_i$
$c_p$	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	spezifische Wärmekapazität
$d$	m	Durchmesser
$D$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	Diffusionskoeffizient
$\mathbf{D}$	$\text{s}^{-1}$	Deformationsgeschwindigkeitstensor
$e$	m	Stegbreite
$\mathbf{f}$	$\text{N m}^{-3}$	Volumenkraftvektor
$F$	N	Kraft
$\mathbf{g}$	$\text{m s}^{-2}$	Schwerebeschleunigung
$G$	J	freie Enthalpie
$h$	m	Kanaltiefe
$H$	J	Enthalpie
$H^{\dots}$	...	Henry-Konstante: $H^{vw}$ Gl. (2.37), $H^{cp}$ Gl. (2.43), $H^{cc}$ Gl. (2.46)
$\dot{I}$	$\text{kg m s}^{-2}$	Impulsstrom
$\mathbf{j}_\phi$	...	molekularer Flussvektor der Bilanzgröße
$k$	$\text{m s}^{-1}$	Stoffdurchgangskoeffizient Gl. (2.45)
$L$	m	charakteristische Länge
$\mathbf{L}$	$\text{s}^{-1}$	Geschwindigkeitsgradiententensor
$m$	kg	Masse
$M_i$	$\text{kg mol}^{-1}$	molare Masse der Komponente $i$
$n$	$\text{s}^{-1}$	Drehzahl
$n$	–	Fließindex Gl. (3.10)
$n_i$	mol	Stoffmenge der Komponente $i$

$\dot{n}$	$\text{mol s}^{-1}$	Stoffmengenstrom
$OE$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1/2}$	Oberflächenenergie Gl. (2.97)
$p$	Pa	Druck
$p_i$	Pa	Partialdruck der Komponente $i$
$p_i^0$	Pa	Dampfdruck der reinen Komponente $i$
$p_{\text{ges}}$	Pa	Gesamt- bzw. Anlagendruck
$\Delta p$	Pa	Druckdifferenz
$\dot{Q}$	$\text{J s}^{-1}$	Wärmestrom
$r$	m	Radius
$S$	$\text{J K}^{-1}$	Entropie
$\mathbf{S}$	Pa	Spannungstensor
$t$	m	Gangsteigung des Förderelements
$t$	s	Zeit
$T$	K	Temperatur
$\mathbf{T}$	Pa	Reibungsspannungstensor
$u, v, w$	$\text{m s}^{-1}$	Geschwindigkeit in $x, y, z$ -Richtung
$U$	$\text{m s}^{-1}$	charakteristische Geschwindigkeit
$U$	J	innere Energie
$w_i$	—	Massenanteil der Komponente $i$
$\mathbf{v}$	$\text{m s}^{-1}$	Geschwindigkeitsvektor
$V$	$\text{m}^3$	Volumen
$\dot{V}$	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$	Volumenstrom
$x, y, z$	m	Koordinatenrichtungen
$x_i, y_i$	m	Stoffmengenanteil der Komponente $i$ (Flüssigkeit, Gasphase)
$Z$	—	Gangzahl des Schneckenelements

## Griechische Buchstaben

Symbol	Einheit	Bedeutung
$\alpha$	—	Phasenindikatorfunktion Gl. (2.112)
$\alpha$	—	Übergangsparameter Gl. (3.10)
$\alpha_Z$	rad	Eingriffs- bzw. Zwickelwinkel
$\beta$	$\text{m s}^{-1}$	Stoffübergangskoeffizient Gl. (2.40)
$\gamma_i$	—	Aktivitätskoeffizient der Komponente $i$
$\dot{\gamma}$	$\text{s}^{-1}$	Scherrate
$\Gamma$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	molekularer Transportkoeffizient
$\delta$	m	Grenzschichtdicke
$\delta$	m	Spaltdicke
$\Delta = \nabla \cdot \nabla$	$\text{m}^{-2}$	Laplace-Operator
$\Delta \dots$	...	Unsicherheit der Messgröße ...
$\varepsilon$	—	volumetrischer Füllgrad
$\dot{\varepsilon}$	$\text{s}^{-1}$	Dehnrate
$\eta$	Pa s	dynamische Viskosität
$\eta_0$	Pa s	Nullviskosität
$\eta_\infty$	Pa s	obere Grenzviskosität
$\eta_D$	Pa s	Dehnaviskosität
$\eta_V$	Pa s	Volumenviskosität
$\vartheta$	°C	Temperatur
$\lambda$	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	Wärmeleitfähigkeit
$\lambda$	s	Zeitkonstante Gl. (3.10)
$\Lambda$	m	mittlere freie Weglänge
$\mu$	$\text{J mol}^{-1}$	chemisches Potential
$\nu$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	kinematische Viskosität
$\rho$	$\text{kg m}^{-3}$	Dichte
$\sigma$	$\text{N m}^{-1}$	Oberflächenspannung
$\sigma_\phi$	...	Produktionsterm der Bilanzgröße
$\sigma_c$	$\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$	Produktionsterm in der Stoffbilanz
$\tau$	Pa	Schubspannung
$\tau$	s	Verweilzeit
$\varphi$	rad	Gangsteigungswinkel
$\phi$	...	volumenbezogene Bilanzgröße
$\phi_i$	—	Volumenanteil der Komponente $i$
$\Phi$	...	extensive Bilanzgröße
$\chi$	—	Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter
$\Psi$	rad	Kamm- und Nutwinkel
$\omega$	$\text{rad s}^{-1}$	Winkelgeschwindigkeitsvektor
$\Omega$	rad	Flanken- und Gehäusewinkel





## Dimensionslose Kennzahlen

$Bo = \frac{wL}{D_{\text{ax}}}$	Bodenstein-Zahl, Gl. (2.27)
$C = \frac{c - c^*}{c_{\text{in}} - c^*}$	dimensionslose Konzentration, Gl. (2.109), Gl. (3.35), Gl. (3.36)
$Ca = \frac{\eta U}{\sigma}$	Kapillar-Zahl, Gl. (4.65), Gl. (2.66)
$Co = \frac{U \delta t}{\delta x}$	Courant-Zahl, Gl. (4.52)
$1 - \frac{c_i(t)}{c_{i,0}} = 1 - \frac{c_{i,\text{out}}}{c_{i,\text{in}}}$	Entgasungsgrad, Gl. (4.13)
$Fo = \frac{D t}{L^2}$	Fourier-Zahl, Gl. (2.53)
$K = \frac{\Delta p d_G}{\eta n L}$	Druckparameter, Gl. (2.82)
$Kn = \frac{\Lambda}{L}$	Knudsen-Zahl, Gl. (2.1)
$N_{\text{ext}} = \frac{k_1 A}{\dot{V}_1}$	Extraktions-Zahl, Gl. (2.108), Gl. (3.37)
$Sh = \frac{\beta L}{D}$	Sherwood-Zahl, Gl. (2.57)
$T = n t$	dimensionslose Rührzeit Gl. (3.23), Gl. (4.48)
$Pe = ReSc = \frac{UL}{D}$	Péclet-Zahl, Gl. (2.21)
$Q = \frac{\dot{V}_1}{n d_G^3}$	Durchflussparameter, Gl. (2.83)
$Re = \frac{UL}{\nu}$	Reynolds-Zahl, Gl. (2.19), Gl. (2.81)
$Sc = \frac{\nu}{D}$	Schmidt-Zahl, Gl. (2.20)
$We = \frac{\rho_c L U^2}{\sigma}$	Weber-Zahl, Gl. (4.64)
$\Gamma_t = \frac{2\Gamma \delta t}{(\delta x)^2}$	Diffusions-Zahl, Gl. (4.53)

## Indizes

Index	Bedeutung
*	an der Phasengrenze
0	Anfangswert
a	außen
abs	Absolutsystem, Gl. (4.56)
B	Behälter
end	Endwert
exp	experimentell
g	Gasphase
G	Gehäuse
hy	hydraulisch, Gl. (2.63)
<i>i</i>	flüchtige Komponente
i	innen
in	Eintritt
krit	kritisch, Gl. (2.19), Gl. (2.65)
l	Flüssigkeitsphase
lam	laminar, Gl. (2.19)
lm	im logarithmischen Mittel, Gl. (3.40)
max	maximal
n	Zählindex
norm	unter Normbedingungen: $p_{\text{norm}} = 101\,325\text{ Pa}$ , $T_{\text{norm}} = 273,15\text{ K}$
norm	normiert, Gl. (4.72)
out	Austritt
P	Polymer
R	Rührer
rel	Relativsystem, Gl. (4.56)
th	theoretisch, Gl. (2.98)
turb	turbulent, Gl. (2.19)
W	Welle oder Wand

## Sonstiges

Zeichen	Bedeutung
$k_B =$	$1,380\,65 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ , Boltzmann-Konstante
$R =$	$8,314\,46 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , allgemeine Gaskonstante
$\nabla$	Nabla-Operator [ $\text{m}^{-1}$ ]
	Gleichläufer
	Gegenläufer
	Gegenstrom
	Gleichstrom
BR	Blattrührer
CFD	Computational Fluid Dynamics
DSE	Doppelschneckenextruder
ESE	Einschneckenextruder
Freon113	1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan
FVV	Finite-Volumen-Verfahren
PDMS	Polydimethylsiloxan (Silikonöl)
PN	Probenahme
TGA	Thermogravimetrische Analyse
VOF	Volume-of-Fluid-Methode
ZSK58	Zweischneckenknetter ( $d_a = 58 \text{ mm}$ )

# KAPITEL 1

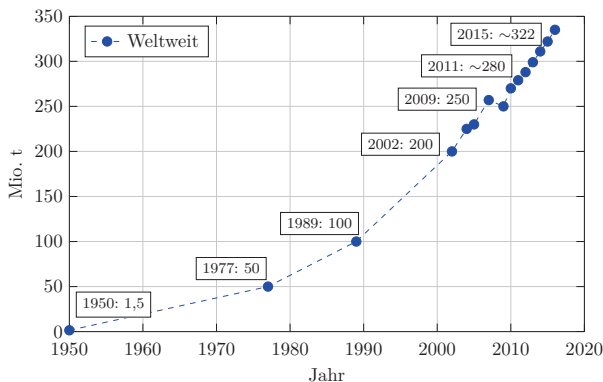
---

## Einleitung und Struktur der Arbeit

---

Im Zuge der zunehmenden Globalisierung und des von Menschen verursachten Klimawandels stehen Ingenieure der stoffwandelnden Industrie vor der Herausforderung die Wirtschaftlichkeit und die Nachhaltigkeit von Produktionsverfahren immer weiter auszubauen. Vor allem Kunststoffe sind in unserer modernen Gesellschaft im Alltag und in der Industrie allgegenwärtig. Dies spiegelt sich im enormen Wachstum der Weltproduktion, dargestellt in Abb. 1.1, wieder. Kunststoffe bestehen hauptsächlich aus Makromolekülen bzw. Polymeren<sup>1</sup>, deren technische Eigenschaften sich sehr flexibel und individuell durch das Herstellungsverfahren und die Beimischung von Additiven einstellen lassen.

Im Rahmen der Verarbeitung und Aufbereitung von Polymeren ist die Entgasung eine zentrale und mehrfach durchgeführte verfahrenstechnische Grundoperation [Kön06; Lac06].



**Abbildung 1.1:** Entwicklung der Jahresproduktion von Kunststoff angelehnt an [Pla18]

---

1 altgriechisch für poly-: viele, -meros: Teile



Dabei handelt es sich um die gezielte Entfernung flüchtiger organischer Komponenten<sup>1</sup> wie z.B. Lösemittel, Restmonomere oder Wasser aus einer hochviskosen nichtflüchtigen Polymerschmelze. Durch diesen Vorgang lässt sich die Qualität der Produkte maßgeblich verbessern. Zudem existieren gesetzlich vorgeschriebene Grenzwerte für umwelt- [Kap92] und gesundheitsschädliche Stoffe [Bol06], welche stetig verschärft werden. Ein möglichst geringer Restgehalt an Schadstoffen ist aber auch erstrebenswert, um einen unangenehmen Geruch der Produkte zu vermeiden. Dies spielt z.B. bei der Fahrzeuginnenausstattung eine wichtige Rolle [Lüß06]. Die Entgasung findet zudem in artverwandten Industrien wie z.B. dem Pharmabereich Anwendung [Als15].

Für die Entgasung wird teures technisches Equipment benötigt [Thi92]. Je nach Entgasungsaufgabe und verwendetem Entgasungsapparat variieren die Stofftransportmechanismen. Dabei müssen die komplexen Stoffeigenschaften der Polymere berücksichtigt werden. Polymerschmelzen verhalten sich nicht-newtonsch und fließen häufig scherentzähend und viskoelastisch. Der Dampfdruck der flüchtigen Komponente in einer Polymerlösung verhält sich ebenfalls nicht-ideal. Der Diffusionskoeffizient ist dabei sehr gering und häufig stark konzentrations- und temperaturabhängig. Die Restentgasung erfolgt wegen der hohen Viskosität der Stoffe in rotierenden Apparaten wie dem Extruder. Abb. 1.2 zeigt dazu eine schematische Darstellung. Insbesondere Doppelschneckenextruder lassen sich durch ihren modularen Aufbau sehr flexibel an verschiedene verfahrenstechnische Aufgaben anpassen [Koh16; VDI98]. Neben dem Entgasen sind das Plastifizieren, Homogenisieren, Mischen und Granulieren wichtige Aufgaben. Zwei Schneckenwellen mit komplexer Geometrie greifen so ineinander, dass diese sich gegenseitig abstreifen und reinigen können. Innerhalb von Schneckenmaschinen erfolgt der Stofftransport bei der Entgasung in teilgefüllten Be-

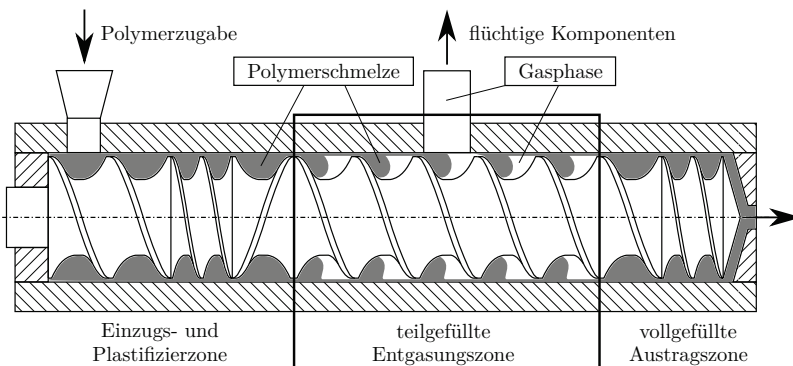


Abbildung 1.2: Prinzip eines Entgasungsextruders

1 engl.: VOCs für volatile organic compounds

reichen durch erzwungene Konvektion und Diffusion der flüchtigen Komponente an die freie Phasengrenzfläche zwischen Polymerschmelze und Gasphase. Die genaue Vorhersage der Entgasungsleistung ist dabei schwierig. Die bestehenden Entgasungsmodelle basieren auf der Oberflächenenerneuerungstheorie. Die Erzeugung großer freier Oberflächen und das ständige Umschichten des Polymers tragen dabei zu einem hohen Stofftransport bei. Vorhersagen zur genauen Endkonzentration sind damit nur im begrenzten Maße möglich. In der Praxis erfolgt die Auslegung und der Scale-up von Entgasungsmaschinen häufig empirisch [Kap92].

Ein verbessertes Prozessverständnis könnte helfen, erhebliche Entwicklungskosten einzusparen. Dieses Ziel soll im Rahmen dieser Arbeit erreicht werden. Durch systematische Entgasungsversuche sollen die wesentlichen Effekte, die den Stofftransport beeinflussen, unabhängig voneinander untersucht und deren Einfluss quantifiziert werden. Die Gültigkeit und die Grenzen der bestehenden theoretischen Entgasungsmodelle sollen aufgezeigt werden. Die Arbeit gliedert sich dabei in vier thematische Schwerpunkte:

In Kapitel 2 werden dem Leser die notwendigen theoretischen Grundlagen zum Verständnis dieser Arbeit vermittelt und der Stand der Forschung im Bereich der Polymerentgasung vorgestellt. Daraus leitet sich dann die spezifizierte Zielsetzung ab.

Die Charakterisierung des eingesetzten Modellstoffsystems erfolgt in Kapitel 3. Neben den Stoffdaten wird auch eine Methode zur genauen Konzentrationsmessung während des Entgasungsvorgangs entwickelt. Die experimentellen Untersuchungen erfolgten im Rahmen dieser Arbeit an zwei verschiedenen Entgasungsapparaten. Zu berücksichtigende Schritte bei der Versuchsdurchführung und Übertragungskriterien für den Vergleich der Ergebnisse zwischen den beiden Anlagen werden aufgezeigt.

In Kapitel 4 wird das Entgasungsverhalten an einem vereinfachten Apparat untersucht. Dazu werden diskontinuierliche Versuche an einem teilgefüllten Rührbehälter mit einem Blattrührer durchgeführt. Die untersuchten Einflussparameter sind die Gasströmung, die Drehzahl, der Füllgrad und die Anfangskonzentration der flüchtigen Komponente. Gleichzeitig werden die freien Oberflächen und die Zweiphasenströmung innerhalb des Apparates während der Entgasung über Videoaufnahmen analysiert und mit numerischen Berechnungen verifiziert und validiert.

In Kapitel 5 werden die gesammelten Erkenntnisse für stationäre Entgasungsversuche an einem Doppelschneckenextruder genutzt. Neben der Untersuchung der zuvor genannten Einflussparameter werden auch Versuche mit speziellen Misch- und Knetelementen durchgeführt. Wichtige Erkenntnisse dieser Arbeit und deren Bedeutung für die Praxis werden diskutiert.



# KAPITEL 2

---

## Grundlagen und Stand des Wissens

---

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit experimentellen und numerischen Untersuchungen zur Filmentgasung von Polymeren. Um die Stofftransportmechanismen bei der Polymerentgasung besser verstehen zu können, sind gewisse Grundlagen notwendig. Diese sollen dem Leser in Abschnitt 2.1 vermittelt werden. Der Stand des Wissens folgt in Abschnitt 2.2 und die daraus resultierende spezifizierte Zielsetzung in Abschnitt 2.3.

### 2.1 Stofftransportmodelle

#### 2.1.1 Grundlagen zu Transportprozessen

Grundlage der mathematischen Modellierung von Transportprozessen sind *Bilanzgleichungen*. Bilanzen können insbesondere für alle *Erhaltungsgrößen* aufgestellt werden. Typische Erhaltungsgrößen bei technischen Prozessen sind:

- Masse
- Impuls
- Drehimpuls
- Energie

Grundlage für alle nachfolgenden Betrachtungen ist die *Kontinuumshypothese*. Anschaulich ist damit gemeint, dass sich die physikalischen Größen stetig innerhalb des Raumes ändern und damit die Methoden der Infinitesimalrechnung angewendet werden können. Die Kontinuumshypothese ist zulässig, wenn die mittlere freie Weglänge  $\lambda$  der Teilchen klein gegenüber der *charakteristischen Länge*  $L$  des makroskopischen Prozesses ist, genauer gesagt, wenn für die *Knudsen-Zahl*  $Kn$  gilt [VDI13]:

$$Kn = \frac{\lambda}{L} < 0,01. \quad (2.1)$$

Innerhalb eines *Kontrollvolumens*  $V$  kann die Änderung einer extensiven Bilanzgröße  $\Phi$  nur durch einen Fluss über die begrenzenden Oberflächen  $A$  oder eine Produktion

$\sigma_\phi$  der Größe im Inneren erfolgen. Diese *integrale Bilanz* kann mithilfe des *Gaußschen Integralsatzes* und dem Grenzübergang  $V \rightarrow 0$  in die *differentielle Form*

$$\underbrace{\frac{\partial \phi}{\partial t}}_{\substack{\text{lokale} \\ \text{Zeitableitung}}} + \underbrace{\nabla \cdot (\phi \mathbf{v})}_{\substack{\text{konvektiver} \\ \text{Fluss}}} = \underbrace{-\nabla \cdot \mathbf{j}_\phi}_{\substack{\text{diffusiver} \\ \text{Fluss}}} + \underbrace{\sigma_\phi}_{\text{Produktion}} \quad (2.2)$$

überführt werden. Hierbei ist  $\phi$  die volumenbezogene Bilanzgröße bzw. intensive Transportgröße. Der konvektive Fluss

$$\underbrace{\nabla \cdot (\phi \mathbf{v})}_{\substack{\text{konvektiver} \\ \text{Fluss}}} = \underbrace{\nabla \phi \cdot \mathbf{v}}_{\substack{\text{konvektiver} \\ \text{Transport}}} + \underbrace{\phi \nabla \cdot \mathbf{v}}_{\substack{\text{Volumen-} \\ \text{änderung}}} \quad (2.3)$$

setzt sich dabei nach der Produktregel aus zwei Anteilen zusammen. Insbesondere in der Strömungsmechanik ist die Unterscheidung zwischen materieller und lokaler Zeitableitung

$$\underbrace{\frac{D\phi}{Dt}}_{\substack{\text{materielle} \\ \text{Zeitableitung}}} = \underbrace{\frac{\partial \phi}{\partial t}}_{\substack{\text{lokale} \\ \text{Ableitung}}} + \underbrace{(\mathbf{v} \cdot \nabla) \phi}_{\substack{\text{konvektive} \\ \text{Ableitung}}} \quad (2.4)$$

üblich und ergibt sich nach dem *Reynoldsschen Transporttheorem* aus zwei Betrachtungsweisen [Sch13a; Spu04]:

- *Lagrange*: Das Kontrollvolumen bewegt sich mit der Strömung im Raum. Die konvektiven Terme fallen in diesem Fall weg. Neben dem Begriff materielle Zeitableitung findet sich in der Literatur auch häufig den Begriff substantielle Zeitableitung.
- *Euler*: Das Kontrollvolumen ist ortsfest und wird lokal konvektiv durchströmt.

Die diffusiven Flüsse beschreiben den molekularen Transport. Der molekulare Flussvektor

$$\mathbf{j}_\phi = \frac{\dot{\Phi}}{A} = -\Gamma \nabla \phi \quad (2.5)$$

ist in der Regel eine lineare Funktion des Gradienten der Transportgröße  $\phi$  mit dem molekularen Transportkoeffizienten  $\Gamma$  (Einheit:  $\text{m}^2/\text{s}$ ) als Proportionalitätsfaktor. In allgemeiner Form ist  $\Gamma$  ein Tensor 2. Stufe. Häufig ist die Richtungsabhängigkeit des Transports allerdings zu vernachlässigen. Man spricht in diesem Fall von einem *isotropen Material* und kann  $\Gamma$  als Skalar annehmen. Für den Stoffmengenstrom  $\dot{n}$ , den Wärmemengenstrom  $\dot{Q}$  und den Impulsstrom  $\dot{I}$  im eindimensionalen Fall folgt dann in Analogie:

- *1. Ficksches Gesetz*:

$$\frac{\dot{n}}{A} = -D \frac{\partial c}{\partial x}. \quad (2.6)$$

- *Fouriersches Gesetz:*

$$\frac{\dot{Q}}{A} = -a \frac{\partial(\rho c_p T)}{\partial x} = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x}. \quad (2.7)$$

- *Newtonsches Fließgesetz:*

$$\frac{\dot{I}}{A} = -\nu \frac{\partial(\rho u)}{\partial y} = \tau = \frac{F}{A} = -\eta \frac{\partial u}{\partial y}. \quad (2.8)$$

Die entsprechenden Transportkoeffizienten  $\Gamma$  sind der Diffusionskoeffizient  $D$ , die Temperaturleitfähigkeit  $a$  und die kinematische Viskosität  $\nu$ . Die analogen Transportgrößen  $\phi$  sind die molare Konzentration  $c$ , die volumenbezogene Wärmemenge  $(\rho c_p T)$ , (Produkt aus: Dichte  $\rho$ , spezifischer Wärmekapazität  $c_p$  und Temperatur  $T$ ) und der volumenbezogene Impuls  $(\rho u)$  in  $x$ -Richtung mit der Geschwindigkeitskomponente  $u$ . Der Impuls  $\mathbf{I}$  ist im Gegensatz zu den skalaren Größen (Stoffmenge  $n$  oder Wärmemenge  $Q$ ) eine vektorielle Größe, bei der der diffusive Transport senkrecht zur Ausrichtung von  $u$  erfolgt. Daher die partielle Ableitung in  $y$  statt  $x$ -Richtung in Gl. (2.8). Für die Gleichungen (2.7) und (2.8) sind außerdem die gezeigten Schreibweisen mit der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  und der dynamischen Viskosität  $\eta$  üblich.

Der Produktionsterm in Gl. (2.2) hängt nun stark von der zu bilanzierenden Größe ab. Daher sollen im Folgenden wichtige Bilanzgleichungen für diese Arbeit vorgestellt werden:

- *Kontinuitätsgleichung*

Die Massenbilanz wird auch Kontinuitätsgleichung genannt:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = \frac{D\rho}{Dt} + \rho \nabla \cdot \mathbf{v} = 0. \quad (2.9)$$

Sie enthält keine Produktionsterme und vereinfacht sich im inkompressiblen Fall zu

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0. \quad (2.10)$$

- *Bewegungsgleichung*

Die Impulsbilanz umfasst drei Gleichungen für die jeweiligen Raumrichtungen:

$$\frac{\partial(\rho \mathbf{v})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \mathbf{v}) = \nabla \cdot \mathbf{S} + \mathbf{f} \quad (2.11)$$

mit dem Cauchyspannungstensor  $\mathbf{S}$  als diffusiven Flusstensor und dem allgemeinen Volumenkräftektor  $\mathbf{f}$  als Produktionsterm.  $\mathbf{S}$  lässt sich in einen kugelsymmetrischen Druckanteil  $-p\mathbf{1}$  und einen Reibungs- bzw. Extraspannungstensor  $\mathbf{T}$  zerlegen. Unter Berücksichtigung der Kontinuitätsgleichung (2.9) folgt nach Umformung die für die

Impulsbilanz übliche Schreibweise:

$$\rho \frac{D\mathbf{v}}{Dt} = \rho \left( \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} \right) = -\nabla p + \nabla \cdot \mathbf{T} + \mathbf{f}. \quad (2.12)$$

Für den Reibungsspannungstensor  $\mathbf{T}$  werden geeignete Materialgesetze benötigt, worauf in Abschnitt 3.1.1 näher eingegangen wird. Beispiele für Volumenkräfte sind elektrische Kräfte, magnetische Kräfte und die Gravitationskraft, aber auch Scheinkräfte wie Zentrifugal- und Corioliskraft, welche in beschleunigten Bezugssystemen auftauchen. Die Verwendung des allgemeinen Newtonschen Stoffgesetzes

$$\mathbf{T} = 2\eta \mathbf{D} + \eta_V (\nabla \cdot \mathbf{v}) \mathbf{1} \quad (2.13)$$

mit der Volumenviskosität  $\eta_V$  und dem Verzerrungsgeschwindigkeitstensor

$$\mathbf{D} = \frac{1}{2}(\mathbf{L} + \mathbf{L}^T) \quad (2.14)$$

als symmetrischen Anteil des Geschwindigkeitsgradiententensors  $\mathbf{L} = \nabla \mathbf{v}$  führt unter Berücksichtigung der Schwerebeschleunigung  $\mathbf{g}$ , bei konstanter Dichte  $\rho$  und Gl. (2.10) auf den Spezialfall

$$\frac{D\mathbf{v}}{Dt} = \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} = -\frac{\nabla p}{\rho} + \nu \Delta \mathbf{v} + \mathbf{g} \quad (2.15)$$

der Impulsbilanz, welche häufig auch als inkompressible *Navier-Stokes-Gleichungen* bezeichnet werden.

- *Stofftransportgleichung*

Bei einem Mehrkomponentensystem kann für jede Komponente eine eigene Stoffbilanz in der Form

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \cdot (c \mathbf{v}) = \nabla \cdot (D \nabla c) + \sigma_c \quad (2.16)$$

aufgestellt werden. Der Produktionsterm  $\sigma_c$  spielt insbesondere bei chemischen Reaktionen eine Rolle, bei der die zu bilanzierende Komponente entweder erzeugt oder verbraucht wird. Die Streichung des konvektiven Flusses und Produktionsterms  $\sigma_c$  aus der Gleichung führt bei konstanten Werten für den Diffusionskoeffizienten  $D$  auf das 2. *Ficksche Gesetz*:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \Delta c. \quad (2.17)$$

Auf Modelle zur Abschätzung von  $D$  wird in Abschnitt 3.1.3 näher eingegangen.

Findet ein Strömungsvorgang gleichzeitig mit einem Stofftransport statt, wie es z.B. bei der Polymerentgasung der Fall ist, muss das gekoppelte System aus Kontinuitätsgleichung,

Bewegungsgleichung, Stofftransportgleichung und ggfs. noch Energiegleichung gelöst werden. Um ein näheres Verständnis über diese Wechselwirkungen zu erhalten, ist es sinnvoll, eine *dimensionslose Betrachtung* durchzuführen. Gemäß *Ähnlichkeitstheorie* lassen sich sowohl Ergebnisse von kleinen Modellapparaten auf große technische Apparate skalieren (*Scale-up*) als auch umgekehrt (*Scale-down*). Voraussetzung ist dabei die *geometrische* und *physikalische Ähnlichkeit*. Komplexe Vorgänge mit  $n$  Einflussgrößen lassen sich mithilfe der *Dimensionsanalyse* auf  $p$  dimensionslose Kennzahlen reduzieren. Dazu stellt man die Einflussgrößen zusammen mit den Basisgrößen in einer Dimensionsmatrix auf und bestimmt den Rang der Matrix  $r$ . Gemäß  $\Pi$ -Theorem von Buckingham [Buc14] gilt dann:

$$p = n - r. \quad (2.18)$$

Die gewonnenen dimensionslosen Kennzahlen ( $\Pi_1, \dots, \Pi_p$ ) stehen dann in einem festen funktionellen Zusammenhang (*Kriteriengleichung*) zueinander. Physikalische Ähnlichkeit bedeutet dabei, dass alle dimensionslosen Kennzahlen zwischen Modell und Original paarweise übereinstimmen und beschreibt somit einen Punkt innerhalb einer Kriteriengleichung. Die folgenden dimensionslosen Kennzahlen erlauben eine Charakterisierung der Transportvorgänge und tauchen in den Kriteriengleichungen für Stofftransportprozesse auf<sup>1</sup>:

- *Reynolds-Zahl Re*: Verhältnis von Trägheits- zu Reibungskräften

$$Re = \frac{UL}{\nu}. \quad (2.19)$$

Die Reynolds-Zahl mit der *charakteristischen Geschwindigkeit*  $U$  charakterisiert den Strömungszustand. Es kann grob zwischen drei Zuständen unterschieden werden:

- $Re \ll 1$ : *schleichende Strömung*: Die konvektiven Flüsse sind gegenüber den diffusiven Flüssen zu vernachlässigen. Dieser Zustand ist gleichzeitig auch immer laminar.
- $Re < Re_{\text{krit}}$ : *laminare Strömung*: Der Strömungszustand ist geordnet. Die Reibungskräfte stabilisieren die nichtlinearen Schwankungen im konvektiven Term. Die *kritische Reynolds-Zahl*  $Re_{\text{krit}}$  ist dabei abhängig vom Strömungsvorgang und der Wahl der charakteristischen Größen  $L$  und  $U$ . Für eine Rohrströmung gilt  $Re_{\text{krit}} = 2320$ . Kritische Werte für andere Strömungsvorgänge sind z.B. in [Vau00] zu finden.
- $Re > Re_{\text{krit}}$ : *turbulente Strömung*: Oberhalb von  $Re_{\text{krit}}$  wird aus der Schichtenströmung eine chaotische Wirbelströmung. Alle Strömungsgrößen schwanken über mehrere Zeit- und Längenskalen. Es findet eine *Energiekaskade* statt, bei der kontinuierlich Energie auf immer kleinere Skalen bis zur Dissipation

---

1 Nähere Ausführungen dazu folgen ab Gl. (2.58)



(*Kolmogorov-Länge*) abgegeben wird. Stoff- und Wärmetransport werden enorm verbessert (turbulente Diffusion).

Aufgrund der hohen Viskosität von Polymerschmelzen liegt flüssigkeitsseitig in der Regel eine schleichende Strömung vor.

- *Prandtl-Zahl*  $Pr$ , *Schmidt-Zahl*  $Sc$  und *Lewis-Zahl*  $Le$ :

$$Pr = \frac{\nu}{a}, \quad Sc = \frac{\nu}{D}, \quad Le = \frac{a}{D}. \quad (2.20)$$

Prandtl-, Schmidt- und Lewis-Zahl sind reine Stoffgrößen, welche das Verhältnis von Impuls-, Energie- und Stofftransportkoeffizienten zueinander beschreiben:

- für Gase in Luft (verdünnt) gilt:  $Sc \approx 1$  [Vau00]
- für einige Stoffe in Wasser (verdünnt) gilt:  $Sc \approx 1000$  [Vau00]
- für flüchtige Komponenten in hochviskosen Polymeren gilt:  $Sc \approx 10^8 \dots 10^{20}$

Während bei Gasen Stoff-, Energie- und Impulstransport auf ähnlichen Skalen abläuft, ist dies bei Flüssigkeiten und insbesondere Polymerschmelzen nicht mehr der Fall. Die hohen Schmidt-Zahlen  $Sc$  für Polymerschmelzen ergeben sich aus den hohen Viskositäten  $\nu$  und den extrem kleinen Diffusionskoeffizienten  $D$ . Sowohl  $\nu$  als auch  $D$  können je nach Stoffsystem und Konzentration um mehrere Zehnerpotenzen schwanken.

- *Péclet-Zahl*: thermisch  $Pe'$ , stofflich  $Pe$ :

$$Pe' = RePr = \frac{UL}{a}, \quad Pe = ReSc = \frac{UL}{D}. \quad (2.21)$$

Die Péclet-Zahl beschreibt analog zur Reynolds-Zahl das Verhältnis des konvektiven zum diffusiven Wärme- oder Stofftransport. Wobei der konvektive Transport von der Bewegungsgleichung bestimmt wird. Dabei können zwei Extremfälle für den Zusammenhang zwischen Strömungs- und Temperatur- bzw. Konzentrationsfeld unterschieden werden:

- rein diffusiver Transport:  $D$  bzw.  $a \rightarrow \infty$ ,  $Pe$  bzw.  $Pe' \rightarrow 0$
- rein konvektiver Transport:  $D$  bzw.  $a \rightarrow 0$ ,  $Pe$  bzw.  $Pe' \rightarrow \infty$

Im ersten Fall ist das Temperatur- bzw. Konzentrationsfeld rein diffusiv bestimmt und unabhängig von der Strömung. Das Fluid ist ideal gemischt. Im zweiten Fall erfolgt der Transport nur konvektiv mit der Strömung. Dies ist bei Polymerschmelzen der wesentliche Transportmechanismus. Die Diffusion spielt nur direkt an der freien Oberfläche eine Rolle. Diese Thematik wird in Abschnitt 2.1.3 vertieft.

Alle bis hier erwähnten Transport- bzw. Ausgleichsvorgänge finden in technischen Apparaten statt, bei denen die *Vermischung* und *Verweilzeit* von entscheidender Bedeutung

sind. Da die vorgestellten gekoppelten Differentialgleichungen nur sehr schwer zu lösen sind, existieren Beschreibungsansätze mit *idealisierten Modellapparaten* bzw. *Idealreaktoren*, welche insbesondere in der Verfahrenstechnik und Reaktionstechnik Anwendung finden [Bae06; Kra12; Vau00]. Die beiden wichtigsten Idealreaktoren sollen hier kurz vorgestellt werden:

- *idealer Rührkessel* ( $Pe = 0$ ): Das gesamte Reaktorvolumen  $V_R$  ist *ideal* bzw. *vollständig vermischt*. Dabei sind zwei Betriebsweisen möglich:
  - *diskontinuierlicher Betrieb*: Die konvektiven und diffusiven Anteile in der Stoffbilanz in Gl. (2.16) verschwinden:

$$\frac{dc}{dt} = \sigma_c. \quad (2.22)$$

- *kontinuierlicher Betrieb*: Der Apparat wird stationär durchströmt. Die Ausströmkonzentration  $c_{out}$  entspricht der Apparatekonzentration. In der Stoffbilanz Gl. (2.16) fallen der zeitabhängige und der diffusive Term weg und die konvektiven Terme ergeben sich aus Zu- und Ablauf:

$$\frac{c_{in}}{\bar{\tau}} - \frac{c_{out}}{\bar{\tau}} = \sigma_c \quad (2.23)$$

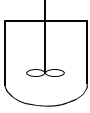
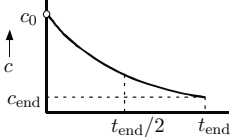
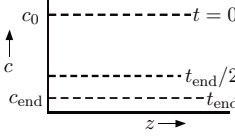
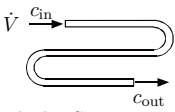
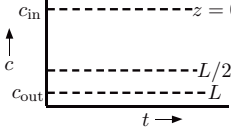
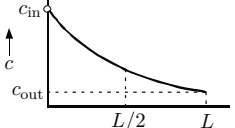
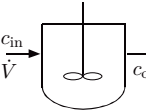
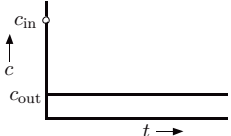
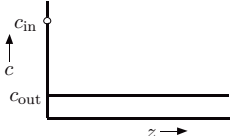
	Reaktortyp	Konzentrationsverlauf (schematisch)	
		zeitlich	örtlich
Diskontinuierlich	 Idealer Rührkessel		
	 Ideales Strömungsrohr		
Kontinuierlich	 Idealer Rührkessel		

Abbildung 2.1: Idealreaktoren

mit der *mittleren Verweilzeit*

$$\bar{\tau} = \frac{V_R}{\dot{V}}. \quad (2.24)$$

Im *Verweilzeitspektrum* weicht die Verweilzeit  $\tau$  für einzelne Fluidelemente allerdings stark von der mittleren Verweilzeit  $\bar{\tau}$  ab und entspricht qualitativ dem zeitlichen Konzentrationsverlauf des diskontinuierlich betriebenen idealen Rührkessels in Abb. 2.1.

- *ideales Strömungsrohr*: Der Apparat wird mit über den Querschnitt konstanter Strömungsgeschwindigkeit  $w$  und homogener Konzentration  $c$ , also quasi eindimensional, durchströmt. Es liegt eine *Propfen-* oder *Kolbenströmung* vor und es findet keine axiale Vermischung bzw. Diffusion statt, sodass analog der andere Extremfall gilt:  $Pe = \infty$ . Wobei über den Querschnitt betrachtet auch  $Pe = 0$  gilt. In der dazugehörigen Stoffbilanz

$$w \frac{dc}{dz} = \sigma_c \quad (2.25)$$

fehlen im stationären Fall ebenfalls der zeitabhängige und der diffusive Term. Die Verweilzeit im Apparat ist für alle Fluidelemente identisch.

Abb. 2.1 zeigt die entsprechenden Konzentrationsverläufe der vorgestellten Varianten örtlich und zeitlich. Die Verläufe sind bei dem diskontinuierlich betriebenen Rührkessel und dem kontinuierlich betriebenen Strömungsrohr örtlich und zeitlich genau vertauscht. Dies zeigt sich auch bei näherer Betrachtung der Stoffbilanzgleichungen (2.22) und (2.25).

*Reale Apparate* weisen in der Regel ein kombiniertes Verhalten der Idealapparate auf:

- Zum einen ist die Verweilzeitverteilung weniger ideal. Kurzschlussströmungen führen zu kürzeren Verweilzeiten und Totgebiete zu längeren Verweilzeiten für einzelne Fluidelemente. Dieses Verhalten lässt sich über eine *n-stufige Rührkesselkaskade* abbilden. Dabei sind mehrere ideale Rührkessel hintereinander geschaltet. Für  $n \rightarrow \infty$  hat die Kaskade das gleiche Verweilzeitspektrum wie das ideale Strömungsrohr.
- Zum anderen ist ausgehend vom idealen Strömungsrohr immer eine gewisse Axialvermischung vorhanden, da das Geschwindigkeitsprofil keinem idealen Blockprofil entspricht. Dieses Verhalten wird im *Dispersionsmodell* berücksichtigt, bei dem in der Stoffbilanz in Gl. (2.25) ein axialer Dispersionskoeffizient  $D_{ax}$  analog zum Diffusionskoeffizienten  $D$  als Maß für die Rückvermischung eingeführt wird. Für die instationäre Stoffbilanz gilt dann:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + w \frac{\partial c}{\partial z} = D_{ax} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + \sigma_c. \quad (2.26)$$

Dimensionslos lässt sich der Dispersionskoeffizient  $D_{\text{ax}}$  mit der *Bodenstein-Zahl*

$$Bo = \frac{wL}{D_{\text{ax}}} \quad (2.27)$$

darstellen. Dabei handelt es sich um eine spezielle Péclet-Zahl  $Pe$  (vgl. Gl. (2.21)) mit der Rohrlänge  $L$  als charakteristische Länge. Für  $D_{\text{ax}} \rightarrow \infty$  bzw.  $Bo \rightarrow 0$  verhält sich das Strömungsrohr wieder wie der ideale Rührkessel.

### 2.1.2 Thermodynamisches Gleichgewicht

Im letzten Abschnitt wurde ausführlich der grundsätzliche Stofftransport innerhalb eines Kontinuums behandelt. Damit allerdings überhaupt ein Stofftransport stattfinden kann, muss eine entsprechende *Triebkraft* vorliegen. Diese entsteht, wenn ein thermodynamisch im Gleichgewicht befindliches System gestört wird. Bei der Polymerentgasung ist das Gas-Flüssig-Gleichgewicht der flüchtigen Komponente in der Polymerlösung von besonderem Interesse.

Mathematisch wird das thermodynamische Gleichgewicht mit Zustandsgrößen und thermodynamischen Potentialen beschrieben. Gemäß *Fundamentalgleichung der Thermodynamik* gilt für ein Mehrstoffsystem mit  $k$  Komponenten für das totale Differential der *inneren Energie*  $U$ :

$$dU = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n_i}}_T dS + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n_i}}_{-p} dV + \sum_{i=1}^k \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V,S,n_{j \neq i}}}_{\mu_i} dn_i \quad (2.28)$$

mit der *Entropie*  $S$ , der Stoffmenge  $n_i$  der  $i$ -ten Komponenten und den thermodynamischen Potentialen:

- *thermisches Potential*: Temperatur  $T$
- *mechanisches Potential*: Druck  $p$
- *chemisches Potential*  $\mu$

Im Gleichgewichtsfall sind jeweils die thermischen, mechanischen und chemischen Potentiale aller Phasen in einem abgeschlossenen System gleich groß und die Entropie des Gesamtsystems maximal. Die *Maxwell-Relationen* erlauben dabei eine Umrechnung der thermodynamischen Beziehungen in andere Zustandsgrößen. Als praktisches Hilfsmittel sei an dieser Stelle auch das *Guggenheim-Schema* genannt.

Die Aussage zur Entropie entspricht dem 2. *Hauptsatz der Thermodynamik* und definiert die Richtung, in welche alle *spontan* (und damit *irreversibel*) ablaufenden Prozesse erfolgen. Als konkrete Beispiele dafür seien die Ausgleichvorgänge in den Gleichungen (2.6) bis (2.8) genannt. Sowohl die Konzentration, als auch die Temperatur und der Impuls werden immer in Richtung eines fallenden Gradienten transportiert. Auf molekularer Ebene entspricht das

einem wahrscheinlicheren Zustand, da mehr *Mikrozustände* den gleichen makroskopischen Zustand beschreiben können. Die Entropie  $S$

$$S = k_B \ln \Omega \quad (2.29)$$

mit der Boltzmann-Konstante  $k_B$  und der Anzahl der Realisierungsmöglichkeiten (Mikrozustände) bzw. auch *thermodynamischen Wahrscheinlichkeit*  $\Omega$  genannt [Ste13], ist zwar eine Bilanzgröße, aber keine Erhaltungsgröße. Die Entropie  $S$  nimmt bei allen spontan ablaufenden Vorgängen wie z.B. den zuvor genannten Transportvorgängen zu.

Für das Phasengleichgewicht (*VLE vapor-liquid-equilibrium* bzw. *GLE gas-liquid-equilibrium*) von *idealen* Lösungen ergibt sich der *Dampfdruck*  $p_i$  der Komponente  $i$  nach dem *Raoultischen Gesetz*

$$p_i = x_i p_i^0 \quad (2.30)$$

aus dem Produkt von Molanteil  $x_i$  in der Lösung und dem Dampfdruck  $p_i^0$  der reinen Komponente  $i$ . Im *Realfall* gibt es Abweichungen von diesem linearen Verhalten. Das thermodynamische Gleichgewicht wird anstelle des Molanteils  $x_i$  mit der *Aktivität*

$$a_i = \gamma_i x_i = \frac{p_i}{p_i^0} \quad (2.31)$$

beschrieben, wobei für die chemische Potentialdifferenz zur reinen Komponente  $i$  gilt:

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln a_i = \left( \frac{\partial \Delta G_{\text{misch}}}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j \neq i} \quad (2.32)$$

mit der idealen Gaskonstante  $R$  und der freien Mischungsenthalpie

$$\Delta G_{\text{misch}} = \Delta H_{\text{misch}} - T \Delta S_{\text{misch}}, \quad (2.33)$$

welche sich aus der Mischungsenthalpie  $\Delta H_{\text{misch}}$  und Mischungsentropie  $\Delta S_{\text{misch}}$  zusammensetzt. Die freie Mischungsenthalpie  $\Delta G_{\text{misch}}$  lässt sich in zwei Anteile zerlegen:

$$\Delta G_{\text{misch}} = \Delta G_{\text{ideal}} + \Delta G_{\text{e}}. \quad (2.34)$$

Hier entspricht  $\Delta G_{\text{ideal}}$  dem Anteil eines ideal gedachten Gemisches und  $\Delta G_{\text{e}}$  einem Exzessanteil, welcher nur die Abweichungen des realen Systems beinhaltet. Der Aktivitätskoeffizient  $\gamma_i$  wird dann im Weiteren über die freie Exzessenthalpie  $\Delta G_{\text{e}}$  berechnet:

$$RT \ln \gamma_i = \left( \frac{\partial \Delta G_{\text{e}}}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j \neq i}. \quad (2.35)$$

In der Literatur gibt es sowohl korrelative Modelle, bei denen die Modellparameter über experimentelle Untersuchungen bestimmt werden, als auch *Gruppenbeitragsmethoden*, welche ohne experimentelle Daten auskommen und das Phasengleichgewicht allein aus der Molekülstruktur vorhersagen.

Für die thermodynamische Beschreibung von Polymerlösungen haben FLORY [Flo42] und HUGGINS [Hug42] unabhängig voneinander ein korrelatives Modell mit einem experimentell zu bestimmenden Wechselwirkungsparameter  $\chi$  entwickelt. Das Modell betrachtet die flüssige Phase nicht als hochverdichtetes Gas, wie es bei der Beschreibung mittels Zustandsgleichungen der Fall ist, sondern als dreidimensionales Gitter aus einzelnen Kugeln. Die Gitterplätze können dabei entweder von einzelnen Lösemittelmolekülen oder einem Segment der Polymerkette belegt werden. Das hat Einfluss auf die statistische Beschreibung der Mischungs- bzw. Exzessentropie mittels Gl. (2.29). Für diese Betrachtung ist die Beschreibung über Volumenanteile  $\phi_i$  und  $\phi_P$  zweckmäßiger. Der Modellparameter  $\chi$  beeinflusst dagegen nur die Mischungs- bzw. Exzessenthalpie, welche im Idealfall jeweils 0 wären, in Form der intermolekularen Wechselwirkung zwischen den beiden Molekülarten. Die *Flory-Huggins Gleichung* für eine flüchtige Komponente  $i$  in einem Polymer P lautet:

$$\ln a_i = \ln \frac{p_i}{p_i^0} = \ln \phi_i + (1 - \phi_i) + \chi(1 - \phi_i)^2 \quad (2.36)$$

Für kleine Konzentrationen kann das Gleichgewicht auch in linearisierter Form mit dem *Henry-Gesetz*

$$H^{pw} = \frac{p_i}{w_i} \quad (2.37)$$

angeben werden. Volumenanteile  $\phi_i$  und Massenanteile  $w_i$  können über die Dichten  $\rho_i$ ,  $\rho_P$  der reinen Stoffe ineinander umgerechnet werden:

$$w_i = \frac{\phi_i \rho_i}{\phi_i \rho_i + (1 - \phi_i) \rho_P}, \quad \phi_i = \frac{w_i / \rho_i}{w_i / \rho_i + (1 - w_i) / \rho_P}. \quad (2.38)$$

Durch Einsetzen von Gl. (2.38) in Gl. (2.36), der Grenzwertbetrachtung  $\phi_i \rightarrow 0$  und Vergleich mit Gl. (2.37) ergibt sich nach [Bie83a] der Henry-Koeffizient zu

$$H^{pw} = p_i^0 \frac{\rho_P}{\rho_i} \exp(1 + \chi). \quad (2.39)$$

### 2.1.3 Stoffaustausch zwischen Fluiden

Bei der Polymerentgasung findet ein Stoffaustausch zwischen zwei fluiden Phasen statt. Die Art von Stofftransport wird *Stoffdurchgang* genannt. Analog zum Wärmedurchgang setzt sich dieser aus drei Anteilen zusammen (vgl. Abb. 2.2):

- Stoffübergang vom Fluid I zur Phasengrenzfläche

- Stofftransport innerhalb der Phasengrenzfläche
- Stoffübergang von der Phasengrenzfläche zum Fluid II

Nach [Kra12] liegt die Dicke der *Phasengrenzfläche* in der Größenordnung 10 nm und kann somit als unendlich dünn und ohne Speicherkapazität angesehen werden, sodass dort von einem thermodynamischen Gleichgewicht (gekennzeichnet durch \*) zwischen den beiden Phasen ausgegangen werden kann.

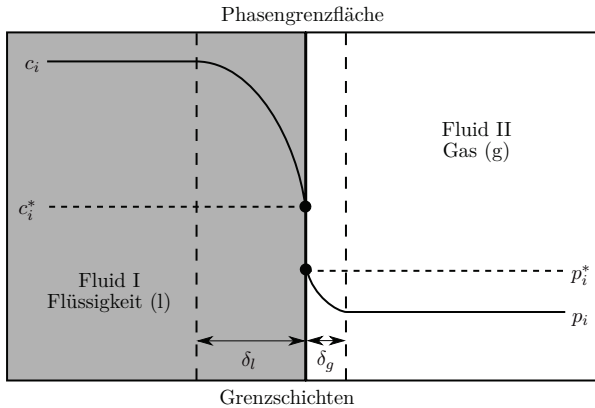
Die beiden *Stoffübergänge* mit den Stoffübergangskoeffizienten  $\beta_l$  und  $\beta_g$  im Grenzschichtbereich  $\delta_l$  und  $\delta_g$  bestimmen daher den Stofftransport. Für den Stoffmengenfluss gilt:

$$\frac{\dot{n}_i}{A} = \beta_l(c_i - c_i^*) = \frac{\beta_g}{RT}(p_i^* - p_i). \quad (2.40)$$

Als Triebkraft für den flüssigkeitsseitigen Stoffübergang wirkt die molare Konzentrationsdifferenz. Dabei lässt sich  $c_i$  aus dem Massenanteil  $w_i$  nach

$$c_i = \bar{\rho} w_i / M_i, \quad \bar{\rho} = \frac{\rho_i \rho_P}{w_i \rho_P + (1 - w_i) \rho_i} \quad (2.41)$$

mit der molaren Masse  $M_i$  und der mittleren Dichte  $\bar{\rho}$  der Flüssigkeit berechnen<sup>1</sup>. Gasseitig



**Abbildung 2.2:** Schematische Konzentrationsverteilung bei einem Stoffdurchgang zwischen zwei Fluiden

<sup>1</sup> Die Konzentrationsangaben  $c_i$  und  $w_i$  ohne Index beziehen sich in dieser Arbeit immer auf die flüssigkeitsseitige Phase und werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht extra mit dem Index 1 gekennzeichnet.

ist die Triebkraft über die Partialdruckdifferenz gegeben, wobei  $p_i$  mit dem *Dalton-Gesetz*

$$p_i = y_i p_{\text{ges}} \quad (2.42)$$

für *ideale Gase* über den Stoffmengenanteil in der Gasphase  $y_i$  und den Gesamtdruck  $p_{\text{ges}}$  berechenbar ist.

Die Gleichgewichtsgrößen  $c_i^*$  und  $p_i^*$  an der Grenzfläche sind experimentell schwer zugänglich und sollen im Folgenden eliminiert werden. Dazu lassen sich die messbaren Größen  $c_i$  und  $p_i$  in Gl. (2.40) über das Henry-Gesetz (2.37) mit Gl. (2.41) und der Grenzwertbetrachtung  $w_i \rightarrow 0$  durch entsprechende Gleichgewichtsgrößen  $p_i^e(c_i)$  und  $c_i^e(p_i)$  ersetzen:

$$\frac{\dot{n}_i}{\beta_l A H^{cp}} = (p_i^e(c_i) - p_i^*), \quad \frac{\dot{n}_i R T H^{cp}}{\beta_g A} = (c_i^* - c_i^e(p_i)), \quad H^{cp} = \frac{\rho_i}{p_i^0 M_i \exp(1 + \chi)}. \quad (2.43)$$

Stellt man Gl. (2.40) ebenfalls zur Triebkraft hin um und addiert die jeweiligen Gleichungen mit Gl. (2.43) ergeben sich nach Umstellen

$$\frac{\dot{n}_i}{A} = \frac{k_g}{RT} (p_i^e(c_i) - p_i), \quad \frac{1}{k_g} = \left( \frac{1}{R T H^{cp} \beta_l} + \frac{1}{\beta_g} \right) \quad (2.44)$$

$$\frac{\dot{n}_i}{A} = k_l (c_i - c_i^e(p_i)), \quad \frac{1}{k_l} = \left( \frac{1}{\beta_l} + \frac{R T H^{cp}}{\beta_g} \right) \quad (2.45)$$

zwei Beziehungen, die den Stofftransport mit jeweils einem gas- oder flüssigkeitsseitigen Stoffdurchgangskoeffizienten  $k_g$  bzw.  $k_l$  darstellen, wobei  $k_g = R T H^{cp} k_l$  gilt.

Die Kehrwerte  $1/k_g$  bzw.  $1/k_l$  entsprechen dabei *Stofftransportwiderständen*, welche sich additiv aus den Stofftransportwiderständen  $1/\beta_g$  bzw.  $1/\beta_l$  unter Berücksichtigung des dimensionslosen Henry-Koeffizienten

$$H^{cc} = R T H^{cp} = R T c_i / p_i = c_i / c_{i,g} \quad (2.46)$$

ergeben. Häufig ist der gasseitige Stofftransportwiderstand zu vernachlässigen:

$$\beta_g \gg \beta_l, \quad (2.47)$$

sodass  $k_l \approx \beta_l$  bzw.  $c_i^* \approx c_i^e(p_i)$  und  $p_i \approx p_i^*$  gilt.

Zur Abschätzung der Stoffübergangskoeffizienten existieren verschiedene Modelle:

- Das einfachste Modell ist die *Film-* bzw. *Zweifilmtheorie* von LEWIS et al. [Lew24]. Innerhalb der laminaren Grenzschichten  $\delta_l$  und  $\delta_g$  wird dabei von einem stationären, rein diffusiven Stofftransport gemäß des 1. Fickschen Gesetzes (2.6) mit linearer



Konzentrationsverteilung ausgegangen, sodass

$$\beta_1 = \frac{D_1}{\delta_1}, \quad \beta_g = \frac{D_g}{\delta_g} \quad (2.48)$$

gilt. Da die Filmdicken  $\delta_1$  und  $\delta_g$  meist nicht bekannt sind, eignet sich das Modell nur für sehr grobe Abschätzungen.

- Die *Penetrationstheorie* von HIGBIE [Hig35] beschreibt dagegen den instationären Stofftransport eines Fluidelements, welches an die Phasengrenzfläche gelangt und nach einer Kontaktzeit  $\tau$  wieder vollständig in das Fluid I vermischt wird. Die eindimensionale Konzentrationsverteilung  $c_i(x, t)$  in dem Fluidelement, ausgehend von der Phasengrenze ( $x = 0$ ), kann während der Kontaktzeit  $\tau$  mit dem 2. Fickschen Gesetz (2.17) und den Anfangs- und Randbedingungen:

$$\text{AB: } c_i(t = 0) = c_{i,0}, \quad \text{1.RB: } c_i(x = 0) = c_i^*, \quad \text{2.RB: } c_i(x = \infty) = c_{i,0} \quad (2.49)$$

eines *halb-unendlichen* Fluids zu

$$\frac{c_i(x, t) - c_i^*}{c_{i,0} - c_i^*} = \text{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_1 t}} \quad (2.50)$$

berechnet werden. Einsetzen von Gl. (2.50) in das 1. Ficksche Gesetz (2.6) und Vergleich mit der Stoffübergangsgleichung (2.40) liefert die momentanen Größen:

$$\frac{\dot{n}_i(t)}{A} = -D_1 \left( \frac{\partial c_i}{\partial x} \right)_{x=0} = -\sqrt{\frac{D_1}{\pi t}} (c_{i,0} - c_i^*), \quad |\beta_1(t)| = \sqrt{\frac{D_1}{\pi t}}. \quad (2.51)$$

Unter der Annahme, dass alle Fluidelemente die gleiche Kontaktzeit  $\tau$  besitzen und die Anfangskonzentration  $c_{i,0}$  in der Polymerlösung aufgrund der vollständigen Vermischung mit jeder Oberflächenenerneuerung auf den Wert  $c_i$  abnehmen muss, folgt für den mittleren Stoffübergangskoeffizienten  $\beta_1$ :

$$\frac{\dot{n}_i}{A} = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \frac{\dot{n}_i(t)}{A} dt = -2\sqrt{\frac{D_1}{\pi \tau}} (c_{i,0} - c_i^*), \quad |\beta_1| = 2\sqrt{\frac{D_1}{\pi \tau}}. \quad (2.52)$$

Das Penetrationsmodell ist nur gültig, wenn die Eindringtiefe des Konzentrationsprofils nach (2.50) in Abb. 2.2 innerhalb der Kontaktzeit  $\tau$  noch nicht die Rückwand  $x_{\max}$  des technischen Apparates erreicht hat. Mit der *Fourier-Zahl* (thermisch  $Fo'$ , stofflich  $Fo$ )

$$Fo' = \frac{a t}{L^2}, \quad Fo = \frac{D t}{L^2} \quad (2.53)$$

eingesetzt in Gl. (2.50) erhält man mit der Grenzschichtdicke  $\delta_1$  (Annahme: 1%

Konzentrationsabnahme) als charakteristische Länge  $L$ :

$$Fo_1 < 0,07536 \quad \text{für: } 0,99 < \operatorname{erf} \frac{x_{\max}/\delta_1}{2\sqrt{Fo_1}}. \quad (2.54)$$

- Die *Oberflächenenerneuerungstheorie* von DANCKWERTS [Dan51] ist eine Erweiterung der Penetrationstheorie. Anders als bei Higbie weisen alle Fluidelemente eine unterschiedliche Kontaktzeit auf, welche über die Verteilungsfunktion

$$E(t) = s e^{-st} \quad (2.55)$$

mit der Erneuerungsrate  $s$  bestimmt ist. Der mittlere Stoffübergangskoeffizient  $\beta_1$  ergibt sich analog zu Gl. (2.52) zu

$$\frac{\dot{n}_i(t)}{A} = \int_0^\infty E(t) \frac{\dot{n}_i(t)}{A} dt = -\sqrt{D_1} s (c_i - c_i^*), \quad |\beta_1| = \sqrt{D_1} s. \quad (2.56)$$

Die Idee von Gl. (2.55) ist dabei, dass die Oberflächenenerneuerung rein zufällig, also unabhängig von der Kontaktzeit erfolgt, daher entspricht Gl. (2.55) mit  $s = 1/\bar{\tau}$  aus Gl. (2.24) genau der Verweilzeitverteilungsfunktion eines idealen Rührkessels.

Eine andere Methode zur Abschätzung der Stoffübergangskoeffizienten bietet die *Dimensionsanalyse*. Wärme- und Stoffübergangskoeffizienten ( $\alpha, \beta$ ) lassen sich dimensionslos mit der *Nußelt-* und der *Sherwood-Zahl*

$$Nu = \frac{\alpha L}{\lambda}, \quad Sh = \frac{\beta L}{D} \quad (2.57)$$

darstellen. Insbesondere für den Wärmeübergang gibt es in der Literatur viele Kriterien-  
gleichungen. Bei erzwungener Strömung gilt<sup>1</sup>:

$$Nu = f(Re, Pr), \quad Sh = f(Re, Sc). \quad (2.58)$$

Bei freier Konvektion spielen aufgrund von Dichteunterschieden die *Grashof-* und die *Archimedes-Zahl*, sowie bei schwerkraftgetriebener Strömung die *Galilei-Zahl* eine Rolle.

Im Folgenden soll die *Grenzschichtströmung* und der damit gekoppelte Stofftransport einer *überströmten Platte* näher betrachtet werden. Basierend auf den Arbeiten von [Poh21] gilt bei *laminarer Strömung* [Kra12; VDI13] entlang einer Platte ( $Re_{krit} = 5 \cdot 10^5$ ) am Ort  $x$  für die *lokale Sherwoodzahl*

$$Sh_{x,\text{lam}} = 0,332 Re_x^{1/2} Sc^{1/3}. \quad (2.59)$$

---

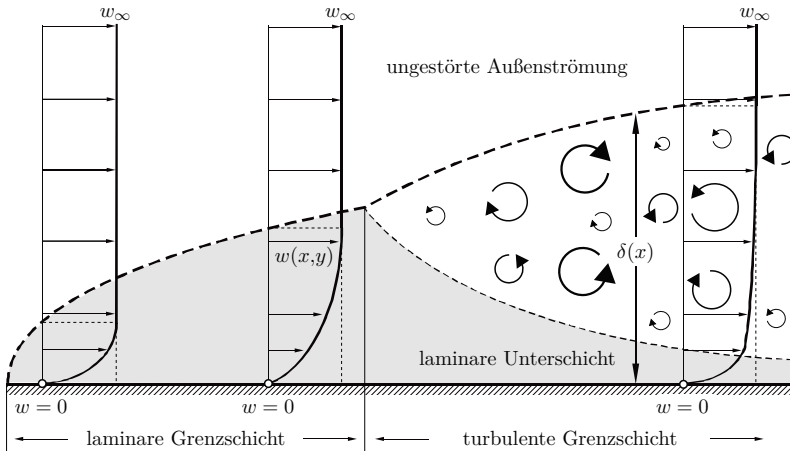
<sup>1</sup> Die aus der Reynold-, Prandtl- und Schmidt-Zahl ableitbaren Strömungs- und Stoffeigenschaften sind bei den Erklärungen zu den Gleichungen (2.19) und (2.20) näher beschrieben.

Integration über die Plattenlänge  $L$  und Normierung führt auf die *mittlere Sherwoodzahl*

$$Sh_{L,\text{lam}} = 0,664 Re_L^{1/2} Sc^{1/3}. \quad (2.60)$$

Aus Gl. (2.59) folgt die gleiche Abhängigkeit des Stoffübergangskoeffizienten ( $\beta \sim 1/\sqrt{x}$ ) vom Ort  $x$  wie bei der Penetrationstheorie (2.51) von der Zeit  $t$ . Analog ist auch der mittlere Stoffübergangskoeffizient in Gl. (2.60) um den Faktor 2 größer. Dieses Verhalten wird bei Betrachtung der Grenzschicht in Abb. 2.3 plausibel. In der laminaren Grenzschicht gibt es keine Geschwindigkeitskomponente senkrecht zur Platte. Daher erfolgt der Stofftransport in diese Richtung rein diffusiv (2. Ficksches Gesetz). Stoff- und Impulstransport verhalten sich dabei analog. An der Plattenspitze geht der Grenzwert des Geschwindigkeits- und Konzentrationsgradienten gegen  $\infty$ . Mit zunehmender Lauflänge  $x$  wächst die laminare Grenzschicht, die Gradienten nehmen ab und damit sinkt der Stofftransport.

Ab einem kritischen Punkt wird die Grenzschicht aufgrund von Instabilitäten *turbulent*. Direkt an der Wand verbleibt aber dennoch eine kleine laminare Unterschicht, auch viskose Unterschicht genannt, welche den Stofftransport im Wesentlichen limitiert. Der Stofftransport ist in der turbulenten Grenzschicht aufgrund des konvektiven Transports in alle Raumrichtungen stark verbessert. Das ist zum einen in Abb. 2.3 an dem größeren Wandgradienten erkennbar und zum anderen an dem höheren Exponenten der Reynolds-



**Abbildung 2.3:** Geschwindigkeitsprofil  $w(x,y)$  in der Grenzschicht  $\delta(x)$  einer überströmten Platte

Zahl in der Kriteriengleichung [Kra12; VDI13] für die mittlere Sherwood-Zahl

$$Sh_{L,\text{turb}} = \frac{0,037 Re_L^{0.8} Sc}{1 + 2,443 Re_L^{-0.1} (Sc^{2/3} - 1)}. \quad (2.61)$$

Analoge Betrachtungen lassen sich für die *Rohrströmung* durchführen. Während die laminare Grenzschicht bei der Plattenströmung immer weiter wächst und ab einer bestimmten Anströmungslänge zu einer turbulenten Strömung umschlägt, ist bei der Rohrströmung aufgrund der stabilisierenden Wände auch eine *eingelaufene laminare Strömung* möglich. Für Stoff- und Wärmetransport gilt dann unter der Randbedingung konstante Wandtemperatur bzw. -konzentration [Kra12; VDI13]:

$$Sh_{x,\text{lam},\infty} = Nu_{x,\text{lam},\infty} = 3,66. \quad (2.62)$$

Dabei ist zu beachten, dass sich die Einlaufängen für Stoff- und Wärmetransport deutlich von den fluiddynamischen Einlaufängen unterscheiden können. Insbesondere bei hohen Schmidt- bzw. Prandtl-Zahlen sind diese deutlich größer.

Bei nicht kreisförmigen Querschnitten können die Berechnungen für turbulente Strömungen mit dem hydraulischen Durchmesser

$$d_{\text{hy}} = 4 \frac{A_{\text{hy}}}{U_{\text{hy}}} \quad (2.63)$$

anstelle des runden Rohrdurchmessers durchgeführt werden. Dazu wird die durchströmte Querschnittsfläche  $A_{\text{hy}}$  und der benetzte Umfang  $U_{\text{hy}}$  benötigt.

## 2.2 Polymerentgasung

In der Literatur wird der Entgasungsprozess von Polymeren intensiv untersucht. Übersichtswerke wurden vom Verein deutscher Ingenieure (VDI) veröffentlicht [VDI06; VDI92; VDI80]. ALBALAK [Alb96], BIESENBERGER [Bie83a] und BIESENBERGER et al. [Bie83b] haben den Stand der Forschung ebenfalls zusammengefasst. In den folgenden Abschnitten werden die wichtigsten Erkenntnisse auf dem Gebiet der Polymerentgasung herausgearbeitet. Außerdem wird insbesondere die Geometrie eines Doppelschneckenextruders vorgestellt und auf numerische Möglichkeiten zur Modellierung eingegangen.

### 2.2.1 Klassifizierung der Polymerentgasung

Die Polymerentgasung kann nach unterschiedlichen Gesichtspunkten klassifiziert werden. Im Folgenden werden die für verschiedene *Entgasungsaufgaben* vorherrschenden *Entgasungsmechanismen* und die verwendeten *technischen Apparate* vorgestellt. Am Ende des Abschnitts wird außerdem kurz auf den Einsatz von *Schleppmitteln* und auf *Mehrstufenprozesse* eingegangen.

Gängige *Entgasungsaufgaben*, die sich insbesondere anhand der Konzentration an flüchtiger Komponente im Polymer unterscheiden, sind [Lec06]:

- *Entgasen (Konzentrieren) von Polymerlösungen*: Lösungsmittel (Lösungspolymerisation) oder Monomere (Massepolymerisation) aus dem Herstellungsprozess, Konzentrationen zwischen 10 und 85 %
- *Restentgasen von Lösungsmitteln, Monomeren, Wasser*: Konzentrationen kleiner 1 %
- *Entgasen von Reaktionsprodukten*: z.B. aus Polykondensation
- *Entgasen von flüchtigen Bestandteilen während des Aufbereitungsschrittes*: eingetragene Feuchtigkeit und Luft aus der Compoundierung und/oder sonstige Abbauprodukte und Zusatzstoffe

Grundsätzlich kann der Stofftransport bei diesen Entgasungsaufgaben durch zwei unterschiedliche Entgasungsmechanismen bestimmt werden. Bei kleinen Konzentrationen findet hauptsächlich eine Film- bzw. Schichtentgasung, bei hohen Konzentrationen dagegen hauptsächlich eine Blasen- bzw. Schaumentgasung statt:

- Die *Filmentgasung* beschreibt einen Trennprozess mit klar definierter Phasengrenze zwischen zwei homogenen Kontinua: Der Gasphase und der Flüssigkeitsphase. Der Stofftransport findet an der zusammenhängenden freien Oberfläche aufgrund einer Störung des in Abschnitt 2.1.2 beschriebenen thermodynamischen Gas-Flüssig-Gleichgewichts statt. Der Sättigungsdampfdruck  $p_{i,S}$  der Polymerlösung muss dazu über dem Partialdruck  $p_i$  der flüchtigen Komponente  $i$  in der Gasphase liegen. Der Stofftransport erfolgt nach den in Abschnitt 2.1.3 beschriebenen Mechanismen und ist im Wesentlichen *diffusionskontrolliert*. Innerhalb des Polymers bestimmt die Oberflächenenergie den Stofftransport. Details zu diesem Modell und die Anwendung auf technische Entgasungsapparate werden in Abschnitt 2.2.3 vertieft.
- Bei der *Blasenentgasung* ist das Polymer aufgeschäumt und besitzt keine eindeutige Phasengrenze. Das heterogene Gemisch besteht aus dispers verteilten Gasblasen in der kontinuierlichen Flüssigkeitsphase. Der Stofftransportvorgang ist weitaus komplexer und setzt sich aus mehreren Teilprozessen zusammen:
  - Blasenbildung an Keimen
  - Blasenwachstum, -koaleszenz, -deformation und -aufbruch
  - Stofftransport innerhalb der Blasen
  - Blasenzerfall an der freien Oberfläche

Notwendige Bedingung für die *Blasenbildung* ist, dass der Sättigungsdampfdruck der Polymerlösung  $p_{i,S}$  über dem Umgebungsdruck  $p_U$  liegt. Die Druckdifferenz

$$\Delta p_{i,S} = p_{i,S} - p_U \quad (2.64)$$

wird dabei auch als Übersättigungsgrad  $\Delta p_{i,S}$  bezeichnet. Damit erhält man gemäß Young-Laplace-Gleichung mit der Oberflächenspannung  $\sigma$  für den kritischen

Blasenradius:

$$r_{\text{krit}} = \frac{2\sigma}{\Delta p_{i,S}}. \quad (2.65)$$

Kleinere Blasen müssen nach dem mechanischen Kräftegleichgewicht sofort wieder zerfallen, sind also instabil, größere Blasen werden dagegen weiter wachsen. Eine Übersättigung kann mechanisch durch Druckabsenkung (Vakuum) oder thermisch durch Temperaturerhöhung erreicht werden. Außerdem unterscheidet man homogene und heterogene Keimbildung. Details dazu sind z.B. in [Bla75; Yaz96] zu finden. Nach der Bildung können die Blasen wachsen, koaleszieren, sich deformieren und aufbrechen.

Unter geeigneten Bedingungen schäumt das Polymer extrem auf und kann damit die spezifische Gas-Flüssig-Phasengrenze im Vergleich zur Filmentgasung um mehrere Zehnerpotenzen vergrößern und damit den Stofftransport stark verbessern. Insbesondere hohe Übersättigungsgrade  $\Delta p_{i,S}$  und hohe Scherraten  $\dot{\gamma}$  begünstigen ein intensives Aufschäumen, wobei die Blasenbildung erst ab einer kritischen Scherrate  $\dot{\gamma}_{\text{krit}}$  [Fav99; Han88] und einer Mindestübersättigung [Bie92] auftritt. Nach [Lee94; Lee93] steigt die Blasenbildungsrate mit der Kapillar-Zahl:

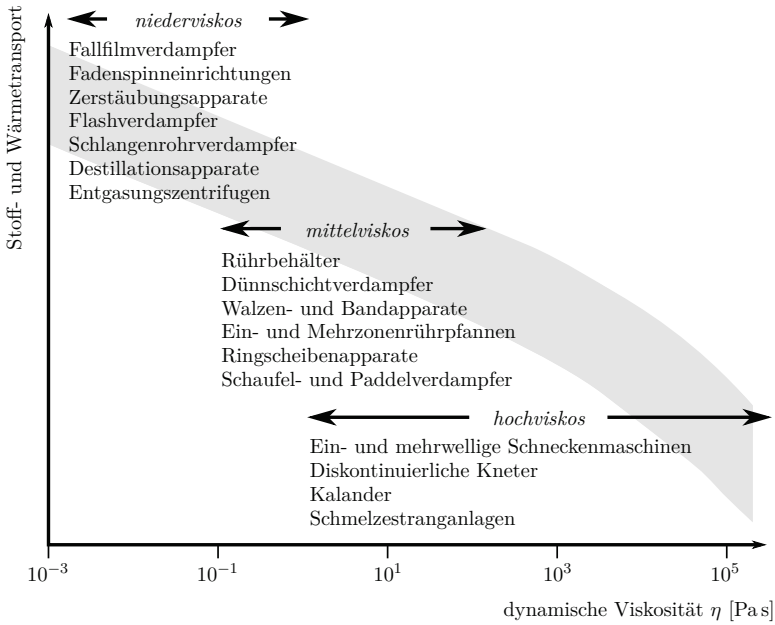
$$Ca = \frac{r \eta \dot{\gamma}}{4\sigma}. \quad (2.66)$$

In den Blasen findet der Stofftransport wieder nach den in Abschnitt 2.1.3 vorgestellten Mechanismen statt. Der *Blasenzerfall* an der freien Oberfläche ist notwendig, um den Stofftransport in Richtung Gasphase zu vollenden. Für den Stofftransport bei der Blasenentgasung können sowohl die Diffusion als auch die Viskosität geschwindigkeitsbestimmend sein [Bie83a].

Mit sinkender Konzentration steigt die Viskosität  $\eta$  der Polymerschmelze an. Dabei eignen sich je nach Viskositätsbereich unterschiedliche technische Entgasungsapparate (vgl. Abb. 2.4 nach [Zet80]), welche sich in nicht-rotierende und rotierende Apparate einteilen lassen:

- *Niederviskoser Bereich* ( $\eta = 0,001 \dots 0,5 \text{ Pas}$ ): Größere Mengen an flüchtigen Stoffen können in nicht-rotierenden Apparaten abgetrennt werden. Durch die Bildung dünner Schichten, Stränge oder Tropfen werden die freie Oberfläche vergrößert und die Stofftransportwege kurz gehalten. Die Polymerlösung durchströmt den Apparat meist schwerkraftgetrieben. Die Blasenentgasung ist dabei der dominierende Entgasungsmechanismus [Pah80]. Nach dem Stokesschen Gesetz reicht die Blasenauftiebggeschwindigkeit

$$u_{\text{Blase}} = g d_{\text{Blase}}^2 \frac{\rho_P - \rho_{\text{Blase}}}{18 \eta_P} \quad (2.67)$$



**Abbildung 2.4:** Apparate zum Entgasen von flüssigen Polymeren

noch aus, um den Stofftransport abzuschließen. Die Übersättigung wird durch Erwärmung der Polymerlösung und Druckabsenkung im Entgasungsraum erreicht [Str92].

- *Mittelviskoser Bereich* ( $\eta = 0,1 \dots 100 \text{ Pa s}$ ): Bei kleineren Konzentrationen an flüchtigen Komponenten in der Polymerschmelze werden rotierende Elemente zur Fluidförderung unumgänglich. Die ständige Oberflächenenerneuerung und Massenumschichtung verbessern dabei die Wärme- und Stoffübertragung. Näheres dazu folgt in Abschnitt 2.2.3. Außerdem wird die Energiedissipation relevant:

$$\text{globale Dissipationsleistung: } P = \int_V \text{sp}(\mathbf{T} \cdot \mathbf{D}) \, dV, \quad (2.68)$$

$$\text{lokale Dissipationsrate: } \dot{q} = \eta \dot{\gamma}^2. \quad (2.69)$$

Diese kann bei zusätzlicher Beheizung schnell zu Produktschädigung führen [Bar92; Fra80; Kön06; Win06]. Es können sowohl Blasen- als auch Filmentgasung auftreten [Hei80].

- *Hochviskoser Bereich* ( $\eta = 1 \dots 50\,000 \text{ Pa s}$ ): Insbesondere bei der Restentgasung bis in den ppm-Bereich können so hohe Viskositäten auftreten, dass vorwiegend

*ein- und mehrwellige Schneckenmaschinen* auch *Extruder* genannt zur Verarbeitung eingesetzt werden [Bar92]. Ein Blasenauftieg ist hier kaum möglich, sodass die Filmentgasung dominiert. Die Diffusionskoeffizienten werden extrem klein, sodass sich der Stofftransport noch weiter verringert.

Durch den Einsatz von *Schleppmitteln* [Bec06; Wob92] wird in der Praxis der Entgasungsvorgang insbesondere bei der Restentgasung unterstützt durch [Wer80]:

- *Partialdruckerniedrigung*: Das technisch realisierbare Vakuum gibt die untere Grenze für die Endkonzentration (vgl. Abschnitt 2.1.2) vor. Gemäß dem Dalton-Gesetz (2.42) kann dieser Wert durch weitere Komponenten in der Gasphase gesenkt werden.
- *Vergrößern der Entgasungsoberfläche*: Aufgrund der Übersättigung des Schleppmittels kommt es zu einer Blasenentgasung.
- *Bildung positiver Azeotrope*: Schleppmittel können mit der flüchtigen Komponente azeotrope Gemische (z.B. Styrol - Wasser) bilden, welche einen niedrigeren Siedepunkt als die Einzelkomponenten aufweisen. Das Prinzip wird z.B. in der Wasserdampfdestillation genutzt.
- *Erhöhung der Diffusionskoeffizienten*: siehe Freie-Volumen-Theorie in Abschnitt 3.1.3

Typischerweise werden Wasser und Stickstoff als Schleppmittel verwendet [Bar92].

Findet eine Entgasung von größeren Mengen bis hin zur Restentgasung statt, werden zur wirtschaftlichen Abtrennung in der Regel *Mehrstufenprozesse* benötigt. Dabei ist z.B. der Einsatz eines Flashverdampfers zum Konzentrieren der Polymerlösung als 1. Trennstufe mit einem nachgeschalteten Dünnschichtverdampfer zur Grobentgasung und einem Extruder zur Restentgasung als weitere Trennstufen denkbar.

In der Praxis werden diese mehrstufigen Prozesse oft durch mehrere Entgasungszonen innerhalb eines Extruders realisiert [Bar92; Bec06; Hag92; Kap92; Lec06; Wob92]. Eine zwischen Polymerzugabe und Getriebe befindliche *Rückwärtsentgasung* dient dabei als 1. Stufe zur Abtrennung größerer Mengen mittels Flashentgasung. Weitere *Vorwärtsentgasungen* stromab der Polymerzugabe mit gestuftem Vakuum erlauben dabei die Entgasung auf sehr niedrige Restgehalte. Zwischen den teilgefüllten Entgasungszonen werden bei Bedarf Schleppmittel zugemischt, um die oben genannten Effekte zu erzielen.

Zur grundsätzlichen Auslegung von Mehrstufenprozessen ist das *Konzept der idealen Trennstufe* hilfreich, welches davon ausgeht, dass sich innerhalb einer idealen Trennstufe maximal das Phasengleichgewicht einstellen kann. Dadurch kann für ein gegebenes Trennproblem die Mindestanzahl an benötigten Stufen berechnet werden [Bae06].

### 2.2.2 Doppelschneckenextruder

Im vorangegangenen Abschnitt wurde gezeigt, dass insbesondere die schwierigsten Entgasungsaufgaben (Restentgasen im hochviskosen Bereich und Mehrstufenentgasung) in den meisten Fällen mit Extrudern durchgeführt werden. Tabelle 2.1 zeigt wichtige Eigenschaften



**Tabelle 2.1:** Eigenschaften von Ein- und Doppelschneckenextrudern [Mar98]

	Einschnecke	Gleichläufer dicht kämmend	Gegenläufer dicht kämmend	Gegenläufer nicht kämmend
Einzug von Feststoff	+	+++	+++	++
Aufschmelzung	+	+++	++	++
Verteilung	++	+++	+	++
Zerteilen	++	+++	+++	+
Selbstreinigung	-	+++	+++	-
Verweilzeitverteilung	breit	eng	sehr eng	breit
Entgasung	++	++	+	++
Druckaufbau	++	+	+++	+
Zylinderheizleistung	++	+	++	+
Zylinderkühlleistung	++	+	++	+
Aufbauweise	einteilig	modular	einteilig	modular
Extrudergrößen [mm]	20 bis 600	16 bis 380	25 bis 160	50 bis 460
Drehzahl [min <sup>-1</sup> ]	20 bis 250	100 bis 1200	5 bis 80	100 bis 500
Durchsatz [kg/h]	5 bis 30000	1 bis 50000	1 bis 2000	100 bis 15000
Haupteinsatzgebiet	Verarbeitung von Granulat		Verarbeiten von PVC-Dryblend	

häufig eingesetzter Extruder im Überblick. Man unterscheidet zwischen Maschinen mit einer, zwei oder mehreren Schnecken:

- *Einschneckenextruder* werden hauptsächlich zum Plastifizieren eingesetzt. In [VDI01] wird der Extruder dabei in drei Zonen unterteilt:
  - *Feststoffförderzone*: Im Einzugsbereich kann der Zylinder, in dem die Schnecke rotiert, als *Glattrohr* oder mit *Nutbuchse* ausgeführt sein [Gre04]. Die Nuten verhindern eine Rotation des Materials und führen dadurch zu einer Zwangsförderung (*fördersteifer Extruder*) und einen erhöhten Druckaufbau. Allerdings verschlechtert sich dadurch auch die Mischwirkung und die Gefahr des Materialverschleißes steigt.
  - *Aufschmelzzone (Plastifizierzone)*: Reibung führt zu einem Aufschmelzen des Feststoffes. Im Falle eines Glattrohrextruders nimmt die Gangtiefe ab und es kommt zu einer Verdichtung (Kompression) des Materials. Bei der Auslegung ist auf ein möglichst schonendes und vollständiges Überführen in den schmelzflüssigen Zustand zu achten.
  - *Schmelzeförderzone (Meteringzone)*: Ist der Kunststoff aufgeschmolzen können nach Bedarf noch weitere verfahrenstechnische Aufgaben wie z.B. Mischen, Homogenisieren und Entgasen folgen. Diese Vorgänge dienen der gezielten

Einstellung von Produkteigenschaften und werden häufig unter dem Begriff *Compoundieren* zusammenfasst.

Im Falle einer Spritzgußmaschine wird die Schmelze im *Austragsbereich* unter hohem Druck diskontinuierlich durch ein *Werkzeug* in eine Form gedrückt. Bei der Extrusion erfolgt das ganze kontinuierlich zur Herstellung von Rohren oder Profilen.

- *Doppelschneckenextruder* können mit *gleich-* oder *gegenläufig* rotierenden Schnecken betrieben werden. In der *dicht kämmenden* Ausführung streift die Schneckenflanke der einen Schnecke den Grund der anderen ab, sodass solche Geometrien *selbstreinigend* sind. Dadurch können Produktionschädigungen aufgrund zu langer Verweilzeiten vermieden werden.

Insbesondere gleichläufige Doppelschneckenextruder zeichnen sich durch einen *modularen Aufbau* der Schnecken und des Gehäuses aus. Dadurch können innerhalb eines Extruders nach dem *Baukastenprinzip* verschiedene *Verfahrenszonen* (vgl. Abb. 2.5) sehr flexibel miteinander kombiniert und ohne großen Aufwand an veränderte Aufgaben angepasst werden. Näheres zum Doppelschneckenextruder ist in [Koh16; VDI98] zu finden.

- *Mehrwellenextruder*: Mehrwellige Systeme wie Planetwalzenextruder, Mehrschneckenextruder MSE, Mehrwellen-Hochleistungs-Reaktor TFR und Ringextruder RE eignen sich für spezielle Aufbereitungsaufgaben wie das Entgasen besonders gut [Thi09]. Der größte Nachteil liegt in den hohen Investitionskosten.
- *Sonderbauarten*: Neben den bereits erwähnten Konzepten gibt es noch eine Reihe von Sonderbauarten, wie z.B. Stiftextruder, Ko-Kneter oder auch schneckenlose Extruder wie Zahnradpumpen oder Kolbenextruder, auf die im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter eingegangen wird.

Der Entgasungsvorgang wird in Kapitel 5 mit einem gleichläufig drehenden Doppelschneckenextruder untersucht. Abb. 2.6 zeigt die teilgefüllte Entgasungszone des verwendeten

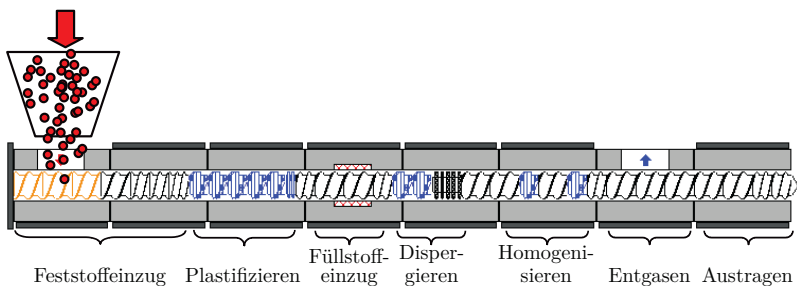


Abbildung 2.5: Verfahrenszonen eines Doppelschneckenextruders [Koh16]

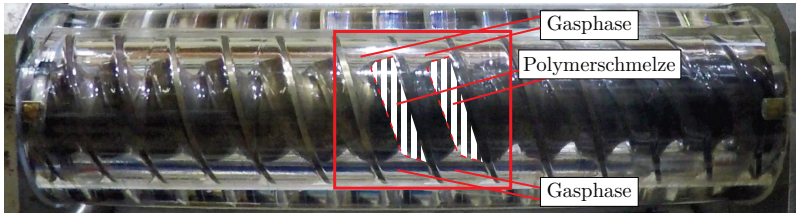


Abbildung 2.6: Teilgefüllter Doppelschneckenextruderabschnitt

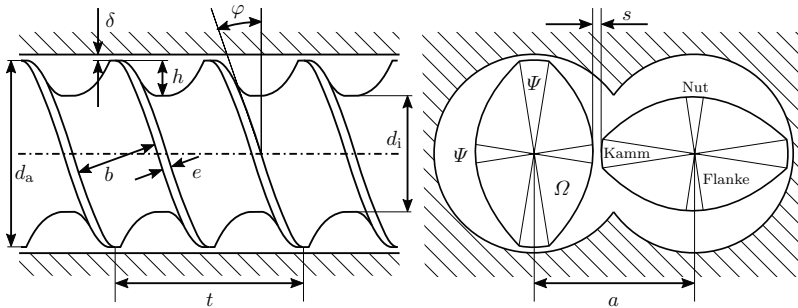


Abbildung 2.7: Geometrische Größen eines zweigängigen Doppelschneckenextruders

Extruders mit der komplexen ineinandergreifenden Schneckenengeometrie. Während beim Einschneckenextruder viele geometrische Größen frei wählbar sind, ergeben sich beim Doppelschneckenextruder zur Erzielung des Selbstreinigungseffekt gewisse Abhängigkeiten. Abb. 2.7 zeigt alle relevanten Größen eines zweigängigen Doppelschneckenextruders. Im Spezialfall eines *vollständig kämmenden* Profils berühren sich die beiden Schnecken in jeder Stellung an einem Punkt. Die Rotation der beiden Wellen kann dabei auch so aufgefasst werden, dass sich die eine Schnecke rein translatorisch um die andere Schnecke dreht. In dem Fall ist die Querschnittsgeometrie (Abb. 2.7 rechts) durch drei Größen eindeutig bestimmt:

- Außendurchmesser Schnecke  $d_a$
- Achsabstand  $a$
- Gangzahl  $Z$

Soll der Extruder zudem fördern, ist noch eine Vorgabe der Gangsteigung  $t$  notwendig. Tabelle 2.2 zeigt die geometrischen Größen des in dieser Arbeit verwendeten Doppelschneckenextruders ZSK58 für den Spezialfall vollständig kämmend [Boo78; VDI98].

Die reale technische Ausführung weicht von diesen Werten minimal ab, da zwischen den beiden Schnecken und zwischen Schnecke und Gehäusewand ein gewisses *Spiel* eingeplant

**Tabelle 2.2:** Geometrische Größen eines vollständig kämmenden ZSK58

Außendurchmesser Schnecke/Gehäusedurchmesser:	$d_a = 58 \text{ mm} = d_G$	
Achsabstand:	$a = 48 \text{ mm}$	
Gangzahl:	$Z = 2$	
Gangsteigung:	$t = 60 \text{ mm}$	
Innendurchmesser Schnecke:	$d_i = 2a - d_a$	(2.70)
Kamm- und Nutwinkel:	$\Psi = \frac{\pi}{Z} - 2 \arccos\left(\frac{a}{d_a}\right)$	(2.71)
Flanken- und Gehäusewinkel:	$\Omega = 2 \arccos\left(\frac{a}{d_a}\right)$	(2.72)
Eingriffs- bzw. Zwickelwinkel:	$\alpha_Z = \frac{\Omega}{2}$	(2.73)
Gangsteigungswinkel:	$\varphi = \arctan\left(\frac{t}{\pi d_a}\right)$	(2.74)
Stegbreite:	$e = \frac{d_a}{2} \Psi \sin \varphi$	(2.75)
maximale Kanaltiefe:	$h = \frac{d_a - d_i}{2} = d_a - a$	(2.76)
maximale Kanalbreite:	$b = \frac{t}{Z} \cos \varphi - e$	(2.77)

sein muss, um insbesondere Fertigungstoleranzen auszugleichen. Tabelle 2.3 zeigt die sich daraus ergebenden Abweichungen von der Idealgeometrie. Die Klammerwerte beziehen sich dabei auf die Zwischenplatten, welche einen kleineren Durchmesser als das Acrylglasgehäuse haben (vgl. Abschnitt 5.1). Streng genommen beeinflussen die Spiele alle Größen in Tabelle 2.2, sodass z.B. Flanken- und Gehäusewinkel bzw. Kamm- und Nutwinkel nicht mehr identisch sind. Entsprechend gelten für Schnecke und Gehäuse auch unterschiedliche Zwickelwinkel. Die Geometrieauslegung wird insgesamt etwas komplizierter. Man gibt statt des Außendurchmessers Schnecke den Gehäusedurchmesser und die Spiele vor und erhält jeweils entsprechende Größen wie in Tabelle 2.2, die sich nach „exakt abschabend“ und „Fertigung“ unterscheiden. Insbesondere die Bestimmung des Kammwinkels Fertigung kann dann nur iterativ erfolgen und ist abhängig von der *Spielstrategie* [Koh16].

Im Folgenden soll auf den *Füllgrad* eingegangen werden. Hierfür sind die fördertechnischen Eigenschaften des Extruders von großer Relevanz. Die *Fördercharakteristik* bzw. die Pumpenkennlinie

$$\Delta p/L = f(n, \dot{V}_1) \quad (2.80)$$

stellt die sich einstellende Druckdifferenz  $\Delta p$  je axialer Länge  $L$  mit dem geförderten Volumenstrom  $\dot{V}_1$  und der Schneckendrehzahl  $n$  in einen festen Zusammenhang. Weitere

**Tabelle 2.3:** Reale geometrische Größen des verwendeten ZSK58 mit Spiel

Außendurchmesser Schnecke:	$d_a = 57,8 \text{ mm}$	
Innendurchmesser Schnecke:	$d_i = 37,2 \text{ mm}$	
Gehäusedurchmesser:	$d_G = 58,3 \text{ mm}$ (58,1 mm)	
Spalt Schneckenkamm-Gehäuse:	$\delta = \frac{d_G - d_a}{2} = 0,25 \text{ mm}$ (0,15 mm)	(2.78)
Spalt Schnecke-Schnecke:	$s = a - \frac{d_a + d_i}{2} = 0,5 \text{ mm}$	(2.79)

Einflussgrößen sind neben der Geometrie zum einen die Größe der Maschine, welche über den Gehäusedurchmesser  $d_G$  charakterisiert werden kann, und zum anderen die Stoffgrößen Dichte  $\rho_l$  und Viskosität  $\eta$  der geförderten Flüssigkeit. Über die Dimensionsanalyse lässt sich die Anzahl der sechs Einflussparameter auf folgende drei dimensionslose Kennzahlen reduzieren (vgl. *II*-Theorem Gl. (2.18)) [Paw90]:

$$\text{Reynolds-Zahl:} \quad Re = \frac{\rho_l n d_G^2}{\eta}, \quad (2.81)$$

$$\text{Druckparameter:} \quad K = \frac{\Delta p d_G}{\eta_l n L}, \quad (2.82)$$

$$\text{Durchflussparameter:} \quad Q = \frac{\dot{V}_l}{n d_G^3}. \quad (2.83)$$

Damit lässt sich Gl. (2.80) auch dimensionslos über die Kriteriengleichung

$$K = f(Re, Q) \quad (2.84)$$

darstellen. Im Fall einer schleichenden Strömung, wie es im Extruder gewöhnlich der Fall ist, kann der Einfluss der Reynolds-Zahl  $Re$  vernachlässigt werden. Für newtonsche Fluide gilt dann der einfache lineare Zusammenhang [Paw90]

$$\frac{Q}{A_1} + \frac{K}{A_2} = 1 \quad (2.85)$$

mit den Achsenabschnitten  $A_1, A_2$ . CONZEN [Con08] hat die Konstanten für den in dieser Arbeit verwendeten Extruder zu  $A_1 = 0,3316$  und  $A_2 = 2264,6$  mit  $d_G = 58,3 \text{ mm}$  bestimmt. Im Falle einer drucklosen Förderung ( $K = 0$ ) erhält man aus den Gleichungen (2.83) und (2.85) die maximale Eigenförderung

$$\dot{V}_{l,\max} = A_1 d_G^3 n. \quad (2.86)$$

Ist der geförderte Volumenstrom  $\dot{V}_l$  kleiner als  $\dot{V}_{l,\max}$  ergibt sich ein teilgefüllter Bereich.

Die Länge dieser teilgefüllten Zone wird vom Druckverlust stromab dieser Zone bestimmt. Man unterscheidet den volumetrischen und den optischen Füllgrad:

- *volumetrischer Füllgrad*: Für den volumetrische Füllgrad  $\varepsilon$  gilt:

$$\varepsilon = \frac{\dot{V}_1}{\dot{V}_{1,\max}}. \quad (2.87)$$

- *optischer Füllgrad*: Beobachtet man die Polymerschmelze im teilgefüllten Extruder von außen erscheint der optische Füllgrad

$$\varepsilon_{\text{opt}} = \frac{b_{\text{Pool}}}{b} \quad (2.88)$$

aufgrund der Kanalform in Abb. 2.8 für kleine Füllgrade größer und für große Füllgrade kleiner als der volumetrische Füllgrad  $\varepsilon$ . Die gekrümmte Form des Kanals lässt sich im Bereich  $e/2$  bis  $b/2$  über [Col85]

$$h(x) = \frac{d_a}{2} \left[ 1 + \cos \left( \frac{2\pi(x - e/2)}{t \cos \varphi} \right) \right] - \sqrt{a^2 - \left( \frac{d_a}{2} \right)^2 \sin^2 \left( \frac{2\pi(x - e/2)}{t \cos \varphi} \right)} \quad (2.89)$$

in Abhängigkeit der Ortskoordinate  $x$  (vgl. Abb. 2.8) berechnen. Durch Integration der Flächen im Kanal ist daher eine Umrechnung zwischen beiden Definitionen in (2.87) und (2.88) möglich. Außerdem kann die Kanaltiefe  $h(x)$  und Poolbreite  $b_{\text{Pool}}$  in Abhängigkeit von  $\varepsilon$  und  $\varepsilon_{\text{opt}}$  berechnet werden.

Die freie Querschnittsfläche  $A_{\text{frei}}$ , der nicht vom Schneckenprofil bedeckten Querschnittsfläche der achtförmigen Gehäusebohrung, ergibt sich aus

$$A_{\text{frei}} = A_{\text{Gehäuse}} - 2A_{\text{Schnecke}}. \quad (2.90)$$

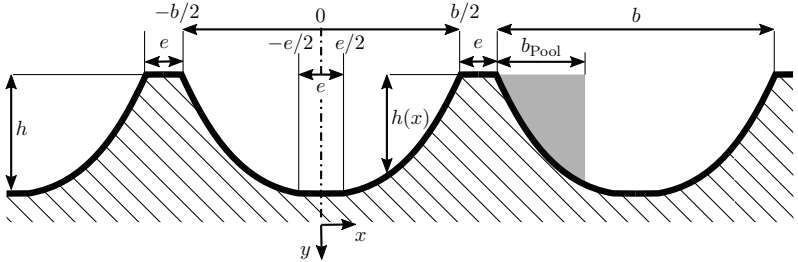


Abbildung 2.8: Kanaltiefe eines Schnekenelements

Dabei ist die Querschnittsfläche der achtförmigen Gehäusebohrung [VDI98]

$$A_{\text{Gehäuse}} = \frac{d_G^2}{4} \sin(2\alpha_Z) + \frac{d_G^2}{2} (\pi - \alpha_Z) \quad (2.91)$$

und der Querschnitt des Schneckenprofils [VDI98]

$$A_{\text{Schnecke}} = \frac{d_a d_i}{4} Z \sin \Omega + \frac{d_a^2 + d_i^2}{8} Z \Psi + a^2 Z (\alpha_Z - \sin \alpha_Z). \quad (2.92)$$

Damit ergibt sich für die mit Flüssigkeit (l) und Gasphase (g) belegte Querschnittsfläche

$$A_l = \varepsilon A_{\text{frei}}, \quad A_g = (1 - \varepsilon) A_{\text{frei}} \quad (2.93)$$

und für das freie und belegte Volumen eines Extruderabschnittes der Länge  $L$

$$V_{\text{frei}} = A_{\text{frei}} L, \quad V_l = A_l L, \quad V_g = A_g L. \quad (2.94)$$

### 2.2.3 Oberflächenenergie in Entgasungsapparaten

Damit eine Entgasung stattfinden kann, muss eine freie Oberfläche vorliegen. In rotierenden Entgasungsapparaten existieren typischerweise zwei Arten von freien Oberflächen, die in Abb. 2.9 am Beispiel eines Doppelschneckenextruders dargestellt sind:

- *Pool*: Ein rotierender Pool an der aktiven Schneckenflanke.
- *Film*: Ein ausgestrichener Film an der Gehäusewand. Manche Modelle betrachten zusätzlich einen Film an der passiven Schneckenflanke.

Im Falle der Filmentgasung (vgl. Abschnitt 2.2.1) ist der Stofftransport in der Polymer-schmelze diffusionskontrolliert, sodass die Mechanismen aus Abschnitt 2.1.3 gelten. In der Literatur wird zur Beschreibung des Stofftransports üblicherweise das Oberflächenenergie-neuierungsmodell verwendet, welches auf dem Penetrationsmodell nach Gl. (2.52) basiert. Anstatt wie DANCKWERTS [Dan51] von einer Verteilungsfunktion wie Gl. (2.55) für die Kontaktzeit

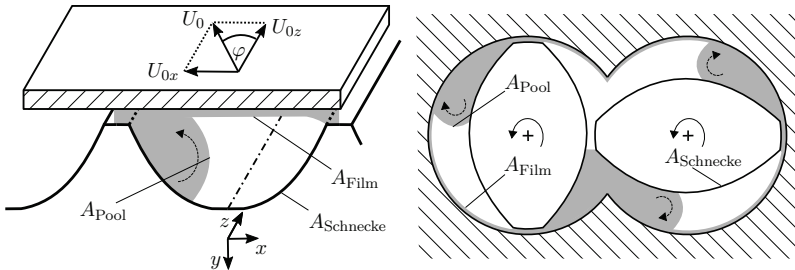


Abbildung 2.9: Rinnenmodell und freie Oberflächen in einem zweigängigen DSE

auszugehen, wird jedem der  $N$  *Entgasungsbereiche* eine *eigene Kontakt- bzw. Erneuerungszeit*  $t_n$  zugeordnet. Zusammen mit den *korrespondierenden freien Oberflächen*  $A_n$  erhält man unter Berücksichtigung von

$$A = \sum_{n=1}^N A_n, \quad \dot{n}_i = \sum_{n=1}^N \dot{n}_{i,n} \quad (2.95)$$

aus Gl. (2.52) für das Produkt aus flüssigkeitsseitigen Stoffübergangskoeffizient  $\beta_1$  und *gesamter freier Oberfläche*  $A$ :

$$(\beta_1 A)_{OE} = 2\sqrt{\frac{D_1}{\pi}} OE. \quad (2.96)$$

Hierbei steht  $OE$  für die *gesamte Oberflächenerneuerung* im Apparat, die sich aus den Teilbeträgen  $OE_n$  der einzelnen Entgasungsbereiche zusammensetzt:

$$OE = \sum_{n=1}^N OE_n, \quad OE_n = \frac{A_n}{\sqrt{t_n}}. \quad (2.97)$$

Im Falle eines vernachlässigbaren Gaswiderstandes (vgl. Gleichungen (2.45) und (2.47)) folgt daraus der theoretische Stoffdurchgangswert:

$$(k_1 A)_{th} = (\beta_1 A)_{OE}. \quad (2.98)$$

Der Stofftransport im Polymer kann also im Fall der Filmentgasung bei Kenntnis des Diffusionskoeffizienten  $D_1$  und Gültigkeit der Modellannahmen der Penetrations- bzw. Oberflächenerneuerungstheorie vollständig über die Oberflächenerneuerung  $OE$  beschrieben werden. Für die entsprechend relevanten freien Oberflächen  $A_n$  und Erneuerungszeiten  $t_n$  gibt es in der Literatur mehrere Modelle.

Einige Modelle für den Ein- aber auch Doppelschneckenextruder basieren dabei auf dem *Rinnenmodell*. Dabei wird der eigentlich helixförmige Schneckenkanal in Abb. 2.9 links als abgewinkelte Rinne betrachtet. Aus der Zylinderwand wird eine ebene Fläche. Die rotatorische Schneckenbewegung

$$U_0 = \pi n d_a \quad (2.99)$$

wird über eine translatorische Bewegung der Platte in  $x$ - und  $z$ -Richtung

$$U_{0x} = \pi n d_a \sin \varphi, \quad U_{0z} = \pi n d_a \cos \varphi \quad (2.100)$$

dargestellt. Der  $z$ -Anteil trägt dabei zur Förderung in Kanalrichtung bei und der  $x$ -Anteil führt zu einer Sekundärströmung (Poolrotation), welche für die Oberflächenerneuerung von Film und Pool relevant ist.



Im Folgenden soll auf die Oberflächenenerneuerung im Doppelschneckenextruder eingegangen werden. Dazu sollen ausgewählte Modelle verschiedener Autoren betrachtet werden: SCHULER [Sch98]:

$$A_{\text{Pool}} = 2 \frac{\pi - \alpha_Z}{\pi} \frac{Z h L}{\sin \varphi}, \quad t_{\text{Pool}} = \frac{h}{\pi n d_a \sin \varphi} \quad (2.101)$$

$$A_{\text{Film}} = 2 \frac{\pi - \alpha_Z}{\pi} d_a \pi L \left( 1 - \frac{Z e}{t \cos \varphi} \right) (1 - \varepsilon_{\text{opt}}), \quad t_{\text{Film}} = \frac{1}{Z n} \quad (2.102)$$

$$A_{\text{Schnecke}} = 2 a f_0 \pi L \left( 1 - \frac{Z e}{t \cos \varphi} \right) (1 - \varepsilon_{\text{opt}}), \quad t_{\text{Schnecke}} = \frac{1}{n} \quad (2.103)$$

mit dem Oberflächenfaktor

$$f_0 = f(d_a/d_i, t, Z)$$

COLLINS et al. [Col85]:

$$t_{\text{Pool}} = \frac{\pi}{2} \frac{h(x)}{\pi n d_a \sin \varphi}, \quad t_{\text{Film}} = \frac{b - b_{\text{Pool}}}{\pi n d_a \sin \varphi}, \quad t_{\text{Schnecke}, \varepsilon \rightarrow 0} = \frac{2\pi}{n} \quad (2.104)$$

GESTRING [Ges02] ( $t_{\text{Pool}}$ ,  $t_{\text{Film}}$  wie [Col85]):

$$A_{\text{Pool}} = 2 \frac{\pi - \alpha_Z}{\pi} h_{\text{Pool}}(\varepsilon) \frac{Z L}{\sin \varphi}, \quad h_{\text{Pool}}(\varepsilon) = h(x) \text{ über Integration von Gl. (2.89)} \quad (2.105)$$

$$A_{\text{Film}} = 2 \frac{\pi - \alpha_Z}{\pi} b_{\text{Film}}(\varepsilon) \frac{Z L}{\sin \varphi}, \quad b_{\text{Film}}(\varepsilon) = b - b_{\text{Pool}} = (1 - \varepsilon) b \quad (2.106)$$

SCHULER [Sch98] betrachtet drei Entgasungsbereiche: Den Pool, den Film am Gehäuse und den Schneckenfilm. Die Erneuerungszeit  $t_{\text{Pool}}$  ergibt sich aus der Höhe des Pools  $h$ , wobei von der maximalen Kanaltiefe  $h$  ausgegangen wird, und dem  $x$ -Anteil der Geschwindigkeit  $U_0$  aus dem Rinnenmodell. Bei  $t_{\text{Film}}$  wird angenommen, dass der Gehäusefilm immer Kontakt zur Gasphase hat und im Falle eines zweigängigen Elements zwei mal pro Umdrehung erneuert wird. Für  $t_{\text{Schnecke}}$  gilt das gleiche, allerdings unabhängig von der Gangzahl mit je einer Erneuerung pro Umdrehung. Die Pooloberfläche  $A_{\text{Pool}}$  schätzt SCHULER [Sch98] ebenfalls mit  $h$  ab. Dabei wird von  $2Z$  Pools (2 Wellen,  $Z$  Pools je Welle) ausgegangen, wobei berücksichtigt ist, dass im Zwickelbereich ( $\alpha_Z$ ) keine Pools existieren können. Der Faktor  $L/\sin \varphi$  entspricht hier der abgewickelten Kanallänge des Rinnenmodells. Bei den freien Oberflächen  $A_{\text{Film}}$  und  $A_{\text{Schnecke}}$  geht SCHULER [Sch98] von den freien Längen im Querschnitt aus und multipliziert diese mit der Länge der Entgasungszone  $L$ . Hier ist berücksichtigt, dass sowohl die Schneckenstege als auch die Pools die Zylinderwände bzw. Schneckenoberflächen bedecken.

Nach MOFFATT [Mof64] beträgt die Geschwindigkeit einer unendlich freien Oberfläche senkrecht zu einer sich bewegenden Wand das  $2/\pi$ -fache der Wandgeschwindigkeit. COLLINS et al. [Col85] berücksichtigen dies sowie eine variable Poollänge, die wieder der Kanaltiefe  $h(x)$  entspricht, in der Erneuerungszeit  $t_{\text{Pool}}$ . Für  $t_{\text{Film}}$  verwendet er im Gegensatz zu

Schuler ebenfalls das Rinnenmodell mit poolabhängiger Filmlänge ( $b - b_{\text{Pool}}$ ).

GESTRING [Ges02] übernimmt die Erneuerungszeiten  $t_n$  von COLLINS et al. [Col85] nach dem Rinnenmodell und macht konkrete Angaben zur Berechnung der Poollänge  $h_{\text{Pool}}$  und der Filmlänge  $b_{\text{Film}}$ . Einen Film am Schneckengrund, welcher zur Entgasung beitragen soll, berücksichtigt er im Gegensatz zu [Sch98] nicht.

#### 2.2.4 Stofftransport in Schneckenmaschinen

In der Literatur wird der Entgasungsprozess in Schneckenextrudern mit unterschiedlichen Geometrien anhand technischer Stoffsysteme und anhand von Modellstoffsystemen untersucht. Manche Versuche werden mit *Vakuum* (Vac) durchgeführt, andere mit *Inertgas als Spülstrom* ( $\text{N}_2$ ). Dementsprechend variieren die untersuchten Entgasungsmechanismen (*Film* (FE)- bzw. *Blasenentgasung* (BE)). Tabelle 2.4 gibt eine Übersicht wichtiger Veröffentlichungen zu dem Thema.

*Einschneckenextruder (ESE):*

- LATINEN [Lat62] übertrug das Konzept der *Oberflächenenerneuerung*<sup>1</sup> und das *axiale Dispersionsmodell*<sup>2</sup> (vgl. Gl. (2.26)) als erster auf die Polymerentgasung im Extruder. Die umgeformte Bilanzgleichung mit der dimensionslosen Axialkoordinate  $Z = z/L$  lautet im stationären Fall:

$$\frac{1}{Pe_{\text{ax}}} \frac{\partial c_i^2}{\partial Z^2} - \frac{\partial c_i}{\partial Z} - N_{\text{ext}}(c_i - c_i^*) = 0. \quad (2.107)$$

Dabei ist die Bodenstein-Zahl  $Bo$  aus Gl. (2.27) direkt als axiale Péclet-Zahl  $Pe_{\text{ax}}$  definiert. Der Stoffübergang aus der Oberflächenenerneuerung in Gl. (2.98) wird im Produktionsterm  $\sigma_c$  durch die *Extraktions-Zahl*

$$N_{\text{ext}} = \frac{k_l A}{\dot{V}_1} \quad (2.108)$$

berücksichtigt. Die Lösung der DGL führt mit geeigneten Randbedingungen mit der *dimensionslosen Konzentration*

$$C = \frac{c - c^*}{c_{\text{in}} - c^*} \quad (2.109)$$

zu einer Darstellung der dimensionslosen Endkonzentration  $C_{\text{out}}$  als Funktion von  $N_{\text{ext}}$  und  $Pe_{\text{ax}}$ . Im Falle einer hohen Axialvermischung (idealer Rührkessel:  $1/Pe_{\text{ax}} \rightarrow \infty$ ) verschlechtert sich erwartungsgemäß die Entgasung. Der Effekt der Axialdispersion wird für den verwendeten Extruder mittels Stoßmarkierung zu  $1/Pe_{\text{ax}} = 0,2$  ermittelt und dementsprechend als klein eingeschätzt. Der unbekannte Diffusionskoeffizient wird mit dem Modell zurückgerechnet. Es ergeben sich deutlich zu hohe Werte

<sup>1</sup> Hauptannahme: ideale Poolvermischung

<sup>2</sup> Hauptannahme: ideale Querschnittsvermischung

**Tabelle 2.4:** Übersicht wichtiger Veröffentlichungen zum Stofftransport in Schneckenmaschinen bei der Polymerentgasung

	Apparat	Stoffsystem	Entgasung	Bemerkung
[Thi09]	Mehrwellen	PDMS+Heptan	Vac	2 Zonen
[Ges02]	vereinfacht	PDMS+Pentan	N <sub>2</sub>	$Sh_{\text{exp}} = Sh_{\text{th}}/3$
[Ges02]	vereinfacht	PDMS+Pentan	Vac	BE
[Ges02]	○○ DSE	PDMS+Pentan	Vac	BE+FE
[Wan00]	○○ DSE	PS+ES	Vac	$A_{\text{BE}} = 5,5 A_{\text{FE}}$
[Bie90]	ESE, ○○ DSE	PMMA+MMA	Vac, $w_{\text{in}} < 0,65\%$	Vergleich
[Fos90b]	○○ DSE	PS+ES	Vac, $w_{\text{in}} < 0,35\%$	BE+FE
[Fos90a]	○○ DSE	PS+ES	Vac, $w_{\text{in}} < 0,05\%$	FE
[Sec86]	○○ DSE	Polybuten+R113	Luft, $w_{\text{in}} < 3\%$	$\ln c_0/c_n \sim \sqrt{n}/L$
[Col85]	○○ DSE	Polybuten+R113	N <sub>2</sub> , $w_{\text{in}} < 5\%$	$k_{1,\text{exp}} = k_{1,\text{th}}/3$
[Col83]	○○ DSE		N <sub>2</sub> , Vac	$LTU \sim \dot{V}/\sqrt{n}$
[Bie82]	ESE	PS+Styrol	N <sub>2</sub> , Vac	Vac > N <sub>2</sub>
[Bie80]	ESE	nur Theorie		Stufenmodell
[Rob70]	ESE	nur Theorie		[Cou69] mit OE
[Cou69]	2 ESE	PP+Xylol/MeOH	Vac, $w_{\text{in}} \approx 1\%$	keine OE
[Lat62]	ESE	PS+Styrol	Vac, $w_{\text{in}} < 1\%$	OE, $Pe_{\text{ax}}, N_{\text{ext}}$

PDMS...Polydimethylsiloxan, PS...Polystyrol, ES...Ethylbenzol,  
(P)MMA...(Poly-)Methylmetacrylat, MeOH...Methanol

( $D_1 > 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ), welche auf Oberflächenrauigkeiten zurückgeführt werden. Die Annahme der homogenen Poolvermischung für das Oberflächenenerneuerungsmodell wird bereits aufgrund des Fehlens von Turbulenz in der hochviskosen Strömung in Frage gestellt. Eine Effizienzabnahme wird für lange Entgasungszonen prognostiziert und experimentell bestätigt.

- COUGHLIN et al. [Cou69] führen Versuche mit unterschiedlich großen Extrudern anhand von zwei Stoffsystemen durch. Zur Auswertung wird das *Penetrationsmodell* mit der Verweilzeit in der Entgasungszone als Kontaktzeit verwendet. Die Poolerneuerung bleibt also unberücksichtigt. Zurückgerechnete Diffusionskoeffizienten liegen im Bereich  $D_1 > 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ , also mindestens 4 Zehnerpotenzen höher als erwartet.
- ROBERTS [Rob70] wertet die Messdaten von COUGHLIN et al. [Cou69] unter Berücksichtigung der *Oberflächenenerneuerung* für unterschiedliche Spaltmaße  $\delta$  neu aus. Für die Erneuerungszeiten werden Gl. (2.101) für  $t_{\text{pool}}$  und Gl. (2.104) für  $t_{\text{film}}$  verwendet. Das Modell von LATINEN [Lat62] wird dabei modifiziert. Es wird auf den hohen Entgasungsanteil im Gehäusefilm (60–70%) bezogen auf die Gesamtentgasung hingewiesen. Die mit dem neuen Modell zurückgerechneten Diffusionskoeffizienten sind immer noch deutlich zu hoch und streuen zudem stark. Es werden drei Gründe

genannt, die die Abweichungen erklären könnten:

- die Spaltenmaße  $\delta$  sind nicht konstant
- die Länge der Entgasungszone  $L$  könnte größer sein und zwischen den Versuchen schwanken
- die Geschwindigkeit der freien Oberfläche könnte tatsächlich höher sein
- BIESENBERGER [Bie80] verfeinert, die bis dahin vorhandenen Modelle theoretisch. Ausgehend von einem diskontinuierlichen Modell mit je einem Entgasungsbereich („*diffusing film*“ (DF)) und einem Mischbereich („*ideal mixer*“ (IM)) in *mehreren Stufen* wird ein kontinuierliches Modell vorgestellt. Erneut werden die Ergebnisse von COUGHLIN et al. [Cou69] ausgewertet. Unter Berücksichtigung einer dreifach längeren Entgasungszone ergeben sich bei Rückrechnung mit dem Modell realistische Diffusionskoeffizienten.
- BIESENBERGER et al. [Bie82] weisen durch systematische Versuche unter Vakuum und mit einem Stickstoffspülstrom erstmals eindeutig das Auftreten von *Blasenbildung* (bei  $c_{\text{in}} \approx 5400$  ppm) und den damit verbundenen verbesserten Stofftransport nach. Die Oberflächenerneuerung wird dabei sowohl für die Filmentgasung als auch für die Blasenentgasung als förderlich angegeben. Rückrechnungen des Diffusionskoeffizienten der Filmentgasung ergeben  $D_1 \approx 1,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ .

*Gleichläufige Doppelschneckenextruder ( $\odot\odot$  DSE):*

- COLLINS et al. [Col83] wenden das von CHILTON et al. [Chi34] für Packungskolonnen entwickelte *Konzept der Übertragungseinheit* (NTU (number of transfer units), HTU (height of a transfer unit)) auf den Extruder (LTU (length of a transfer unit)) an. Die Länge der Entgasungszone

$$L = (LTU)(NTU) \quad (2.110)$$

ergibt sich dabei aus den Größen

$$LTU = \frac{\dot{m}_{\text{polymer}}}{k_1 A / V_{\text{frei}} \bar{\rho} A_{\text{frei}}}, \quad NTU = \int_{w_{\text{out}}}^{w_{\text{in}}} \frac{dw}{w - w^*}. \quad (2.111)$$

Experimente werden mit einem Inertgasspülstrom im *Gegen-* und *Gleichstrom* und *Vakuum* durchgeführt. Der gasseitige Stofftransportwiderstand ist dabei für  $\dot{V}_{\text{N}_2} \approx 4 \dots 23 \text{ L/min}$  vernachlässigbar. Für die Filmentgasung ergeben sich gleiche *LTU*-Werte. Der Gegenstrombetrieb benötigt allerdings für den gleichen Entgasungsgrad einen geringeren Inertgasstrom als der Gleichstrombetrieb. Bei der Vakuumentgasung werden zwei häufig getroffene Annahmen in Frage gestellt:

- Die Gasphase besteht nur aus der flüchtigen Komponente ( $y_i = 1$ ).
- Der Gesamtdruck  $p_{\text{ges}}$  im Gasraum ist konstant.

Die erste Aussage wird angezweifelt, da das Polymer zumindest mit gelöster Luft bei Umgebungsdruck gesättigt sein müsste und die zweite Aussage wird angezweifelt, da der Druckverlust der Gasströmung im Vergleich zu  $p_{\text{ges}}$  nicht vernachlässigt werden kann. Die Vakuumentgasung besitzt den Vorteil der Blasenbildung, aber den Nachteil, dass sehr hohe Entgasungsgrade nur schwer erreichbar sind. Das thermodynamische Gleichgewicht begrenzt den maximal erreichbaren Restgehalt, da der Vakuumdruck nicht 0 werden kann. COLLINS et al. [Col83] empfehlen daher eine Kombination von Inertgas- und Vakuumentgasung.

- COLLINS et al. [Col85] führen Experimente zur *Filmentgasung* mit einem Stickstoffspülstrom durch und werten die Ergebnisse mit dem Oberflächenenerneuerungsmodell aus. Der gemessene Stoffübergang ist um den Faktor 3 schlechter als theoretisch vorausgesagt. Der gaseitige Stofftransportwiderstand war bei den durchgeführten Messungen ( $\dot{V}_{\text{N}_2} \approx 3 \dots 30 \text{ L/min}$ ) zu vernachlässigen.
- SECOR [Sec86] stellt ein ähnliches Stufenmodell wie BIESENBERGER [Bie80] vor. Die experimentellen Ergebnisse passen qualitativ zum *Oberflächenenerneuerungsmodell*. Dabei wird nur die Poolerneuerung berücksichtigt und die Filmdesorption als weniger wichtig eingeschätzt.
- BIESENBERGER et al. [Bie90] vergleichen einen dreigängigen Einschncken- mit einem zweigängigen Doppelschnckenextruder hinsichtlich der *Blasenentgasung*. Der Einschnckenextruder erweist sich als temperatursensitiver. Als geeignetes *Scale-up Kriterium* wird die *dimensionslose Stufenzahl*  $N_S$  vorgeschlagen, die sich aus dem Quotient der Verweilzeit im Extruder und der Poolerneuerungszeit ergibt.
- WANG [Wan01; Wan00] berücksichtigt in seinem Oberflächenenerneuerungsmodell den Einfluss der Entgasungsöffnung. Die Filmfläche fehlt hier, die Poolfläche wird größer und ist anders geformt. Die vergrößerte Oberfläche aufgrund der *Blasenbildung* wird durch einen zusätzlichen *Faktor* berücksichtigt und zu 5,5 bestimmt.
- GESTRING [Ges02] untersucht die *Film-* und *Blasenentgasung getrennt voneinander* in einem *vereinfachten Apparat* und *gekoppelt* in einem *Doppelschnckenextruder*. Die Stoffübergangskoeffizienten der Filmentgasung sind im vereinfachten Apparat um den Faktor 3 schlechter als theoretisch vom Oberflächenenerneuerungsmodell erwartet. Als Ursache wird die schlechte Vermischung im Pool genannt. Der gaseitige Stofftransportwiderstand wird als vernachlässigbar angegeben. Für die Blasenentgasung am vereinfachten Apparat wird der Ort und die kritische Kapillarzah der Blasenbildung angegeben. Oberhalb der kritischen Schergeschwindigkeit bilden sich die Blasen im Pool nahe der freien Oberfläche an der Außenwand. Der Stoffübergangskoeffizient ist bei der Blasenentgasung im vereinfachten Apparat um den Faktor 40 größer als bei der Filmentgasung.

Anhand der kombinierten Versuchsergebnisse aus Blasen- und Filmentgasung im

Doppelschneckenextruder wird der Einfluss verschiedener Parameter auf den Stofftransport qualitativ beurteilt. Die Filmentgasung im letzten Drittel der Entgasungszone wird mit zwei Probenahmestellen gemessen, welche einen Bereich von etwas mehr als einem Schneckenelement erfassen. Für eine Probenahme an den beiden Probenahmestellen muss der Prozess unterbrochen werden, um den Druck auf Umgebungsdruck zu erhöhen. Die mit dem Oberflächenmodell berechneten Werte für den Massenanteil liegen im Mittel 5% unter den gemessenen Werten, sodass das Modell als hinreichend genau bewertet wird. Allerdings nimmt der Massenteil im Entgasungsbereich insgesamt nur um ca. 3% ab.

*Gegenläufige Doppelschneckenextruder ( $\odot\odot$  DSE):*

- FOSTER et al. [Fos90a] betrachten die Oberflächenerneuerung von Pool und Film bei der *Filmentgasung* im gegenläufigen Doppelschneckenextruder. Blasenbildung wird nicht beobachtet, kann allerdings auch nicht sicher ausgeschlossen werden. Die Ergebnisse passen qualitativ zur Theorie.
- FOSTER et al. [Fos90b] untersuchen den Übergang von der Blasen- zur Filmentgasung im Extruder. *Kombinierte Blasenbildungs- und Oberflächenerneuerungsmodelle* werden vorgeschlagen, diskutiert und mit den experimentellen Ergebnissen verglichen. Die Modelle passen qualitativ zu den Messungen und treffen konsistente Aussagen zur Verweilzeit, zu den freien Oberflächen und zum Stofftransport.

*Mehrwellenextruder:*

- THIELE et al. [Thi09] verwenden einen Mehrwellen-Hochleistungs-Reaktor TFR zum Entgasen ( $w_{\text{in}} = 3 \dots 5\%$ ). Im Gegensatz zu anderen Apparaten ist hier der Förder- bzw. *Misch-* und der *Entgasungsraum* räumlich getrennt. Die Entgasung findet quasi nur an der passiven Schneckenflanke statt. Für die Modellierung mittels Oberflächenerneuerung ist insbesondere der Oberflächenfaktor der Geometrie relevant. Aufgrund der extrem guten Entgasungsleistung des TFR wird ein Vergleich zwischen Theorie und Modell erschwert. Etwa die Hälfte der gemessenen Werte liegt unter dem thermodynamischen Gleichgewicht. Außerdem spielt in dem Apparat bei den gewählten Versuchsbedingungen auch die Blasenentgasung eine Rolle.

*Fazit:* Die vorgestellten *Oberflächenerneuerungsmodelle* funktionieren nur *qualitativ* und wenn keine Blasenbildung vorhanden ist. Die Modelle weisen unterschiedliche Varianten und Verfeinerungen auf. Ein *direkter Vergleich* mit experimentellen Daten führt immer zu einem *schlechteren Stofftransport* als theoretisch erwartet. Der Stofftransport bei der Blasenentgasung ist noch deutlich komplexer. Hier gibt es gar keine wissenschaftlich gesicherten Methoden, die eine allgemein gültige zumindest qualitative Beschreibung erlauben.

### 2.2.5 Numerische Modellierung

Durch numerische Strömungssimulationen (*CFD (Computational Fluid Dynamics)*) wird versucht mit geeigneten Anfangs- und Randbedingungen eine Näherungslösung für die das Problem beschreibenden Bilanzgleichungen (vgl. Abschnitt 2.1.1) zu erhalten. Grundsätzlich lassen sich bei der numerischen Modellierung von Entgasungsprozessen zwei Teilaspekte unterscheiden:

- Modellierung der Zweiphasenströmung
- Modellierung des Stofftransports

Beide Aspekte sind aufgrund der speziellen Stoffeigenschaften von Polymerschmelzen numerisch äußerst schwierig umzusetzen und entsprechen nicht dem Stand der Technik. Die hohen Viskositätsunterschiede zwischen Gasphase und Polymerschmelze erzeugen numerische Probleme bei der Berechnung der Zweiphasenströmung und die geringen Diffusionskoeffizienten numerische Probleme bei der Stofftransportberechnung.

*Finite-Volumen-Verfahren:* Im Rahmen dieser Arbeit werden ausschließlich die Finite-Volumen-Verfahren (FVV) eingesetzt. Ausgangspunkt sind die integralen Bilanzgleichungen, welche in ein System von algebraischen Gleichungen überführt werden. Entsprechende Volumen- und Oberflächenintegrale werden mithilfe von geeigneten Quadraturformeln angenähert. Die räumliche Diskretisierung des Berechnungsgebiets erfolgt dabei über finite Kontrollvolumina bei denen die Bilanzgrößen im Zellmittelpunkt berechnet werden. Die konvektiven und diffusiven Flüsse werden über spezielle Verfahren unterschiedlicher Ordnung approximiert. Die Ordnung bestimmt dabei die Genauigkeit und die Stabilität des Verfahrens. Details zu den numerischen Methoden sind der Literatur zu entnehmen [Fer02; Lau13; Sch13b].

#### Zweiphasenströmungen

Gängige Modelle zur Berechnung von Zweiphasenströmungen basieren auf der *Volume-of-Fluid-Methode (VOF)* von HIRT et al. [Hir81]. Dabei handelt es sich um eine *Interface-Erfassungsmethode*. Das bedeutet, die Berechnung erfolgt auf einem festen numerischen Netz, wobei eine *Indikatorfunktion*

$$\alpha = \frac{V_l}{V} = \begin{cases} 1 & \text{Flüssigkeit (l)} \\ 0 < \alpha < 1 & \text{Grenzfläche} \\ 0 & \text{Gas (g)} \end{cases} \quad (2.112)$$

die Lage der Grenzfläche und der fluiden Phasen bestimmt. Dadurch muss zusätzlich die Transportgleichung

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha \mathbf{v}) = 0. \quad (2.113)$$

berücksichtigt werden. Finite Volumen Codes verwenden Varianten der VOF-Methode:

- *Mischungsansatz*<sup>1</sup>: Diese Methode wird in der Literatur häufig auch als VOF-Methode bezeichnet. Die Bilanzgleichungen werden für beide Phasen global gelöst. Die lokalen Stoffdaten in den Kontrollvolumina ergeben sich über die linearen Ansätze:

$$\rho = \alpha \rho_l + (1 - \alpha) \rho_g, \quad \eta = \alpha \eta_l + (1 - \alpha) \eta_g. \quad (2.114)$$

Im Bereich der Grenzfläche erzeugt diese Modellierung eine Mischphase mit gemittelten Fluideigenschaften und somit einen glatten Phasenübergang. In der Realität ist der Übergang sprunghaft. Der Mischungsansatz führt allerdings zu Problemen bei hohen Viskositätsunterschieden. Bereits geringe  $\alpha$ -Werte erzeugen an der gasseitigen Grenzfläche um mehrere Zehnerpotenzen zu hohe Viskositäten. Die damit einhergehenden überschätzten Reibungskräfte führen auf zu hohe Gasgeschwindigkeiten und bei stark gekrümmten Oberflächen (Oberflächenspitzen, *cusps* [Jeo92; Jos91]) zu einem Gas- bzw. Mischphasentransport in die Flüssigkeitsphase [Wün15].

- *Euler-Euler-Modell*<sup>2</sup>: Im Gegensatz zum Mischungsmodell besitzt beim Euler-Euler-Modell jede Phase ihre eigene Indikatorfunktion  $\alpha_n$ , wobei

$$\sum_{n=1}^2 \alpha_n = 1 \quad (2.115)$$

gilt. Die Bilanzgleichungen werden für jede Phase separat mit jeweils konstanten Fluideigenschaften gelöst. Dadurch sind auch Relativbewegungen zwischen den beiden Phasen möglich. Die Grundannahme ist dabei eine disperse Strömung mit Gasblasen bzw. Flüssigkeitstropfen. An der Phasengrenze wird ein Impulsaustausch zwischen den beiden Phasen modelliert. Dazu können z.B. Widerstands-, Auftriebs- und virtuelle Massenkraft berücksichtigt werden. Entsprechende Größen tauchen als Quellterme in den beiden Sätzen der Impulsgleichungen auf. Dabei sind die Vorzeichen aufgrund des 3. Newtonschen Axioms jeweils vertauscht. Die Wahl der Modelle und Modellparameter ist hierbei entscheidend für das Ergebnis der Simulation. So muss z.B. der Kugeldurchmesser der dispersen Phase dem Problem entsprechend angegeben werden. Obwohl die Zweiphasenströmung bei der Filmentasung nicht dispers ist, kann eine Anwendung des Euler-Euler-Modells sinnvoll sein, um z.B. den Lufteintrag zu verhindern und eine klare Trennung der Fluide zu erzielen. Eine ausführliche Diskussion des Euler-Euler-Modells ist in [Rus02] zu finden.

- *Freie-Oberflächen-Modell*: In [Wün15] wird außerdem ein Modell vorgestellt, welches auf den Originalideen von [Hir81] basiert. Die Bilanzgleichungen werden nur für die

<sup>1</sup> *Fluent*: VOF Model, *CFX*: Homogeneous Multiphase Flow, *OpenFOAM*: interFoam

<sup>2</sup> *Fluent*: Eulerian Model, *CFX*: Inhomogeneous Multiphase Flow, *OpenFOAM*: twoPhaseEulerFoam



Flüssigkeitsphase ( $\alpha = 1$ ) gelöst. Die Phasengrenze ( $\alpha = 0,5$ ) ist aufgrund der niederviskosen Luft schubspannungsfrei und in der Gasphase herrscht lediglich ein konstanter Druck. Der entsprechend in OpenFOAM implementierte Solver `freeSurfaceFoam` identifiziert dabei zunächst die Zellen mit freier Oberfläche über die Indikatorfunktion  $\alpha$ . Dann erfolgt die Rekonstruktion der freien Oberfläche durch eine Normalebene in der Zelle. Anschließend werden die Randbedingungen an der freien Oberfläche definiert. Dabei wird der Druck interpoliert und die Geschwindigkeit mit Hilfe der umliegenden vollgefüllten Zellen extrapoliert. Aufgrund der Vernachlässigung der Gasströmung kann ein Lufteintrag in die Flüssigkeit, wie er beim Mischungsansatz und beim Euler-Euler-Modell häufig auftritt, sicher vermieden werden. Des Weiteren müssen im Gegensatz zum Euler-Euler-Modell keine zusätzlichen Modellparameter eingeführt werden.

Der *konvektive Term* in Gl. (2.113) führt bei numerischen Simulationen häufig zu einem Diskretisierungsfehler, welcher sich in Form eines Verschmierens der Phasengrenze äußert. Dieser *numerischen Diffusion* wird durch Verwendung spezieller Verfahren (manchmal *High Resolution Schemes* genannt) entgegen gewirkt. Beispiele sind:

- *Geo-Reconstruct*: Prinzip bereits beim Freie-Oberflächen-Modell vorgestellt.
- *CICSAM* (*Compressive Interface Capturing Scheme for Arbitrary Meshes*) [Ubb99]
- *van Leer* [Van74]

Zur numerischen Berechnung hochviskoser Strömungen mit freier Oberfläche existieren in der Literatur nur wenige Arbeiten. POKRIEFKE [Pok05] rechnet mit dem Mischungsansatz und dem Euler-Euler-Modell unter der kommerziellen CFD-Software *CFX*. Das Erzeugen stationärer Lösungen ist aufgrund der numerischen Diffusion schwierig. Aus Stabilitätsgründen muss die Viskosität der Luft um den Faktor  $10^3$  erhöht werden. MÜLLER [Mül08] vertieft die Untersuchungen analytisch und numerisch. Aus Konvergenzgründen wird die Dichte der Luft in den Simulationen um den Faktor  $10^5$  verringert.

Im Rahmen dieser Arbeit soll aufgrund der oben angeführten Vorteile hauptsächlich das Freie-Oberflächen-Modell [Wün15] verwendet werden. Ein ganz anderer Ansatz wäre die gitterfreie SPH-Methode (*Smoothed Particle Hydrodynamics*). Während die Finite-Volumen-Methode von der Eulerschen Betrachtungsweise ausgeht, basiert die SPH-Methode auf der Lagrangeschen Betrachtung. Eine ausführliche Untersuchung dieser Methode findet sich in [Lüb17].

### Stofftransport bei der Filmentgasung

Ist das Strömungsfeld bekannt bzw. mit den zuvor vorgestellten Methoden berechenbar, kann in einem weiteren Schritt der Stofftransport nach Gl. (2.16) entweder separat oder gekoppelt gelöst werden. Hierbei bestehen aufgrund der sehr kleinen Diffusionskoeffizienten zwei numerische Probleme:

- *numerische Diffusion*: Wie bei den Zweiphasenmodellen bereitet auch hier die Diskretisierung des konvektiven Terms (hier aus Gl. (2.16)) Probleme. Die numerische Diffusion liegt auch bei Verfahren höherer Ordnung in ähnlicher bzw. höherer Größenordnung wie die physikalische Diffusion. Die Entgasung von Polymerschmelzen wird daher mit Finite-Volumen-Verfahren fehlerhaft berechnet, da diese durch das numerische Verfahren künstlich beschleunigt wird [Ali13; Wün15].
- *numerische Auflösung des Konzentrationsgradienten*: Das Problem der numerischen Diffusion kann mit Lagrange-basierten Methoden wie z.B. der SPH-Methode vermieden werden. Allerdings besteht noch ein grundsätzlicheres Problem. Nach der Penetrationstheorie ist der Stoffstrom und Konzentrationsgradient in Gl. (2.51) zu Beginn der Entgasung ( $t = 0$ ) unendlich groß. Das erfordert zur korrekten Berechnung theoretisch ein unendlich feines Gitter an der Phasengrenze. Zwar reduziert sich die notwendige Auflösung für eine Näherungslösung, trotzdem übersteigt der numerische Aufwand auch die in absehbarer Zukunft die vorhandenen Rechenressourcen bei weitem. Das gilt insbesondere für instationäre Berechnungen von komplexen dreidimensionalen Geometrien wie Extrudern [Wün15].

Beide zuvor genannten Probleme sind in näherer Zukunft mit Finite-Volumen-Verfahren nicht beherrschbar. Daher soll im Rahmen dieser Arbeit die numerische Berechnung des Stofftransports nicht näher verfolgt werden.

Eine vielversprechende Möglichkeit den Stofftransport in Zukunft trotzdem berechnen zu können, liegt in der Verwendung der SPH-Methode mit einem semi-analytischen Modell. Dazu wird die lokale Kontaktzeit an der freien Oberfläche als Feldgröße für die Partikel mitgeschrieben. Die Konzentrationsabreicherung erfolgt dann über den mittleren Stoffstrom gemäß der Penetrationstheorie nach Gl. (2.52) innerhalb des aktuellen Zeitschrittes. Näheres dazu ist in [Lüb17; Wün15] zu finden.

### 2.3 Zielsetzung

Bei der Entgasung von Polymeren treten komplexe Vorgänge auf, welche den Stofftransport beeinflussen (vgl. Abschnitt 2.1). Je nach Prozessbedingungen findet eine Blasen- oder Filmentgasung statt. Vor allem schwierige Aufgabenstellungen wie das Restentgasen erfolgen in rotierenden Apparaten (vgl. Abschnitt 2.2.1). Sowohl eine hohe Oberflächenerneuerung (vgl. Abschnitt 2.2.3) als auch eine gute Vermischung sind entscheidend für hohe Trennleistungen. Die in der Literatur vorhandenen Entgasungsmodelle eignen sich dabei aktuell nur für qualitative Aussagen (vgl. Abschnitt 2.2.4). Die Auslegung von technischen Apparaten wie Entgasungsextrudern (vgl. Abschnitt 2.2.2) beruht größtenteils auf Erfahrung [Koh16] und empirischen Zusammenhängen [Bec06; Kap92; Lec06]. Dabei werden aufwendige und teure Versuche im Labor- und Technikumsmaßstab durchgeführt. Bei einem Scale-up steigt der mögliche Durchsatz im Falle der Filmentgasung näherungsweise quadratisch und im Fall der Blasenentgasung näherungsweise in dritter Potenz mit dem Schneckendurchmesser

[Bec06; Hag92; Lec06]. Ein verbessertes Prozessverständnis ist zur Bewältigung zukünftiger Herausforderungen wie z.B. dem Design größerer Anlagen (world scale) und der Forderung nach immer niedrigeren Restgehalten unumgänglich [Kön06].

Das Ziel dieser Arbeit ist daher den Stofftransport während der Entgasung genauer zu verstehen und die bestehenden Modelle zu verbessern. Die Untersuchungen beschränken sich dabei auf die *Filmentgasung*, welche zum einen immer noch nicht vollständig verstanden ist und zum anderen die wesentlichen Grundmechanismen enthält, die auch bei der Blasenentgasung auftreten. Über *Entgasungsversuche* mit definierten Randbedingungen sollen die komplexen Wechselwirkungen der relevanten Einflussparameter auf den Stofftransport identifiziert und gemessen werden. Dazu werden in Kapitel 3 geeignete *Messmethoden* entwickelt, welche belastbare Messergebnisse zulassen. *Numerische Methoden* (vgl. Abschnitt 2.2.5) und eine *Videoanalyse* werden ergänzend zur Untersuchung des Strömungsverhalten in der Schmelze eingesetzt. Dadurch soll der *Stofftransport*, die *Oberflächenerneuerung* und die *Vermischung* getrennt voneinander untersucht werden. *Unterschiedliche Anlagen* (Blattrührer (vgl. Kapitel 4), Doppelschneckenextruder (vgl. Kapitel 5)) werden eingesetzt, um allgemeingültige Zusammenhänge besser zu erkennen und mögliche Übertragungskriterien zu testen. Die experimentell gemessenen Abweichungen zu den mittels Oberflächenerneuerungsmodell vorhergesagten Daten [Col85; Ges02] sollen differenzierter erklärt und die Eignung der Finiten-Volumen-Verfahren als zusätzliches Werkzeug zur Auslegung soll bewertet werden. Zudem sollen konkrete Verbesserungsvorschläge zur Gestaltung von Entgasungsextrudern geliefert werden.

# KAPITEL 3

## Voruntersuchungen

### 3.1 Stoffsystem

Bei der industriellen Entgasung von Polymeren werden technische Stoffsysteme bei hohen Temperaturen im Bereich von 200°C im flüssigen Zustand verarbeitet. Um eine aufwendige Erwärmung des Fluids und die damit verbundenen hohen energetischen Kosten während der experimentellen Untersuchungen zu vermeiden, wird ein Modellstoffsystem verwendet. Dazu werden Stoffe eingesetzt, welche bei Raumtemperatur flüssig sind und ähnliche Eigenschaften wie reale Polymerschmelzen aus der Praxis aufweisen. In Tabelle 3.1 sind wichtige Reinstoffdaten der verwendeten Modellstoffe aufgelistet.

Als Polymer wird *Polydimethylsiloxan* (PDMS) ein farbloses, durchsichtiges Polymer auf Siliciumbasis, welches zu den Silikonölen gehört, eingesetzt. PDMS ist ungiftig, chemisch inert und in verschiedenen Viskositäten, welche über die Kettenlänge bestimmt wird, erhältlich. Für alle Versuche wird das Silikonöl *Korasilon<sup>®</sup> M100000* [Obe16] verwendet.

Als flüchtige Komponente wird *1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan* (*Chromasoh<sup>®</sup>* der Firma *Sigma-Aldrich*), technisch auch Freon113 genannt, eingesetzt. Der Fluorchlorkohlenwasserstoff (FCKW) ist leicht flüchtig, chemisch inert, mit PDMS mischbar und bei Raumtemperatur flüssig. Aufgrund seiner äußerst ozonschädigenden Eigenschaften und seinem hohen Treibhauspotential muss eine Freisetzung in die Umwelt vermieden werden.

In den folgenden Abschnitten soll auf die für die Entgasung relevanten Stoffdaten näher eingegangen werden.

**Tabelle 3.1:** Wichtige Reinstoffdaten der verwendeten Modellstoffe bei 25°C

	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	$\eta$ [Pa s]	$n_D^*$ [-]	$\sigma$ [N/m]	$p_i^0$ [hPa]
PDMS [Obe16]	970	97	1,40574	0,0215	–
Freon113 [Lem13]	1563	$6,53 \cdot 10^{-4}$	1,35886	0,0172	448

\* Brechungsindex: eigene Messung bei 20°C

### 3.1.1 Rheologie

Die Rheologie beschreibt das Fließ- und Deformationsverhalten von realen Fluiden oder Festkörpern unter Einwirkung von Kräften. Alle Materialgesetze basieren auf drei Grundeigenschaften, welche sich auch mittels der mechanischen Ersatzmodelle in Abb. 3.1 charakterisieren lassen:

- *Ideale Viskosität (Newtonsches Fluid):*

$$\tau = \eta \dot{\gamma}, \quad \sigma = \eta_D \dot{\varepsilon}. \quad (3.1)$$

Die Spannung (Schubspannung  $\tau$  bzw. Dehnspannung  $\sigma$ ) ist proportional zur Deformationsrate (Scherrate  $\dot{\gamma}$  bzw. Dehnrate  $\dot{\varepsilon}$ ). Die Viskosität (Scherviskosität  $\eta$  bzw. Dehnviskosität  $\eta_D$ ) ist dabei der Proportionalitätsfaktor. Dieses eindimensionale Materialverhalten wurde für die Scherung bereits vorgestellt (vgl. Gl. (2.8)).

- *Ideale Elastizität (Hookescher Festkörper):*

$$\sigma = E \varepsilon, \quad \tau = G \gamma. \quad (3.2)$$

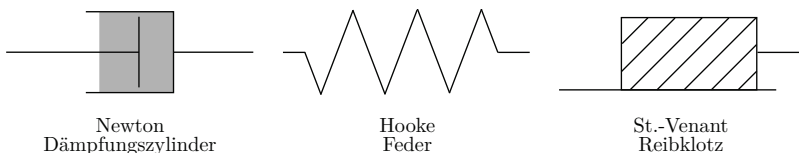
Die Spannung (Schubspannung  $\tau$  bzw. Dehnspannung  $\sigma$ ) ist proportional zur Deformation (Scherung  $\gamma$  bzw. Dehnung  $\varepsilon$ ). Der Elastizitätsmodul  $E$  bzw. der Schubmodul  $G$  ist dabei der Proportionalitätsfaktor.

- *Ideale Plastizität (St.-Venant-Element, Fließgrenze):*

$$\varepsilon = \begin{cases} 0 & \text{für } \sigma < \sigma_F \\ \varepsilon(t) & \text{für } \sigma \geq \sigma_F \end{cases}, \quad \dot{\gamma} = \begin{cases} 0 & \text{für } \tau < \tau_F \\ \dot{\gamma}(t) & \text{für } \tau \geq \tau_F \end{cases}, \quad (3.3)$$

Eine bleibende Verformung bzw. das Fließen setzt erst oberhalb einer kritischen Spannung ( $\sigma_F$  bzw.  $\tau_F$ ) ein. Im mechanischen Ersatzmodell entspricht das dem Überschreiten der Haftreibung.

Abb. 3.2 gibt in Anlehnung an [Koh16; Ste96] eine Übersicht über das Fließverhalten realer Stoffe. Bei Flüssigkeiten wird alles, was vom idealen Verhalten abweicht, als *nicht-newtonsch* bezeichnet. Ein solches Verhalten tritt häufig bei Stoffen aus der Lebensmittelindustrie, Kunststoffverarbeitung, Bauindustrie, Pharmazie und Biotechnologie auf. Ist



**Abbildung 3.1:** Mechanische Ersatzmodelle für viskoses, elastisches und plastisches Verhalten

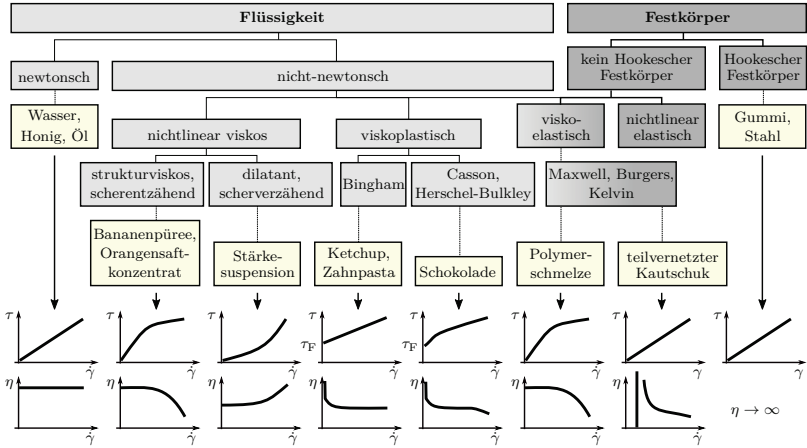


Abbildung 3.2: Einteilung des rheologischen Verhaltens von Fluiden und Festkörpern

das Fließverhalten *nichtlinear*, nimmt die Viskosität  $\eta(\dot{\gamma})$  mit zunehmender Beanspruchung  $\dot{\gamma}$  ab (*strukturviskoses Fluid*) oder zu (*dilatantes Fluid*). In der Literatur existieren dazu eine Reihe von Modellen mit unterschiedlich vielen Modellparametern und Annahmen. *Viskoplastische* und *viskoelastische Fluide* werden in der Regel durch eine Kombination von Parallel- und Reihenschaltungen der Grundelemente aus Abb. 3.1 modelliert. Einfache Verschaltungen mit zwei Elementen sind:

- Bingham-Fluid: Parallelanordnung von Newton- und St.-Venant-Element
- Maxwell-Fluid: Reihenanordnung von Hooke- und Newton-Element
- Kelvin-Festkörper: Parallelanordnung von Hooke- und Newton-Element

Auch hier können zusätzlich nichtlinear viskose Eigenschaften auftreten. Komplexere Modelle, die auch drei und mehr Grundelemente enthalten können, sind der Literatur zu entnehmen. Neben den in Abb. 3.2 gezeigten Effekten können auch noch andere Effekte, wie z.B. Elastoplastizität oder zeitabhängige Effekte, wie Thixotropie und Rheopexie auftreten. *Polymerschmelzen* verhalten sich in der Regel *viskoelastisch* [AIB12] und *strukturviskos*. Näheres zur Rheologie ist in [Böh00; Gie94] zu finden.

Das in dieser Arbeit verwendete Modellfluid PDMS weist dagegen nur strukturviskoses Verhalten auf [Obe16]. Das ideal viskose Verhalten aus Gl. (3.1) lässt sich in die verallgemeinerte newtonsche nichtlineare viskose Form

$$\tau = \eta(\dot{\gamma}) \dot{\gamma} \quad (3.4)$$

überführen. Für 3-dimensionale Strömungen gilt analog zu Gl. (3.4), die aus Gl. (2.13) für

den inkompressiblen Fall

$$\text{sp } \mathbf{D} = \nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (3.5)$$

abgeleitete Beziehung:

$$\mathbf{T} = 2\eta(\dot{\gamma}) \mathbf{D}. \quad (3.6)$$

Die repräsentative Scherrate

$$\dot{\gamma} = \sqrt{2 \text{sp } \mathbf{D}^2} \quad (3.7)$$

ergibt sich über die zweite Invariante

$$II_{\mathbf{D}} = \frac{1}{2}[(\text{sp } \mathbf{D})^2 - \text{sp } \mathbf{D}^2] \quad (3.8)$$

des Tensors  $\mathbf{D}$  (vgl. Gl. (2.14)), da für eine reine Scherströmung

$$II_{\mathbf{D}} = -\frac{\dot{\gamma}^2}{4} \quad (3.9)$$

gilt [Böh00]. Die neue scherratenabhängige Viskosität  $\eta(\dot{\gamma})$  soll mit dem Carreau-Yasuda-Modell beschrieben werden:

$$\frac{\eta(\dot{\gamma}) - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = (1 + (\lambda \dot{\gamma})^{\alpha})^{\frac{n-1}{\alpha}}. \quad (3.10)$$

Genau genommen gilt für die Viskosität

$$\eta = f(\dot{\gamma}, T, w_i), \quad (3.11)$$

da sowohl die Nullviskosität  $\eta_0$  als auch die Zeitkonstante  $\lambda$  temperatur- und konzentrationsabhängig sind:

$$\eta_0 = f(T, w_i), \quad \lambda = f(T, w_i). \quad (3.12)$$

Die Modellparameter in Gl. (3.10) werden wie folgt bestimmt: Die unbekannte obere Grenzviskosität  $\eta_{\infty}$  wird zu 0 und der Übergangsparameter  $\alpha$  wird mit 2 angenommen, was dem Carreau-Modell<sup>1</sup> entspricht. Die Zeitkonstante  $\lambda$  und der Fließindex  $n$  werden über Regression der Herstellerdaten ermittelt. Tabelle 3.2 zeigt die daraus gewonnenen Modellparameter für das reine PDMS.

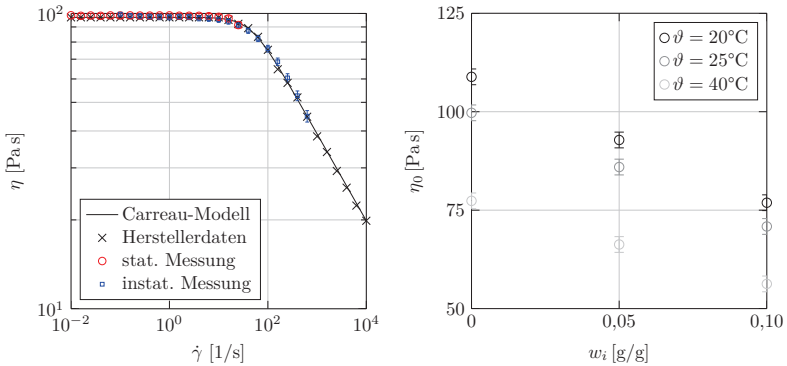
Abb. 3.3 links zeigt das resultierende Fließverhalten im Vergleich mit den Herstelleran-

---

<sup>1</sup> Dieses Modell wird standardmäßig in *Fluent* und *OpenFOAM* verwendet.

**Tabelle 3.2:** Carreau-Yasuda-Parameter für reines PDMS bei 25°C

$\eta_0$	$\eta_\infty$	$\lambda$	$n$	$\alpha$
[Pa·s]	[Pa·s]	[s]	[–]	[–]
97	0	0,0220	0,706	2

**Abbildung 3.3:** Carreau-Modell (nach Tabelle 3.2) und gemessene Viskositäten für das Modellstoffsystem. **Links:** Viskositätskurve für reines PDMS bei 25°C. **Rechts:** Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Nullviskosität  $\eta_0$  (gemittelt über  $\dot{\gamma} = 0,1 \dots 1 \text{ s}^{-1}$ )

gaben und Mittelwerten eigener Messungen. Für den unteren Scherratenbereich wurden jeweils drei unabhängige *stationäre Scherversuche* im *Kegel-Platte* System mit dem *AR-G2* Rheometer von *TA-Instruments* [Kre11] durchgeführt. Diese wurden durch jeweils drei unabhängige *instationäre Oszillationsversuche* ergänzt. Die Auswertung erfolgte mit der *Cox-Merz-Beziehung* [Cox58]. Abb. 3.3 rechts zeigt die Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der Nullviskosität  $\eta_0$ <sup>1</sup>. Dazu wurden für jede Temperatur und Konzentration ebenfalls jeweils drei unabhängige stationäre Scherversuche durchgeführt, diesmal allerdings im *Platte-Platte* System, um die Befüllung mit der Polymerlösung<sup>2</sup> zu beschleunigen und den Verlust an leicht flüchtiger Komponente zu minimieren. Während der Messungen wurde der umliegende Gasraum aus dem gleichen Grund mit einer Probenraumabdeckung mit Lösemittelfalle abgedichtet.

### 3.1.2 Sorptionsmessungen

Zur Beschreibung des Stofftransportes während der Polymerentgasung ist die genaue Kenntnis des thermodynamischen Gleichgewichts (Abschnitt 2.1.2) von entscheidender Bedeutung. Insbesondere *Sorptionsapparaturen mit Magnetschwebwaage* eignen sich für

<sup>1</sup> Der in Gl. (3.12) dargestellte Einfluss auf die Zeitkonstante  $\lambda$  wurde dabei nicht näher untersucht, da der scherenzähende Einfluss auf die freien Oberflächen in den teilgefüllten Anlagen nur sehr gering ist.

<sup>2</sup> Die Erzeugung der Polymerlösungen ist in Abschnitt 3.1.4 beschrieben.



solche Messungen hervorragend, da aus der Kinetik zu Beginn des Sorptionsvorgangs auch der Diffusionskoeffizient bestimmt werden kann [Sch03].

Eine *Magnetschwebewaage* erlaubt die berührungsfreie Kraftmessung über eine Magnetkupplung, wodurch der Messraum hermetisch von der Waage getrennt ist. Diese Betriebsweise bietet deutliche Vorteile hinsichtlich der Messgenauigkeit insbesondere bei Langzeitmessungen, da die Probe auch während des Versuches abkoppelbar ist [Lös94]. Dadurch können Nullpunkt- und Empfindlichkeitsdrifts während der Messung durch automatisches Trieren und Kalibrieren korrigiert werden. Der Schwebezustand wird durch eine spezielle Regeleinrichtung bestehend aus einem Lagesensor mit PID Regler gehalten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden *Sorptionsmessungen* des Modellstoffsystems an einer Sorptionsanlage mit Magnetschwebewaage (Genauigkeit:  $\Delta m = \pm 0,1$  mg) der *Rubolab GmbH* an der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt. Der Versuchsaufbau und die Durchführung haben sich dabei weitestgehend an [Sch03] orientiert. Abb. 3.4 zeigt den grundsätzlichen Versuchsaufbau und den verwendeten Probebehälter. Dieser besteht aus 19 kreisrunden Böden mit Borde, um eine große spezifische Oberfläche zu gewährleisten. Auf 18 der 19 Böden<sup>1</sup> werden jeweils  $(100 \pm 0,1)$  mg PDMS eingewogen, um eine gleichmäßige Schichtdicke über die gesamte freie Oberfläche nach Zerlaufen des PDMS sicherzustellen. Die freie Polymeroberfläche eines einzelnen Bodens beträgt  $338 \text{ mm}^2$ . Am Folgetag wird der Probenbehälter zusammengebaut und in die Sorptionszelle gehängt. Zu Beginn des Versuchs wird die gesamte Anlage über die Vakuumpumpe evakuiert ( $p = 1 \text{ mbar}$ ). Das Ventil zwischen Verdampfer und Sorptionszelle ist geschlossen. Sowohl der mit der flüchtigen

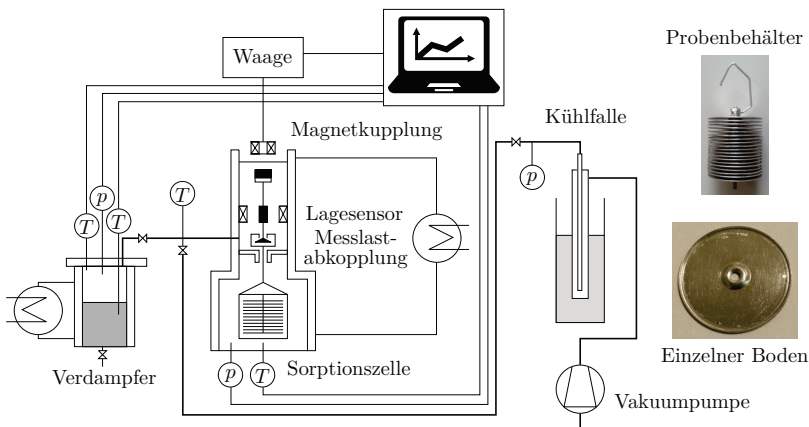


Abbildung 3.4: Schematischer Versuchsaufbau der Sorptionsanlage

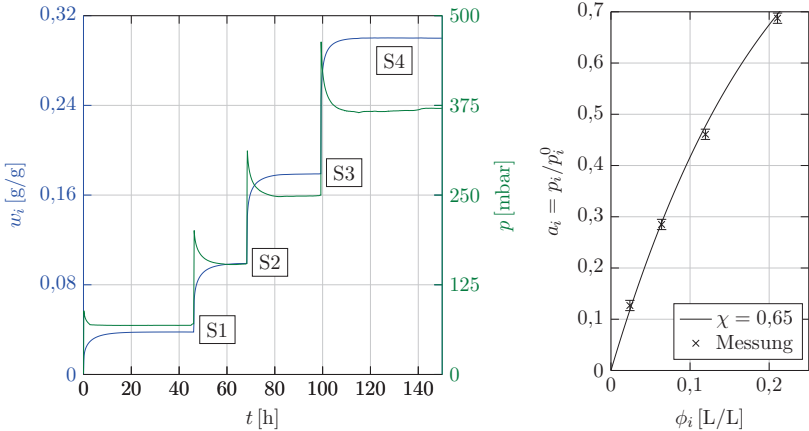
1 Der oberste Boden wird nicht beschichtet, um einen problemlosen Zusammenbau des Probenbehälters zu gewährleisten.

Komponente  $i$  gefüllte Verdampfer als auch die Sorptionszelle werden auf  $(30 \pm 0,3)^\circ\text{C}$  temperiert. Danach werden die Ventile zur Vakuumpumpe geschlossen und das Ventil zwischen Verdampfer und Sorptionszelle kurz geöffnet und geschlossen, sodass ein Teil des Dampfes in die Sorptionszelle strömt und sich ein Gleichgewichtspartialdruck einstellen kann. Die gravimetrische Sorptionsmessung erfolgt in sich fortwährend wiederholenden Messzyklen. Ein Messzyklus beträgt dabei 120 s und umfasst ein automatisches Trieren und Kalibrieren im abgekoppelten Zustand zu Beginn (Dauer: 80 s) gefolgt von drei Messungen mit Last im Abstand von 20 s. Dabei werden Temperatur (Genauigkeit:  $\Delta T = \pm 0,1\text{ K}$ ) und Druck (Genauigkeit:  $\Delta p = \pm 1\text{ mbar}$ ) in der Sorptionszelle gemessen.

Abb. 3.5 zeigt die gemessene Sorptionsisotherme. Es wurden vier verschiedene Gleichgewichtszustände in der Sorptionszelle eingestellt. Die entsprechenden Gleichgewichtsdaten (Partialdruck und Konzentration) wurden durch Mittelwertbildung der Messdaten aus den letzten 10 Minuten vor dem Wechsel in den neuen Zustand bestimmt. Die Messdaten passen wie erwartet zum Flory-Huggins Modell und ergeben einen Aktivitätskoeffizienten von  $\chi = 0,65$ .

Weitaus schwieriger ist die Messung des Diffusionskoeffizienten. Die eindimensionale Konzentrationsverteilung  $c_i(x, t)$  in der Probe, ausgehend von der Wand ( $x = 0$ ) hin zur Phasengrenze ( $x = l$ ), kann analog der Berechnung des halb-unendlichen Fluids nach Gl. (2.50) mit dem 2. Fickschen Gesetz (2.17) und den Anfangs- und Randbedingungen:

$$\text{AB: } c_i(t = 0) = c_{i,0}, \quad \text{1.RB: } c_i(x = l) = c_i^*, \quad \text{2.RB: } \left. \frac{\partial c_i}{\partial x} \right|_{x=0} = 0 \quad (3.13)$$



**Abbildung 3.5:** Sorptionsisotherme PDMS-Freon113 bei  $30^\circ\text{C}$ . **Links:** Rohdaten. Anfangsdruck  $p = 1\text{ mbar}$ . **Rechts:** Flory-Huggins Modell (2.36) und Gleichgewichtsdaten.

für den Sorptionsfall zu

$$\frac{c_i(x, t) - c_{i,0}}{c_i^* - c_{i,0}} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\left(\frac{-(2n+1)^2 \pi^2 D t}{4 l^2}\right) \cos\left(\frac{(2n+1)\pi x}{2l}\right) \quad (3.14)$$

berechnet werden [Cra75]. Daraus folgt für die gesamte zum Zeitpunkt  $t$  absorbierte Masse  $M_t$  und die im Gleichgewichtszustand absorbierte Masse  $M_\infty$ :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(\frac{-(2n+1)^2 \pi^2 D_1 t}{4 l^2}\right). \quad (3.15)$$

Für kurze Zeiten gilt die Approximation:

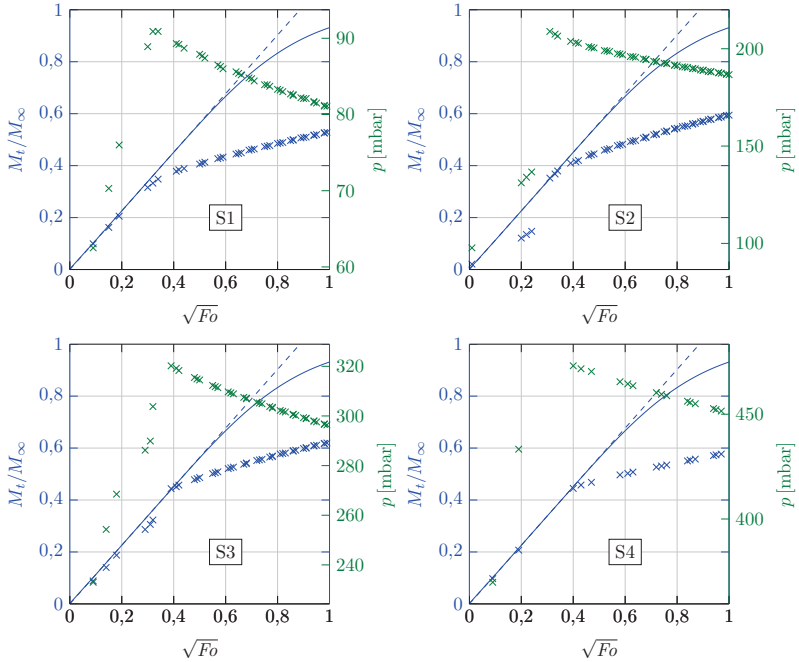
$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{D_1}}{l} \sqrt{t} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{Fo}. \quad (3.16)$$

Durch die Darstellung von  $M_t/M_\infty$  über  $\sqrt{t}$  lässt sich der Diffusionskoeffizient aus der Anfangssteigung berechnen [Sch03].

Abb. 3.6 zeigt die so ausgewerteten Sorptionskinetiken des Modellstoffsystems. Tabelle 3.3 zeigt die aus der Anfangssteigung berechneten Diffusionskoeffizienten  $D_1$ . Als Schichtdicke  $l$  wurde hierfür die Endschichtdicke  $l_\infty$  im Gleichgewichtszustand verwendet. Insbesondere die Wahl des Sorptionsstartpunkts  $t = 0$  ist hierbei ein kritischer Parameter. Zum einen ist der volle Partialdruck nicht sofort in der Sorptionszelle vorhanden, da der Dampf erst zuströmen muss. Die Dauer dieses Vorgangs liegt im Minutenbereich. Zum anderen können kleinste Verschiebungen der Startzeit zu großen Änderungen in der Anfangssteigung der Kurven und damit zu deutlich abweichenden Diffusionskoeffizienten führen. Bereits eine Verschiebung des Startzeitpunktes um 10 s liefert teilweise über 30% größere bzw. kleinere Werte für  $D_1$ . Außerdem nimmt der Partialdruck im Gasraum aufgrund der Diffusion der flüchtigen Komponente in das Polymer bis zum Erreichen des Gleichgewichts wieder ab. Das Druckmaximum liegt jeweils ca. 30% über dem Gleichgewichtsdruck. Ab diesem Punkt beginnen die gemessenen Daten deutlich von der analytischen Lösung abzuweichen. Der Grund dafür ist vermutlich der gaseitige Stofftransportwiderstand, welcher häufig nicht zu vernachlässigen ist, was bei den Entgasungsversuchen in Kapitel 4 und 5 noch

**Tabelle 3.3:** Diffusionsdaten der Sorptionskinetik PDMS-Freon113 bei 30°C

	$w_0$ [g/g]	$w_\infty$ [g/g]	$p_\infty$ [mbar]	$l_\infty$ [m]	$D_1$ [m <sup>2</sup> /s]
S1	$0,00 \cdot 10^{-2}$	$3,79 \cdot 10^{-2}$	69	$3,09 \cdot 10^{-4}$	$6,26 \cdot 10^{-11}$
S2	$3,79 \cdot 10^{-2}$	$9,90 \cdot 10^{-2}$	154	$3,23 \cdot 10^{-4}$	$5,00 \cdot 10^{-11}$
S3	$9,90 \cdot 10^{-2}$	$17,89 \cdot 10^{-2}$	249	$3,43 \cdot 10^{-4}$	$7,02 \cdot 10^{-11}$
S4	$17,89 \cdot 10^{-2}$	$29,99 \cdot 10^{-2}$	371	$3,82 \cdot 10^{-4}$	$2,16 \cdot 10^{-10}$



**Abbildung 3.6:** Sorptionskinetik PDMS-Freon113 bei 30°C. Messdaten, analytische Lösung nach Gl. (3.15) und Approximation nach Gl. (3.16). Fourier-Zahl gebildet mit  $l_\infty, D$  aus Tabelle 3.3

gezeigt wird. All diese Effekte führen dazu, dass die Konzentration an der Phasengrenze im Gegensatz zu Gl. (3.13) keine konstante Randbedingung ist, wie von der analytischen Lösung nach Gl. (3.15) vorausgesetzt. Daher liefert Tabelle 3.3 nur Näherungswerte, um die Größenordnung der Diffusionskoeffizienten  $D_l$  abzuschätzen. Die realen Stoffdaten sollten aufgrund der gasseitigen Limitierung des Stofftransports, welcher vermutlich auch in der Anfangsphase der Sorptionskinetiken eine Rolle spielt, ein wenig größer sein.

### 3.1.3 Diffusionskoeffizienten

Im vorangegangenen Abschnitt wurden die *flüssigkeitsseitigen* Diffusionskoeffizienten  $D_l$  bereits über *Sorptionsmessungen* in grober Näherung bestimmt. In diesem Abschnitt sollen diese Werte mit der *Freien Volumen Theorie*, welche die Möglichkeit bietet Diffusionskoeffizienten rein theoretisch abzuschätzen, abgeglichen werden. Am Ende des Abschnitts folgt außerdem noch eine Abschätzung des *gasseitigen* Diffusionskoeffizienten  $D_g$ .

Die *Freie Volumen Theorie* ist ein etablierter Ansatz zur Beschreibung des Diffusionskoeffizienten eines niedermolekularen Stoffes  $i$  in einer Polymerschmelze P mit guter

Vorhersagekraft [Dud82]. COHEN et al. [Coh59], FUJITA [Fuj61] und VRENTAS et al. [Vre77a; Vre77b] waren an der Entwicklung dieses Modells beteiligt. Die *Grundannahme* des Modells ist, dass sich das spezifische Gesamtvolumen einer Polymerlösung aus einem von den *Molekülen besetzten spezifischen Volumen*  $\hat{V}^0$  und einem *freien spezifischen Volumen* zwischen den Molekülen zusammensetzt. Das freie spezifische Volumen setzt sich wiederum aus einem *spezifischen Lückenvolumen*  $\hat{V}_{FH}$  („free hole volume“) und einem *spezifischen Zwischenraumvolumen* („free interstitial volume“) zusammen. Nur das Lückenvolumen wird aufgrund von thermischen Schwankungen ständig umverteilt und ist für den Molekültransport verfügbar. Dieser kann eintreten, wenn folgende zwei Bedingungen erfüllt sind:

- Eine ausreichend große Lücke („free hole“) erscheint neben einem Molekül. Das Polymer wird dabei segmentweise transportiert. In der Literatur wird in dem Zusammenhang von „*jumping units*“ gesprochen.
- Das Molekül besitzt ausreichend *Energie*, um in die Lücke zu springen.

Die freie Volumen Theorie ist nur dann gültig, wenn die geringe Verfügbarkeit des freien Volumens den Stofftransport limitiert. Dieser Zustand tritt bei Temperaturen bis 150°C über der *Glastemperatur* des Polymers  $T_{g,P}$  ein [Zie92]. Bei höheren Temperaturen ist das freie Volumen nicht mehr geschwindigkeitsbestimmend und der Transportprozess kann über einen Arrhenius Ansatz beschrieben werden. Dies führt zu folgender Beziehung für den *Selbstdiffusionskoeffizient*  $D_i$ <sup>1</sup> der Komponente  $i$  im Polymer P

$$D_i = D_0 \underbrace{\exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right)}_{\text{Arrhenius Term}} \underbrace{\exp\left(\frac{-(w_i \hat{V}_i^0 + w_P \xi \hat{V}_P^0)}{\hat{V}_{FH}/\gamma}\right)}_{\text{Freies Volumen Term}}. \quad (3.17)$$

$D_0$  ist ein *vorexponentieller Faktor*, welcher vom Lösemittel abhängt und quasi als maximaler Grenzwert für den Selbstdiffusionskoeffizienten  $D_i$  anzusehen ist. Die Energiebedingung wird im Arrhenius Term mit der *Aktivierungsenergie*  $E_A$  berücksichtigt. Im freien Volumen Term berücksichtigt der *Überlappungsfaktor*  $\gamma$ , dass das gleiche freie Lückenvolumen für mehrere Moleküle zur Verfügung steht. Dieser hat typischerweise einen Wert zwischen 0,5 und 1.  $\xi$  ist das Verhältnis der molaren Volumina der Lösemittelmoleküle zu den Polymer „jumping units“. Das spezifische freie Lückenvolumen  $\hat{V}_{FH}$  setzt sich aus den Anteilen

$$\begin{aligned} \hat{V}_{FH} &= w_i \hat{V}_{FH,i} + w_P \hat{V}_{FH,P} \\ &= w_i K_{1,i} (K_{2,i} - T_{g,i} + T) + w_P K_{1,P} (K_{2,P} - T_{g,P} + T) \end{aligned} \quad (3.18)$$

der beteiligten Komponenten zusammen. Dementsprechend kann die Zugabe einer dritten

<sup>1</sup> Der Selbstdiffusionskoeffizient beschreibt die zufällige Molekularbewegung in einem homogenen System ohne Konzentrations- oder Druckgradienten und entspricht der *Brownschen Molekularbewegung*.

Komponente das freie Volumen und damit den Diffusionskoeffizienten weiter erhöhen. Gl. (3.18) enthält dabei die *freien Volumen Parameter*  $K_1$ ,  $K_2$  und die *Glastemperatur*  $T_g$  jeweils von dem Polymer P und dem niedermolekularen Stoff  $i$ . Einsetzen von Gl. (3.18) in Gl. (3.17) reduziert den Parametersatz von zwölf auf folgende neun für das Modell relevante Parameter:  $(K_{1,i}/\gamma)$ ,  $(K_{2,i} - T_{g,i})$ ,  $(K_{1,P}/\gamma)$ ,  $(K_{2,P} - T_{g,i})$ ,  $\hat{V}_i^0$ ,  $\hat{V}_P^0$ ,  $D_0$ ,  $E_A$ ,  $\xi$ .

Der flüssigkeitsseitige bzw. Ficksche Diffusionskoeffizient  $D_1$  lässt sich nun über die Beziehung

$$D_1 = D_i \underbrace{(1 - \phi_i)^2(1 - 2\chi\phi_i)}_{\text{thermodynamischer Faktor}} \quad (3.19)$$

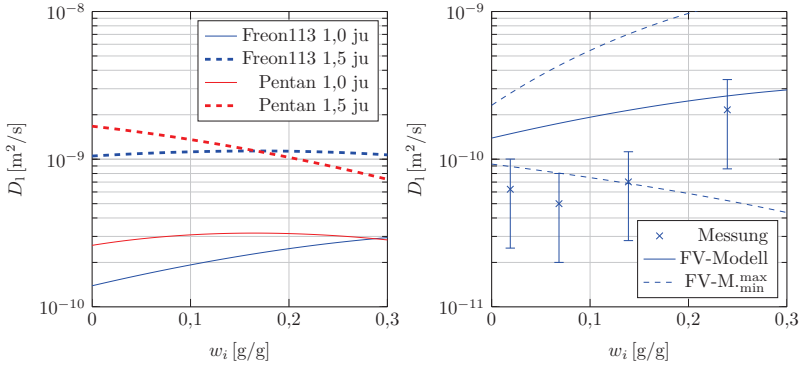
beschreiben. Der Selbstdiffusionskoeffizient  $D_i$  wird mit einem thermodynamischen Faktor korrigiert. In Gl. (3.19) wird der Aktivitätseinfluss bei Anwesenheit eines Konzentrationsgradienten mit dem Flory-Huggins Modell nach Gl. (2.36) berücksichtigt.

Nach [Zie92] können alle Modellparameter allein über Reinstoffdaten ohne die Messung von Diffusionskoeffizienten bestimmt werden. Für PDMS sind die notwendigen Parameter in [Zie92] zu finden. Für Freon113 liegen in der Literatur dagegen keine Werte vor. Da die kritischen spezifischen Lückenvolumina  $\hat{V}_i^0$ ,  $\hat{V}_P^0$  den spezifischen Molekülvolumina am absoluten Nullpunkt entsprechen, wird der Wert für Freon113 über die *Gruppenbeitragsmethode* nach [Sug27] bestimmt. Die restlichen Werte bzw. unbekannten Parameter werden mit Daten chemisch ähnlicher Stoffe abgeschätzt. Der Energieterm kann mit  $E_A = 0$  in der Regel vernachlässigt werden [Ges02; Zie92] bzw. ist in dem Faktor  $D_0$  berücksichtigt. Tabelle 3.4 zeigt die entsprechenden Modellparameter. Die Indizes „min“ und „max“ kennzeichnen dabei Parameterschätzungen, die zu extrem niedrigen bzw. hohen Diffusionskoeffizienten führen, um die Sensitivität der Parameterwahl besser abschätzen zu können. Abb. 3.7 zeigt die mit dem Freie Volumen Modell ermittelte Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten  $D_1$ . Kritisch und in der Literatur kontrovers diskutiert ist hierbei insbesondere die Wahl des Verhältnisparameters  $\xi$ , welcher besonders sensitiv ist. Häufig liegt die damit verbundene Größe der Polymer „jumping units“ bei 1,5 Monomereinheiten. Tendenziell ist dieser Wert für steifere Moleküle größer und für flexiblere Moleküle geringer [Zie92].

**Tabelle 3.4:** Freie Volumen Parameter zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten  $D_1$

	$M$ [g/mol]	$\hat{V}^0$ [cm <sup>3</sup> /g]	$K_1/\gamma$ [cm <sup>3</sup> /(g K)]	$K_2 - T_g$ [K]	$D_0$ [m <sup>2</sup> /s]
PDMS	74,15	0,905	$9,32 \cdot 10^{-4}$	-81,0	
Pentan	72,15	1,158	$1,66 \cdot 10^{-3}$	-23,62	$6,86 \cdot 10^{-8}$
Freon113	187,38	0,4856	$1,00 \cdot 10^{-3*}$	-30*	$6,00 \cdot 10^{-8*}$
Freon113 <sub>min</sub>			$4,00 \cdot 10^{-4*}$	-90*	$4,00 \cdot 10^{-8*}$
Freon113 <sub>max</sub>			$1,70 \cdot 10^{-3*}$	-10*	$1,00 \cdot 10^{-7*}$

\* abgeschätzt mit Daten chemisch ähnlicher Stoffe aus [Zie92]



**Abbildung 3.7:** Diffusionskoeffizienten von Freon113 in PDMS nach dem Freien Volumen Modell bei 25°C. **Links:** Einfluss der Wahl der „jumping units“ der Polymerkette in Monomereinheiten und Vergleich mit dem Stoffsystem Pentan in PDMS. **Rechts:** Vergleich mit den Sorptionsmessdaten (Tabelle 3.3), „1,0 ju“.

Ein Wert von 1,5 führt für das vorliegende Stoffsystem allerdings zu unrealistisch hohen Diffusionskoeffizienten. Dies bestätigt auch eine Berechnung mit dem in [Ges02] verwendeten Stoffsystem<sup>1</sup> (Abb. 3.7 links). PDMS besitzt im Vergleich zu anderen Polymeren eine sehr niedrige Glas temperatur ( $T_{g,P} = 150 \text{ K}$  [Kuo99]), dadurch ist die *Kettensteifigkeit* bei Raumtemperatur deutlich geringer und es kann eher von 1,0 Monomereinheiten Polymer „jumping units“ ausgegangen werden. Dies führt beim Vergleich mit den Sorptionsergebnissen zu plausiblen Werten für den Diffusionskoeffizienten  $D_1$  (Abb. 3.7 rechts). Die Messdaten liegen aufgrund der in Abschnitt 3.1.3 diskutierten Problematik des gasseitigen Stofftransportwiderstandes etwas unter dem Freien Volumen Modell. Da der Konzentrationseinfluss auf den Diffusionskoeffizienten in dem für die Experimente relevanten Bereich ( $w_i \leq 0,1 \text{ g/g}$ ) gering ist und das Freie Volumen Modell einige Unsicherheiten aufweist, wird für die nachfolgenden Auswertungen und Betrachtungen der Wert

$$D_1 = 2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s} \quad (3.20)$$

für den *flüssigkeitsseitigen Diffusionskoeffizienten* verwendet. Dieser Wert liegt bewusst ein wenig über dem Mittelwert der Modellprognose, da das Freie Volumen Modell den Wert für Pentan in PDMS auch um fast 40% unterschätzt.

Der *gasseitige* binäre *Diffusionskoeffizient* kann nach der *Chapman-Enskog Theorie*

<sup>1</sup> Gestring gibt für geringe Massenanteile Pentan in PDMS einen Wert von  $D_{\text{Pentan}} = 4,2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  an.

**Tabelle 3.5:** Lennard-Jones Parameter zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten  $D_g$ 

	$M$ [g/mol]	$\sigma$ [Å]	$\varepsilon/k_B$ [K]
Stickstoff	28,013	3,667	99,8
Freon113	187,38	6,521	240,1

[Cha70; Hir64] über die Zahlenwertgleichung

$$D_{AB} = 0,0018583 \sqrt{T^3 \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \frac{1}{p \sigma_{AB}^2 \Omega_{D,AB}}} \quad (3.21)$$

mit  $\sigma_{AB} = \frac{1}{2}(\sigma_A + \sigma_B)$  gemittelter Stoßdurchmesser,

$\Omega_{D,AB} = f \left( \frac{k_B T}{\varepsilon_{AB}} \right)$  dimensionsloses Kollisionsintegral,

$\varepsilon_{AB} = \sqrt{\varepsilon_A \varepsilon_B}$  gemittelte Kraftkonstante für das Lennard-Jones-Potential

für die Gase A und B abgeschätzt werden. Einsetzen der Stoffwerte aus Tabelle 3.5 [Bir02; Tak85] ergibt für Freon113 in Stickstoff bei  $T = 298,15 \text{ K}$ ,  $p = 1 \text{ atm}$ :

$$D_g = D_{\text{Freon113,N}_2} = 6,9 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}. \quad (3.22)$$

### 3.1.4 Konzentrationsbestimmung

Um die Entgasungsleistung während der Versuche beurteilen zu können, ist eine genaue und praktikable Methode zur Konzentrationsmessung notwendig. Grundsätzlich kommen dafür folgende Methoden in Frage:

- *Refraktometrie:* Refraktometer messen den *Brechungsindex* von Stoffen und werden in der Chemie und Technik zur Konzentrationsmessung und Reinheitsprüfung verwendet. Entsprechende Voruntersuchen haben gezeigt, dass diese Methode trotz prinzipiell hoher Genauigkeit keine sinnvolle Messmethode darstellt. Entsprechende Ergebnisse werden in diesem Abschnitt diskutiert.
- *Thermogravimetrie:* Die thermogravimetrische Analyse (TGA) ist eine analytische Messmethode, um die Massenänderung einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur und Zeit zu messen. Diese Methode hat sich in vereinfachter Form bei den Voruntersuchungen als ideales Messverfahren erwiesen. Entsprechende Details werden in diesem Abschnitt vorgestellt.
- *Kühlfallen:* Die Verwendung von Kühlfallen ist für die Rückgewinnung der flüchtigen Komponente unumgänglich. Theoretisch lässt die Messung der abgeschiedenen Menge aus dem Gasstrom eine Rückrechnung auf die Konzentration im Entgasungsapparat zu. Insbesondere bei der Wahl und Verwendung von Kühlfallen sind jedoch einige Dinge



zu beachten, die in Abschnitt 3.2.3 diskutiert werden. Insgesamt ist die Verwendung von Kühlfallen zur Konzentrationsbestimmung zu ungenau bzw. umständlich.

- *Gassensor*: Zur Detektion gasförmiger Substanzen existieren eine Vielzahl von Messprinzipien. Aufgrund der Eigenschaft, dass Freon113 chemisch inert ist, fallen viele Varianten weg. Von den Standardgassensoren kommen daher nur noch zwei Varianten in Frage:
  - *IR-Sensoren (Infrarot)*: Freon113 besitzt erst bei Wellenzahlen unterhalb von  $1250\text{ cm}^{-1}$  [Lin05] Peaks im IR-Spektrum. Typische Sensoren messen die  $\text{--CH-Valenzschwingungen}$  bei  $2940\text{ cm}^{-1}$  und sind daher ungeeignet.
  - *PID-Sensoren (Photoionisationsdetektoren)*: PID-Sensoren erzeugen über UV-Licht geladene Teilchen, wodurch ein entsprechender Entladungsstrom gemessen werden kann. Aufgrund der hohen Ionisationsenergie von Freon113, kann es nur mit speziellen  $11,7\text{ eV}$ -Argon-Lampen detektiert werden. Diese besitzen den Nachteil, dass das optische Fenster aus hygroskopischem Lithiumfluorid besteht. Dadurch ist die *Lebenszeit* der Lampe, auch wenn Sie gar nicht genutzt wird, stark beschränkt. Das führt dazu, dass die Lampe regelmäßig ausgetauscht werden muss. Aufgrund der damit verbundenen hohen Betriebskosten wird kein PID-Sensor verwendet.

Alle oben genannten Verfahren lassen sich nach Art und Weise der Messung unterscheiden. Tabelle 3.6 unterteilt die Verfahren nach lokaler bzw. globaler Messung und diskreter bzw. kontinuierlicher Messung. *Lokal* meint dabei, dass die Messung über eine Probenahme erfolgt. *Global* meint dagegen die integrale Änderung der flüchtigen Komponente im Entgasungssystem. Nur der Gassensor erfasst die Messdaten *kontinuierlich*, alle anderen Verfahren arbeiten zu *diskreten* Zeitpunkten.

Neben den genannten Verfahren existieren auch noch weitere Messmethoden, welche zusätzliches Equipment erfordern, wie z.B. die Gaschromatographie (GC). Da die entwickelte vereinfachte Thermogravimetrie gewisse Vorteile wie z.B. die Analyse vieler Proben gleichzeitig bei ausreichend hoher Messgenauigkeit bietet, wurden sonstige Möglichkeiten nicht weiter verfolgt. Die Nachteile anderer Methoden werden exemplarisch anhand der Refraktometrie diskutiert.

**Tabelle 3.6:** Gegenüberstellung möglicher Messverfahren zur Konzentrationsbestimmung

Messart	Refrakto- metrie	Thermo- gravimetrie	Kühlfallen	Gassensor
lokal	+	+	–	–
global	–	–	+	+
diskret	+	+	+	–
kontinuierlich	–	–	–	+

### Referenzproben

Um Aussagen über die Genauigkeit der verschiedenen Verfahren zur Konzentrationsbestimmung zu machen, sind Referenzmessungen notwendig. Dazu wurden Proben mit unterschiedlichen definierten Konzentrationen an Freon113 in PDMS mit jeweils 150 g Gesamtmasse an einer speziellen Mischvorrichtung mit einem Wendelrührer angemischt. Dafür wurden 440 ml Sturzgläser verwendet, welche nach Einwaage des PDMS direkt gasdicht in die Mischanlage eingebaut werden können. Über ein Ventil kann dadurch nahezu verlustfrei die leichtflüchtige Komponente zugewogen werden. Die Einwaagen wurden mit der Präzisionswaage *Kern 572-45* (Genauigkeit:  $\Delta m = \pm 0,05$  g) durchgeführt. Jede Probe wurde für mindestens 90 min bei der Drehzahl  $n = 15 \text{ min}^{-1}$  homogenisiert. Mittels Dimensionsanalyse (vgl. Abschnitt 2.1.3 ab Gl. (2.18)) lässt sich für unterschiedliche Rührergeometrien eine *Mischzeitcharakteristik* in der Form

$$N_M = f(Re), \quad N_M = n t_M \quad (3.23)$$

angeben. Die mit der *Mischzeit*  $t_M$  gebildete dimensionslose *Mischzeitkennzahl*  $N_M$  entspricht hier der Anzahl der Rührerumdrehungen, welche für die Erzeugung einer homogenen Mischung notwendig sind. KRAUME [Kra03] gibt für die Mischzeitkennzahl eines Wendelrührers im laminaren Bereich einen nahezu konstanten Wert von  $N_M = 50$  an, sodass die Homogenität der erzeugten Referenzproben gewährleistet ist. Allerdings führt der freie Gasraum im Mischbehälter zu Verlusten aus der flüssigen Phase in die Gasphase, welche sich mit der Flory-Huggins Beziehung nach Gl. (2.36) und dem in Abschnitt 3.1.3 bestimmten Aktivitätskoeffizienten  $\chi$  berechnen lassen<sup>1</sup>. Unter Berücksichtigung dieser Korrektur haben die so erzeugten Polymerlösungen mit dem Massenanteil

$$w_{i,\text{ref}} = \frac{m_i}{m_i + m_P} \quad (3.24)$$

eine *Konzentrationsgenauigkeit* von

$$\begin{aligned} \Delta w_{i,\text{ref}} &= \frac{\Delta m_i}{m_i + m_P} + \frac{\Delta(m_i + m_P)}{m_i + m_P} w_{i,\text{ref}} \\ &\leq \pm 4 \cdot 10^{-4} \text{ g/g für alle Proben,} \end{aligned} \quad (3.25)$$

welche durch die *Fehlerfortpflanzung* der Einwaagegenauigkeiten von Freon113  $\Delta m_i$  und PDMS  $\Delta m_P$  bestimmt ist. Die Referenzproben wurden immer unmittelbar vor den entsprechenden Untersuchungen mittels Refraktometrie und Thermogravimetrie erzeugt, um mögliche Konzentrationsverluste aufgrund langer Standzeiten auszuschließen.

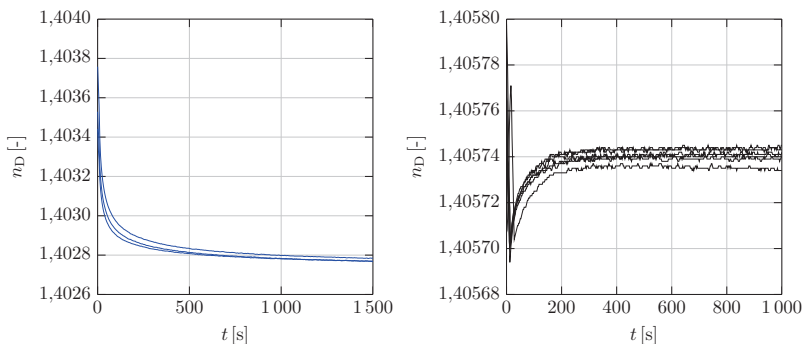
---

<sup>1</sup> Bei Proben mit einer Konzentration  $w_i = 0,1 \text{ g/g}$  liegt der Verlust bei etwa  $2 \cdot 10^{-3} \text{ g/g}$

### Refraktometrie

Die Untersuchungen wurden mit dem digitalen Refraktometer *Abbemat 550* der Firma *Anton Paar* (Genauigkeit:  $\Delta n_D = \pm 2 \cdot 10^{-5}$ ) durchgeführt. Das Gerät misst den Brechungsindex  $n_D$  über den kritischen Winkel der Totalreflexion der Natrium-D-Linie ( $\lambda_{\text{Na-D}} = 589,3 \text{ nm}$ ) am Phasenübergang des Messprismas aus synthetischem Saphir zur Probe über einen CCD-Sensor. Die Temperatur wird über ein Peltier-Thermostat auf  $(20 \pm 0,03)^\circ\text{C}$  geregelt. Kritisch ist bei dem Messverfahren insbesondere die Überführung der hochviskosen und leichtflüchtigen Polymerproben auf das Messprisma. Eine modifizierte Spritze<sup>1</sup> erwies sich dabei als optimales Werkzeug zur schnellen und reproduzierbaren *Probenahme* bzw. Probenüberführung auf das Messgerät. Andere Varianten wie z.B. Spatel führen zu stärker streuenden und messbar geringeren Konzentrationen. Alle Messungen wurden mit einem Lösemitteldeckel durchgeführt, um die Verluste an flüchtiger Komponente während der Messung gering zu halten.

Abb. 3.8 zeigt den zeitlichen Verlauf des Refraktometermesssignals nach dem Auftragen der Probe auf das Messprisma. Bei den Proben mit flüchtiger Komponente fällt auf, dass sich diese im Verlauf der Messung mit Freon113 anzureichern scheinen<sup>2</sup>. Dieses Verhalten lässt sich damit erklären, dass das Refraktometer direkt an der Phasengrenze zwischen Messprisma und Probe misst. Bei der Probenüberführung steht die zwangsläufig auftretende freie Oberfläche der Probe in direktem Kontakt mit der Umgebungsluft und entgast daher. Danach diffundiert die flüchtige Komponente aus dem Polymerinneren wieder zur Grenzschicht hin. Bei den Messungen mit reinem PDMS tritt ein ähnlicher Effekt auf. Der Brechungsindex steigt zu Beginn der Messung und erreicht dann einen



**Abbildung 3.8:** Zeitlicher Verlauf der Refraktometermessungen. **Links:** Referenzproben mit 0,1 g/g Freon113 in PDMS. **Rechts:** Reines PDMS.

1 Dabei wurde die Spitze entfernt, um den gesamten zylindrischen Querschnitt zum Befüllen und Entleeren der Spritze zur Verfügung zu haben.

2 vgl. Messsignal für den Brechungsindex  $n_D$  mit den Reinstoffdaten (z.B. Tabelle 3.1)

stabilen Wert. Dieses Verhalten lässt sich mit dem Wärmetransport in der Probe erklären<sup>1</sup>, da die Proben von ca. 23°C Labortemperatur über das Peltier-Thermostat auf exakt 20°C Messtemperatur abgekühlt werden. Der Effekt des Wärmetransports ist allerdings mehr als eine Zehnerpotenz geringer als der Effekt des Stofftransports während der Messung.

Abb. 3.9 links zeigt die über die Refraktometermessungen mittels Least-Squares-Verfahren angepasste Kalibrationskurve

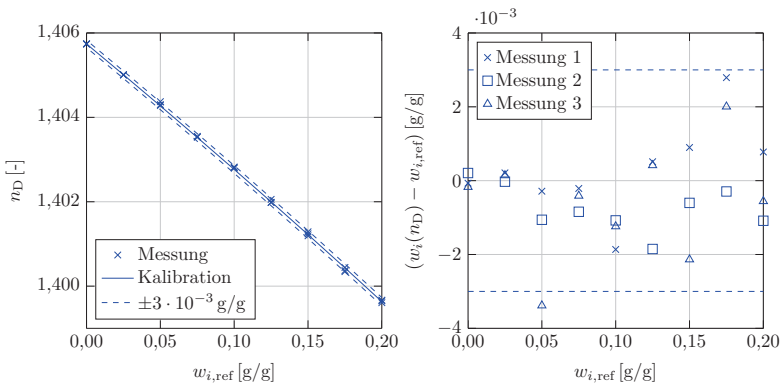
$$w_i(n_D) = a(n_D - c)^2 + b(n_D - c), \quad (3.26)$$

mit  $a = -280,1$ ,  $b = -34,46$ ,  $c = n_{D,P} = 1,40574$ .

Für jede Konzentration wurden drei Messungen durchgeführt und der Messwert nach 600 s verwendet, da der Anfangsbereich der Messungen aufgrund der oben geschilderten Effekte weniger gut reproduzierbar ist. Es wird ein quadratisches Polynom gewählt, um auch die Messwerte des reinen Freon113 über die Kalibrationskurve abzudecken. Abb. 3.9 rechts zeigt die absolute Abweichung der Kalibrierungsmessungen von den Referenzproben. Nach der Messgenauigkeit des Refraktometers  $\Delta n_D$  liegt die über die Kalibrationskurve bestimmte theoretische Genauigkeit für die Konzentration bei  $\Delta w_i < \pm 7 \cdot 10^{-4}$  g/g. Die tatsächliche Genauigkeit dieser Messmethode liegt aufgrund der erwähnten Störeffekte bei der Probenüberführung bei etwa  $\Delta w_{i,n_D} = \pm 3 \cdot 10^{-3}$  g/g.

### Thermogravimetrie

Die Massenänderungen der Proben wurden mit der Analysenwaage *Precisa 321 LS 320 A* (Genauigkeit:  $\Delta m = \pm 0,1$  mg) gemessen. Dazu wurden für jeden Messparametersatz



**Abbildung 3.9:** Refraktometermessungen. **Links:** Kalibrationskurve nach Gl. (3.26). **Rechts:** Messabweichungen von der Einwaage.

1 Allgemein sinkt der Brechungsindex von Flüssigkeiten mit steigender Temperatur.

jeweils 10 Proben aus der jeweiligen Referenzprobe in 5 ml Schnapptdeckelgläser überführt und verschlossen. Die thermische Behandlung dieser Proben erfolgte ohne Probendeckel im Laborofen in einer speziellen Probenhalterung für maximal 16 x 16 Probengläschen. Der Massenverlust einer Probe ergibt sich dabei aus je drei Messungen zu

$$w_{i,\text{TGA}} = \frac{m_{0\text{h}} - m_{24\text{h}}}{m_{0\text{h}} - m_{\text{Glas}}}$$

mit  $m_{\text{Glas}}$  Masse des Probengläschens ohne Probe,  
 $m_{0\text{h}}$  Masse des Probengläschens direkt nach der Probenahme,  
 $m_{24\text{h}}$  Masse des Probengläschens nach der thermischen Behandlung

(3.27)

mit einer Messgenauigkeit gemäß Fehlerfortpflanzung von

$$\Delta w_{i,\text{TGA}} = \frac{\Delta(m_{0\text{h}} - m_{24\text{h}})}{m_i + m_{\text{P}}} + \frac{\Delta(m_{0\text{h}} - m_{\text{Glas}})}{m_i + m_{\text{P}}} w_{i,\text{TGA}}$$

$$< \pm 2,2 \cdot 10^{-4} \text{ g/g für alle 1 g Proben.}$$
(3.28)

Im Idealfall entspricht der Massenverlust  $w_{i,\text{TGA}}$  der Konzentration an flüchtiger Komponente  $w_i$  in den Proben. Umfangreiche Voruntersuchungen haben gezeigt, dass die besten Ergebnisse mit folgenden Messparametern erzielt werden können:

- Temperatur im Ofen:  $\vartheta_{\text{TGA}} = 100^\circ\text{C}$   
 Höhere Temperaturen bewirken zu hohe Massenverluste aufgrund von Zersetzungsprozessen in den Proben. Niedrigere Temperaturen führen dagegen zu keiner quantitativen Entfernung der flüchtigen Komponenten aus den Proben.
- Zeit im Ofen:  $t_{\text{TGA}} = 24 \text{ h}$   
 Für das quantitative Entgasen sind je nach Wahl der anderen Parameter mindestens ca. 8 h notwendig. Die Zeit  $t_{\text{TGA}} = 24 \text{ h}$  wurde aus praktikablen Gründen gewählt, da längere Zeiten zu keiner Verschlechterung der Ergebnisse führen.
- Probenmenge:  $m_{\text{Probe}} = m_i + m_{\text{P}} = 1 \text{ g}$   
 Kleinere Proben führen gemäß Gl. (3.28) zu geringeren Messgenauigkeiten und sind aufgrund des höheren Oberfläche-zu-Volumen Verhältnisses der leichtflüchtigen Proben stark störanfällig. Größere Proben führen auf übermäßig große Verluste an Polymerlösung. Dies ist insbesondere für die Versuche mit dem Blattührer in Kapitel 4 relevant.

Während der thermischen Behandlung der Proben im Ofen werden nur die hinteren 10 Plätze der Probenhalterung verwendet, da ein *Temperaturgefälle* in Richtung Ofentür existiert<sup>1</sup>. Außerdem heizt der Ofen in regelmäßigen Perioden. Die beiden Effekte führen

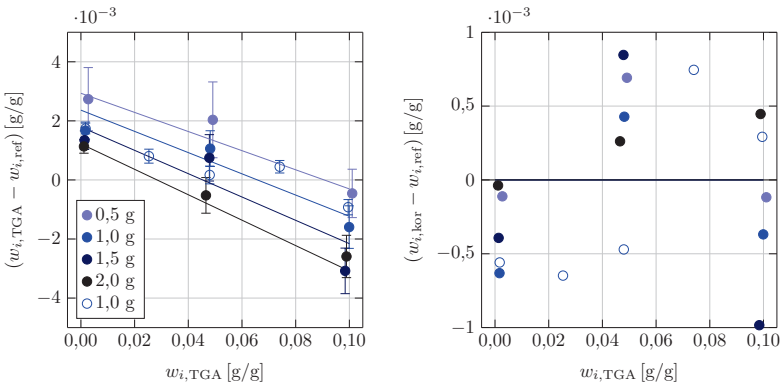
---

<sup>1</sup> Grund für das Temperaturgefälle ist ein 3 cm großer Spalt, welcher zur Abführung der flüchtigen Komponenten notwendig ist.

zu folgenden Temperaturschwankungen bei  $\vartheta_{\text{TGA}} = 100^\circ\text{C}$ : Örtlich  $\pm 15^\circ\text{C}$ , zeitlich  $\pm 2^\circ\text{C}$ . Der Einfluss auf den Massenverlust der Proben ist allerdings kleiner als  $\pm 1 \cdot 10^{-3} \text{ g/g}$ . Außerdem werden die 10 Proben für einen Messparametersatz immer entlang des örtlichen Temperaturgradienten angeordnet, sodass sich der Einfluss im Mittel aufhebt.

Bei weiteren Voruntersuchungen wurde die Reinheit des PDMS untersucht. Mithilfe der Vakuumpumpe *BOC Edwards XDS10* wurden 1 kg reines PDMS am Blattrührer (vgl. Kapitel 4) für die Dauer  $t = 14 \text{ h}$  bei der Drehzahl  $n = 10 \text{ min}^{-1}$  und einem Endvakuum von 5 mbar entgast. Mit dem aufbereiteten PDMS wurden verschiedene Referenzproben angemischt. Bei der Thermogravimetrie führte diese Maßnahme allerdings nur zu geringfügig kleineren Massenverlusten ( $< 1 \cdot 10^{-3} \text{ g/g}$ ). Da der Aufwand dieser zusätzlichen Aufbereitung insbesondere für die Erzeugung von Polymerlösungen für die Doppelschneckenextruderanlage (vgl. Kapitel 5) enorm ist und der Einfluss gering, wurde bei allen nachfolgenden Untersuchungen darauf verzichtet.

Abb. 3.10 links zeigt die Abweichung der gemessenen Massenverluste  $w_{i,\text{TGA}}$  zu der angemischten Konzentration der Referenzproben  $w_{i,\text{ref}}$  für unterschiedliche Probenmengen und Konzentrationen. Dargestellt ist der Mittelwert und die Standardabweichung der jeweils 10 Messungen nach Eliminierung von Ausreißern nach dem *Grubbs-Test* [Ott97] (95% Signifikanzniveau). Proben mit geringer Konzentration zeigen bei den gewählten Bedingungen zu hohe Massenverluste, Proben mit hoher Konzentration dagegen zu niedrige Massenverluste. Außerdem ist der Massenverlust bei kleinen Proben größer und bei großen Proben geringer. Die Abweichungen liegen bei bis zu  $\pm 3 \cdot 10^{-3} \text{ g/g}$ . Bei beiden Effekten handelt es sich um systematische Fehler.



**Abbildung 3.10:** Abweichung der thermogravimetrischen Messdaten zur Einwaage nach  $t_{\text{TGA}} = 24 \text{ h}$  bei  $\vartheta_{\text{TGA}} = 100^\circ\text{C}$ . Die durchgezogenen Linien entsprechen dem Einsetzen der Korrekturfunktion nach Gl. (3.29) in  $w_{i,\text{ref}}$ . **Links:** Rohdaten  $w_{i,\text{TGA}}$ . **Rechts:** korrigierte Messdaten  $w_{i,\text{kor}}$ .

Eine Verbesserung der Messgenauigkeit kann daher mithilfe der *Korrekturfunktion*

$$\begin{aligned} w_{i,\text{kor}}(m_{\text{Probe}}, w_{i,\text{TGA}}) &= (a_1 m_{\text{Probe}} + b_1) w_{i,\text{TGA}} + (a_2 m_{\text{Probe}} + b_2), \\ \text{mit } a_1 &= 7,105 \cdot 10^{-3} \text{ g}^{-1}, b_1 = 1,029, \\ a_2 &= 1,143 \cdot 10^{-3} \text{ g}^{-1}, b_2 = -3,506 \cdot 10^{-3} \text{ g/g} \end{aligned} \quad (3.29)$$

erzielt werden. Die Funktionsparameter  $a_1, b_1, a_2, b_2$  wurden über einen Least-Square-Fit an die Messdaten (gefüllte Symbole in Abb. 3.10) ermittelt. Dadurch reduzieren sich die Abweichungen auf den zufälligen Fehler und liegen bei etwa der doppelten Anmischgenauigkeit der Referenzproben nach Gl. (3.25) (vgl. Abb. 3.10 rechts). Eine unabhängige Messreihe mit 1,0 g Proben (ungefüllte Symbole in Abb. 3.10) bestätigt die Aussage. Insbesondere die 0,5 g Proben streuen stark. Alle anderen Proben haben im Mittel eine Standardabweichung von  $5 \cdot 10^{-4} \text{ g/g}$ . Damit liegt sowohl die *erweiterte Messgenauigkeit* mit dem Erweiterungsfaktor  $k = 2$  als auch die absolute Messgenauigkeit der Thermogravimetrie als Messmethode nach der Anwendung der Korrekturfunktion nach Gl. (3.29) bei etwa

$$\Delta w_{i,\text{kor}} = \pm 1 \cdot 10^{-3} \text{ g/g}. \quad (3.30)$$

### Fazit

Für die Konzentrationsmessungen wurden zwei Messmethoden näher untersucht. Die *Refraktometrie* erwies sich dabei aus folgenden Gründen als ungeeignet:

- *fehleranfällige Probenüberführungen* auf das Messgerät notwendig, die zu einer Abreicherung der leichtflüchtigen Proben führen können
- *lange Messzeiten* für eine einzelne Probe

Diese Nachteile gelten auch für viele andere mögliche Messmethoden. Die *Thermogravimetrie* wurde daher aus folgenden Gründen als Standardmessmethode für die Konzentrationsbestimmung ausgewählt:

- *direkte Probenahme* im Schnappdeckelgläschen an den Entgasungsversuchsanlagen möglich, dadurch entfällt die Probenüberführung
- *Messung vieler Proben gleichzeitig möglich*
- *ausreichend hohe Messgenauigkeit*

### 3.2 Konzipierung und Optimierung der Entgasungsversuche

Im Rahmen dieser Arbeit wird der Stofftransport während der Polymerentgasung an zwei unterschiedlichen Entgasungsapparaten untersucht. Zum einen wird dazu ein vereinfachtes Extrudermodell bestehend aus einem Rührbehälter mit einem *Blattrührer* (vgl. Kapitel 4) eingesetzt, zum anderen ein gleichsinnig drehender *Doppelschneckenextruder* (vgl. Kapitel 5).

Im Folgenden wird die grundsätzliche Vorgehensweise dieser experimentellen Untersuchungen vorgestellt und auf Besonderheiten eingegangen, die bei der Versuchsdurchführung und -auswertung an beiden Anlagen zu berücksichtigen sind.

### 3.2.1 Versuchsaufbau und -durchführung

Abb. 3.11 zeigt das Grundfließbild der Entgasungsversuche. Grundsätzlich gliedert sich ein Versuch in drei Phasen:

- *Vorbereitung:* Diese Phase umfasst alle Tätigkeiten, die vor dem eigentlichen Versuch durchgeführt werden müssen. Ein wichtiges Ziel ist dabei die Erzeugung einer *homogenen Polymerlösung* durch *Mischen* der Reinstoffkomponenten des Modellstoffsystems als Ausgangspunkt für die Stofftrennung mittels *Entgasen*.
- *Durchführung:* Das *Entgasen* wird über die gaseitige Durchströmung der Anlage mit *Stickstoff 5.0*<sup>1</sup> der Firma *Praxair* angetrieben. Die *Analyse* des Stofftransportes erfolgt im Wesentlichen über Konzentrationsmessungen der während des Versuches gezogenen Proben. Die Rückgewinnung der flüchtigen Komponente erfolgt durch das *Trennen* des Freon113 vom Stickstoffstrom in den Kühlfallen.
- *Nachbereitung:* Nach dem Versuch kann die *entgaste Polymerlösung* und das zurückgewonnene *Freon113* für die Vorbereitung nachfolgender Versuche wiederverwendet werden.

Weitere Tätigkeiten umfassen das Vor- und Nachbereiten der Probengläser für die Konzentrationsbestimmung mittels Thermogravimetrie (vgl. Abschnitt 3.1.4), die Vor- und Nachbereitung der Kühlfallen (Näheres in Abschnitt 3.2.3) und anlagenspezifische Tätigkeiten.

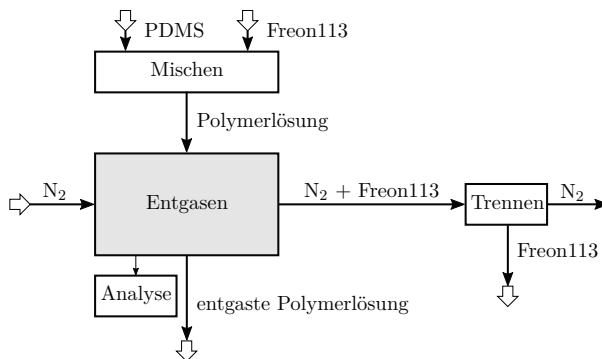


Abbildung 3.11: Grundfließbild der Entgasungsversuche

1 Die Angabe 5.0 kennzeichnet eine Reinheit  $\geq 99,999$  Vol%.



### 3.2.2 Versuchsauswertung

Grundlage für die Beurteilung des Stofftransportes während der Entgasungsversuche ist die Bestimmung der Konzentrationsverläufe in den Entgasungsapparaten. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Konzentration der Polymerlösung beim *Blattrührer* zeitlich über die *Entgasungszeit*  $t$  und beim *Doppelschneckenextruder* örtlich über die *Entgasungslänge*  $z$  abnimmt.

#### Theoretische Erwartungen

Die Entgasung kann mit Gl. (2.45) als Produktionsterm

$$\sigma_c = -\frac{\dot{n}_i}{V_1} = -\frac{k_1 A}{V_1} (c_i - c_i^e(p_i)) \quad (3.31)$$

in der Stofftransportgleichung (2.16) aufgefasst werden, welcher den Stoffmengenfluss  $\dot{n}_i$  aus dem Flüssigkeitsvolumen  $V_1$  berücksichtigt. Für den *Blattrührer* (BR) gilt näherungsweise die Stoffbilanz (2.22) des diskontinuierlich betriebenen idealen Rührkessels. Für den *Doppelschneckenextruder* (DSE) gilt näherungsweise die Stoffbilanz (2.25) des idealen Strömungsrohrs. Die Axialströmungsgeschwindigkeit  $w$  ergibt sich aus der Länge  $L$  des Extruderabschnitts und der mittleren Verweilzeit  $\tau_L$  der flüssigen Phase in dem Abschnitt zu:

$$w = \frac{L}{\tau_L}, \quad \tau_L = \frac{V_1}{\dot{V}_1}. \quad (3.32)$$

Mit Gl. (3.31) ergeben sich nach Trennung der Veränderlichen folgende Stoffbilanzen:

$$\text{BR:} \quad \frac{dc_i}{c_i - c_i^e} = -\frac{k_1 A}{V_1} dt, \quad (3.33)$$

$$\text{DSE:} \quad \frac{dc_i}{c_i - c_i^e} = -\frac{k_1 A}{V_1 L} dz. \quad (3.34)$$

Unter der Annahme konstanter Entgasungsparameter in jeweils beiden Differentialgleichungen folgen als Lösung die dimensionslosen Konzentrationsverläufe:

$$\text{BR:} \quad C_t = \frac{c_i(t) - c_i^e}{c_{i,0} - c_i^e} = \exp\left(-\frac{k_1 A}{V_1} t\right), \quad (3.35)$$

$$\text{DSE:} \quad C_z = \frac{c_i(z) - c_i^e}{c_{i,\text{in}} - c_i^e} = \exp\left(-\frac{k_1 A}{V_1} \frac{z}{L}\right). \quad (3.36)$$

Verwendet man für den Blattrührer die zu Gl. (2.108) analoge *Extraktions-Zahl*

$$N_{\text{ext}} = \frac{k_1 A}{V_1} t, \quad (3.37)$$

muss die Endkonzentration  $c_{i,\text{end}}$  bei gleichen Werten für  $N_{\text{ext}}$  mit der Ausgangskonzentration  $c_{i,\text{out}}$  im Extruder übereinstimmen.

### Experimentelle Auswertung

Das Produkt aus flüssigkeitsseitigem Stoffdurchgangskoeffizient  $k_l$  und gesamter freier Oberfläche  $A$  soll durch die Experimente bestimmt werden. Die im Zeitintervall  $t_n - t_{n-1}$  entfernte Stoffmenge  $n_i$  bzw. der im Extruderabschnitt  $z_n - z_{n-1}$  entgasende Stoffmengenstrom  $\dot{n}_i$  lässt sich nach Gl. (2.45) zu

$$\text{BR: } n_i = \int_{t_{n-1}}^{t_n} \dot{n}_i dt = \int_{t_{n-1}}^{t_n} k_l A (c_i - c_i^e(p_i)) dt, \quad (3.38)$$

$$\text{DSE: } \dot{n}_i = k_l A (c_i - c_i^e(p_i))_{\text{lm}} \quad (3.39)$$

berechnen, wobei beim DSE für die mittlere logarithmische Konzentrationsdifferenz

$$(c_i - c_i^e(p_i))_{\text{lm}} = \frac{(c_i - c_i^e(p_i))_{z_{n-1}} - (c_i - c_i^e(p_i))_{z_n}}{\ln \frac{(c_i - c_i^e(p_i))_{z_{n-1}}}{(c_i - c_i^e(p_i))_{z_n}}} \quad (3.40)$$

gilt. Unter Berücksichtigung der Stoffbilanzen

$$\text{BR: } n_i = (n_{i,t_{n-1}} - n_{i,t_n})_l = (c_i V_l)_{t_{n-1}} - (c_i V_l)_{t_n}, \quad (3.41)$$

$$\text{DSE: } \dot{n}_i = (\dot{n}_{i,z_{n-1}} - \dot{n}_{i,z_n})_l = (c_i \dot{V}_l)_{z_{n-1}} - (c_i \dot{V}_l)_{z_n} \quad (3.42)$$

folgen mit den Gleichungen (3.38) und (3.39) die mittleren  $k_l A$ -Werte:

$$\text{BR: } (k_l A)_{\text{exp}} = \frac{(c_i \dot{V}_l)_{t_{n-1}} - (c_i \dot{V}_l)_{t_n}}{\int_{t_{n-1}}^{t_n} (c_i - c_i^e(p_i)) dt}, \quad (3.43)$$

$$\text{DSE: } (k_l A)_{\text{exp}} = \frac{(c_i \dot{V}_l)_{z_{n-1}} - (c_i \dot{V}_l)_{z_n}}{(c_i - c_i^e(p_i))_{\text{lm}}}. \quad (3.44)$$

Die Gleichgewichtskonzentrationen  $c_i^e$  werden über die Flory-Huggins Gleichung (2.36) aus dem Partialdruck  $p_i$  berechnet. Dieser ergibt sich nach dem Dalton-Gesetz (2.42) aus den Stoffmengenströmen der flüchtigen Komponente  $\dot{n}_i$  und des Stickstoffs  $\dot{n}_{N_2}$  zu

$$p_i = \frac{\dot{n}_i}{\dot{n}_i + \dot{n}_{N_2}} p_{\text{ges}} \quad (3.45)$$

und ist je nach Apparat ebenfalls zeit- bzw. ortsabhängig.

#### 3.2.3 Optimierungsmaßnahmen

Umfangreiche Vorversuche am Blattrührerversuchsstand haben gezeigt, dass bei der Durchführung von Entgasungsversuchen einige Dinge zu beachten sind. Dies betrifft vor allem die *Kühlfallen* aber auch die *Probenahme*. Wichtige Erkenntnisse dazu werden nachfolgend diskutiert.

### Kühlfallen

Der Einsatz von Kühlfallen ist unerlässlich, um eine Rückgewinnung des Freon113 zu gewährleisten. Als Kühlmedium wird flüssiger Stickstoff verwendet, welcher sich in *Dewargefäßen* befindet. Die Wahl der Kühlfallen beeinflusst maßgeblich die *gasseitigen Versuchsp Parameter* in der Entgasungsanlage:

- Der *Volumenstrom*  $\dot{V}_g$  sollte dabei variabel einstellbar sein und möglichst große Werte einnehmen können, um den Einfluss des gasseitigen Stofftransportwiderstand untersuchen zu können.
- Der *Gesamtdruck*  $p_{ges}$  muss über dem Umgebungsdruck  $p_U$  liegen, um eine Durchströmung der Anlage und der Kühlfallen aufgrund des Druckverlustes zu gewährleisten. In dem PDMS löst sich der gasseitige Stickstoff nach dem Henry-Gesetz (2.37) [Mer00]. Bei 25°C und Normaldruck beträgt die Löslichkeit von  $N_2$  etwa 0,19 mg/g PDMS [Mar09]. Reduziert sich der gasseitige Anlagendruck, führt das zu einer Übersättigung der Polymerlösung mit Stickstoff (vgl. Gl. (2.64)), welche ein Aufschäumen der Polymerlösung bewirkt [Hir17]. Der Stickstoff wirkt quasi als Schleppmittel und induziert dann eine Blasenentgasung. Daher sollten Druckschwankungen während der Entgasungsversuche vermieden werden. Außerdem sollte der Gesamtdruck  $p_{ges}$  nicht zu hoch gewählt werden, damit bei der Probenahme keine signifikanten Verluste durch den Drucksprung auf Umgebungsdruck  $p_U$  entstehen.

In den Kühlfallen findet ein Wärmetransport von der Gasphase zum flüssigen Stickstoff statt. Das Ziel ist die *quantitative Abscheidung* des Freon113 aus dem Gasstrom bei hoher Flexibilität der gasseitigen Versuchsp Parameter. Dazu wurden verschiedene Kühlfallenkonfigurationen untersucht. Abb. 3.12 zeigt die verwendeten Kühlfallentypen, welche sich im Wesentlichen in ihrer Größe unterscheiden. Durch den Einsatz von Füllkörpern kann

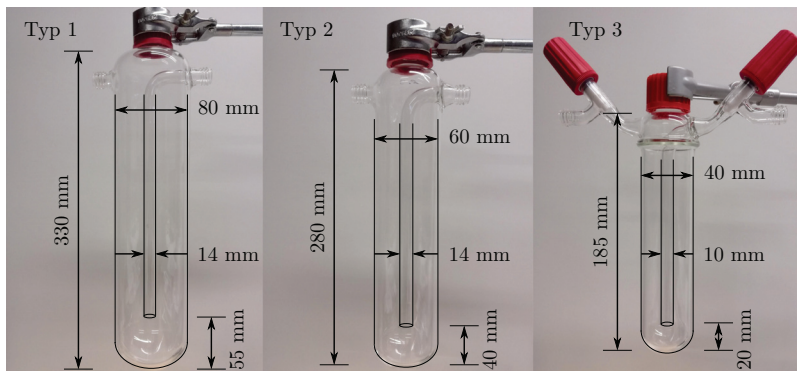
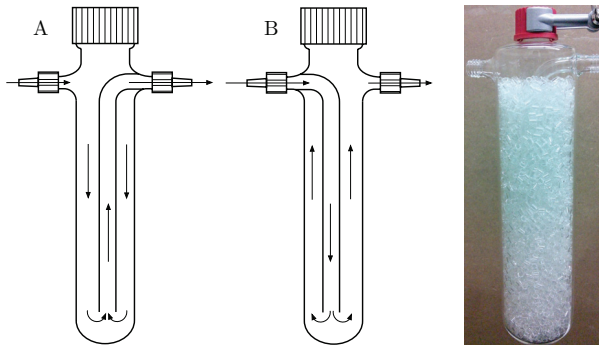


Abbildung 3.12: Eingesetzte Kühlfallentypen



**Abbildung 3.13:** Ergänzende Informationen zu den Kühlfallen. **Links:** Durchströmungsrichtung A und B. **Rechts:** Kühlfalle Typ 1 mit 100% Schüttungsanteil an Raschig-Ringen.

die spezifische Kühloberfläche erheblich vergrößert werden. Abb. 3.13 zeigt die beiden möglichen Durchströmungsrichtungen der Kühlfallen und eine zu 100% gefüllte Kühlfalle mit Raschig-Ringen (Größe: 6 x 6 mm).

Tabelle 3.7 zeigt welche gaseitigen Parameter aufgrund des Druckverlustes der kristallisierenden flüchtigen Komponente für unterschiedliche Kühlfallenkonfigurationen erreicht werden können. Bei dem Einsatz einer frischen (leeren) Kühlfalle steigt bei konstantem Gasvolumenstrom  $\dot{V}_g$  zunächst der Anlagendruckverlust<sup>1</sup>

$$\Delta p_{\text{Verlust}} = p_{\text{ges}} - p_U \quad (3.46)$$

an und erreicht nach gewisser Zeit einen quasistabilen Zustand. Entsprechende Verläufe für die Kühlfalle vom Typ 3 ohne Schüttung mit der Durchströmungsrichtung A sind in

**Tabelle 3.7:** Gaseitige Parameter im quasistabilen Zustand bei der Freon113 Abscheidung

Kühlfalle	Schüttungs- anteil	Durchströmungs- richtung	$\dot{V}_{g,\text{norm}}$ [L/min]	$\Delta p_{\text{Verlust}}$ [mbar]
Typ 3	0%	A	$\approx 5$	$\approx 800$
Typ 3	0%	B	$\approx 3$	$\approx 1100$
Typ 1	30%	A	$\approx 25$	$\approx 550$
Typ 1	70%	A	$\approx 25$	$\approx 550$
Typ 1	100%	A	$\approx 30$	$\approx 100$
Typ 1	100%	B	$\approx 25$	$\approx 550$

<sup>1</sup> Dieser liegt bei einem Gasstrom ohne flüchtige Komponente unter Verwendung der Kühlfallen vom Typ 1 mit 100% Schüttung, Durchströmungsrichtung A und  $\dot{V}_{g,\text{norm}} = 30 \text{ L/min}$  bei etwa 50 mbar, wobei der Kühlfalldruckverlust kleiner als 1 mbar ist.

[Hir17] zu finden. Danach steigt der Druckverlust in der Regel erst wieder an, wenn die Abscheidekapazität der Kühlfalle erreicht ist. Insgesamt ist der Kristallisationsprozess aber sehr störanfällig und kleine Veränderungen bei der Versuchsdurchführung können zu großen Veränderungen und Schwankungen im Druckverlust führen. Insbesondere der im Gasstrom mitgeführte Molmassenstrom  $\dot{n}_i$  der flüchtigen Komponente beeinflusst die genauen Werte. Die in Tabelle 3.7 angegebenen Werte geben daher nur Näherungswerte für die gasseitigen Parameter bei typischen Entgasungsversuchen an.

Bei der Verwendung von *Kühlfällen vom Typ 3 ohne Füllkörper* kristallisiert das Freon113 nach wenigen Sekunden *punktuell* am Innenröhrchen der Kühlfalle aus und führt daher wie Tabelle 3.7 zeigt zu hohen Druckverlusten. Trotzdem können mit solchen Konfigurationen quantitative Abscheidungen der flüchtigen Komponente erreicht werden. Dies konnte durch nachgeschaltete Kühlfällen und Vergleich mit den Konzentrationsmessungen nachgewiesen werden. Eine Verwendung der Kühlfällen vom Typ 1 und Typ 2 ohne Füllkörper führt allerdings zu großen Verlusten an flüchtiger Komponente, da das Innenröhrchen erst viel später verstopft. Bei den Kühlfällen mit Füllkörpern ist zu unterscheiden, ob der Schüttungsanteil bei 100% liegt oder darunter. Bei *teilgefüllten Kühlfällen* findet die Kristallisation hauptsächlich an der *Übergangsfläche* zur Schüttung statt. Der Druckverlust ist im Vergleich zu den anderen Konfigurationen moderat. Bei Kühlfällen mit *vollständiger Schüttung* reicht die Temperatur am Gaseintritt nicht aus, um das Freon113 zu kristallisieren. Das hat zur Folge, dass die Kristallisation *gleichmäßig* im gesamten *Schüttungsvolumen* stattfindet. Der Druckverlust in solchen Konfigurationen ist am geringsten. Alle Kühlfällen mit Schüttung erreichen ebenfalls quantitative Abscheidungen des Freon113.

Ein weiterer Effekt, der den möglichen Gasdurchsatz und die Abscheideleistung beeinflusst, ist die *Durchströmungsrichtung*. Die *Variante A* erweist sich bei allen Versuchen als vorteilhafter, da der Gasstrom mehr Zeit hat sich gleichmäßig und kontrolliert abzukühlen. Die *Variante B* kann keine quantitative Abscheidung gewährleisten. Die Verluste liegen teilweise im zweistelligen Prozentbereich.

Insbesondere bei der Verwendung von Kühlfällen mit Füllkörperschüttung ist darauf zu achten, diese innerhalb eines relativ engen Zeitfensters von 20 - 30 min vor dem Versuch in die mit flüssigem Stickstoff gefüllten Dewargefäße zu stellen. Bei einer geringeren *Vorkühlzeit* sind die Raschig-Ringe noch nicht ausreichend abgekühlt, um die effektive zusätzliche Kühloberfläche bereit zu stellen. Längere Vorkühlzeiten führen dazu, dass sich flüssiger Sauerstoff aus der Umgebungsluft in den Kühlfällen abscheidet. Da Sauerstoff gemäß Tabelle 3.8 einen höheren Siedepunkt als Stickstoff besitzt. Dies ist zum einen ein hohes Sicherheitsrisiko und kann zum anderen bei großen abgeschiedenen Sauerstoffmengen zu einer direkten Verstopfung der Kühlfalle bei einem Entgasungsversuch führen.

**Tabelle 3.8:** Siede- und Schmelztemperaturen bei Normaldruck [VDI13]

	$\vartheta_{\text{Siede}}$ [°C]	$\vartheta_{\text{Schmelz}}$ [°C]
Freon113	47,6	−36,3
Stickstoff	−195,8	−210,1
Sauerstoff	−183,0	−218,8

*Fazit:* Aufgrund der oben genannten Erkenntnisse aus den Vorversuchen werden für die Entgasungsversuche folgende Parameter für die Kühlfallen und die Gasströmung festgelegt:

- Betrieb aller Kühlfallen in Durchströmungsrichtung A und mit 100% Schüttungsanteil
- zweistufige Kühlfallenanordnung: Typ 1 (maximale Abscheidekapazität unter Versuchsbedingungen  $\approx 300$  g) gefolgt von Typ 2 (Sicherstellung der quantitativen Abscheidung)
- Vorkühlzeit der Kühlfallen beträgt 25 min
- Anlagendruck über ein Ventil vom Kühlfallenvordruck entkoppeln
- Anlagendruck  $p_{\text{ges}} = 1200$  mbar (Kompromiss aus ausreichendem Kühlfallenvordruck und geringem Übersättigungsgrad bei der Probenahme)
- Zwei parallele Kühlfallenausführungen, um bei Erreichen der Abscheidekapazität oder zu hohen Druckverlusten unterbrechungsfrei auf den anderen Strang umschalten zu können

### Probenahme

In Abschnitt 3.1.4 ist bereits auf die Fehleranfälligkeit der Konzentrationsmesswerte aufgrund der leichtflüchtigen Proben hingewiesen worden. Der Probenahmefehler lässt sich nahezu vollständig vermeiden, wenn die Proben direkt aus der Entgasungsanlage in die Schnappdeckelgläschen überführt werden. Dies wird durch *Edelstahl-Minikugelhähne* vom Typ *KH 18 MKIA ES E* der Firma *Landefeld* gewährleistet, welche an den Versuchsanlagen verwendet werden. Diese haben zudem den Vorteil, dass das *Totvolumen* mit weniger als 0,5 mL das Probenvolumen deutlich unterschreitet.



# KAPITEL 4

---

## Untersuchungen am Blattrührer

---

Die Polymerentgasung kann an unterschiedlichen verfahrenstechnischen Apparaten durchgeführt werden. Das Ziel dieser Arbeit liegt in einem näheren allgemeinen Verständnis des Stofftransportes in rotierenden Apparaten während der Filmentgasung. Dazu wurde eine spezielle Entgasungsanlage mit möglichst einfachem Versuchsaufbau aufgebaut [Her14; Hir15] und stetig weiterentwickelt. Es handelt sich dabei um einen Rührbehälter mit einem Blattrührer. Der Entgasungsapparat eignet sich als idealer Vergleichsapparat zur Prüfung möglicher Übertragungskriterien auf andere Maschinen, wie z.B. Entgasungsextrudern. Die Gültigkeit und die Grenzen des Oberflächenenerneuerungsmodells werden anhand von drei verschiedenen Methoden näher untersucht:

- *Entgasungsversuche*: Durch die Messung des Stoffdurchgangs nach Gl. (3.43) soll der Stofftransport im Verlauf des Entgasungsvorgangs quantifiziert werden.
- *Videoanalyse*: Gleichzeitig soll die Oberflächenenerneuerung nach Gl. (2.97) durch eine Videoanalyse der freien Oberflächen bestimmt werden.
- *Numerische Untersuchung*: Die numerische Modellierung beschränkt sich auf die Zweiphasenströmung. Die Ergebnisse sollen insbesondere mit der Videoanalyse verglichen und validiert werden.

### 4.1 Aufbau der Versuchsanlage

Die eingesetzte Versuchsanlage ist in Abb. 4.1 zu sehen. Der im Rührbehälter (1) befindliche Blattrührer wird über eine Welle durch einen Stirnrad-Schneckengetriebemotor (2) angetrieben. Die Rührerdrehzahl  $n$  (Genauigkeit:  $\Delta n = \pm 0,1 \text{ min}^{-1}$ ) wird über einen Frequenzumrichter eingestellt. Gasseitig (3) und am Boden des Behälters befinden sich mehrere Messstellen. Das Probenahmeventil (4) ist direkt in den Behälterboden eingeschraubt. Aufgrund der Wandstärke erhöht sich das Totvolumen leicht, liegt aber insgesamt mit unter 0,7 mL immer noch deutlich unterhalb des Probenahmenvolumens von ca. 1 mL. Der Rührbehälter ist über eine Flanschverbindung gasdicht an der Halteplatte der Anlage befestigt, sodass ein problemloses Befüllen und Entleeren der Anlage mit dem PDMS gewährleistet ist.



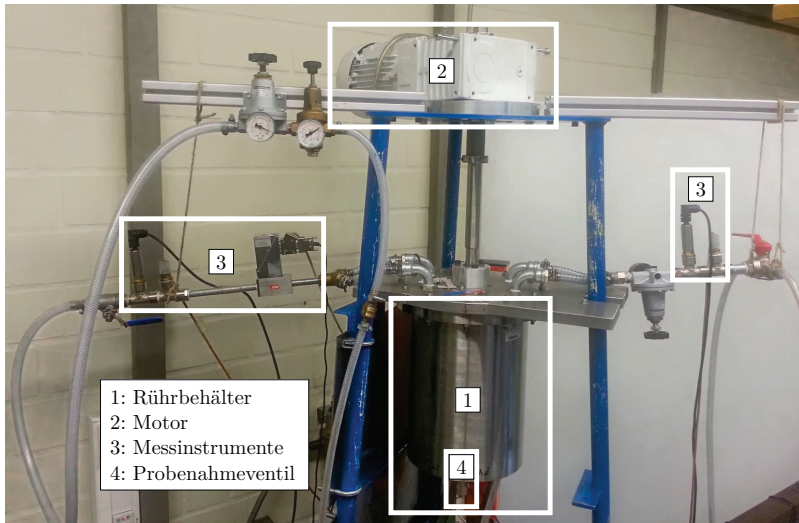


Abbildung 4.1: Foto der Blattrührerversuchsanlage

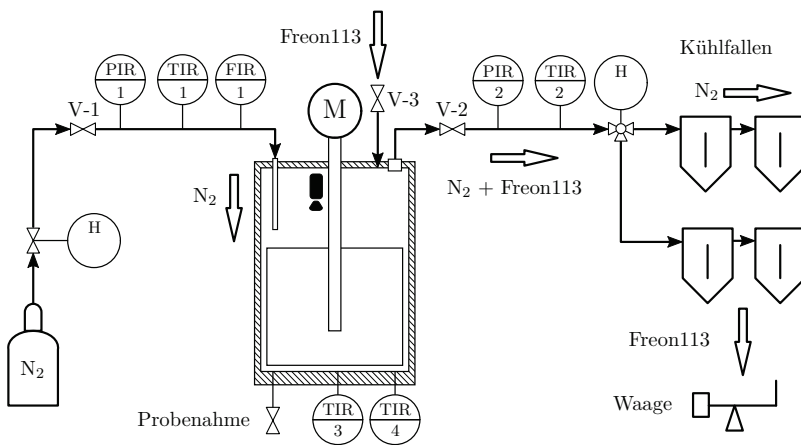


Abbildung 4.2: Anlagenschema des Entgasungsversuchsstands

Abb. 4.2 zeigt das Fließbild der Blattrühreranlage. Die Entgasung erfolgt, wie in Abschnitt 3.2 näher beschrieben, über einen Stickstoffpülstrom. An der Gaseingangsseite (1) und Gasausgangsseite (2) befindet sich je ein Präzisionsdruckregler (V-1 und V-2) vom Typ *DRF 31-1 G* der Firma *Landefeld*. Tabelle 4.1 zeigt die an der Anlage eingesetzten Messsensoren. Der Anlagendruck  $p_{\text{ges}}$  (PIR-1) wird über das Ventil V-1, der Gasnormvolumenstrom  $\dot{V}_{\text{g,norm}}$  (FIR-1) über das Ventil V-2 eingestellt. Über eine kompakte Kamera<sup>1</sup> mit zusätzlicher LED Beleuchtung können während der Entgasungsversuche Aufnahmen von den freien Oberflächen im Inneren des Rührbehälters gemacht werden (vgl. Abb. 4.4). Die Temperatur wird sowohl in der Gasphase als auch in der Flüssigkeitsphase gemessen. Die Kühlfallen dienen der Rückgewinnung des Freon113.

Abb. 4.3 zeigt die für die Zweiphasenströmung und die Entgasung relevanten geometrischen Parameter innerhalb des Rührbehälters. Die Größe der Anlage wurde so gewählt, dass sich in etwa gleich große freie Oberflächen wie beim Doppelschneckenextruder in Kapitel 5 ausbilden. Die Spaltmaße wurden zu 2 mm festgelegt, da kleinere Spalte aufgrund der Fertigungstoleranzen zu Problemen bei der Ausbildung von gleichmäßigen Pools führen<sup>2</sup>. Die Rührerwelle endet vor der Unterkante des Blattrührers, um die Strömung möglichst wenig zu stören. Der Gasstrom wird über zwei um 60° versetzte Düsen nahe der Blattoberkante eingeführt, um eine gute Anströmung beider Kammern zu gewährleisten. Die beiden Gasauslässe befinden sich jeweils direkt gegenüber von den Gaseinlässen. Die Kamera ist direkt an der Halteplatte nahe der Welle positioniert, um einen guten Überblick über die Entgasungskammern zu bekommen. Abb. 4.4 zeigt die freien Oberflächen aus Sicht der Kamera in einer der beiden Entgasungskammern. Der Blattrührer entspricht dabei einem vereinfachten zweigängigen Einschneckenextruder. An der aktiven Blattflanke bildet sich jeweils ein rotierender *Pool* aus und an der Behälterwand und dem Behälterboden wird ein *Film* ausgestrichen. Die Höhe  $h$  von Film und Pool kann jeweils an einer Skale<sup>3</sup> am Blattrührer und an der Behälterwand abgelesen werden.

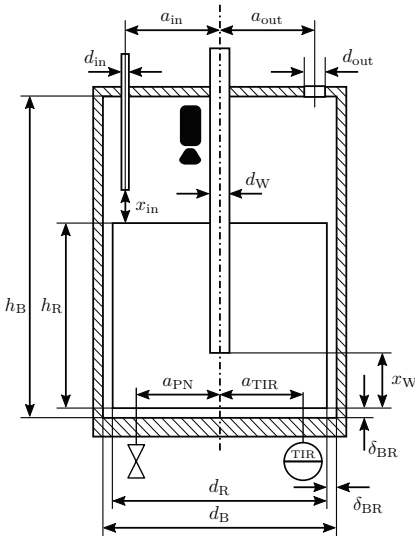
**Tabelle 4.1:** Messsensoren an der Entgasungsanlage

Typ	Firma und Modell	Messbereich	Genauigkeit
Thermischer Massendurchflussmesser	Bronkhorst F-111AC-50K-ABD-00_V	$\dot{V}_{\text{g,norm}} = 0,6 \dots 30 \text{ L/min}$	$\pm 0,5\%$ v. Istwert zzgl. $\pm 0,1\%$ v. Endwert
Piezoresistiver Drucksensor	Sensortechinics CTE8005AY0	$p = 0 \dots 5 \text{ bar}$	$\pm 0,1\%$ v. Endwert
Pt1000 Widerstandsthermometer	Otom Group EF6S-PT1000D-3.0-W	$\vartheta = -50 \dots 200^\circ\text{C}$	Klasse AA nach DIN EN 60751:2009-05

1 Action-Camcorder *Hero 4 Silver* der Firma *GoPro*

2 Unter Berücksichtigung der geometrischen Ähnlichkeit  $\delta/d_G = \delta_{\text{BR}}/d_B$  zum Doppelschneckenextruder ergibt sich mit den Werten in Tabelle 2.3 ein Spaltmaß von etwa 1 mm.

3 Begriff der DIN 1319-2:2005-10. Der Abstand zwischen zwei dünnen Linien beträgt hier jeweils 10 mm.



Rührerdurchmesser:	$d_R = 232 \text{ mm}$
Behälterdurchmesser:	$d_B = 236 \text{ mm}$
Rührerhöhe:	$h_R = 200 \text{ mm}$
Behälterhöhe:	$h_B = 330 \text{ mm}$
Wandstärke Rührer:	$e_{BR} = 3 \text{ mm}$
Spalt Rührer-Behälter:	$\delta_{BR} = 2 \text{ mm}$
Wellendurchmesser:	$d_W = 25 \text{ mm}$
Abstand Welle:	$x_W = 65 \text{ mm}$
Abstand Gaseinlass:	$x_{in} = 30 \text{ mm}$
Innendurchmesser Gaseinlass:	$d_{in} = 6,2 \text{ mm}$
Innendurchmesser Gasauslass:	$d_{out} = 29 \text{ mm}$
Achsabstand Gaseinlass:	$a_{in} = 100 \text{ mm}$
Achsabstand Gasauslass:	$a_{out} = 100 \text{ mm}$
Achsabstand Probenahme:	$a_{PN} = 108 \text{ mm}$
Achsabstand Messstelle 3:	$a_{TIR-3} = 9 \text{ mm}$
Achsabstand Messstelle 4:	$a_{TIR-4} = 108 \text{ mm}$

Abbildung 4.3: Geometrische Größen an der Blattrührerversuchsanlage

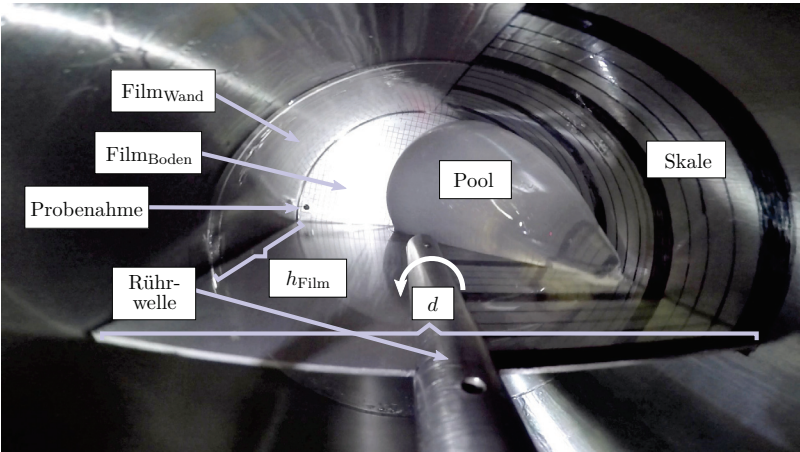


Abbildung 4.4: Blick in den Rührbehälter ( $V_l \approx 2,2 \text{ L}$ ,  $n = 15 \text{ min}^{-1}$ )

## 4.2 Entgasungsversuche

### 4.2.1 Versuchsdurchführung und Auswertung

#### Versuchsdurchführung

Die Entgasungsversuche erfolgen nach dem in Abschnitt 3.2 vorgestellten Konzept. Folgende Arbeitsschritte sind für den Blattrührer spezifisch:

- *Vorbereitung:* Startpunkt für die Stofftrennung ist eine homogene Polymerlösung. Dazu wird zunächst entweder reines oder aus vorherigen Versuchen entgastetes PDMS der Masse  $m_P$  in den leeren Rührbehälter eingewogen. Dieser wird danach an der Halteplatte befestigt und bei 1 bar Überdruck auf Dichtigkeit überprüft. Unerwünschte Luftbestandteile wie Feuchtigkeit werden durch das Spülen der Anlage mit Stickstoff entfernt. Durch kurzzeitiges Öffnen des Ventils V-3 wird gekühltes Freon113 der Masse  $m_i$  über einen kalten Trichter zugewogen. Im Anschluss wird der Behälterinhalt für 3 h bei der Drehzahl  $n = 10 \text{ min}^{-1}$  homogenisiert. Danach wird der Blattrührer gestoppt, sodass das Fluid für 8 h ruhen kann. Insbesondere durch das Einwiegen des PDMS entstehen einige Gasblasen in der Flüssigkeit, die sich während der Ruhezeit wieder vollständig abtrennen.
- *Durchführung:* Damit sich stationäre Zustände im Behälter einstellen können, wird 1 h vor Versuchsbeginn der Anlagendruck  $p_{\text{ges}}$  auf 1200 mbar und die gewünschte Rührerdrehzahl  $n$  nach Versuchsplan eingestellt. Kurz vor dem Entgasungsstart werden zehn Proben aus der Anlage entnommen, um die Anfangskonzentration zu bestimmen. Aufgrund des sich einstellenden thermodynamischen Gleichgewichts im Behälter entstehen auch hier analog zu den in Abschnitt 3.1.4 vorgestellten Referenzproben Verluste<sup>1</sup> aus der Flüssigkeit in das Gasvolumen

$$V_g \approx 14,4 \text{ L} - V_l. \quad (4.1)$$

Die Entgasung startet mit der Durchströmung der Anlage bei einem konstanten Gasnormvolumenstrom  $\dot{V}_{g,\text{norm}}$ . Zu definierten Zeitpunkten<sup>2</sup> werden je zehn Proben entnommen, um die Konzentrationsabnahme in der Flüssigkeit zu messen. Der Versuch endet bei Konzentrationen nahe null. Die Messdatenerfassung erfolgt über das grafische Programmiersystem *LabVIEW* der Firma *National Instruments*. Dazu wurde ein Entgasungsmessprogramm entwickelt.

- *Nachbereitung:* Nach dem Versuch werden der Gasstrom sowie der Rührer gestoppt und der Druck aus der Anlage abgelassen. Das entgaste PDMS wird aus dem abgetrennten Behälter entleert und zurückgewogen.

1 Bei einem eingewogenen Massenanteil  $w_i = 0,1 \text{ g/g}$  liegt der Verlust für die durchgeführten Entgasungsversuche bei  $(0,3 \dots 1,2) \cdot 10^{-2} \text{ g/g}$  bzw.  $10,9 \dots 13,1 \text{ g}$ .

2 Die Probenahme der zehn Proben dauert insgesamt ca. 240 s. Das genaue Zeitintervall wird bei der Probenahme jeweils notiert.

### Auswertung

Der Stoffdurchgang nach Gl. (3.43) wird für die jeweils zwischen den Probenahmen vorliegenden Zeitintervalle berechnet. Da insbesondere die Konzentrationsmesswerte nur zu diskreten Zeitpunkten vorliegen, wird das Integral über die Konzentrationstriebkraft vereinfacht. Für kleine Zeitintervalle sind die Kurvenverläufe von  $c_i$  und  $c_i^e(p_i)$  linear, sodass

$$(k_1 A)_{\text{exp}} = \frac{\dot{n}_i}{c_{i,n} - c_{i,n}^e(p_i)}, \quad \dot{n}_i = \frac{(c_i V_1)_{t_{n-1}} - (c_i V_1)_{t_n}}{t_n - t_{n-1}} \quad (4.2)$$

mit den mittleren Werten in dem Zeitintervall  $t_n - t_{n-1}$  gilt:

- Der *mittlere Stoffmengenstrom*  $\dot{n}_i$  in Gl. (4.2) lässt sich mit den Konzentrationsumrechnungen aus den Gleichungen (2.38) und (2.41) auch über die direkt messbaren Größen

$$\dot{n}_i = \frac{(X_i m_P)_{t_{n-1}} - (X_i m_P)_{t_n}}{M_i(t_n - t_{n-1})}, \quad X_i = \frac{w_i}{1 - w_i} = \frac{m_i}{m_P} \quad (4.3)$$

darstellen. Die Beladung  $X_i$  ist hierbei eine alternative Darstellung des Massenanteils  $w_i$ . Die erste der jeweils zehn Proben einer Probenahme wird bei der Auswertung nicht berücksichtigt, da diese aufgrund des Totvolumens des Probenahmeventils nicht repräsentativ für die jeweils aktuelle Polymerzusammensetzung ist. Von den restlichen neun Proben erfolgt die Messwertbestimmung wie in Abschnitt 3.1.4 beschrieben (Grubbs-Ausreißertest, Mittelwert, Korrekturfunktion). Für die beiden Messzeitpunkte der Probenahme  $t_{n-1}$  und  $t_n$  wird jeweils der Beginn der sechste Probe gewählt. Die Masse an PDMS  $m_P$  ist über die Einwaage und die gemessenen Probenahmeverluste zu beiden Zeitpunkten bekannt. Dadurch lässt sich die Messgenauigkeit gemäß Fehlerfortpflanzung zu

$$\begin{aligned} \frac{\Delta \dot{n}_i}{\dot{n}_i} &= \frac{\Delta M_i}{M_i} + \frac{\Delta t_{n-1} + \Delta t_n}{t_n - t_{n-1}} + \frac{\Delta m_i}{m_i}, \\ \frac{\Delta m_i}{m_i} &= \frac{(X_i \Delta m_P + \Delta X_i m_P)_{t_{n-1}} + (X_i \Delta m_P + \Delta X_i m_P)_{t_n}}{(X_i m_P)_{t_{n-1}} - (X_i m_P)_{t_n}}, \\ \frac{\Delta X_i}{X_i} &= \frac{\Delta w_i}{w_i} + \frac{\Delta w_i}{1 - w_i}, \end{aligned} \quad (4.4)$$

$$\text{mit } \Delta t = \pm 12 \text{ s}, \Delta m_P = \pm 1 \text{ g}, \Delta w_i = \frac{\Delta w_{i,\text{kor}}}{\sqrt{n_{\text{Proben}}}}, \Delta M_i = \pm 0,1 \text{ g/mol}$$

bestimmen. Der Zeitfehler entspricht etwa der halben Dauer zwischen zwei Probenahmen und ist vor allem bei Entgasungsbeginn mit insgesamt 3% bis 9% (je nach Versuch) relevant; sinkt dann aber schnell auf unter 1%. Der Massenfehler liegt bei etwa einer Probenmasse und wirkt sich in Kombination mit dem Fehler für den gemessenen Massenanteil  $w_i$  auf den Fehler für die entfernte Masse  $m_i$  aus. Dieser

liegt je nach Versuch und Zeitintervall bei 5% bis 10% und geht bei Entgasungsende gegen den Grenzwert unendlich. Der Fehler für die molare Masse ist ein Schätzwert der Literaturdaten und im Vergleich zu den anderen Fehlern vernachlässigbar gering.

- Die *mittlere Konzentration*  $c_i$  in Gl. (4.2) lässt sich mit Gl. (2.41) und den Dichten aus Tabelle 3.1 bei 25°C über

$$c_i = \frac{1}{2M_i}((w_i\bar{\rho})_{t_{n-1}} + (w_i\bar{\rho})_{t_n}) \quad (4.5)$$

berechnen. Die Messgenauigkeit<sup>1</sup> gemäß Fehlerfortpflanzung liegt bei

$$\frac{\Delta c_i}{c_i} = \frac{\Delta M_i}{M_i} + \frac{(w_i\Delta\bar{\rho} + \Delta w_i\bar{\rho})_{t_{n-1}} + (w_i\Delta\bar{\rho} + \Delta w_i\bar{\rho})_{t_n}}{(w_i\bar{\rho})_{t_{n-1}} + (w_i\bar{\rho})_{t_n}}, \quad (4.6)$$

mit  $\Delta w_i$  und  $\Delta M_i$  aus Gl. (4.4) und  $\Delta\bar{\rho} = \pm 4 \text{ kg/m}^3$ . Die mittlere Dichte  $\bar{\rho}$  ist eine Funktion des Massenanteils  $w_i$  und der Temperatur  $T$ . Für die Auswertung wird nur der Konzentrationseinfluss berücksichtigt, da alle Versuche bei  $\vartheta = (25 \pm 3)^\circ\text{C}$  durchgeführt wurden. Der Temperatureinfluss und der Fortpflanzungsfehler von  $w_i$  auf die mittlere Dichte stecken in dem Fehler  $\Delta\bar{\rho}$ .

- Die *mittlere Ersatzkonzentration*  $c_i^e(p_i)$  in Gl. (4.2) lässt sich nur in mehreren Schritten aus den Messdaten berechnen. Zunächst wird der Partialdruck  $p_i$  nach Gl. (3.45) mit dem Ergebnis aus Gl. (4.3) und den jeweils im Zeitintervall mittleren Messdaten für  $p_{\text{ges}}$  und  $\dot{V}_{\text{g,norm}}$  nach dem idealen Gasgesetz berechnet. Die Messgenauigkeit dieser Größe berechnet sich gemäß Fehlerfortpflanzung zu

$$\frac{\Delta p_i}{p_i} = \frac{\Delta \dot{n}_i}{\dot{n}_i} + \frac{\Delta \dot{n}_i + \Delta \dot{n}_{\text{N}_2}}{\dot{n}_i + \dot{n}_{\text{N}_2}} + \frac{\Delta p_{\text{ges}}}{p_{\text{ges}}} \quad (4.7)$$

mit  $\Delta p_{\text{ges}} = \pm 35 \text{ mbar}$  und den Fehlern nach Gl. (4.4) und Tabelle 4.1. Die Messtelle PIR-1 befindet sich vor der eigentlichen Entgasungszone. Insbesondere bei hohen Gasgeschwindigkeiten sorgen die Gaseinlassdüsen für einen zusätzlichen Druckverlust<sup>2</sup>. Daher wird der Anlagendruckfehler  $\Delta p_{\text{ges}}$  konservativ gewählt. Die Aktivität  $a_i$  nach Gl. (2.31) hat dabei den Fehler

$$\frac{\Delta a_i}{a_i} = \frac{\Delta p_i}{p_i} + \frac{\Delta p_i^0(\Delta T)}{p_i^0(T)}, \quad (4.8)$$

mit  $\Delta p_i^0(\Delta T = \pm 0,15 \text{ K}) = \pm 3 \text{ mbar}$ .

Die Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks  $p_i^0$  wird mit den Daten nach [Lem13]

1  $\Delta c_i < \pm 4 \text{ mol/m}^3$  für alle Messpunkte.

2 Aus Vorversuchen ist bekannt, dass der maximale Druckverlust von PIR-1 zu PIR-2 bei  $\dot{V}_{\text{g,norm}} = 30 \text{ L/min}$  und vollständig geöffnetem Ventil V-2 bei 35 mbar liegt. Der Druckverlust von PIR-1 bis in den Behälter sollte deutlich unter diesem Wert liegen.

berücksichtigt<sup>1</sup>. Die Referenztemperatur ist die mittlere Temperatur der Messstellen TIR-3 und TIR-4 in dem Zeitintervall. Über die Flory-Huggins Gleichung (2.36) wird aus der Aktivität  $a_i$  der Volumenanteil<sup>2</sup>  $\phi_i$  bestimmt. Die nichtlineare Fehlerfortpflanzung wird zu

$$\frac{\Delta\phi_i}{\phi_i} = \frac{\Delta a_i}{a_i} + 0,05 \quad (4.9)$$

mit der maximalen Abweichung zum linearen Henry-Gesetz geschätzt. Im letzten Schritt erfolgt die Konzentrationsumrechnung

$$c_i = \phi_i \rho_i(T) / M_i \quad (4.10)$$

mit vernachlässigbar kleinen Fehlern, da die Temperaturabhängigkeit der Dichte  $\rho_i$  mit den Daten nach [Lem13] berücksichtigt wird. Daher ergibt sich aus den Gleichungen (4.7) bis (4.9) die Messgenauigkeit gemäß Fehlerfortpflanzung zu

$$\frac{\Delta c_i^e(p_i)}{c_i^e(p_i)} = \frac{\Delta \dot{n}_i}{\dot{n}_i} + \frac{\Delta \dot{n}_i + \Delta \dot{n}_{N_2}}{\dot{n}_i + \dot{n}_{N_2}} + \frac{\Delta p_{\text{ges}}}{p_{\text{ges}}} + \frac{\Delta p_i^0(\Delta T)}{p_i^0(T)} + 0,05 \quad (4.11)$$

Unter Berücksichtigung der zuvor dargestellten Einzelfehler in den Gleichungen (4.4), (4.6) und (4.11) erhält man insgesamt als *Messgenauigkeit* für den Stoffdurchgang gemäß *Fehlerfortpflanzung*:

$$\frac{\Delta(k_l A)_{\text{exp}}}{(k_l A)_{\text{exp}}} = \frac{\Delta \dot{n}_i}{\dot{n}_i} + \frac{\Delta c_i + \Delta c_i^e(p_i)}{c_i - c_i^e(p_i)}. \quad (4.12)$$

#### 4.2.2 Ergebnisse

Tabelle 4.2 zeigt eine Übersicht der durchgeführten Entgasungsversuche mit chronologischer Versuchsnummer. Zunächst wurden die Versuche 1' bis 5' durchgeführt [Nor17]. Das Ziel der Versuche war es, den Einfluss des gaseitigen Stofftransportwiderstandes durch Variation des Gasvolumenstroms  $\dot{V}_g$  zu untersuchen. Darauf aufbauend wurde in den Versuchen 1 bis 18 der Einfluss von Drehzahl  $n$  und Füllgrad auf die Entgasung untersucht [Wil17], um die Gültigkeit des Oberflächenerneuerungsmodells beurteilen zu können. Eine sinnvolle Definition des Füllgrads ist für die Blattrühreranlage schwierig; daher diente die Einwaage an PDMS  $m_P$  als abgeleiteter Parameter für den Füllgrad. Abschließend wurden noch die ergänzenden Versuche 1'' bis 3'' durchgeführt [Fan18], um den Konzentrationseinfluss auf den Stofftransport bzw. den Diffusionskoeffizienten genauer einschätzen zu können. Die Rohdaten zu den in Tabelle 4.2 aufgelisteten Versuchen befinden sich im Anhang A.1.

<sup>1</sup> Eine isotherme Betrachtung des Dampfdruckes mit  $\vartheta = 25^\circ\text{C}$  führt auf relative Fehler von bis zu 13%.

<sup>2</sup> Das Henry-Gesetz führt bei den vorliegenden Messdaten zu relativen Fehlern von bis zu 5%.

**Tabelle 4.2:** Übersicht der Entgasungsversuche am Blattrührer

Versuch	$m_P$ [g]	$w_i$ [g/g]	$n$ [min <sup>-1</sup> ]	$\dot{V}_{g,norm}^*$ [L/min]
1'	2010	0,100	10	30,2 ± 1,3
2'				15,1 ± 1,4
3'				5,0 ± 0,8
4'				18,6 ± 2,9
5'				19,9 ± 1,6
1	2010	0,100	20	16,9 ± 6,3
2				19,6 ± 1,8
3	2010	0,100	5	20,1 ± 1,4
11				20,2 ± 1,1
4	2010	0,100	15	16,3 ± 1,2
12				20,3 ± 0,6
5	3015	0,100	5	15,2 ± 0,8
13				20,2 ± 1,1
6	3015	0,100	10	19,4 ± 2,1
14				20,2 ± 1,0
7	3015	0,100	15	20,2 ± 1,4
15				20,4 ± 1,3
8	1005	0,100	5	16,5 ± 1,8
16				31,2 ± 0,8
9	1005	0,100	10	20,3 ± 0,6
17				25,7 ± 2,9
10	1005	0,100	15	20,3 ± 1,0
18				30,4 ± 0,5
1''	2010	0,050	15	19,4 ± 2,9
2''			5	20,3 ± 1,0
3''			10	19,8 ± 2,4

\* Mittelwert ± Standardabweichung über die gesamte Versuchsdauer

' Vorversuche zum gaseitigen Stofftransportwiderstand

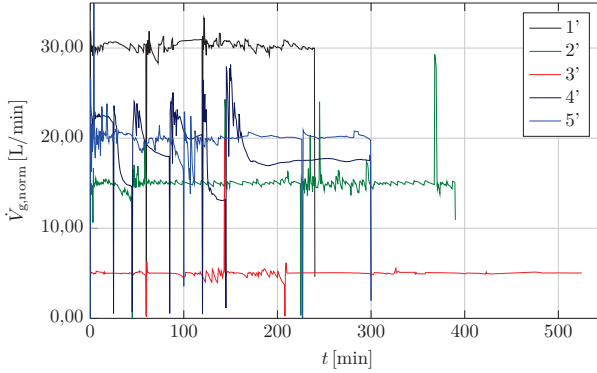
" ergänzende Versuche zum Konzentrationseinfluss

### Vorversuche

Die Vorversuche wurden alle bei dem Referenzfüllgrad - charakterisiert über die Einwaage an PDMS ( $m_P = 2010$  g) - und der Referenzdrehzahl ( $n = 10$  min<sup>-1</sup>) durchgeführt. Der zugewogene Massenanteil an Freon113 beträgt jeweils 0,100 g/g. Der Gasvolumenstrom  $\dot{V}_g$  wurde zwischen den Versuchen variiert und innerhalb des Versuches möglichst konstant gehalten. Abb. 4.5 zeigt die dazu aufgezeichneten Messwerte. Bei manchen Versuchen wie z.B. Versuch 4' waren die Gasstromschwankungen aufgrund des störanfälligen Kristallisationsprozesses in den Kühlfallen größer als in anderen Versuchen. Näheres dazu ist in Abschnitt 3.2.3 nachzulesen. In Tabelle 4.2 können solche Versuche anhand der großen Standardabweichung des Gasstroms  $\dot{V}_g$  identifiziert werden.

Abb. 4.6 zeigt die Ergebnisse der Entgasungsvorversuche, welche wie in Abschnitt 4.2.1 beschrieben, durchgeführt und ausgewertet worden sind. Der in der Flüssigkeit gemessene Massenanteil  $w_i$  in Abb. 4.6(a) liegt zu Beginn der Entgasung wie erwartet aufgrund des sich einstellenden Gas-Flüssigkeit-Gleichgewichts unterhalb der theoretischen Einwaage.





**Abbildung 4.5:** Gemessene Gasnormvolumenströme  $\dot{V}_{g,\text{norm}}$  der Vorversuche

Gleichzeitig ist zu erkennen, dass die Entgasung mit steigendem Gasstrom schneller abläuft.

Abb. 4.6(b) bis 4.6(d) zeigen jeweils die für die Zeitintervalle  $t_n - t_{n-1}$  zwischen zwei Probenahmen berechneten *mittleren Werte* für den Stoffmengenstrom  $\dot{n}_i$ , für die Konzentration  $c_i$  und für die Ersatzkonzentration  $c_i^e(p_i)$ . Der Stoffmengenstrom  $\dot{n}_i$  ist für alle Versuche mit Gasströmen  $\dot{V}_g$  oberhalb von 15 L/min mit Ausnahme des zweiten Wertes für Versuch 2' im Rahmen der Messgenauigkeit gleich. Die Ersatzkonzentration  $c_i^e(p_i)$  verhält sich für diese Versuche näherungsweise antiproportional zum Gasvolumenstrom  $\dot{V}_g$ . Dieses Verhalten ist nach Gl. (3.45) zu erwarten, da der Stoffmengenanteil  $y_i$  an flüchtiger Komponente in der Gasphase gering ist und in diesem Fall der Partialdruck  $p_i$  näherungsweise antiproportional zum Stoffmengenstrom Stickstoff  $\dot{n}_{N_2}$  ist.

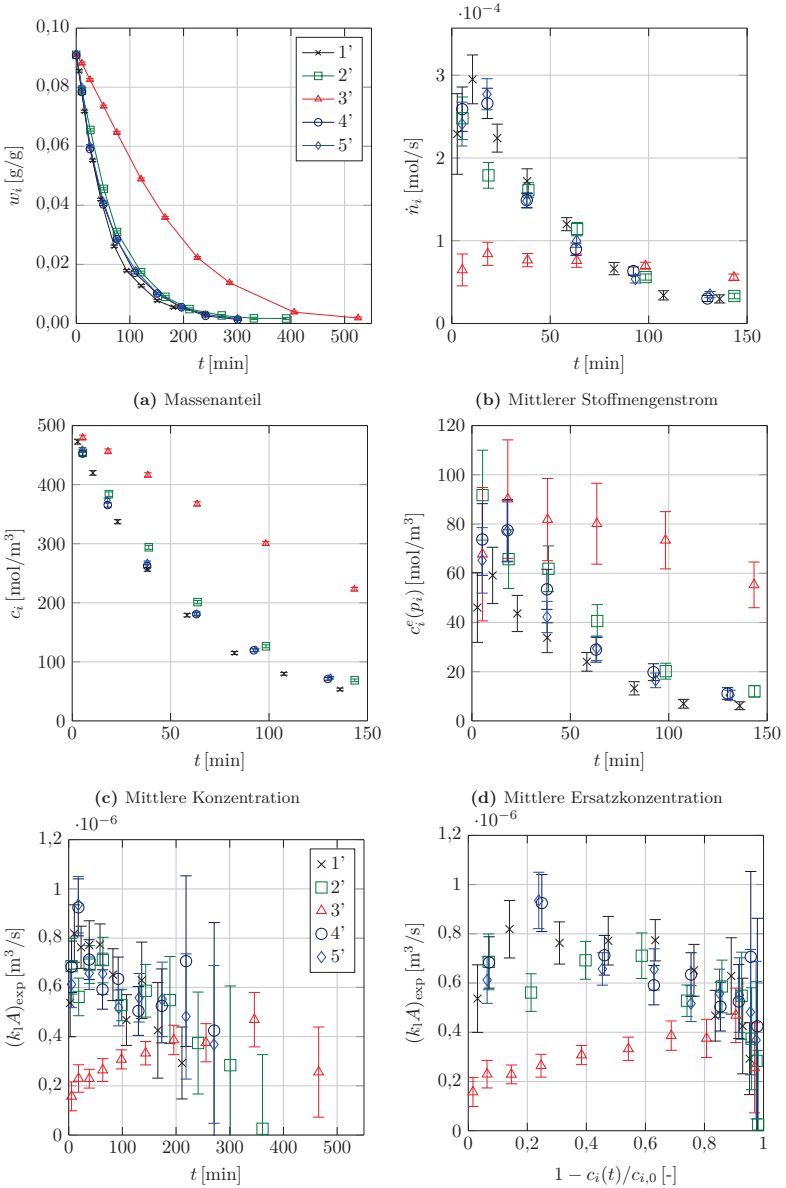
Abb. 4.6(e) zeigt den *mittleren Stoffdurchgang* über die Entgasungszeit  $t$ . Diese Darstellung hat den Nachteil, dass Versuche mit unterschiedlicher Entgasungsdauer schlecht vergleichbar sind und die Messwerte am Anfang des Entgasungsprozesses sehr eng beieinander liegen. Durch die Darstellung der Daten über den *Entgasungsgrad*

$$1 - \frac{c_i(t)}{c_{i,0}} \quad (4.13)$$

kann dieser Umstand vermieden werden (vgl. Abb. 4.6(f)).

In Abb. 4.6(b) und 4.6(d) fällt zudem auf, dass die Werte im ersten Zeitintervall  $t_1 - t_0$  deutlich vom Verlauf der restlichen Werte nach unten abweichen<sup>1</sup>. Dieses Verhalten lässt sich mit der *Sättigung des Gasraumes* durch die flüchtige Komponente während der Misch- und Ruhezeit im Rahmen der Versuchsvorbereitung erklären. Bei Entgasungsstart muss die erhöhte Gaskonzentration durch den Stickstoffstrom zunächst verdünnt werden. Nimmt man

<sup>1</sup> Ausnahme ist wieder der Versuch 2'.



Gasnormvolumenstrom  $\dot{V}_{g,norm} \approx 30 \text{ L/min}$ ,  $15 \text{ L/min}$ ,  $5 \text{ L/min}$ ,  $19 \text{ L/min}$ ,  $20 \text{ L/min}$ ,

**Abbildung 4.6:** Einfluss des Gasnormvolumenstroms  $\dot{V}_{g,norm}$  auf das Entgasungsverhalten

die Verweilzeitverteilung eines idealen Rührkessels an, ist dieser Effekt bei allen Versuchen nur für das erste Zeitintervall  $t_1 - t_0$  relevant<sup>1</sup>. Für die mittlere Ersatzkonzentration  $c_i^e(p_i)$  in Gl. (4.2) muss dann in diesem Zeitintervall für den mittleren Partialdruck  $p_i$  nach Gl. (3.45) die zusätzliche Stoffmenge

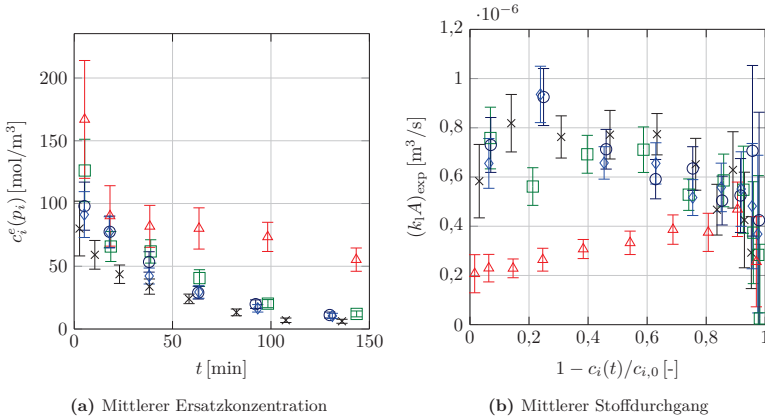
$$n_{i,0,\text{Sättigung}} = \frac{p_i(w_i) V_g(V_1)}{RT} \quad (4.14)$$

mit Gl. (4.1) für das Gasvolumen  $V_g$  und der Flory-Huggins Gleichung (2.36) für das Gleichgewicht berücksichtigt werden. Wird die Sättigung des Gasraums nach Gl. (4.14) berücksichtigt, verschiebt sich jeweils der erste Wert für die Ersatzkonzentration  $c_i^e(p_i)$  und damit jeweils der erste Wert für den Stoffdurchgang  $(k_1A)_{\text{exp}}$  leicht nach oben (vgl. Abb. 4.7(b)). Nachfolgend wird dieser Effekt bei der Auswertung immer berücksichtigt.

Im Rahmen der Messgenauigkeit liegen alle Stoffdurchgangswerte für die Versuche mit Gasnormvolumenströmen

$$V_{g,\text{norm}} > 15 \text{ L/min} \quad (4.15)$$

mit Ausnahme des zuvor erwähnten Messwertes für Versuch 2' übereinander. Für noch größere Gasvolumenströme  $V_g$  ist die Entgasung nur aufgrund der erhöhten Triebkraft geringfügig schneller. Die Messwerte legen nahe, dass der gaseitige Stofftransportwiderstand an der Blattrührerentgasungsanlage unter Voraussetzung von Gl. (4.15) vernachlässigbar klein ist.



**Abbildung 4.7:** Vorversuche mit Korrektur nach Gl. (4.14) für das Zeitintervall  $t_1 - t_0$

<sup>1</sup> Der Versuch 3' weist nach dem Verweilzeitmodell des idealen Rührkessels am Ende des ersten Zeitintervalls  $t_1 - t_0$  mit 2,2% die höchste relative Restkonzentration in der durchspülten Gasphase auf.

### Hauptversuche

Die Versuche 1 bis 18 wurden alle mit vernachlässigbar kleinem gaseitigen Stofftransportwiderstand nach Gl. (4.15) durchgeführt. Dabei wurden je drei Drehzahlen und je drei Füllgrade in den Entgasungsversuchen in jeder möglichen Kombination untersucht. Für jede Drehzahl-Füllgrad Kombination wurden jeweils zwei unabhängige Versuche durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit der Versuche zu prüfen.

Abb. 4.8 zeigt die Messergebnisse der Versuche in der Übersicht. Zum einen sind die Messwerte dargestellt, zum anderen eine lineare Ausgleichskurve der Messwerte aus jeweils zusammengehörenden Erst- und Wiederholungsversuch nach

$$\ln(k_1 A) = \left(1 - \frac{c_i(t)}{c_{i,0}}\right) \ln M + \ln(k_1 A)_0. \quad (4.16)$$

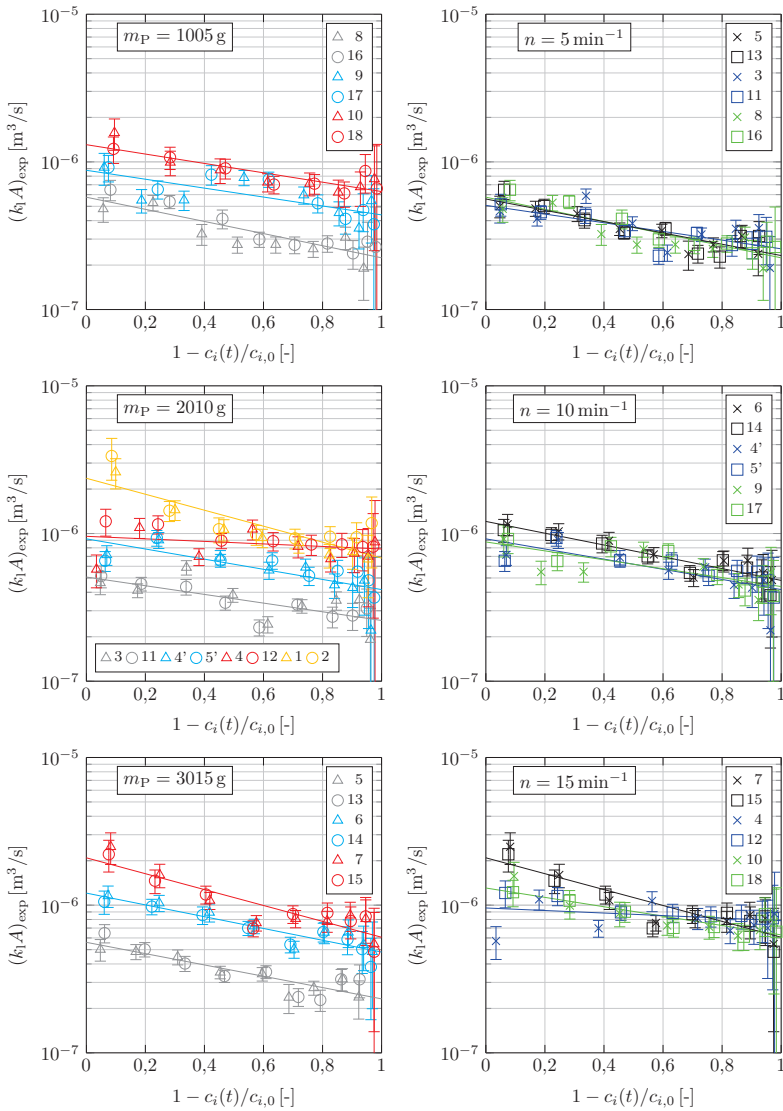
In nicht-logarithmischer Darstellung entspricht das der Gleichung

$$k_1 A = (k_1 A)_0 M^{\left(1 - \frac{c_i(t)}{c_{i,0}}\right)} \quad (4.17)$$

mit dem *vorexponentiellen Faktor*  $(k_1 A)_0$ , welcher dem extrapolierten Stoffdurchgangswert  $k_1 A$  zu Anfang des Versuches entspricht, und dem *Parameter*  $M$ , welcher die Änderung des Anfangswertes im Verlauf der Entgasung beschreibt. Bei allen Entgasungsversuchen nimmt der Stoffdurchgangswert  $k_1 A$  während der Entgasung eindeutig ab.

Die *Reproduzierbarkeit* der Entgasungsversuche zwischen Erst- und Wiederholungsversuch ist im Rahmen der Messgenauigkeit bis auf wenige Ausreißer in Abb. 4.8 nachgewiesen. Insbesondere der Versuch 4 weist im ersten und dritten Zeitintervall Ausreißerwerte auf, welche den Verlauf der Ausgleichsfunktion stark beeinflussen. Der *Fehler*  $\Delta(k_1 A)_{\text{exp}}$  steigt für hohe Entgasungsgrade stark an, da nach den Gleichungen (4.4) und (4.6) die Konzentrationsunterschiede in den Zeitintervallen bezogen auf die Messgenauigkeit des Massenanteils  $\Delta w_i$  zu gering werden.

Nach Abb. 4.8 ist der *Einfluss des Füllgrads* auf die Entgasung sehr gering und im Rahmen der Messgenauigkeit kaum bestimmbar. Der *Einfluss der Drehzahl* auf die Entgasung ist dagegen anhand der Messdaten eindeutig zu erkennen. Das in Gl. (4.17) vorgestellte *empirische Modell* scheint zudem das Entgasungsverhalten recht gut zu beschreiben. Abb. 4.9 zeigt die aus den Messdaten ermittelten Modellparameter. Die Fehlerbalken zeigen, wo die Modellparameter bei einer Einzelauswertung maximal liegen. Einzig die Versuche 1 und 2 mit der Drehzahl  $n = 20 \text{ min}^{-1}$  weichen stark vom linearen Verhalten in der logarithmischen Darstellung in Abb. 4.8 ab. Zu Beginn ist die Abnahme stärker und flacht dann im Verlauf der Entgasung stark ab. Eine ähnliche Tendenz ist auch bei den Versuchen mit der Drehzahl  $n = 15 \text{ min}^{-1}$  und hier insbesondere bei den Versuchen 7 und 15 mit der Einwaage  $m_P = 3015 \text{ g}$  zu sehen. Dementsprechend verläuft die Ausgleichsgerade dieser Versuche steiler und erklärt den signifikant kleineren *Steigungsparameter*  $M$  in Abb. 4.9 im Vergleich zu den restlichen Daten. Des Weiteren weicht der Wert für  $M$  bei den Versuchen



Die genauen Versuchsparameter sind in Tabelle 4.2 zu finden.

**Abbildung 4.8:** Einfluss von Füllgrad und Drehzahl auf den mittleren Stoffdurchgang

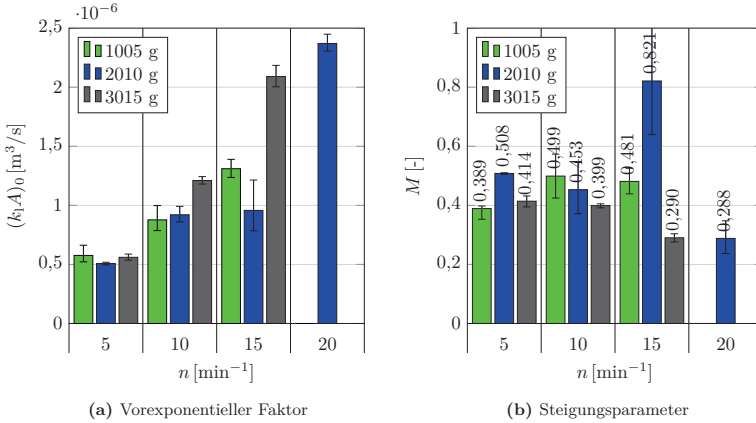


Abbildung 4.9: Ermittelte Modellparameter nach Gl. (4.17)

4 und 12 auffällig in die andere Richtung ab, was vor allem auf den Ausreißerversuch 4 zurückzuführen ist. Bei den meisten Versuchen sinkt der Stoffdurchgangswert allerdings gegen Ende der Versuchsdauer auf ca. 45% des Anfangswerts ab. Der *extrapolierte Vorfaktor*  $(k_1 A)_0$  steigt deutlich mit der Drehzahl  $n$  an. Die Werte für den kleinen und mittleren Füllgrad sind dabei nahezu identisch. Der Wert für den hohen Füllgrad ( $m_P = 3015$  g) steigt dagegen deutlich schneller an. Bei Verwendung einer geeigneteren Ausgleichskurve für die abweichenden Versuche (1, 2, 7, 15) müsste der Vorfaktor  $(k_1 A)_0$  noch deutlich höher liegen als in Abb. 4.9 dargestellt.

### Ergänzende Versuche

Abb. 4.10 zeigt ergänzende Versuche bei mittlerem Füllgrad und halbiertem Anfangskonzentration im Vergleich zu den korrespondierenden Hauptversuchen. Gemäß den Gleichungen (2.96) und (2.98) hängt der Stoffdurchgang direkt vom Diffusionskoeffizienten  $D_1$  ab. Daher wäre ein mit sinkender Konzentration abnehmender Diffusionskoeffizient eine plausible Erklärung für die während der Entgasung gemessenen abnehmenden Stoffdurchgangswerte  $k_1 A$ . Ein solches Verhalten ist für Polymersysteme vor allem beim Erreichen von sehr kleinen Restkonzentrationen üblich [Sch03; Zie92] und deckt sich mit den Vorhersagen des *Freie Volumen Modells* (vgl. Abb. 3.7). Für das Modellstoffsystm ist dieser Effekt in dem untersuchten Konzentrationsbereich allerdings viel zu gering, sodass sich der Diffusionskoeffizient kaum ändert, wie auch bei den *Sorptionsmessungen* bereits qualitativ gezeigt wurde. Dies wird durch die ergänzenden Entgasungsversuche in Abb. 4.10 eindeutig bestätigt. Die Messdaten sind im Rahmen der Messgenauigkeit deckungsgleich zu den Hauptversuchen und demonstrieren, dass sich die Darstellung über den Entgasungsgrad gut für einen Vergleich zwischen unterschiedlichen Entgasungsversuchen eignet.

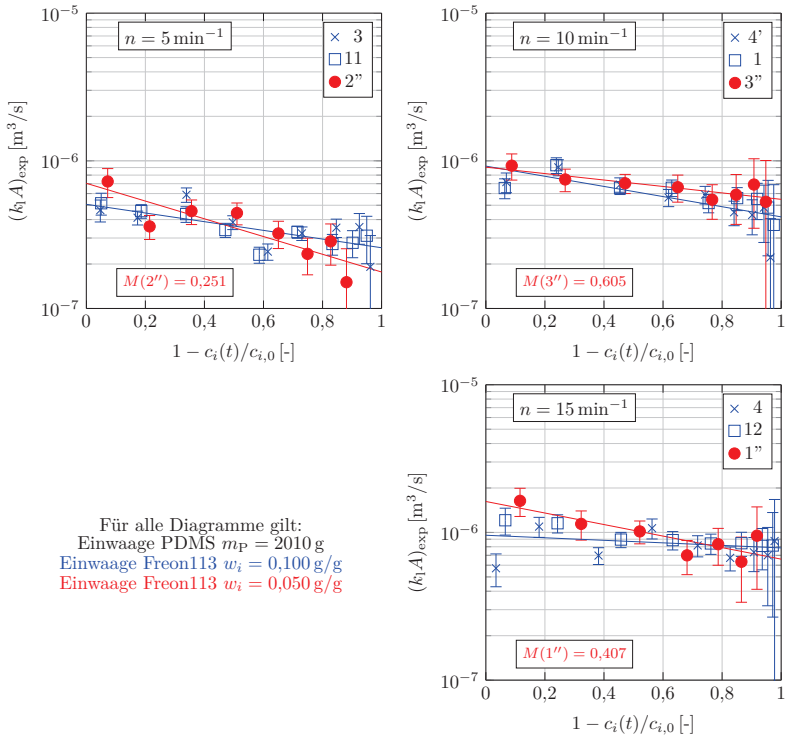


Abbildung 4.10: Konzentrationseinfluss auf den mittleren Stoffdurchgang

### 4.3 Videoanalyse

Die *Oberflächenerneuerung*  $OE$  nach Gl. (2.97) ist ein wichtiger Parameter zur Modellierung des Stofftransports in Entgasungsapparaten. Beim Blattrührer ist die Anzahl der *Entgasungsbereiche*  $N = 6$ . Nach Abb. 4.4 existieren zwei Entgasungskammern mit jeweils einem rotierenden *Pool* an der aktiven Rührerflanke und einem ausgestrichenen *Film* an der *Behälterwand* und dem *Behälterboden*. Im Folgenden geht es um die Bestimmung der *freien Oberflächen*  $A_n$  und *Erneuerungszeiten*  $t_n$  dieser 6 Entgasungsbereiche im Rührapparat in Abhängigkeit von Füllgrad und Drehzahl. Zunächst wird die Versuchsdurchführung und Auswertung vorgestellt, danach folgen die Ergebnisse. Im Vergleich zu [Hir19a] wurde die Auswertung im Rahmen dieser Arbeit noch ein wenig verfeinert.

#### 4.3.1 Versuchsdurchführung und Auswertung

##### Versuchsdurchführung

Die Bestimmung der Oberflächenerneuerung erfolgt über Videoaufnahmen, welche während der Entgasungsversuche aufgezeichnet werden. Für jeden Versuch wird jeweils zu *Beginn* und *Ende* der Entgasung ein Video vom Inneren des Rührbehälters aufgenommen. Damit wird sichergestellt, dass Änderungen der freien Oberflächenströmung aufgrund von Volumenabnahme und Viskositätserhöhung der Flüssigkeit im Verlauf der Entgasung erfasst werden.

Die beiden Pools in den jeweiligen Entgasungskammern sind aufgrund von Fertigungs- und Ausrichtungstoleranzen nicht exakt gleich groß. Daher werden die Oberflächenerneuerungsparameter für *jede Kammer separat* bestimmt. Dazu wird aus dem Video jeweils ein Bild in waagerechter Rührerposition für beide Kammern aufgenommen. Abb. 4.11 zeigt dazu ein Beispiel mit eingezeichneten Parametern, die für die Auswertung relevant sind. Außerdem ist am Behälterboden eine Halbkreisteilung mit 20 Segmenten überlagert. Die

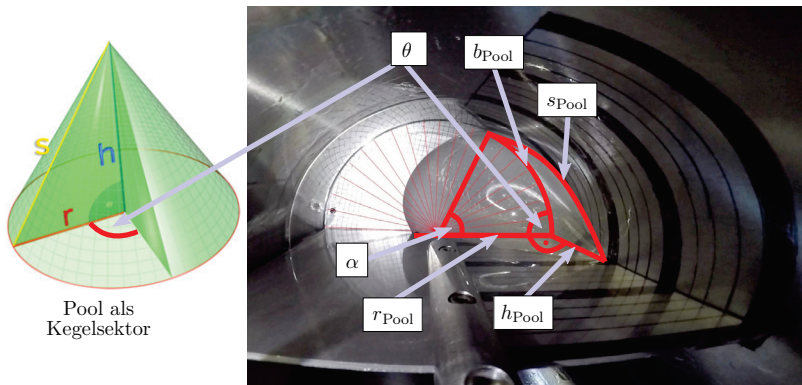


Abbildung 4.11: Parameter zur Bestimmung der Pooloberfläche ( $V_1 \approx 1,1 \text{ L}$ ,  $n = 5 \text{ min}^{-1}$ )



Grundidee basiert dabei auf einer Vereinfachung der *Poolgeometrie* zum *Kegelsektor* mit dem *Mittelpunktswinkel*  $\theta$ . Bei der Betrachtung der Aufnahmen vom Rührbehälterinneren ist zu berücksichtigen, dass das Weitwinkelobjektiv der Kamera zu einer starken perspektivischen Verzerrung des Bildes führt. Aus diesem Grunde ist auch das Anbringen der Skalen notwendig. Konkret werden aus den Aufnahmen zunächst folgende Größen bestimmt:

- Die *Poolhöhe*  $h_{\text{Pool}}$ : Die Höhe kann direkt an der Skale der Behälterwand abgelesen werden. Sie entspricht gleichzeitig der *Filmhöhe*  $h_{\text{Film}}$ . Die Messgenauigkeit liegt bei etwa

$$\Delta h = \pm 5 \text{ mm.} \quad (4.18)$$

- Der *Poolradius*  $r_{\text{Pool}}$ : Die Länge der vom Pool benetzten Rührerblattunterkante kann ebenso wie die Bogenlänge  $b_{\text{Pool}}$  als Radius  $r_{\text{Kegel}}$  des entsprechenden Kegelsektors aufgefasst werden. Da der Abbildungsmaßstab in der Behälterbodenebene näherungsweise konstant ist, erfolgt die Bestimmung durch Messen der Länge im Vergleich zu Referenzpunkten in Bodenhöhe. Die Messgenauigkeit liegt bei etwa

$$\Delta r = \pm 5 \text{ mm.} \quad (4.19)$$

- Die *freie Oberfläche des Bodenfilms*  $A_{\text{Film}}^{\text{Boden}}$ : Über ein Bildbearbeitungsprogramm kann der Anteil der freien Fläche an der gesamten Bodenfläche  $A_{\text{Boden}}$  mit einem Fehler von etwa

$$\frac{\Delta A_{\text{Film}}^{\text{Boden}}}{A_{\text{Boden}}} = \pm 0,025 \quad (4.20)$$

abgeschätzt werden.

- Der *Kontaktwinkel*  $\alpha$ : Der Pool steht am Behälterboden ausgehend von der aktiven Rührerflanke bis zu einem Endpunkt in direktem Kontakt mit der Behälterwand. Der von diesem *Kreisbogen*  $b_{\text{Pool}}$  aufgespannte Mittelpunktswinkel  $\alpha$  lässt sich über die überblendete Segmentmarkierung direkt ablesen. Die Messgenauigkeit liegt bei etwa

$$\Delta \alpha = \pm 4,5^\circ. \quad (4.21)$$

### Auswertung der freien Oberflächen

Zunächst wird die *Filmdicke*  $\delta_{\text{Film}}$  betrachtet. Die Strömung zwischen Rührer und Behälter im Spalt  $\delta_{\text{BR}}$  kann näherungsweise als Schichtenströmung zwischen zwei parallelen Wänden angesehen werden. Im mitbewegten System gleitet die Wand mit der Geschwindigkeit  $u_{\text{W}}$  am Rührer vorbei. Bei Betrachtung im Koordinatensystem mit der Strömung in  $x$ -Richtung und Spalthöhe  $\delta_{\text{BR}}$  ausgehend vom Rührer in  $y$ -Richtung, kann die aus den

Navier-Stokes-Gleichungen (2.15) vereinfachte Impulsgleichung

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \eta \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \quad (4.22)$$

mit der Haftbedingung an den Wänden

$$u(0) = 0, \quad u(\delta_{\text{BR}}) = u_{\text{W}} \quad (4.23)$$

analytisch gelöst werden. Unter Annahme eines newtonschen Fluids und eines konstanten Druckgradienten im Spalt ergibt sich die Geschwindigkeitsverteilung

$$u(y) = u_{\text{W}} \frac{y}{\delta_{\text{BR}}} - \frac{1}{2\eta} \frac{dp}{dx} (y \delta_{\text{BR}} - y^2), \quad (4.24)$$

welche fernab des Spaltes aufgrund der Kontinuitätsgleichung

$$\int_0^{\delta_{\text{BR}}} u(y) dy = u_{\text{W}} \delta_{\text{Film}} \quad (4.25)$$

einem Blockprofil entsprechen muss. Aus den Gleichungen (4.24) und (4.25) folgt direkt die Filmdicke

$$\delta_{\text{Film}} = \frac{\delta_{\text{BR}}}{2} - \frac{\delta_{\text{BR}}^3}{12 \eta u_{\text{W}}} \frac{dp}{dx}, \quad (4.26)$$

die im Fall einer reinen Scherströmung genau der halben Spalthöhe  $\delta_{\text{BR}}$  entspricht. Der unbekannte Druckgradient ist in  $x$ -Richtung negativ und führt zu etwas größeren Filmdicken. Der genaue Wert aus der Numerik in Abschnitt 4.4 entspricht etwa

$$\delta_{\text{Film}} = 1,25 \text{ mm} \quad (4.27)$$

und soll für alle weiteren Betrachtungen verwendet werden. Der Fehler  $\Delta\delta_{\text{Film}}$  ist wie die aufgrund von Fertigungstoleranzen vorhandenen Fehler der geometrischen Größen in Abb. 4.3 gering und wird deshalb bei nachfolgenden Betrachtungen vernachlässigt.

Für die Entgasung sind je Kammer drei freie Oberflächen  $A_n$  relevant:

- Die *freie Oberfläche des Bodenfilms*  $A_{\text{Film}}^{\text{Boden}}$  wird wie auch die vom Pool belegte Bodenfläche  $A_{\text{Pool}}^{\text{Boden}}$  direkt aus den Aufnahmen bestimmt. Die gesamte Bodenfläche  $A_{\text{Boden}}$  einer Kammer berechnet sich zu

$$A_{\text{Boden}} = \frac{\pi}{8} (d_{\text{B}} - 2 \delta_{\text{Film}})^2 = A_{\text{Film}}^{\text{Boden}} + A_{\text{Pool}}^{\text{Boden}}. \quad (4.28)$$

Der Fehler liegt mit Gl. (4.20) bei etwa

$$\Delta A_{\text{Film}}^{\text{Boden}} = \pm 5,35 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2. \quad (4.29)$$

- Die *freie Oberfläche des Wandfilms*

$$A_{\text{Film}}^{\text{Wand}} = A_{\text{Wand}} - A_{\text{Pool}}^{\text{Wand}} \quad (4.30)$$

ergibt sich aus der gesamten benetzten Wandfläche

$$A_{\text{Wand}} = \frac{\pi}{2} (d_{\text{B}} - 2 \delta_{\text{Film}}) (h_{\text{Film}} - \delta_{\text{Film}}) \quad (4.31)$$

einer Kammer und der vom Pool belegten Wandfläche

$$A_{\text{Pool}}^{\text{Wand}} = \frac{1}{2} b_{\text{Pool}} h_{\text{Pool}} \quad (4.32)$$

mit dem Kreisbogen

$$b_{\text{Pool}} = \alpha \left( \frac{d_{\text{B}}}{2} - \delta_{\text{Film}} \right). \quad (4.33)$$

Die Messgenauigkeit gemäß Fehlerfortpflanzung berechnet sich zu

$$\begin{aligned} \Delta A_{\text{Film}}^{\text{Wand}} &= \Delta A_{\text{Wand}} + \Delta A_{\text{Pool}}^{\text{Wand}}, \\ \frac{\Delta A_{\text{Wand}}}{A_{\text{Wand}}} &= \frac{\Delta h}{h_{\text{Film}} - \delta_{\text{Film}}}, \\ \frac{\Delta A_{\text{Pool}}^{\text{Wand}}}{A_{\text{Pool}}^{\text{Wand}}} &= \frac{\Delta b}{b} + \frac{\Delta h}{h}, \quad \frac{\Delta b}{b} = \frac{\Delta \alpha}{\alpha} \end{aligned} \quad (4.34)$$

mit den Fehlern aus den Gleichungen (4.18) und (4.21).

- Die *freie Oberfläche des Pools*  $A_{\text{Pool}}$  wird nach dem Modell des Kegelsektors gemäß Abb. 4.11 bestimmt. Für die Mantelfläche gilt:

$$A_{\text{Pool}} = \pi r_{\text{Kegel}} s_{\text{Pool}} \frac{\theta}{2\pi}. \quad (4.35)$$

Für den Kegelradius  $r_{\text{Kegel}}$  wird der Mittelwert aus Poolradius  $r_{\text{Pool}}$  und Bogenlänge  $b_{\text{Pool}}$  angenommen und die Mantellinie  $s_{\text{Pool}}$  wird nach

$$s_{\text{Pool}} = \sqrt{b_{\text{Pool}}^2 + h_{\text{Pool}}^2} \quad (4.36)$$

mit Gl. (4.33) berechnet. Der Mittelpunktswinkel  $\theta$  ist der kritischste Parameter des Modells und entspricht nicht direkt dem geometrischen Winkel an der unteren Poolecke nach Abb. 4.11. Die Berechnung erfolgt über

$$\frac{\theta}{2\pi} = \frac{V_{\text{Pool}}}{\frac{1}{3}\pi r_{\text{Kegel}}^2 h_{\text{Pool}}}. \quad (4.37)$$

Die Idee ist dabei den Winkel so zu wählen, dass der Pool durch einen volumenglei-

chen Kegelsektor vereinfacht wird. Dadurch wird die wesentliche Eigenschaft des Kegels ausgenutzt, dass die Oberfläche bzw. Mantelfläche eines infinitesimal kleinen Höhenabschnitts  $dh$  linear von der Spitze zum Boden hin ansteigt. Das Poolvolumen

$$V_{\text{Pool},n} = \frac{(A_{\text{Boden}}^{\text{Boden}} h)_{\text{Pool},n}}{(A_{\text{Boden}}^{\text{Boden}} h)_{\text{Pool},1} + (A_{\text{Boden}}^{\text{Boden}} h)_{\text{Pool},2}} V_{\text{Pool,ges}}, \quad (4.38)$$

in Gl. (4.37) in der jeweiligen Entgasungskammer  $n$  wird anteilig über das Produkt aus der belegten Bodenfläche  $A_{\text{Pool}}^{\text{Boden}}$  und der Poolhöhe  $h_{\text{Pool}}$  abgeschätzt. Das gesamte Poolvolumen

$$V_{\text{Pool,ges}} = V_1 - V_{\text{Film},1} - V_{\text{Film},2} \quad (4.39)$$

hängt dabei vom Flüssigkeitsvolumen  $V_1$  und dem Filmvolumen

$$V_{\text{Film}} = \delta_{\text{Film}} (A_{\text{Film}}^{\text{Boden}} + A_{\text{Film}}^{\text{Wand}}) \quad (4.40)$$

in den beiden Entgasungskammern ab. Die Fehlerbetrachtung erfolgt in Abschnitt 4.5.2 anhand des Vergleichs mit dem numerischen Modell.

#### Auswertung der Erneuerungszeiten

Jede zuvor vorgestellte freie Oberfläche  $A_n$  besitzt eine entsprechende Erneuerungszeit  $t_n$ . Genau genommen handelt es sich dabei um eine Erneuerungszeitverteilung, da nicht jedes Fluidelement eines Entgasungsbereiches  $n$  gleich lange an der entsprechenden freien Oberfläche verweilt. Bei den nachfolgenden Angaben handelt es sich daher nur um repräsentative mittlere Werte für die *Filmerneuerungszeit*:

- *Erneuerungszeit des Bodenfilms:*

$$t_{\text{Film}}^{\text{Boden}} = \frac{A_{\text{Film}}^{\text{Boden}}}{2 n A_{\text{Boden}}}, \quad (4.41)$$

mit einem Fehler von

$$\frac{\Delta t_{\text{Film}}^{\text{Boden}}}{t_{\text{Film}}^{\text{Boden}}} = \frac{\Delta n}{n} + \frac{\Delta A_{\text{Film}}^{\text{Boden}}}{A_{\text{Film}}^{\text{Boden}}}. \quad (4.42)$$

- *Erneuerungszeit des Wandfilms:*

$$t_{\text{Film}}^{\text{Wand}} = \frac{A_{\text{Film}}^{\text{Wand}}}{2 n A_{\text{Wand}}}, \quad (4.43)$$

mit einem Fehler von

$$\frac{\Delta t_{\text{Film}}^{\text{Wand}}}{t_{\text{Film}}^{\text{Wand}}} = \frac{\Delta n}{n} + \frac{\Delta A_{\text{Film}}^{\text{Wand}}}{A_{\text{Film}}^{\text{Wand}}} + \frac{\Delta A_{\text{Wand}}}{A_{\text{Wand}}}. \quad (4.44)$$

Der Faktor 2 berücksichtigt dabei die zum Extruder analoge Zweigängigkeit des Blattrührers, da die Filme mit jeder halben Umdrehung bei der Drehzahl  $n$  erneuert werden. Das Flächenverhältnis von freier zur gesamten Filmfläche berücksichtigt die zeitliche Verkürzung aufgrund der Poolgröße. Da die Pools leicht unterschiedlich groß sind, wird ein kleiner Teil des höheren Wandfilmes erst bei einer vollständigen Umdrehung wieder erneuert. Der Einfluss dieser verlängerten Erneuerungszeit auf die gesamte Oberflächenerneuerung des Wandfilms  $OE_{\text{Film}}^{\text{Wand}}$  ist allerdings gering und wird daher bei der Auswertung nicht berücksichtigt.

Die *Erneuerungszeit des Pools*

$$t_{\text{Pool}} = \frac{\pi}{2} \frac{s_{\text{Pool}}}{n d_{\text{B}}} \quad (4.45)$$

mit einem Fehler von

$$\frac{\Delta t_{\text{Pool}}}{t_{\text{Pool}}} = \frac{\Delta n}{n} + \frac{b \Delta b + h \Delta h}{b^2 + h^2}, \quad \frac{\Delta b}{b} = \frac{\Delta \alpha}{\alpha} \quad (4.46)$$

ist schwieriger abzuschätzen. Die Betrachtung muss aus dem mitbewegten System erfolgen. Gl. (4.45) berücksichtigt die Umfangsgeschwindigkeit mit dem Korrekturfaktor  $\pi/2$  wie in Gl. (2.104) als Bezugsgeschwindigkeit für die Poolrotation und die Mantellinie  $s_{\text{Pool}}$  als typische Länge für die Poolerneuerung. Die Fehlerbetrachtung erfolgt in Abschnitt 4.5.2 anhand des Vergleichs mit dem numerischen Modell.

### 4.3.2 Ergebnisse

#### Freie Oberflächen

Abb. 4.12 zeigt die freien Oberflächen  $A$ , die zu Beginn und Ende der Entgasungsversuche aus der Videoanalyse nach den Gleichungen (4.28), (4.30) und (4.35) bestimmt worden sind. Die mit der Entgasungszeit  $t$  zunehmende Viskosität  $\eta$  bewirkt ein Ansteigen des Pools, wodurch die Filmflächen zunehmen. Gleichzeitig nimmt das Gesamtvolumen  $V_1$  aufgrund der Desorption ab und führt in Kombination mit der veränderten Poolform auf kleinere Pooloberflächen. Der Verlust an Flüssigkeitsvolumen in den zusätzlichen Filmflächen spielt dabei nur eine untergeordnete Rolle. Der Anteil des *Filmvolumens*  $V_{\text{Film}}$  am gesamten Flüssigkeitsvolumen  $V_1$  nach den Gleichungen (4.39) und (4.40) liegt für den *kleinen Füllgrad* bei 4% bis 7%, für den *mittleren Füllgrad* bei 2% bis 4% und für den *hohen Füllgrad* bei 1% bis 2%. In Summe führen die beiden Effekte zu einer minimal größeren Gesamtfläche.

Mit steigendem *Füllgrad* nehmen die Filmflächen leicht ab und die Poolflächen deutlich zu, was insgesamt zu einem Anstieg der freien Oberflächen führt. Mit steigender *Drehzahl*

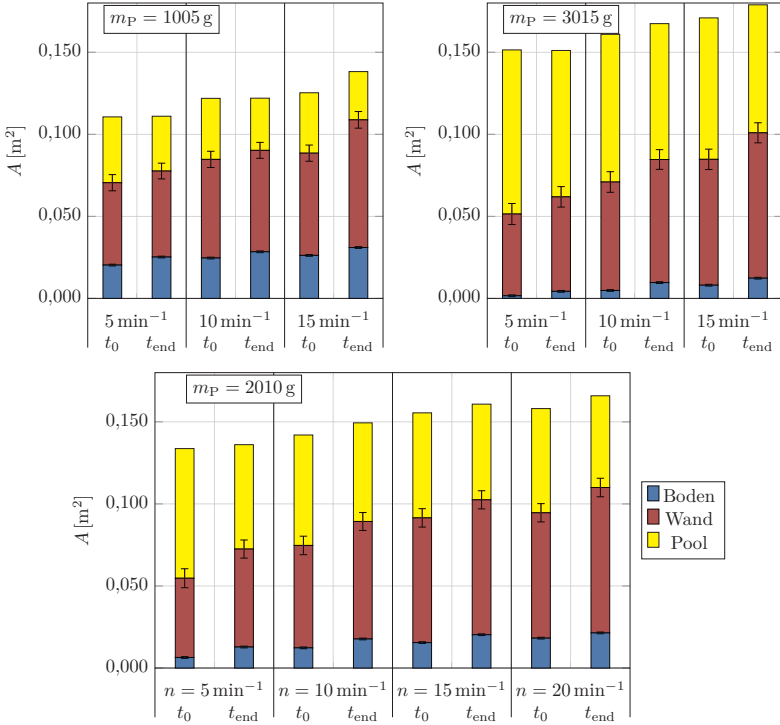


Abbildung 4.12: Freie Oberflächen aus der Videoanalyse

des Blattrührers verhalten sich die freien Oberflächen ähnlich wie bei zunehmender Viskosität. Die Filmflächen nehmen deutlich zu und die Poolflächen geringfügig ab, sodass die Gesamtfläche ansteigt.

#### Erneuerungszeiten und Oberflächenenerneuerung

Zur Berechnung der Oberflächenenerneuerung  $OE$  nach Gl. (2.97) ist die Berücksichtigung der Erneuerungszeiten  $t_n$  erforderlich. Abb. 4.13 zeigt die mit den Gleichungen (4.41), (4.43) und (4.45) aus den Oberflächen  $A$  in Abb. 4.12 berechneten Werte - teilweise in mit der Drehzahl  $n$  normierter Form zum besseren Vergleich. Die Fehlerbalken ergeben sich aus der Fehlerfortpflanzung zu:

$$\frac{\Delta OE_n}{OE_n} = \frac{\Delta A_n}{A_n} + \frac{1}{2} \frac{\Delta t_n}{t_n} \quad (4.47)$$

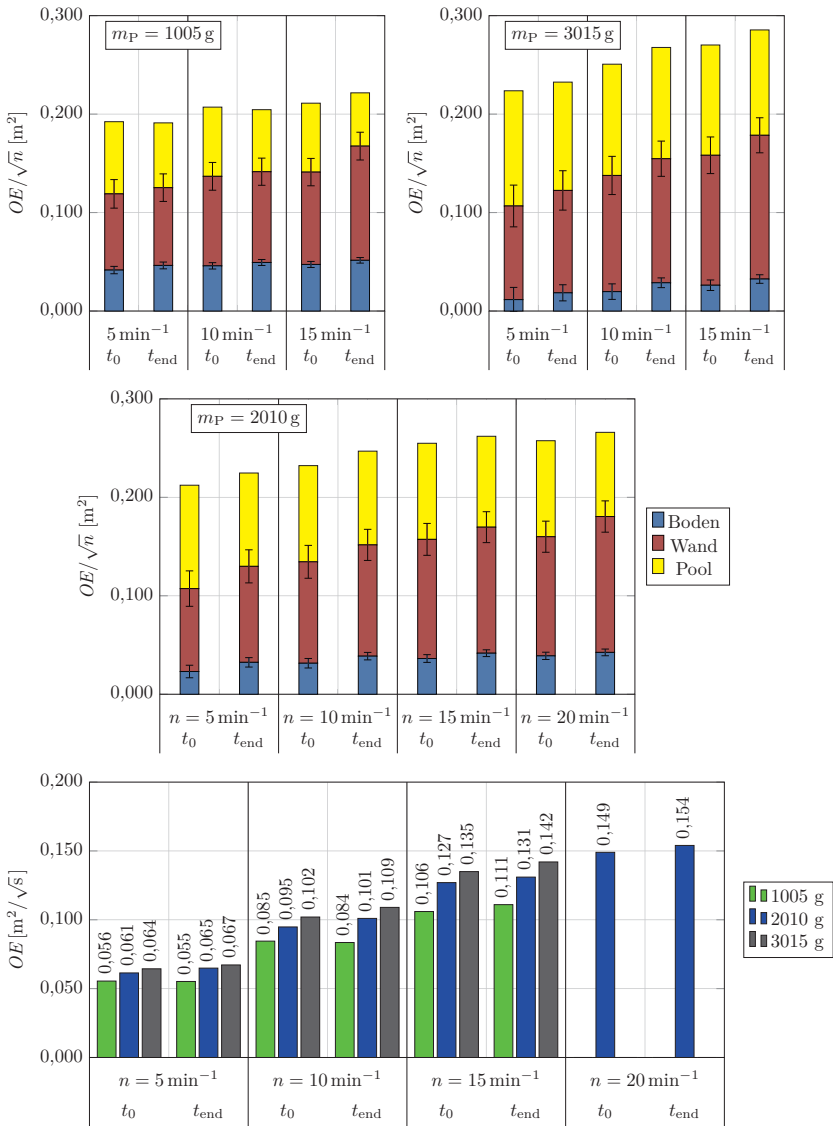


Abbildung 4.13: Oberflächenenerneuerung aus der Videoanalyse

Die Verwendung der *dimensionslosen Erneuerungszeit*

$$T_n = 2n t_n \quad (4.48)$$

erweist sich für Vergleich zwischen Versuchen mit unterschiedlicher Drehzahl  $n$  ebenfalls als zweckmäßig.  $T_n = 1$  entspricht dabei genau der Dauer für eine halbe Rührerumdrehung.

Beim *kleinen Füllgrad* ( $m_P = 1005$  g) ist der Anteil des Wandfilms im Vergleich zu Abb. 4.12 durch die Berücksichtigung der Erneuerungszeiten gesunken. Für den Pool liegen diese etwa konstant bei  $T_n = 0,55 \pm 0,05$ , für den Wandfilm bei  $T_n = 0,88 \pm 0,04$  und für den Bodenfilm steigen diese leicht mit der Drehzahl  $n$  von  $T_n \approx 0,48$  auf  $T_n \approx 0,73$ . Beim *mittleren Füllgrad* ( $m_P = 2010$  g) erhöht sich der Anteil des Bodenfilms. Hier liegen die Erneuerungszeiten des Wandfilms bei  $T_n = 0,79 \pm 0,04$ , des Pools bei  $T_n = 0,85 \pm 0,09$  und die des Bodenfilms bei  $T_n = 0,40 \pm 0,10$ . Ausnahmen sind hierbei insbesondere die Erneuerungszeiten bei der Drehzahl  $n = 5 \text{ min}^{-1}$  zu Entgasungsbeginn  $t_0$ . Die Poolerneuerungszeit ( $T_n \approx 1,13$ ) liegt deutlich höher, die Bodenerneuerungszeit ( $T_n \approx 0,15$ ) dagegen deutlich niedriger. Beim *hohen Filmgrad* ( $m_P = 3015$  g) sind die Verschiebungen der Anteile im Vergleich zu Abb. 4.12 noch deutlicher und die Unterschiede in den dimensionslosen Erneuerungszeiten  $T_n$  am größten. Mit steigender Drehzahl  $n$  sinkt die Poolerneuerungszeit von  $T_n \approx 1,5$  auf  $T_n \approx 1,0$ , die Erneuerungszeit des Wandfilms steigt leicht von  $T_n \approx 0,55$  auf  $T_n \approx 0,75$  und die Erneuerungszeit des Bodenfilms steigt deutlich von  $T_n \approx 0,04$  auf  $T_n \approx 0,30$ .

Insgesamt verringern sich die Unterschiede zwischen den drei Füllgraden bei der normierten Oberflächenerneuerung  $OE/\sqrt{n}$  im Vergleich zu den freien Oberflächen  $A$  und es lässt sich anhand von Abb. 4.13 für die gesamte Oberflächenerneuerung  $OE$  folgendes festhalten:

- $OE$  ändert sich im Verlauf eines Entgasungsversuchs kaum.
- $OE$  steigt leicht mit dem Füllgrad.
- $OE$  steigt stärker als wurzelförmig mit der Drehzahl  $n$ .
- Der Poolanteil an  $OE$  liegt bei 24% bis 47%, steigt mit dem Füllgrad an und verringert sich mit der Drehzahl  $n$ .

#### 4.4 Numerische Untersuchungen

Das Ziel der numerischen Untersuchungen ist eine genauere Analyse der Zweiphasenströmung wie in Abschnitt 2.2.5 und in Abschnitt 2.3 näher dargestellt. Dafür wird insbesondere das *Freie-Oberflächen-Modell* verwendet. Die in Abschnitt 4.3 vorgestellten Ergebnisse sollen durch die Numerik validiert werden.



#### 4.4.1 Modellierung

##### Geometrie und Symmetrien

Die freie Oberflächenströmung hängt im Wesentlichen von der Flüssigkeitsströmung ab. Der Einfluss der Gasströmung ist vernachlässigbar klein und wird daher im *Freie-Oberflächen-Modell* nicht berücksichtigt. Da sich der Polymerpool, welcher exemplarisch in Abb. 4.4 zu sehen ist, während aller Entgasungsversuche zu jeder Zeit unterhalb der Blattoberkante befindet, ist es für die numerischen Berechnungen ausreichend sich auf diesen Bereich zu beschränken. Für die Geometrieeinstellung werden die Werte aus Abb. 4.3 verwendet. Das Koordinatensystem hat seinen Ursprung mittig am Behälterboden. Die  $z$ -Achse entspricht dabei der Rotationsachse des Blattrührers.

Durch das Ausnutzen von Symmetrien innerhalb der CFD-Geometrie lässt sich eine Simulation wesentlich effizienter durchführen, da für eine räumlich gleich gut aufgelöste Diskretisierung nur ein Bruchteil der Zellen benötigt wird. Im Falle des Blattrührers bietet sich aufgrund der Rotationssymmetrie und Zweigängigkeit des Rührers eine Halbierung des Rechengebietes auf einen Halbzylinder an. Da bei den Experimenten allerdings bereits unsymmetrische Poolverteilungen beobachtet worden sind, werden die Simulationen trotzdem mit der vollen Geometrie durchgeführt. Dadurch lässt sich zudem der Einfluss von zusätzlichen numerischen Störeffekten, welche bei der Implementierung der notwendigen periodischen Randbedingungen hinzu kommen können, sicher ausschließen.

##### Stoffdaten

Das Verhalten der Zweiphasenströmung des Modellstoffsystems hängt u. a. von diesen Stoffparametern ab:

- Dichte  $\rho$  von Flüssigkeit und Gas
- Viskosität  $\eta$  bzw. Rheologie (vgl. Abschnitt 3.1.1) von Flüssigkeit und Gas
- Oberflächenspannung  $\sigma$  der Stoffpaarung
- Abhängigkeit der genannten Parameter von der Konzentration  $w_i$
- Abhängigkeit der genannten Parameter von der Temperatur  $T$

Für die numerischen Untersuchungen werden folgende Vereinfachungen getroffen:

- Keine Berechnung der Gasströmung durch den Solver
- Newtonsches Fließverhalten
- Vernachlässigung der Oberflächenspannung  $\sigma$
- Homogenes Konzentrationsfeld zu den Berechnungszeitpunkten
- Isotherme Berechnung

Nachfolgend werden die getroffenen Vereinfachungen näher begründet.

Der auf dem *Freie-Oberflächen-Modell* basierende Solver `freeSurfaceFoam` [Wün15] hat sich zur Berechnung von Strömungen hochviskoser Flüssigkeiten bereits mehrfach bewährt [Gun13; Gun14; Lüb13; Lüb12]. Da die Gasströmung nicht gelöst wird, müssen für die Gasphase keine Stoffdaten ( $\rho_g$ ,  $\eta_g$ ) angegeben werden. Auf die Implementierung der Oberflächenspannung  $\sigma$  in den Code wurde verzichtet, da Berechnungen in den zuvor genannten Quellen auch ohne Berücksichtigung der Oberflächenspannung  $\sigma$  gute und valide Ergebnisse erbracht haben. Beim vorliegenden Strömungsproblem scheint der Einfluss allerdings bei bestimmten Parametern nicht vollständig vernachlässigbar zu sein. Details folgen in Abschnitt 4.4.2.

Das verwendete Modellfluid verhält sich strukturviskos (vgl. Abschnitt 3.1.1). Allerdings ist der scherentzähende Effekt erst bei hohen Beanspruchungen deutlich ausgeprägt. Die maximale Scherrate  $\dot{\gamma}_{\max}$  ist im Spalt zwischen Rührer und Behälterwand bei der Drehzahl  $n_{\max} = 20 \text{ min}^{-1}$  zu erwarten. Unter der Annahme einer reinen Schleppströmung kann aus dem Geschwindigkeitsprofil in Gl. (4.24) der Wert

$$\dot{\gamma}_{\max} = \frac{du}{dy} = \frac{u_{W,\max}}{\delta_{BR}} = \frac{\pi n_{\max} d_B}{\delta_{BR}} = 123,6 \text{ s}^{-1} \quad (4.49)$$

abgeschätzt werden. Das entspricht nach dem Carreau-Yasuda-Modell in Gl. (3.10) mit den Parametern aus Tabelle 3.2 einer minimalen Viskosität

$$\eta_{\min}(\dot{\gamma}_{\max}) = 70,9 \text{ Pa.s.} \quad (4.50)$$

Der Effekt ist allerdings räumlich stark begrenzt und wirkt sich lediglich in einem verminderten Antriebsdrehmoment aus. Die freien Oberflächen und die Strömung werden, wie exemplarische Untersuchungen gezeigt haben, nur in einem vernachlässigbar kleinen Umfang beeinflusst. Dies wird auch durch numerische und experimentelle Untersuchungen an einem ähnlichen Apparat bestätigt [Bid17; Hir18; Mer17; Pri14; Sch17a; Sch16; Zhu18].

Um einen optimalen Vergleich zu den Daten der Videoanalyse zu gewährleisten, werden auch bei den numerischen Untersuchungen die Zustände jeweils zu *Beginn* ( $t_0$ ) und am *Ende* ( $t_{\text{end}}$ ) der Entgasung simuliert. Das hat den Vorteil, dass die Konzentrationsfelder in der Flüssigkeit zu diesen Zeitpunkten jeweils nahezu homogen sind. Tabelle 4.3 zeigt die verwendeten Daten. Der Füllgrad in Form des Flüssigkeitsvolumens  $V_l$  wurde aus den Messdaten der Entgasungsversuche berechnet und schwankt dabei im Rahmen der

**Tabelle 4.3:** Stoffdaten und Füllgrad für die Simulationen

	$\nu$ [m <sup>2</sup> /s]	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	$V_{1,1}$ [m <sup>3</sup> ]	$V_{1,2}$ [m <sup>3</sup> ]	$V_{1,3}$ [m <sup>3</sup> ]
$t_0$	0,07	1005	—	$2,21 \cdot 10^{-3}$	—
$t_{\text{end}}$	0,10	970	$0,95 \cdot 10^{-3}$	$1,98 \cdot 10^{-3}$	$3,02 \cdot 10^{-3}$

Diskretisierung. Die Schwankung beträgt je nach Netz maximal:

$$\Delta V_1 = \pm 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3. \quad (4.51)$$

Die Stoffdaten für  $t_{\text{end}}$  entsprechen den Reinstoffdaten von PDMS. Die Stoffdaten für  $t_0$  wurden aus den Messdaten der Entgasungsversuche mit den Viskositätsdaten aus Abb. 3.3 und der Formel für die mittlere Dichte in Gl. (2.41) abgeschätzt.

Während der Entgasungsversuche lag die gemessene Flüssigkeitstemperatur mit Ausnahme der beiden Versuche<sup>1</sup> bei der Drehzahl  $n = 20 \text{ min}^{-1}$  bei  $\vartheta = (25 \pm 3)^\circ\text{C}$  für alle Versuche. Damit kann der Strömungsvorgang als näherungsweise isotherm betrachtet werden. Zwar wird in dem Spalt lokal nach Gl. (2.69) viel Energie dissipiert, was zu einer deutlich erhöhten Temperatur führt, allerdings ist dieser Effekt genau wie die Scherentzähung lokal stark begrenzt. Des Weiteren hat die isotherme Betrachtung den Vorteil, dass die Energiegleichung nicht noch zusätzlich mit entsprechenden Stoffdaten für Wärmekapazität und Wärmeleitung und passenden Randbedingungen gelöst werden muss.

### Diskretisierung

Die numerischen Verfahren erzeugen lediglich Näherungslösungen der partiellen Differentialgleichungen an diskreten Punkten in Raum und Zeit. Nachfolgend sollen die in der CFD verwendeten *Berechnungsnetze* und *Zeitschritteinstellungen* vorgestellt werden. Die beiden Parameter beeinflussen maßgeblich die folgenden *numerischen Eigenschaften* des Berechnungsverfahrens [Fer02; Sch13b]:

- *Konsistenz*: Für den Grenzfall, dass die Gitterschrittweite  $\delta x$  und die Zeitschrittweite  $\delta t$  gegen null gehen, strebt die diskretisierte Lösung lokal gegen die exakte Lösung der partiellen Differentialgleichungen.
- *Stabilität*: Stabile Verfahren dämpfen kleine *Störungen*. Die *Fehlerfortpflanzung* wird durch das Verfahren begrenzt.
- *Konvergenz*: Konsistente und stabile Verfahren konvergieren gegen einen festen Grenzwert. Nur auskonvergierte Lösungen können sinnvoll diskutiert werden.
- *Konservativität*: Die Bilanzgleichungen von Erhaltungsgrößen wie Masse, Impuls und Energie müssen durch das numerische Verfahren - sowohl lokal als auch global - erfüllt werden.
- *Beschränktheit*: Die berechneten Größen müssen innerhalb physikalisch sinnvoller Schranken liegen. So müssen bestimmte Größen wie Stoffdaten (z.B. Dichte und Viskosität) immer positiv sein, andere wie z.B. die Phasenindikatorfunktion  $\alpha$  müssen zwischen 0 und 1 liegen.
- *Genauigkeit*: Auf mögliche Fehler wird in Abschnitt 4.4.2 eingegangen.

<sup>1</sup> Bei den Versuchen 1 und 2 lag die Temperatur bei  $\vartheta = (27 \pm 4)^\circ\text{C}$

*Netzgenerierung:* Generell muss bei der Vernetzungsstrategie ein geeigneter Kompromiss aus Aufwand bei der Generierung und Erfüllung der gewünschten numerischen Eigenschaften getroffen werden. Da die CFD für diese Arbeit nur als unterstützendes Werkzeug eingesetzt werden soll, wurde bei der Vernetzung Wert auf eine einfache Netzgenerierung bei ausreichend hoher numerischer Genauigkeit gelegt. Für die räumliche Diskretisierung des Finiten Volumen Verfahrens wurde ein weitestgehend *blockstrukturiertes* Netz aus *Hexaedern* mit nur wenig *unstrukturierten* Bereichen, welche auch wenige *Prismen* enthalten, verwendet. Abb. 4.14 zeigt die verwendeten Netze mit unterschiedlich guter räumlicher Auflösung. Ausgehend vom groben Netz wurde die Zellenanzahl in alle drei Raumrichtungen jeweils beim mittleren und feinen Netz um den Faktor 2 bzw. 4 erhöht. Das Berechnungsgebiet ist dabei sowohl axial als auch radial in die in Abb. 4.15 dargestellten Vernetzungsbereiche aufgeteilt. Der Spaltbereich ist jeweils am feinsten aufgelöst. Daran schließen sich die strukturiert vernetzten Bereiche *unten* und *oben* mit linearer Abstandsvergrößerung der Knoten bis auf den Faktor 2 an. Der obere Bereich ist strukturiert mit äquidistanten Knoten vernetzt. Die innere Bereich ist unstrukturiert mit ähnlich feiner Netzauflösung vernetzt. In Umfangsrichtung existiert die Unterscheidung zwischen Blatt- und Kammerbereich. Die genaue räumliche Auflösung der verwendeten Netze ist in Tabelle 4.4 anhand der Anzahl der Rechenzellen für die drei Raumrichtungen in Kombination mit den angegebenen Maßen für die Vernetzungsbereiche in Abb. 4.15 nachzuvollziehen. Abb. 4.16 zeigt zwei weitere Netzvarianten, bei denen vor allem der Bereich der aktiven Rührerflanke feiner aufgelöst wird. Beide Netze haben im Vergleich zu den Ausgangsnetzen eine um den Faktor 1,5 erhöhte Auflösung in Axialrichtung, um das Aspektverhältnis (*aspect ratio*) im gesamten Berechnungsgebiet möglichst gering zu halten.

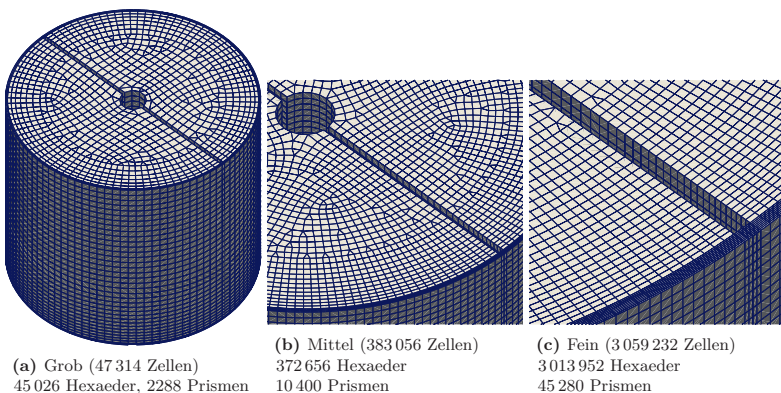


Abbildung 4.14: Verwendete Ausgangsnetze

**Radial:**  
Spalt Rührer-Behälter:  $\delta_{BR} = 2\text{ mm}$   
Außenradius:  $r_a = 116\text{ mm}$   
Innenradius:  $r_i = 86\text{ mm}$   
Wellendurchmesser:  $d_W = 25\text{ mm}$

**Axial:**  
Spalt Rührer-Behälter:  $\delta_{BR} = 2\text{ mm}$   
Unterer Bereich:  $z_u = 65\text{ mm}$   
Oberer Bereich:  $z_o = 135\text{ mm}$

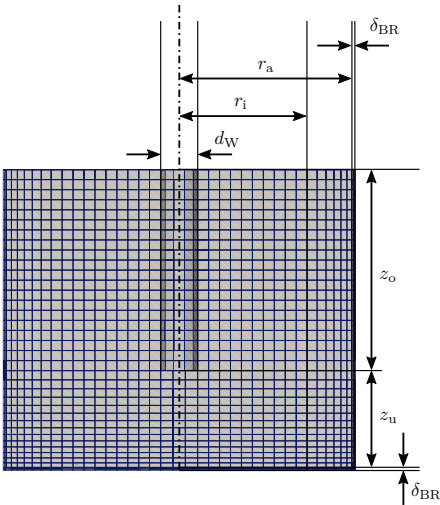
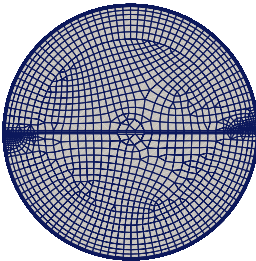


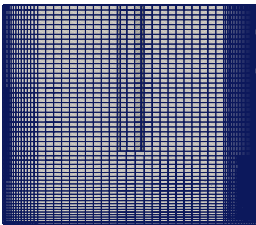
Abbildung 4.15: Vernetzungsbereiche im Axialschnitt anhand des groben Netzes

Tabelle 4.4: Anzahl der Rechenzellen für die verschiedenen Raumrichtungen

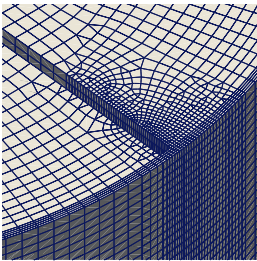
Netz	Spalt	Radial Außen	Radial Innen	Axial Unten	Axial Oben	Umfang Blatt	Umfang Kammer
Grob	2	6	10	14	20	1	50
Mittel	4	12	20	28	40	2	100
Fein	8	24	40	56	80	4	200
Grob2	2 – 3	12 – 24	10	21	30	2	51 – 60
Mittel2	4	24 – 48	20	42	60	4	102 – 120



(a) Grob2 (98 113 Zellen)  
92 211 Hexaeder, 5902 Prismen  
Draufsicht



(b) Grob2 (98 113 Zellen)  
92 211 Hexaeder, 5902 Prismen  
Axialschnitt



(c) Mittel2 (724 922 Zellen)  
699 230 Hexaeder  
25 692 Prismen

Abbildung 4.16: Verfeinerte numerische Netze

*Zeitschritt:* Als Stabilitätskriterien für die Zeitschrittweite  $\delta t$  in Abhängigkeit von der Ortsschrittweite  $\delta x$  können zwei dimensionlose Kennzahlen herangezogen werden [Fer02; Pas04; Sch13b]:

- *Courant-Zahl*  $Co$ : Verhältnis von Zeitschrittweite zum konvektiven Transport

$$Co = \frac{U\delta t}{\delta x}. \quad (4.52)$$

- *Diffusions-Zahl*  $\Gamma_t$ : Verhältnis von Zeitschrittweite zum diffusiven Transport

$$\Gamma_t = \frac{2\Gamma\delta t}{(\delta x)^2}. \quad (4.53)$$

Beide Kennzahlen müssen bei Verwendung des *expliziten Euler Verfahrens* kleiner als 1 werden. Die Courant-Zahl  $Co$  hängt von der berechneten Strömungsgeschwindigkeit  $U$  in den einzelnen Zellen ab, die Diffusions-Zahl  $\Gamma_t$  wird dagegen nur von der Diskretisierung und den Stoffdaten bestimmt. Bei der Impulsgleichung entspricht der Transportkoeffizient  $\Gamma$  der kinematischen Viskosität  $\nu$ . Die Bedingung an die Courant-Zahl  $Co$  wird auch *Courant-Friedrich-Lewy Kriterium* (*CFL-Kriterium*) genannt. Die Courant-Zahl beschreibt anschaulich, wie viele Zellen je Zeitschritt durchströmt werden. Alle Simulationen wurden mit dem *impliziten Euler Verfahren* mit einem variablen Zeitschritt durchgeführt, der die Bedingung

$$Co_{\max} = 0,2 \quad (4.54)$$

für alle Zellen erfüllt. Für implizite Verfahren gelten zwar nicht die gleichen Stabilitätskriterien wie für explizite Verfahren, allerdings erfordert die stabile und genaue Berechnung des Transports der Phasengrenze die Bedingung  $Co < 1$ . Der in Gl. (4.54) verwendete Wert ist für Zweiphasenströmungen üblich und wird z.B. in [Fuc14; Gun13] verwendet.

#### Bezugssysteme und Randbedingungen

Die Strömung im Rührbehälter ist bei der Betrachtung eines *absoluten inertialen Bezugssystems* aufgrund der Rotationsbewegung des Blattrührers stark *instationär*. In einem *beschleunigten Bezugssystem*, welches *relativ* zum Rührer mitrotiert, kann dagegen erwartet werden, dass dieselbe Strömung *stationär* wird. Für ein mit konstanter Winkelgeschwindigkeit  $\omega$  rotierendes Relativsystem ohne translatorische Bewegung des Ortsvektors  $\mathbf{r}_{\text{rel}}$  gilt für den Zusammenhang von Geschwindigkeits- und Beschleunigungsvektoren zwischen

absoluten und relativen Größen:

$$\mathbf{v}_{\text{abs}} = \mathbf{v}_{\text{rel}} + \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_{\text{rel}}, \quad (4.55)$$

$$\mathbf{a}_{\text{abs}} = \mathbf{a}_{\text{rel}} + \underbrace{2\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{v}_{\text{rel}}}_{\text{Coriolis-  
beschleunigung}} + \underbrace{\boldsymbol{\omega} \times (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_{\text{rel}})}_{\text{Zentrifugal-  
beschleunigung}}. \quad (4.56)$$

Für die Kontinuitätsgleichung (2.10), die Bewegungsgleichung (2.15) und die Transportgleichung (2.113) für die Phasenindikatorfunktion  $\alpha$  gilt dann im Relativsystem:

$$\nabla \cdot \mathbf{v}_{\text{rel}} = 0, \quad (4.57)$$

$$\frac{D\mathbf{v}_{\text{rel}}}{Dt} = -\frac{\nabla p}{\rho} + \nu \Delta \mathbf{v}_{\text{rel}} + \mathbf{g} - 2\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{v}_{\text{rel}} - \boldsymbol{\omega} \times (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_{\text{rel}}), \quad (4.58)$$

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = -\nabla \cdot (\alpha \mathbf{v}_{\text{rel}}). \quad (4.59)$$

Der verwendete OpenFOAM Solver `MRFFreeSurfaceFoam` berücksichtigt die Gleichungen (4.57) bis (4.59). Es handelt sich um eine Erweiterung des Solvers `freeSurfaceFoam` aus [Wün15]. Die Erdbeschleunigung  $\mathbf{g}$  wirkt mit dem Wert  $9,81 \text{ m/s}^2$  nach unten in Richtung des Behälterbodens.

Die Rechnungen wurden mit folgenden Anfangs- und Randbedingungen durchgeführt:

$$\text{AB: } p/\rho = 0, \quad \mathbf{v}_{\text{abs}} = \mathbf{0}, \quad \alpha = \begin{cases} 1 & \text{für die Zellen im unteren Bereich} \\ 0 & \text{für die Zellen im oberen Bereich} \end{cases} \quad (4.60)$$

Ggfs. wurden die Zellen in der Ebene der Phasengrenze mit Zwischenwerten im  $\alpha$ -Feld initialisiert, um das Füllvolumen  $V_l$  nach Tabelle 4.3 mit der Genauigkeit nach Gl. (4.51) für alle Rechnungen zu erfüllen.

**Tabelle 4.5:** Randbedingungen für die Simulationen

Rand	$p/\rho$ [m <sup>2</sup> /s <sup>2</sup> ]	$\mathbf{v}$ [m/s]	$\alpha$ [–]
rotor	zeroGradient	movingWallVelocity ( $\mathbf{v}_{\text{rel}} = \mathbf{0}$ )	zeroGradient
stator	zeroGradient	fixedValue ( $\mathbf{v}_{\text{abs}} = \mathbf{0}$ )	zeroGradient
atmosphere	zeroGradient	pressureInletOutletVelocity	inletOutlet ( $\alpha_{\text{in}} = 0$ )

Die Ränder umfassen dabei folgende Oberflächen:

- **rotor:** Welle und Blattrührer
- **stator:** Behälteraußenwand und Boden
- **atmosphere:** Obere Grenze des Berechnungsgebietes

Die in Tabelle 4.5 aufgeführten Randbedingungen lassen sich auf zwei Grundtypen zurückführen:

- *Dirichlet*: Der Wert der Strömungsgröße wird vorgegeben. Dies betrifft die Randbedingungen `movingWallVelocity` und `fixedValue` und berücksichtigt die Haftbedingung des Fluids an den Wänden.
- *Neumann*: Die Ableitung der Strömungsgröße wird vorgegeben. Dies betrifft die Randbedingungen `zeroGradient`, welche eine typische Druckrandbedingung für Wände ist.
- *Gemischte und komplexe Randbedingungen*: Dirichlet- und Neumann-Randbedingung werden kombiniert - entweder als Linearkombination oder in anderer Weise. Die Randbedingungen `pressureInletOutletVelocity` und `inletOutlet` verhalten sich beim Ausströmen als `zeroGradient` Randbedingung, erlauben aber auch eine Rückströmung in das Strömungsgebiet. Details können dem Handbuch [Ope18] entnommen werden.

Zudem müssen Randbedingungen an der freien Oberfläche definiert werden. Diese umfassen beim OpenFOAM Solver `freeSurfaceFoam` bzw. `MRFFreeSurfaceFoam` im Wesentlichen die Schubspannungsfreiheit (kein Geschwindigkeitsgradient in Normalenrichtung) und die Vorgabe des Umgebungsdrucks. Details sind in [Wün15] nachzulesen.

Alle numerischen Berechnungen wurden im Relativsystem durchgeführt. Alternativ kann die Berechnung auch im Absolutsystem mit rotierender Außenwand erfolgen, was auf ähnliche Ergebnisse wie mit den Gleichungen (4.57) bis (4.59) führt. Dabei wird allerdings die Coriolis- und Zentrifugalbeschleunigung aus Gl. (4.56) vernachlässigt.

#### 4.4.2 Ergebnisse

Innerhalb der CFD werden unterschiedliche Arten von Fehlern gemacht, welche sich wie folgt einteilen lassen [Fer02; Pas04]:

- *Modellfehler*: Der Modellfehler beschreibt die Differenz zwischen den realen Werten der Zielgröße und der exakten Lösung des mathematischen Modells. Die Unterschiede entstehen durch getroffene Vereinfachungen und Näherungen komplexer Sachverhalte. Dies umfasst die Größe und den Detailgrad des Rechengebietes, die Genauigkeit der Stoffmodelle und Stoffdaten, mit ihren jeweiligen Abhängigkeiten von anderen Größen, die Auswahl der zu lösenden Gleichungen und insbesondere auch die Anfangs- und Randbedingungen, welche in der Realität häufig nicht vollständig bekannt sind.
- *Diskretisierungsfehler*: Der Diskretisierungsfehler beschreibt die Differenz zwischen der exakten Lösung der partiellen Differentialgleichungen und der numerischen Lösung des diskretisierten algebraischen Gleichungssystems. Der Fehler kann durch die Verwendung verschieden feiner Netze und Zeitschritte oder dem Vergleich zu einer analytischen Lösung beurteilt werden. Insbesondere Bereiche mit hohen örtlichen Gradienten in der Zielgröße müssen ausreichend fein aufgelöst werden. Die Qualität des Netzes, welche über verschiedene Gütekriterien beurteilt werden kann, beeinflusst ebenfalls den Fehler. Im Idealfall ist der Fehler so klein, dass man von einer *netzunabhängigen Lösung* bzw. *Netzkonvergenz* sprechen kann.



- *Iterationsfehler*: Die dünn besetzten Gleichungssysteme können numerisch nur durch iterative Verfahren gelöst werden, da eine direkte Lösung normalerweise zu aufwendig ist oder andere Nachteile mit sich bringt. Jeder Iterationsschritt verbessert die aktuelle Lösung. Der Iterationsprozess wird bei Erreichen eines *Konvergenzkriteriums* abgebrochen. Dies wird typischerweise über die *Residuen* definiert, welche die Differenz zwischen linker und rechter Seite bei Einsetzen der aktuellen Lösung in das Gleichungssystem in normierte Form angeben. Der Iterationsfehler beschreibt die Differenz zwischen exakter Lösung und iterativer Lösung des numerischen Gleichungssystems.
- *Rundungsfehler*: Die berechneten Zielgrößen werden nur mit einer begrenzten Anzahl an Dezimalstellen gespeichert. Der daraus resultierende Rundungsfehler ist in den meisten Fällen vernachlässigbar klein und wird nur relevant wenn die Berechnungsgrößen über mehrere Größenordnungen reichen.

Bei der Beurteilung des Fehlers von numerischen Strömungssimulationen können zwei Aspekte näher unterschieden werden [Böh00], welche nachfolgend näher diskutiert werden sollen:

- *Verifizierung*: Nachweis, dass die Modellgleichungen richtig und genau genug gelöst sind. Dies umfasst die Beurteilung des Diskretisierungsfehlers. Zuvor muss sichergestellt werden, dass die Rundungs- und Iterationsfehler vernachlässigbar klein sind.
- *Validierung*: Nachweis, dass das Problem richtig gelöst wurde. Dieser Vorgang umfasst die Beurteilung des Modellfehlers durch den Vergleich mit experimentellen Daten.

### Verifizierung

Da zu dem vorliegenden Strömungsproblem auch für eine vereinfachte Geometrie keine analytische Lösung existiert, soll im Rahmen der Verifizierung insbesondere eine Netzstudie für die Rührgeometrie durchgeführt werden. Die Entgasungsversuche und die Videoanalyse wurden bei unterschiedlichen Füllgraden und Drehzahlen durchgeführt. Für die Verifizierung wird nur der Referenzfall (mittlerer Füllgrad:  $V_{1,2}$ ,  $n = 10 \text{ min}^{-1}$ ) betrachtet.

Die *Rundungsfehler* sind für die gegebene Aufgabenstellung zu vernachlässigen, da mit doppelter Genauigkeit (*double precision*) gerechnet wurde. Alle Rechnungen sind innerhalb eines Zeitschrittes bis auf ein Residuum  $< 1 \cdot 10^{-6}$  in allen berechneten Strömungsgrößen auskonvergiert. Auch eine deutliche Erhöhung oder leichte Verringerung der PISO-Schleifenanzahl von dem verwendeten Wert

```
1   nCorrectors      8;
2   nNonOrthogonalCorrectors 3;
```

erzielte keine deutliche Veränderung der Lösung<sup>1</sup>. Daher wird davon ausgegangen, dass der *Iterationsfehler* vernachlässigbar gering ist.

<sup>1</sup> Im Bereich von 5/3 bis 15/5 Schleifen ändert sich die Regelmäßigkeit und die Periodenlänge der Schwankungen in der Größe der jeweils drei betrachteten freien Oberflächen (vgl. Abb. 4.17) - allerdings ohne direkten Zusammenhang zur Schleifenanzahl. Mittelwert und Amplitude bleiben gleich.

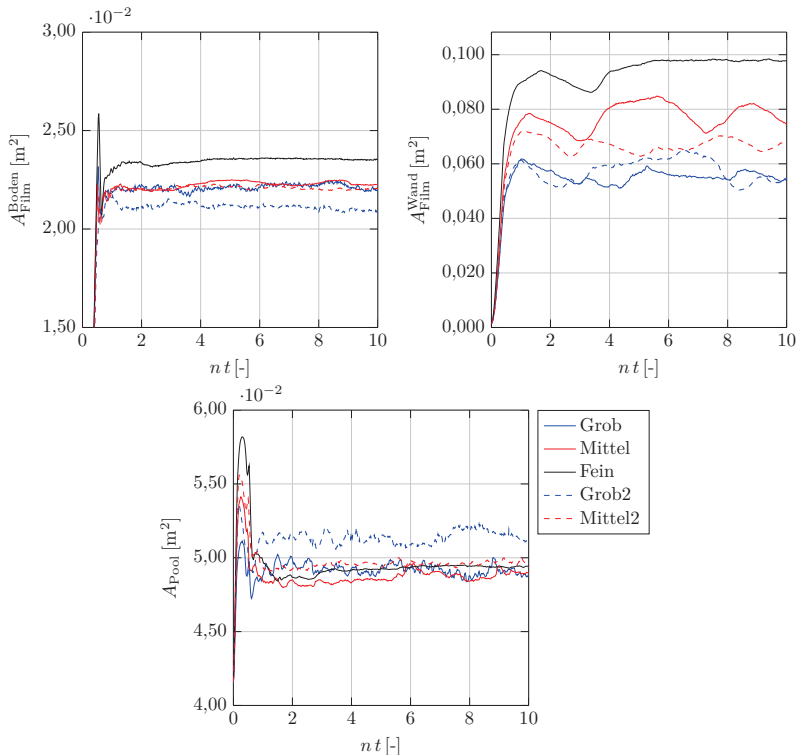


Abbildung 4.17: Netzeinfluss auf die freien Oberflächen

Anders sieht es mit dem *Diskretisierungsfehler* aus. Abb. 4.17 zeigt die Größe der freien Oberflächen - definiert über den Wert  $\alpha = 0,5$  - über die Zeit für die verwendeten Netze für den Endzustand ( $t_{\text{end}}$ ) nach Tabelle 4.3, welche wie folgt ausgewertet wurden:

- Wandfilm = Gesamte freie Oberfläche im Bereich:  $r > 116$  mm
- Bodenfilm = Gesamte freie Oberfläche im Bereich:  $z < 2$  mm
- Poolfläche = Gesamte freie Oberfläche – Wandfilm – Bodenfilm

Abb. 4.18 und 4.19 zeigen die Form der berechneten freien Oberflächen für die verwendeten Netze nach einer Zeit von jeweils 5 Umdrehungen in der Darstellung mit Höhenlinien.

Nach einem kurzen *Einlaufvorgang* von etwa einer Umdrehung stellen sich gemäß Abb. 4.17 jeweils stationäre bzw. periodische Strömungszustände ein. Die Größe von Bodenfilm und Pooloberfläche bleiben im Verlauf der Rechnung nahezu konstant. Die Größe des Wandfilms schwankt mit Ausnahme der Rechnung auf dem feinen Netz mehr oder

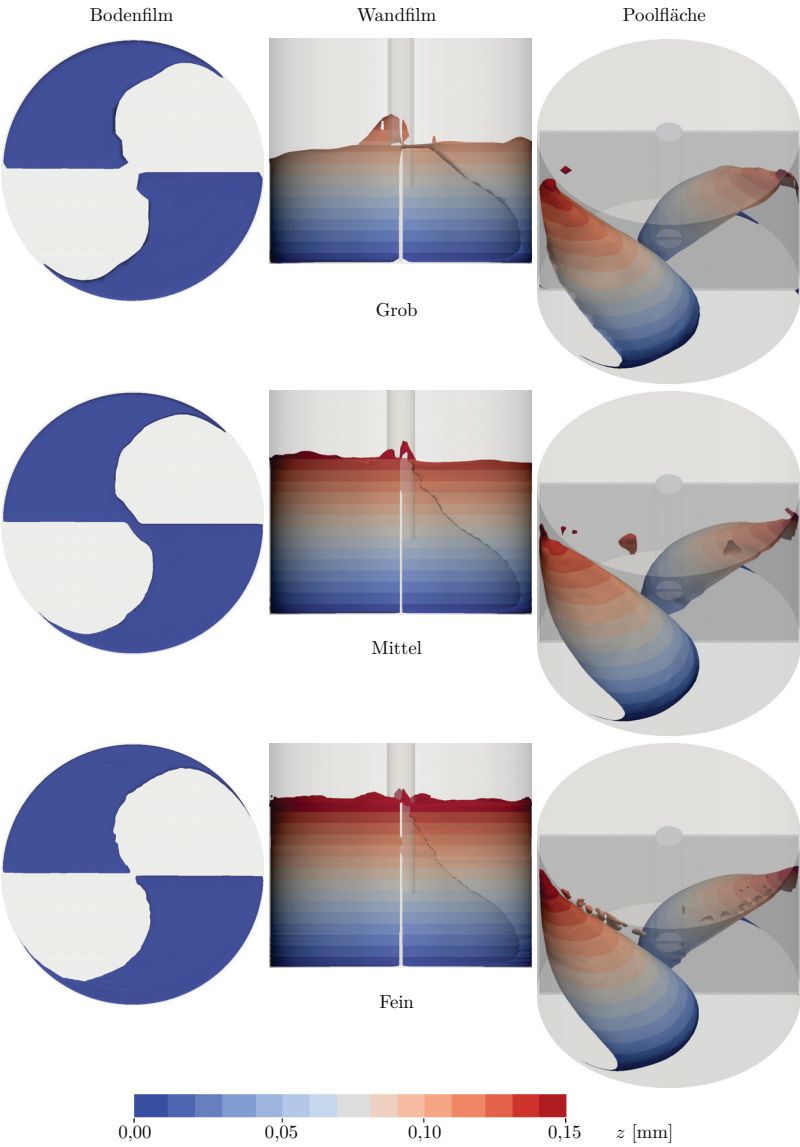


Abbildung 4.18: Fläche Oberflächen auf den Ausgangsnetzen

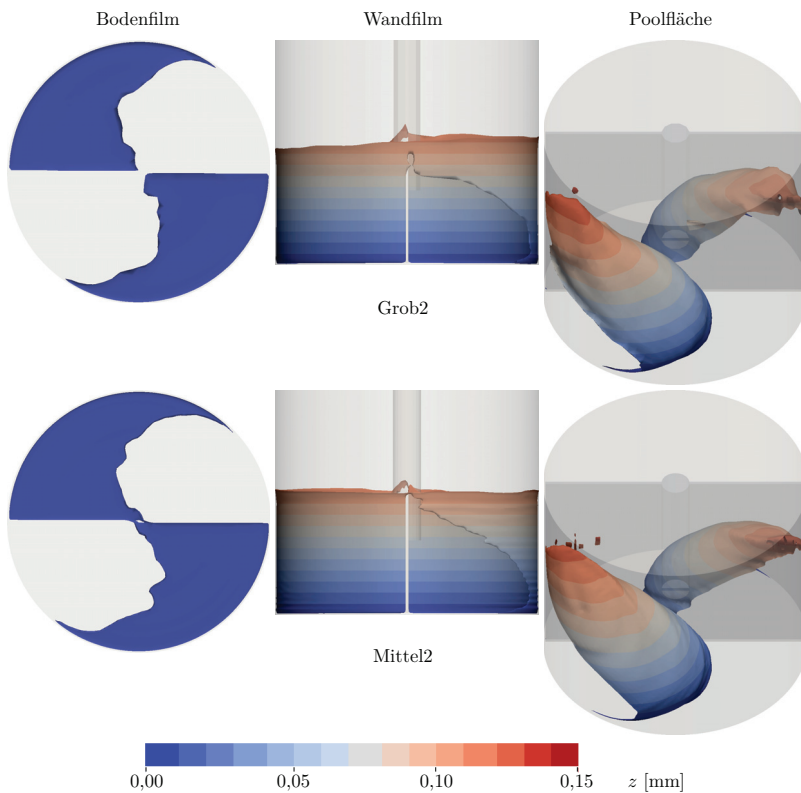


Abbildung 4.19: Fläche Oberflächen auf den verfeinerten Netzen

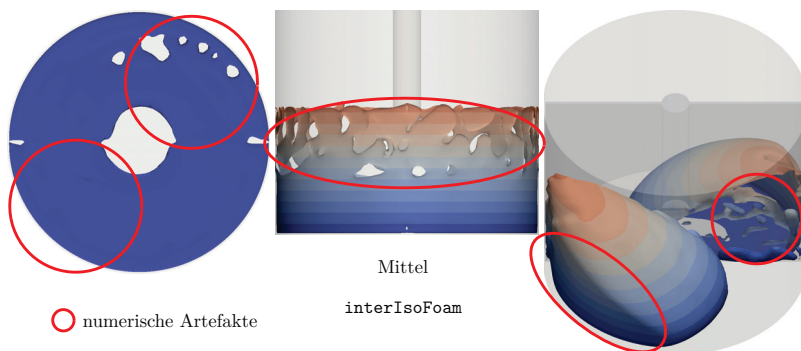


Abbildung 4.20: Fläche Oberflächen unter Verwendung eines Solvers mit Mischungsansatz

weniger periodisch. Dies ist zurückzuführen auf die Poolspitze an der aktiven Rührerflanke, welche gleichzeitig auch den Wandfilm austreicht. Bei den *Ausgangsnetzen* in Abb. 4.18 läuft diese sehr spitz zu. Aus diesem Grund wurde bei den *verfeinerten Netzen* genau dieser Bereich feiner aufgelöst. Die Änderung der Zellgrößen von der Blattrührerkante zum Spalt sind dadurch deutlich geringer. Das Aspektverhältnis (*aspect ratio*) der Zellen hat sich dadurch allerdings lokal leicht verschlechtert und die Zellen an der Poolspitze ihre Form von flach<sup>1</sup> auf länglich<sup>2</sup> geändert. Die entsprechende Poolform verändert sich dadurch in Abb. 4.19 deutlich von der ursprünglichen Form in Abb. 4.18. Die numerischen Artefakte direkt am Blattrührer nehmen auch sichtbar ab. Es wird vermutet, dass die Poolform und damit auch der ausgestrichene Wandfilm bei den *verfeinerten Netzen* weniger fehlerbehaftet ist.

Trotz dieser Effekte ist die berechnete *Pooloberfläche* auf allen Netzen nahezu gleich groß. Der *Diskretisierungsfehler* bezüglich dieser Größe ist gering, da die relativen Unterschiede der Pooloberflächen unter

$$\frac{\Delta A_{\text{Pool}}}{A_{\text{Pool}}} = \pm 0,05 \quad (4.61)$$

liegen. Bei einer Netzverfeinerung sind keine eindeutigen Tendenzen zu erkennen. Die Lösung ist weitestgehend netzunabhängig. Die Größe des *Bodenfilms* steigt systematisch mit der Verfeinerung des Netzes an, was auf die bessere Abbildung der Poolkrümmung zurückzuführen ist. Für eine weitere Netzverfeinerung wird ein deutlich geringerer Anstieg der Fläche vermutet. Netzkonvergenz konnte mit den verwendeten Netzen noch nicht erreicht werden. Der *Diskretisierungsfehler* liegt für die Größe des Bodenfilms bei etwa 10%. Der *Wandfilm* ist der Parameter, welcher durch die Numerik am schlechtesten abgebildet wird. Dies ist insbesondere dem engen Spalt und der damit verbundenen lokal geringen räumlichen Netzauflösung und der teilweise lokal schlechten Netzqualität geschuldet. Eine Fehlerabschätzung ist daher schwierig. Da dieser Parameter allerdings auch problemlos aus der Videoanalyse bestimmt werden kann, ist eine exaktere Berechnung auch nicht erforderlich.

Insgesamt hat die Netzstudie gezeigt, dass die Ergebnisse des numerischen Modells für die komplexe 3D-Geometrie sehr stark netzabhängig ist. Unzureichende Netzauflösung und schlechte Netzqualität beeinflussen das numerische Ergebnis stark. Die genaue bzw. reproduzierbare Berechnung der Pooloberfläche sollte aber auf den verwendeten Netzen mit dem numerischen Modell gewährleistet sein. Zum Vergleich zeigt Abb. 4.20 das Ergebnis einer Rechnung mit einem Standardsolver für Zweiphasenrechnungen mit den Stoffdaten

$$\nu_g = 1,48 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}, \quad \rho_g = 1,2 \text{ kg/m}^3 \quad (4.62)$$

1 Länge in Radialrichtung deutlich kleiner als in Umfangs- und Axialrichtung

2 Länge in Axialrichtung deutlich größer als in Umfangs- und Radialrichtung

für die Gasphase. Gas bzw. Mischphase wird deutlich sichtbar künstlich in die Flüssigphase transportiert, sodass sich die freien Oberflächen stark vergrößern<sup>1</sup>, da der Pool nicht mehr an der Behälterwand anliegt. Zurückzuführen ist dieser Effekt auf den Reibungsterm, welcher im newtonschen inkompressiblen Fall

$$\nabla \cdot \mathbf{T} = \nabla \cdot (2\eta \mathbf{D}) = \eta \Delta \mathbf{v} + 2\mathbf{D} \cdot \nabla \eta \quad (4.63)$$

zusätzliche Kräfte aufgrund der ortsabhängigen Mischviskosität  $\eta$  nach Gl. (2.114) im Bereich der Phasengrenze erzeugt. Mit dem *Mischungsmodell* können keine stationären Ergebnisse berechnet werden, da sich die Flüssigkeitsphase immer mehr mit Gas- oder Mischphase anreichert. Zudem sind die Ergebnisse noch deutlich stärker vom Netz abhängig als beim *Freie-Oberflächen-Modell*.

### Validierung

Nachfolgend sollen die numerischen Ergebnisse mit den experimentellen Ergebnissen aus der Videoanalyse in Abschnitt 4.3 verglichen werden. Zunächst soll der *Modellfehler* aufgrund der getroffenen Vereinfachungen wieder anhand des Referenzfalls (mittlerer Füllgrad:  $V_{1,2}$ ,  $n = 10 \text{ min}^{-1}$ ) untersucht werden. Danach folgt ein detaillierter Vergleich für die innerhalb der Entgasungsversuche realisierten Versuchsparameter. Abschließend soll noch kurz gesondert auf den Einfluss der Oberflächenspannung eingegangen werden.

*Einfluss von Stoffdaten und Füllgrad:* Innerhalb eines Versuches ändern sich insbesondere die Viskosität und der Füllgrad in der Entgasungsanlage. Abb. 4.21 zeigt die mittleren freien Oberflächen für die berechneten Zustände nach Tabelle 4.3 im Vergleich zu den experimentellen Daten. Die Mittelung erfolgte jeweils über den Zeitbereich von 4 bis 6 Umdrehungen nach Rührerstart (vgl. Abb. 4.17).

Der *Bodenfilm* ist in der Numerik deutlich größer als die experimentell bestimmten Werte. Die maximalen Abweichungen liegen bei dem bis zu 10-fachen des Messfehlers nach Gl. (4.29). Dieses Verhalten ist plausibel, da im Experiment nur ein Teil des Bodenfilms sichtbar ist. Die gekrümmte Poolwulst verdeckt einen kleinen Streifen unterhalb des Pools, welcher für die Entgasung zusätzlich zur Verfügung steht. Somit kann die Simulation einen Bereich auflösen, welcher experimentell nicht oder nur schwer zugänglich ist. Insgesamt ist der Anteil des Bodenfilms an der gesamten freien Oberfläche  $A$  bzw. der Oberflächenerneuerung  $OE$  allerdings gering (vgl. Abb. 4.12 und 4.13). Der *Wandfilm* soll aufgrund der bei der *Verfizierung* diskutierten Problematik nicht näher betrachtet werden.

Die *Pooloberfläche* ist ausgewertet aus dem Experiment deutlich größer als in der Numerik. Außerdem ist der Unterschied zwischen Anfangs- und Endzustand ( $t_0$ ,  $t_{\text{end}}$ ) deutlich ausgeprägter. Die Unterschiede können auch auf einen Modellfehler des Kegelmodells

---

1 Für Abb. 4.20 gilt:  $A_{\text{Film}}^{\text{Boden}} = 4,20 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2$ ,  $A_{\text{Film}}^{\text{Wand}} = 7,38 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2$ ,  $A_{\text{Pool}} = 9,87 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2$

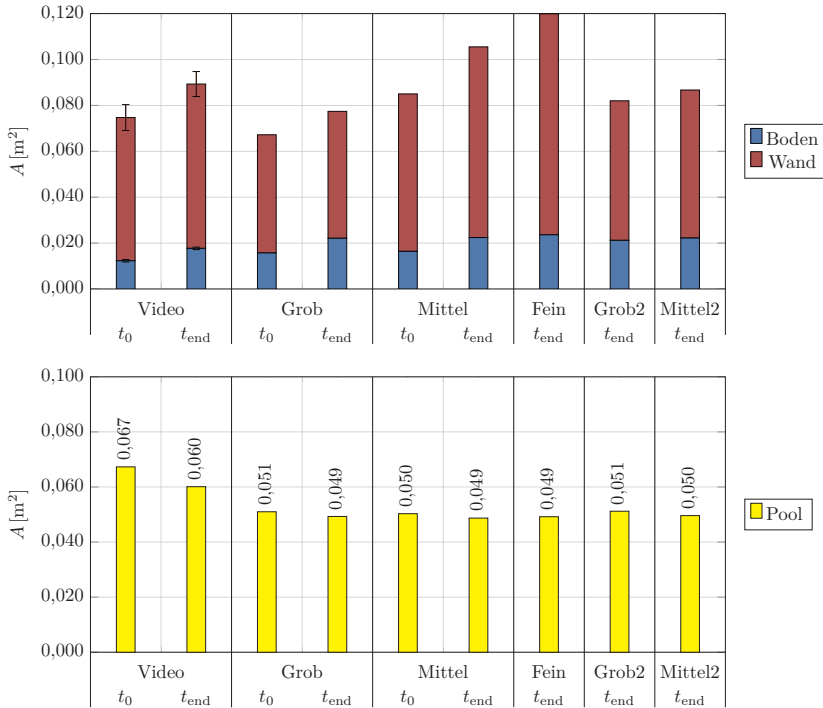
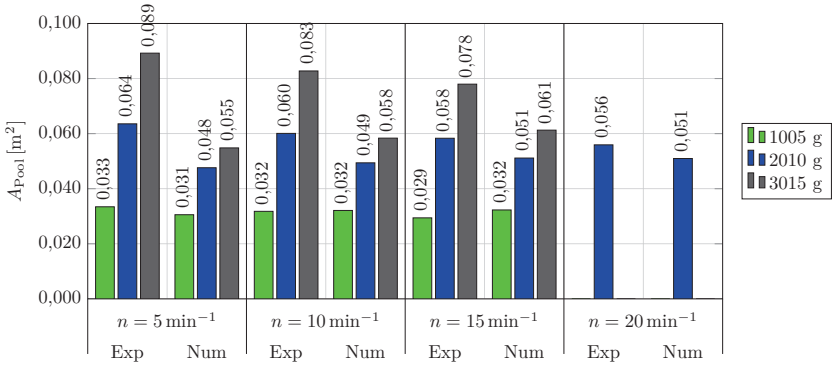


Abbildung 4.21: Validierung der freien Oberflächen

nach den Gleichungen (4.35) und (4.37) zurückgeführt werden. Dies soll im nächsten Untersuchungspunkt näher betrachtet werden. Da der Unterschied in der Numerik zwischen Anfangs- und Endzustand ( $t_0$ ,  $t_{\text{end}}$ ) so gering ist, werden nachfolgend nur noch Simulationen mit den Daten des Endzustandes ( $t_{\text{end}}$ ) untersucht.

*Einfluss von Füllgrad und Drehzahl:* Abb. 4.22 zeigt die Pooloberflächen für den Endzustand ( $t_{\text{end}}$ ) aus der Videoanalyse und dem numerischen Modell gerechnet auf dem groben Netz. Die Mittelung erfolgte jeweils über den Zeitbereich von 2 bis 3 Umdrehungen nach Rührerstart (vgl. Abb. 4.17). Die Unterschiede zwischen den Werten aus dem Experiment und der Numerik sind insbesondere bei dem hohen Füllgrad  $V_{1,3}$  und bei niedrigen Drehzahlen des mittleren Füllgrads  $V_{1,2}$  groß. Das Kegelmodell aus der Videoanalyse ist für diese Fälle nicht mehr gültig, da die Pooloberfläche zu stark von der eines Kegelsektors abweicht. Die Behälterwand begrenzt den Pool im unteren Bereich, sodass dessen Oberfläche dort



**Abbildung 4.22:** Pooloberfläche aus der Videoanalyse und Numerik bei Versuchsende

nicht mehr linear zunehmen kann. Daher ist die Prognose des Kegelmodells auch deutlich zu hoch. Für den niedrigen Füllgrad  $V_{1,1}$  stimmen Kegelmodell und CFD dagegen gut überein.

Insgesamt bildet die Numerik die Oberfläche des Pools realistisch ab. Abb. 4.23 zeigt einen Vergleich zum Experiment für exemplarische Versuche bei Entgasungsende. Die Geschwindigkeit im Relativsystem liegt für den Pool deutlich unter der Umfangsgeschwindigkeit. Damit ist die Annahme von SCHULER [Sch98] für die Erneuerungszeit  $t_{Pool}$  nach Gl. (2.101) deutlich ungenauer als die von COLLINS et al. [Col85] nach Gl. (2.104) und bestätigt Gl. (4.45) als realistische Annahme für die Poolerneuerungszeit. Tendenziell wird vermutet, dass die Poolerneuerungszeit sogar noch etwas größer sein könnte. Dies könnte durch Partikeltracking an der Oberfläche näher untersucht werden, wird aber im Rahmen dieser Arbeit nicht näher verfolgt.

*Einfluss der Oberflächenspannung:* Die Oberflächenspannung  $\sigma$  verursacht Fluidkräfte, die zu einer Minimierung der Oberfläche führen. Ob der Einfluss dieser zusätzlichen Kräfte für das Strömungsverhalten entscheidend ist, kann über zwei dimensionslose Kennzahlen abgeschätzt werden:

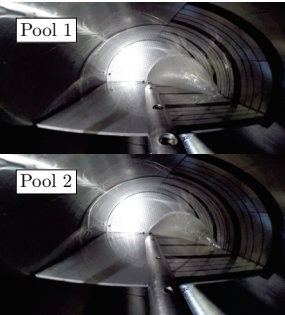
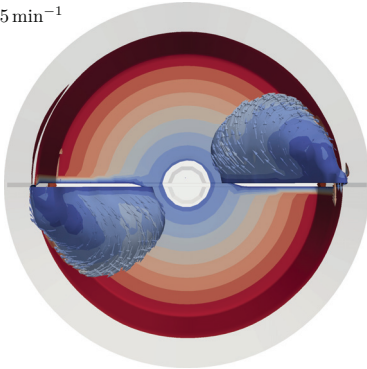
- *Weber-Zahl  $We$ :* Verhältnis von Trägheits- zu Oberflächenkräften

$$We = \frac{\rho_c L U^2}{\sigma}. \quad (4.64)$$

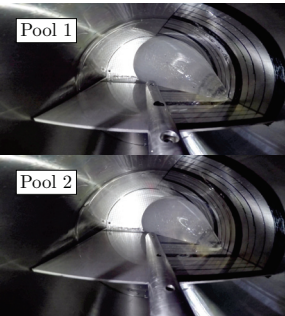
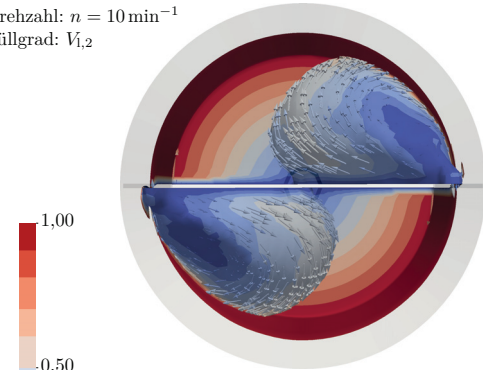
Der Index c steht hierbei für die kontinuierliche Phase. Die Weber-Zahl wird unter anderem zur Beschreibung von Zerstäubungsprozessen verwendet. Die Wahl der charakteristischen Größen  $L$  und  $U$  hängt vom Prozess ab.



Drehzahl:  $n = 15 \text{ min}^{-1}$   
Füllgrad:  $V_{i,1}$



Drehzahl:  $n = 10 \text{ min}^{-1}$   
Füllgrad:  $V_{i,2}$



Füllgrad:  $V_{i,3}$   
Drehzahl:  $n = 5 \text{ min}^{-1}$

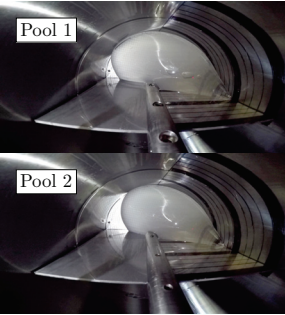
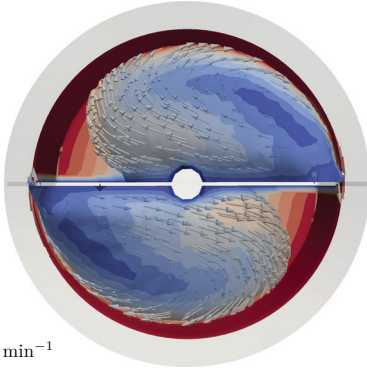
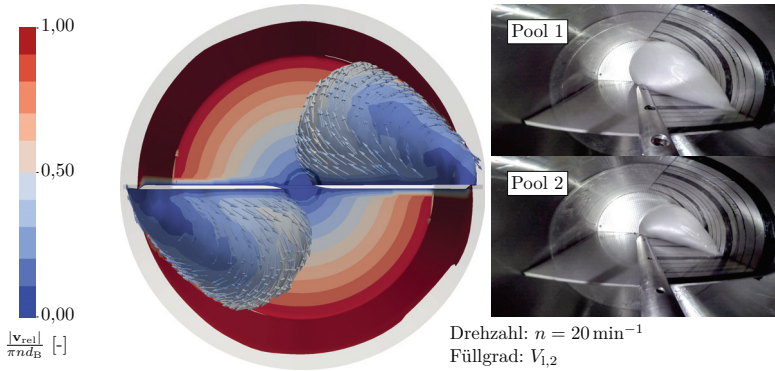


Abbildung 4.23: Vergleich der freien Oberflächen bei Versuchsende



**Abbildung 4.24:** Aufschäumverhalten bei hoher Drehzahl gegen Versuchsende

- *Kapillar-Zahl*  $Ca$ : Verhältnis von Reibungs- zu Oberflächenkräften

$$Ca = \frac{\eta U}{\sigma}. \quad (4.65)$$

Ein Spezialfall der Kapillar-Zahl  $Ca$  wurde bereits bei der Blasenbildung mit Gl. (2.66) eingeführt. Die charakteristische Geschwindigkeit  $U$  kann dabei gut mit der Kapillargeschwindigkeit

$$U_{Ca} = \frac{\sigma}{\eta_P} = 2,22 \cdot 10^{-4} \text{ m/s} \quad (4.66)$$

verglichen werden. Gl. (4.66) gibt die Relaxationsgeschwindigkeit von PDMS an. Die typische Strömungsgeschwindigkeit  $U$  muss deutlich unter diesem Wert liegen, um von der Oberflächenspannung  $\sigma$  maßgeblich beeinflusst zu werden.

Bei trägheitsdominierten Strömungen ( $Re \gg 1$ ) muss die Oberflächenspannung  $\sigma$  für große Weber-Zahlen ( $We \gg 1$ ), bei reibungsdominierten Strömungen ( $Re \ll 1$ ) dagegen für kleine Kapillar-Zahlen ( $Ca \ll 1$ ) berücksichtigt werden.

Für die Strömung in der Blattrühreranlage ergeben sich die in Tabelle 4.6 aufgeführten

**Tabelle 4.6:** Einfluss der Oberflächenspannung  $\sigma$  anhand von dimensionslosen Kennzahlen

$n$ [min <sup>-1</sup> ]	$Re$ [–]	$We$ [–]	$Ca = We/Re$ [–]
5	0,141	38,6	274
10	0,282	154	548
15	0,423	348	822
20	0,564	618	1096

Kennzahlen. Dabei werden die Stoffwerte von reinem PDMS verwendet und als charakteristische Größen  $L$  und  $U$ , der Rührerdurchmesser  $d_R$  und die Rührerumfangsgeschwindigkeit  $\pi n d_R$ . Der Strömungszustand ist laminar, aber nicht schleichend. Das bedeutet die Trägheitskräfte spielen neben den Reibungskräften auch eine relevante Rolle. Gemessen an der Kapillar-Zahl  $Ca$  ist der Einfluss der Oberflächenspannung  $\sigma$  für alle Drehzahlen vernachlässigbar, gemessen an der Weber-Zahl  $We$  dagegen durchaus relevant. Das erklärt das Aufschäumen des Fluids bei der Drehzahl  $n = 20 \text{ min}^{-1}$  in Abb. 4.24. Dieser Effekt konnte bei  $n = 15 \text{ min}^{-1}$  noch nicht beobachtet werden. Daher liegt nahe, dass die kritische Drehzahl für den Übergang von Film- zu Blasenströmung für die Versuchsanlage bei etwa dieser Drehzahl liegt. Eine weitere Erklärung sind mögliche Oberflächenrauheiten, die das Aufschäumen zusätzlich begünstigen. Die Numerik erfasst diese Effekte nicht. Dazu müsste das Netz noch wesentlich feiner sein als das feine Netz, um die freie Oberfläche innerhalb der einzelnen Gasblasen durch die Rekonstruktion auflösen zu können. Das ist beim gegenwärtigen Stand der Computertechnik allerdings noch utopisch.

## 4.5 Diskussion

### 4.5.1 Gasseitiger Stofftransportwiderstand

In der Literatur wird häufig ohne nähere Begründung vorausgesetzt, dass der gaseitige Stofftransportwiderstand vernachlässigbar klein ist. In Abschnitt 4.2.2 wird gezeigt, dass diese Annahme erst oberhalb des Grenzwertes nach Gl. (4.15) experimentell bestätigt werden kann. Dieses Verhalten soll nun näher diskutiert werden. Die Entgasung wird über einen Stickstoffpülstrom angetrieben, welcher über zwei Düsen oberhalb des Blattes zugeführt wird (vgl. Abb. 4.3). Nach Gl. (2.45) hängt der flüssigkeitsseitige Stoffdurchgangskoeffizient  $k_l$  vom flüssigkeits- und gaseitigen Stoffübergangskoeffizienten  $\beta_l$  und  $\beta_g$  und der dimensionslosen Henry-Konstanten  $H^{cc}$  ab. Diese hat für das verwendete Stoffsystem bei 25°C nach den Gleichungen (2.43) und (2.46) den Wert:

$$H^{cc} = 88,64. \quad (4.67)$$

Der *flüssigkeitsseitige Stoffdurchgangskoeffizient* lässt sich zu

$$k_l = \frac{(k_l A)_{\text{exp}}}{A_{\text{ges}}} \quad (4.68)$$

berechnen. Dazu werden die experimentellen Daten aus Abb. 4.8 und die freien Oberflächen für den Film nach Abb. 4.12 aus der Videoanalyse und für den Pool nach Abb. 4.22 aus der Numerik verwendet. Tabelle 4.7 zeigt die Maximalwerte für die durchgeführten Versuche.

Der *gaseitige Stoffübergangskoeffizient* kann über die Kriteriengleichungen (2.60) und (2.61) für den Stofftransport an einer überströmten Platte abgeschätzt werden. Innerhalb der Düse handelt es sich bei der Gasströmung um eine Rohrströmung und außerhalb um einen Freistrah. Nach D. LEE et al. [Lee97] nimmt die Maximalgeschwindigkeit

**Tabelle 4.7:** Maximale Stoffdurchgangskoeffizienten  $k_1$  [m/s] der Entgasungsversuche

$n$ [min <sup>-1</sup> ] Füllgrad	5	10	15	20
$V_{1,1}$	$5,99 \cdot 10^{-6}$	$7,51 \cdot 10^{-6}$	$1,12 \cdot 10^{-5}$	
$V_{1,2}$	$4,90 \cdot 10^{-6}$	$6,74 \cdot 10^{-6}$	$7,87 \cdot 10^{-6}$	$2,08 \cdot 10^{-5}$
$V_{1,3}$	$5,54 \cdot 10^{-6}$	$8,09 \cdot 10^{-6}$	$1,53 \cdot 10^{-5}$	

**Tabelle 4.8:** Reichweite  $x$  des Gasstrahls und gaseitiger Stofftransport

$\dot{V}_{g,norm}$ [L/min]	$U$ [m/s]	$Re_{Düse}$ [—]	$x$ [m]	$Re_L$ [—]	$\beta_{g,lam}/H^{cc}$ [m/s]	$\beta_{g,turb}/H^{cc}$ [m/s]
1	0,254	$1,21 \cdot 10^2$	0,030	$4,62 \cdot 10^3$	$1,64 \cdot 10^{-5}$	$1,12 \cdot 10^{-5}$
5	1,272	$6,07 \cdot 10^2$	0,150	$2,31 \cdot 10^4$	$3,66 \cdot 10^{-5}$	$4,35 \cdot 10^{-5}$
10	2,544	$1,21 \cdot 10^3$	0,301	$4,62 \cdot 10^4$	$5,18 \cdot 10^{-5}$	$7,77 \cdot 10^{-5}$
15	3,816	$1,82 \cdot 10^3$	0,451	$6,93 \cdot 10^4$	$6,34 \cdot 10^{-5}$	$1,09 \cdot 10^{-4}$
20	5,088	$2,43 \cdot 10^3$	0,602	$9,24 \cdot 10^4$	$7,32 \cdot 10^{-5}$	$1,39 \cdot 10^{-4}$
25	6,360	$3,03 \cdot 10^3$	0,752	$1,15 \cdot 10^5$	$8,19 \cdot 10^{-5}$	$1,67 \cdot 10^{-4}$
30	7,632	$3,64 \cdot 10^3$	0,903	$1,39 \cdot 10^5$	$8,97 \cdot 10^{-5}$	$1,95 \cdot 10^{-4}$

des axialsymmetrischen Geschwindigkeitsprofils vom Düsenaustritt zum dimensionslosen Abstand

$$X = \frac{x/d_{in}}{Re_{Düse}} = 0,04, \quad Re_{Düse} = \frac{U d_{in}}{\nu_g} \quad (4.69)$$

für eine solche Strömung um ca. 50% ab und das radiale Strömungsprofil verbreitert sich nach der Ähnlichkeitslösung von SCHLICHTING et al. [Sch06]. Mit der Definition des Abstands in Gl. (4.69) als Reichweite  $x$  des Gasstrahls, ergeben sich die in Tabelle 4.8 aufgeführten Werte. Dazu werden die Stoffdaten

$$\nu_g = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}, \quad D_g = 5,8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s} \quad (4.70)$$

für den Zustand in der Entgasungsanlage und

$$U = \frac{\dot{V}_g}{2(\frac{\pi}{4}d_{in}^2)}, \quad \dot{V}_g = \frac{p_{norm}\dot{V}_{g,norm}}{T_{norm}} \frac{T}{p} \quad (4.71)$$

als charakteristische Gasgeschwindigkeit verwendet. Für die Reynolds-Zahl  $Re_L$  wird der Behälterdurchmesser als charakteristische Anströmlänge  $L$  verwendet. Zwar liegt die Reynolds-Zahl  $Re_L$  unterhalb des kritischen Wertes für die überströmte Platte, dennoch wird aufgrund diverser Störeinflüsse wie Strömungsumlenkung des Freistrahls, Rotation des Blattührers und des Pools davon ausgegangen, dass die Grenzschicht an den freien Oberflächen turbulent ist. Sowohl der laminare als auch der turbulente Stoffübergangswert

liegt für die höheren Gasströme deutlich über den gemessenen Stoffdurchgangswerten, sodass der gaseitige Stofftransportwiderstand zu vernachlässigen ist. Die Unterschiede sind jedoch kleiner als man intuitiv aufgrund des großen Unterschiedes zwischen den Diffusionskoeffizienten  $D_g$  und  $D_l$  in Gas- und Flüssigkeitsphase erwarten würde. Entscheidend für den konkreten Entgasungsprozess ist allerdings die Reichweite  $x$  des Gasstrahls, welcher erst ab ca. 15 L/min in der Lage ist, eine Kammer vollständig zu durchspülen. Diese Abschätzung steht in guter Übereinstimmung mit den in Abschnitt 4.2.2 dargestellten Ergebnissen zum gaseitigen Stofftransportwiderstand. Weiteres folgt in Abschnitt 5.3.1.

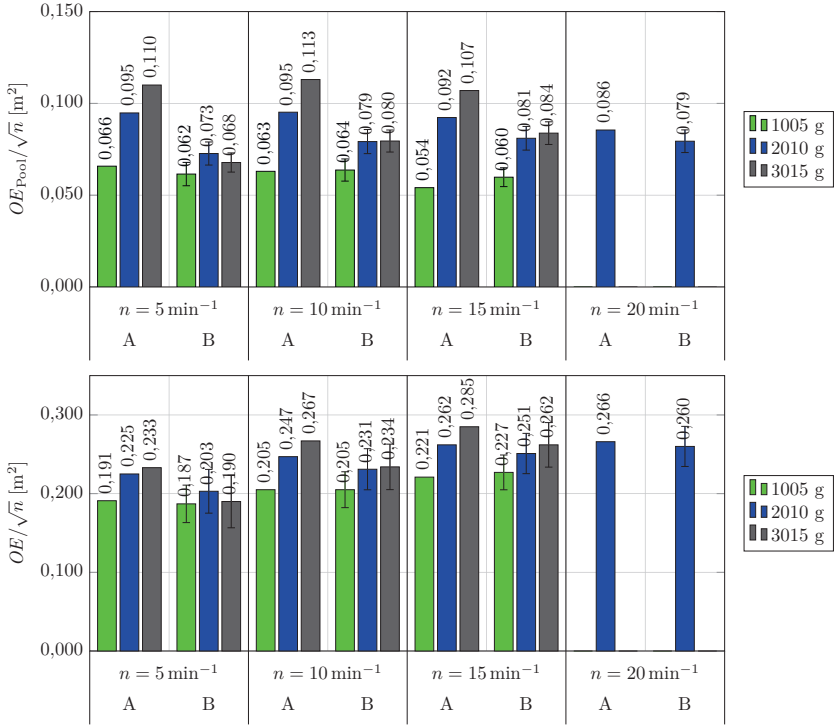
4.5.2 Oberflächenerneuerung

In Abschnitt 4.3 wurde die Oberflächenerneuerung über eine Videoanalyse bestimmt und mit den Ergebnissen der numerischen Untersuchungen aus Abschnitt 4.4 validiert. Bei der *Verifizierung* in Abschnitt 4.4.2 wird gezeigt, dass das numerische Ergebnis stark netzabhängig ist und mit den verwendeten Netzen für den Wandfilm noch keine netzkongvergente Lösung erreicht werden kann. Für den Pool und den Bodenfilm ist das numerische Ergebnis dagegen weitestgehend netzunabhängig. Die *Validierung* in Abschnitt 4.4.2 hat gezeigt, dass das Kegelmodell aus der Videoanalyse nur valide ist, wenn der Pool nicht allzu groß wird. Die Numerik hat leichte Probleme, die Poolspitze korrekt abzubilden. Der aus der Videoanalyse bestimmte Bodenfilm hat einen kleinen systematischen Fehler, da die Wulst des Pools einen Teil der freien Oberfläche verdeckt. Die Strömung verhält sich in etwa so, wie es das Oberflächenerneuerungsmodell von COLLINS et al. [Col85] nach Gl. (2.104) für die Erneuerungszeiten vorschlägt.

Das rein auf der Videoanalyse basierende *Modell A* mit den Ergebnissen in Abb. 4.13 wird verfeinert, indem die Pooloberfläche  $A_{\text{Pool}}$  aus der Numerik übernommen wird (vgl. Abb. 4.22). Alle anderen Parameter können experimentell gut und ausreichend genau ermittelt werden. Abb. 4.25 zeigt die Veränderung der Oberflächenerneuerung durch das korrigierte *Modell B*. Die Abhängigkeit der Oberflächenerneuerung vom Füllgrad verringert sich deutlich. Der Poolanteil an der Oberflächenerneuerung liegt für die Versuche bei den Werten in Tabelle 4.9 und verringert sich leicht mit steigender Drehzahl und sinkendem Füllgrad. Die Veränderung der Oberflächenerneuerung  $OE$  im Verlauf eines Entgasungsversuches kann im Rahmen der Mess- und Modellgenauigkeit vernachlässigt und als nahezu konstant angenommen werden.

Tabelle 4.9: Poolanteil an der Oberflächenerneuerung

<div><div><math>n \text{ [min}^{-1}\text{]}</math></div><div>Füllgrad</div></div>	5	10	15	20
$V_{1,1}$	0,329	0,310	0,263	
$V_{1,2}$	0,359	0,343	0,323	0,305
$V_{1,3}$	0,356	0,340	0,320	



**Abbildung 4.25:** Vergleich zwischen ursprünglicher (A) und korrigierter (B) Oberflächenenerneuerung

#### 4.5.3 Gültigkeit des Oberflächenenerneuerungsmodells

Das Oberflächenenerneuerungsmodell nach Gl. (2.96) erlaubt Vorhersagen für den theoretischen Stoffdurchgangswert  $(k_l A)_{th}$  nach Gl. (2.98). Dieser lässt sich über den normierten Stoffdurchgangswert

$$(k_l A)_{norm} = \frac{(k_l A)_{exp}}{(k_l A)_{th}} = \frac{\dot{n}_i}{(c_i - c_i^e(p_i))2\sqrt{\frac{D_l}{\pi}} OE} \quad (4.72)$$

mit dem Fehler

$$\frac{\Delta(k_l A)_{norm}}{(k_l A)_{norm}} = \frac{\Delta(k_l A)_{exp}}{(k_l A)_{exp}} + \frac{1}{2} \frac{\Delta D_l}{D_l} + \frac{\Delta OE}{OE} \quad (4.73)$$

direkt mit den experimentellen Ergebnissen nach Gl. (4.2) vergleichen. Der Fehler des Diffusionskoeffizienten  $\Delta D_1$  soll für die nachfolgenden Betrachtungen vernachlässigt werden. Abb. 4.26 zeigt die mit Abb. 4.25 normierten Ergebnisse aus Abb. 4.8 mit der Ausgleichskurve nach Gl. (4.17). Durch die Normierung rücken die Messwerte im Vergleich zu Abb. 4.8 deutlich näher zusammen. Eine Ausnahme stellen die Versuche mit dem mittleren Füllgrad  $V_{1,2}$  bei der Drehzahl  $n = 20 \text{ min}^{-1}$  und dem hohen Füllgrad  $V_{1,3}$  bei der Drehzahl  $n = 15 \text{ min}^{-1}$  dar. Der aus der Literatur bekannte qualitative Zusammenhang

$$k_1 A \sim \sqrt{n}, \quad (4.74)$$

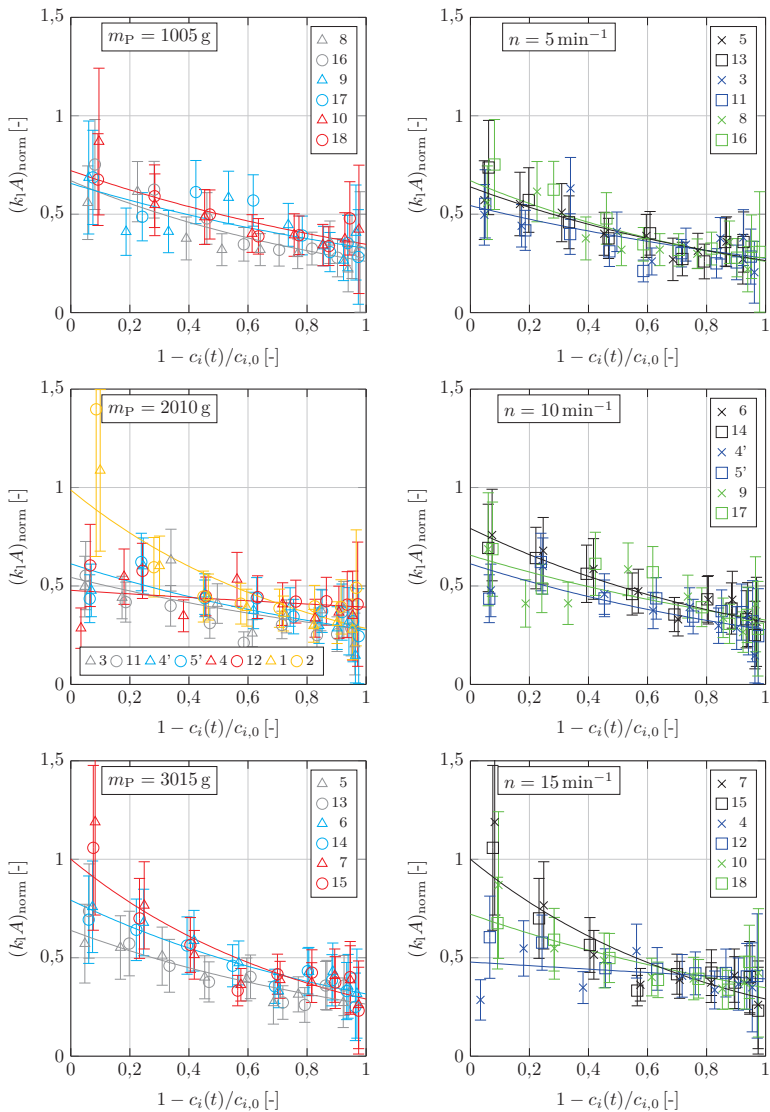
welcher direkt aus der Oberflächenenergieerneuerungstheorie folgt, wird aber durch Versuche grundsätzlich bestätigt. COLLINS et al. [Col85] und GESTRING [Ges02] geben an, dass der gemessene Stofftransport um den Faktor 3 geringer ist, als theoretisch vorhergesagt. Dies wird durch die eigenen Messungen im Mittel auch für die höheren Entgasungsgrade bestätigt. Im Gegensatz zu [Col85; Ges02] zeigen die Ergebnisse in Abb. 4.26 darüber hinaus, wie sich die Abweichung im Verlauf der Entgasung entwickelt. Bis auf die zuvor genannten Ausnahmeversuche liegen die Messwerte zu Beginn der Entgasung bei etwa 50% bis 80% und sinken zum Entgasungsende auf etwa 20% bis 30% ab.

#### Ursachen für die Abweichung zwischen Experiment und Theorie

Grundsätzlich kommen für die Abweichungen folgende Ursachen in Betracht:

- Der gaseitige Stofftransportwiderstand begrenzt den Stoffdurchgang
- Änderung der Oberflächenenergieerneuerung  $OE$  innerhalb eines Versuches
- Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten  $D_1$  von der Konzentration
- Unvollständige Vermischung der Fluidelemente nach der Erneuerung
- Sonstige fehlerhafte Annahmen des Oberflächenenergieerneuerungsmodells

Der Einfluss des gaseitigen Stofftransportwiderstands ist für die Versuche, wie in Abschnitt 4.5.1 ausführlich diskutiert, vernachlässigbar klein. Die Oberflächenenergieerneuerung ist innerhalb eines Entgasungsversuches, wie in Abschnitt 4.3.2 und Abschnitt 4.4.2 gezeigt, nahezu konstant. Mit den ergänzenden Versuchen in Abb. 4.10 und den Sorptionsmessungen in Abb. 3.7 konnte gezeigt werden, dass die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten  $D_1$  für den relevanten Bereich unterhalb der Messgenauigkeit liegt. Die Vermischung wird aufgrund der laminaren Strömung mit Sicherheit unvollständig sein, wie bereits durch WÜNSCH et al. [Wün15] anhand von numerischen Simulationen gezeigt wurde. Details dazu sollen im nächsten Abschnitt diskutiert werden. Bei den sonstigen fehlerhaften Annahmen können die Versuche mit der Drehzahl  $n = 20 \text{ min}^{-1}$  angeführt werden. Das starke Aufschäumverhalten erklärt die gemessenen an der Theorie deutlich zu hohen Stoffdurchgangswerte im ersten Entgasungsintervall. Bei dem hohen Füllgrad  $V_{1,3}$  mit der Drehzahl  $n = 15 \text{ min}^{-1}$  sind die Messwerte ebenfalls zu hoch, allerdings trat bei diesen Versuchen

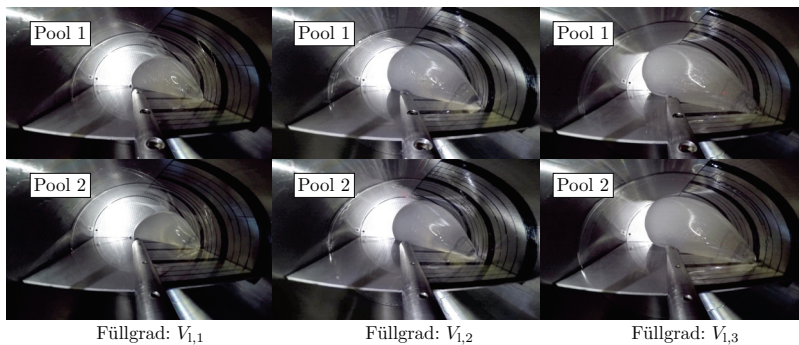
(a)  $n = 5 \text{ min}^{-1}, 10 \text{ min}^{-1}, 15 \text{ min}^{-1}, 20 \text{ min}^{-1}$ (b)  $m_P = 3015 \text{ g}, 2010 \text{ g}, 1005 \text{ g}$ **Abbildung 4.26:** Gültigkeit des Oberflächenenerneuerungsmodells (Film und Pool)



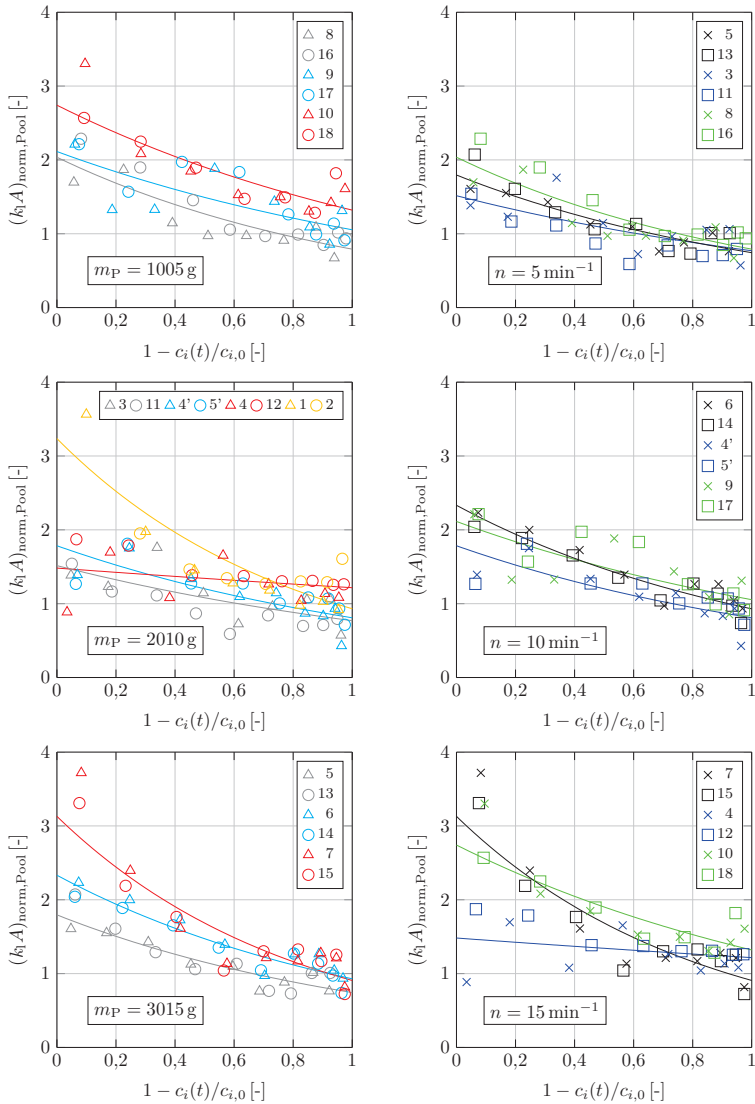
keine außergewöhnlich hohe Blasenbildung auf, wie Abb. 4.27 im Vergleich zu den den anderen Füllgraden zeigt.

#### Einfluss von Film und Pool

Die Vermischung des Films ist deutlich schlechter als die des Pools. Die Annahme, dass im Film gar keine Vermischung bzw. Erneuerung stattfindet, entspricht der Entgasung nach Gl. (3.15) für den Desorptionsfall mit endlicher Filmdicke. Für die dimensionslose Zeit  $Fo = 1$  ist der Vorgang zu 93% abgeschlossen. Mit der Filmdicke nach Gl. (4.27) entspricht das für das Stoffsystem ( $D = 2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ) etwa 130 min. Allerdings ist die Speicherkapazität des Films gering, da der Anteil des Filmvolumens am Gesamtvolumen im einstelligen Prozentbereich liegt (vgl. Abschnitt 4.3.2). Die Entgasung aus dem Film würde somit die Poolkonzentration kaum beeinflussen. Abb. 4.28 zeigt den normierten Stoffdurchgang unter ausschließlicher Berücksichtigung der Poolerneuerung  $OE_{\text{Pool}}$ . Auf die Darstellung der Fehlerbalken wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Der Stofftransport liegt deutlich über dem Wert der reinen Poolerneuerung, sodass von einer gewissen Vermischung ausgegangen werden muss. Diese weicht allerdings um den Faktor  $(k_1A)_{\text{norm}}$  nach Abb. 4.26 von der vollständigen Vermischung ab. Die diskutierten Ergebnisse legen nahe, dass die Vermischung für den Entgasungsvorgang entscheidend ist und der Stofftransport daher im Verlauf der Entgasung immer weiter abnimmt. Weitere Aspekte sollen durch den Vergleich mit den Entgasungsversuchen am Doppelschneckenextruder in Abschnitt 5.3.3 diskutiert werden.



**Abbildung 4.27:** Blasenbildung bei der Drehzahl  $n = 15 \text{ min}^{-1}$  gegen Versuchbeginn



(a)  $n = 5 \text{ min}^{-1}$ ,  $10 \text{ min}^{-1}$ ,  $15 \text{ min}^{-1}$ ,  $20 \text{ min}^{-1}$

(b)  $m_P = 3015 \text{ g}$ ,  $2010 \text{ g}$ ,  $1005 \text{ g}$

**Abbildung 4.28:** Gültigkeit des Oberflächenenerneuerungsmodells (nur Pool)



# KAPITEL 5

## Untersuchungen am Doppelschneckenextruder

Die Entgasung am Doppelschneckenextruder erfolgt im Gegensatz zur in Kapitel 4 vorgestellten Entgasung am Blattrührer kontinuierlich. Ziel der Untersuchungen ist es, den Stoffdurchgang im stationären Zustand zu ermitteln und durch systematische Parametervariation die Gültigkeit und die Grenzen des in Abschnitt 2.2.3 vorgestellten Oberflächenenergie-modells zu bestimmen. Die Ergebnisse sollen mit den Erkenntnissen aus den Versuchen an der Blattrühreranlage verglichen werden und hinsichtlich ihrer Übertragbarkeit geprüft werden. Die Untersuchungen beschränken sich auf den Mechanismus der Filmentgasung. Näheres dazu ist in Abschnitt 2.2.1 nachzulesen.

Um dieses Ziel zu erreichen, wurde um den vorhandenen Doppelschneckenextruder ein experimenteller Versuchsstand aufgebaut [Pfe16], welcher aus mehreren Teilsystemen besteht. Die gasseitige Durchströmung wurde jeweils über ein speziell designtes Eintritts- und Austrittsgehäuse realisiert [Ng16]. Die Messdatenerfassung erfolgt über zwei *LabVIEW*-Applikationen [Ger17]. Nachfolgend soll zunächst der Versuchsaufbau mit allen Einzelkomponenten vorgestellt werden. Danach folgt in Abschnitt 5.2 die Darstellung der Entgasungsversuche. Abgeschlossen wird das Kapitel in Abschnitt 5.3 mit einer Diskussion.

### 5.1 Aufbau der Versuchsanlage

Abb. 5.1 zeigt den Aufbau der Versuchsanlage als CAD-Modell und Abb. 5.2 das dazugehörige Fließbild. Der Versuchsaufbau gliedert sich in mehrere Teilsysteme:

**Tabelle 5.1:** Eingesetzte Pumpen an der Versuchsanlage

Art		Firma und Modell	$\Delta p_{\max}$	$\dot{V}_{1,\max}$	Viskosität
P1	Exzenter-schnecke	Netzsch Mohno 6NES20A	36 bar	4,0 L/min	hoch
P2	Zahnrad	Beinlich ZPBD 1-0,87-EEK-L-FCV/R/MAG(7-G)-4M0,25B35/PTFE	40 bar	1,2 L/min	niedrig
P3	Zahnrad	Beinlich ZPD 3-37,40-EES-L-FCV/R/K-GM1,5B35/GL-SP/PTFE	40 bar	4,0 L/min	hoch

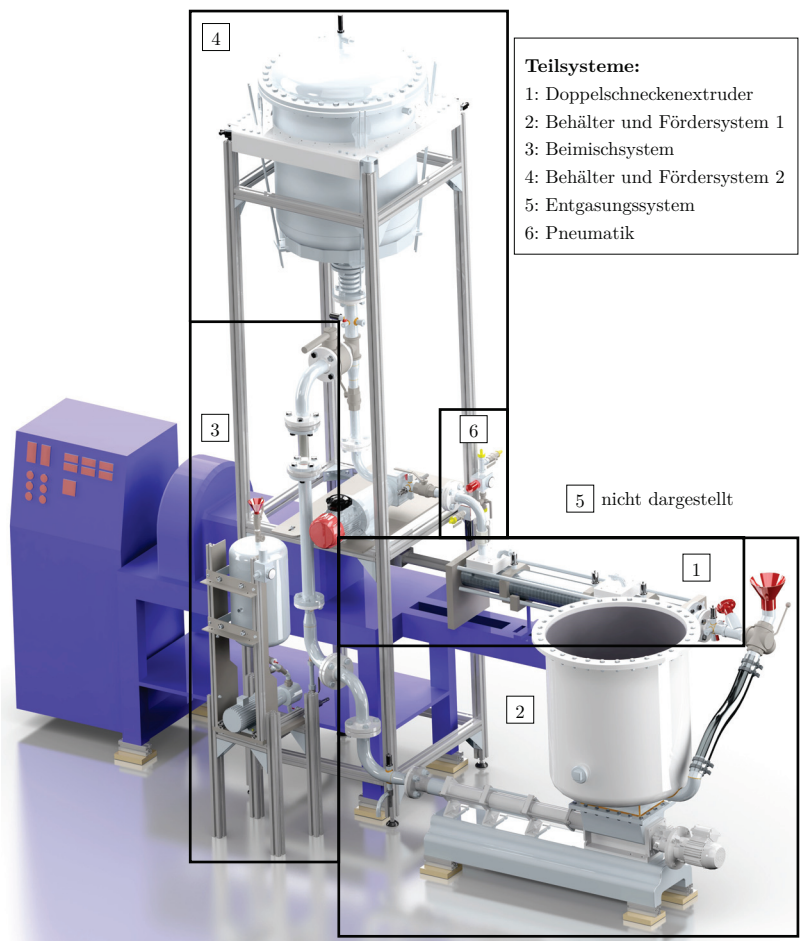


Abbildung 5.1: CAD-Modell der Versuchsanlage

Tabelle 5.2: Eingesetzte Behälter an der Versuchsanlage

	Firma und Modell	Volumen	max. Druck
B1	geteilter HEIDER ROBO 9610	250 L	drucklos
B2	Nachbau von B1 als Druckbehälter	250 L	3 bar
B3	Landefeld BHL 24/10 ES	24 L	11 bar

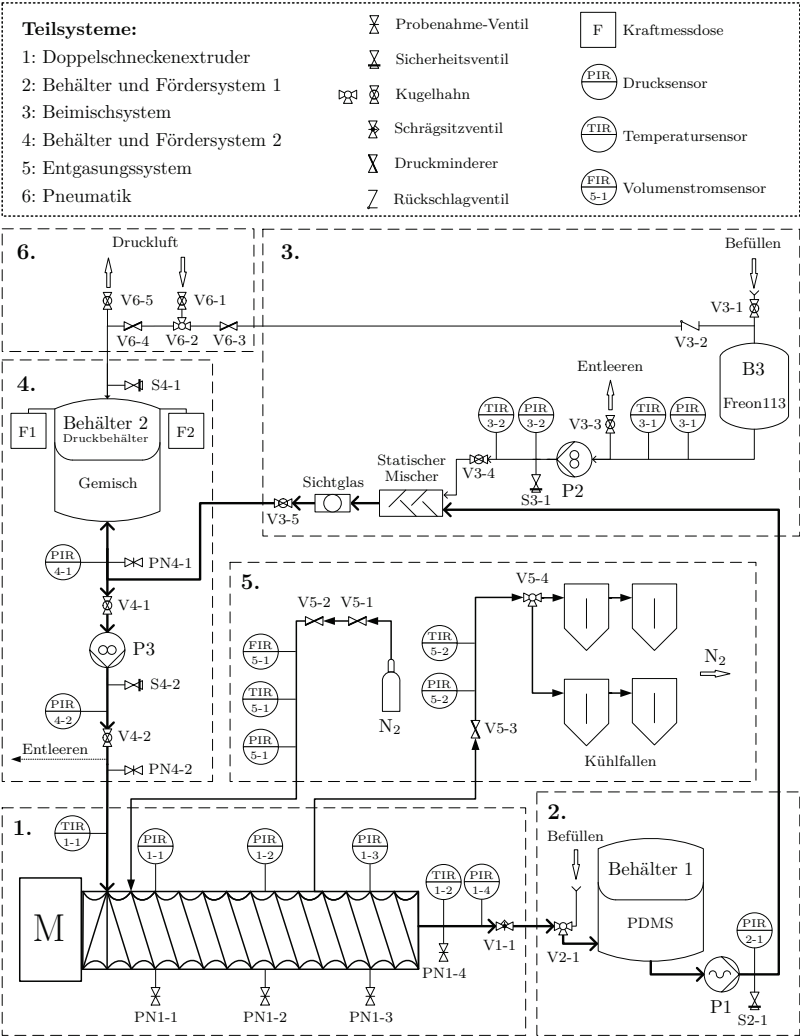


Abbildung 5.2: Fließbild der Versuchsanlage

- *Teilsystem 1:* Kernstück der gesamten Versuchsanlage ist der Doppelschneckenextruder *ZSK58* (Zweischneckenknetter) der Firma *Coperion Werner & Pfleiderer*. Der Extruder besteht aus einem Motor, einem Getriebe, einem fahrbaren Untergestell, zwei Schneckenwellen und einem Gehäuse aus transparenten Acrylglas, sodass die Zweiphasenströmung während des Entgasungsvorgangs beobachtet werden kann. Die Schneckendrehzahl  $n$  (Genauigkeit:  $\Delta n = \pm 0,3 \text{ min}^{-1}$ ) kann über ein Potentiometer an der Steuereinheit des Extruders manuell eingestellt werden. Näheres zur Schneckengeometrie ist in Abschnitt 2.2.2 dargestellt. Zwischenplatten aus Stahl erlauben das Anbringen von Messsensoren und Probenahmestellen auch innerhalb der Entgasungszone. Weitere Details folgen bei der Beschreibung der Entgasungsversuche in Abschnitt 5.2.
- *Teilsystem 2:* Der Behälter B1 dient dem Speichern des aus dem Extruder strömenden Fluids, welches über die Pumpe P2 in die Teilsysteme 3 und 4 gefördert werden kann.
- *Teilsystem 3:* Kernstück des Beimischsystems ist der statische Mischer *SMX plus DN32* der Firma *Sulzer* mit 18 Mischelementen und einer Länge von 640 mm. Der Mischvorgang wird in Abschnitt 5.2 näher beschrieben.
- *Teilsystem 4:* Der Behälter B2 ist das Gegenstück zum Behälter B1 und versorgt den Extruder über die Pumpe P3 mit der zu entgasenden Polymerlösung. Die genaue Versuchsdurchführung wird ebenfalls in Abschnitt 5.2 beschrieben.
- *Teilsystem 5:* Das Entgasungssystem ist identisch zu dem in Abschnitt 4.1 vorgestellten Entgasungssystem bei der Blattrühreranlage und kann an entsprechender Stelle nachvollzogen werden.
- *Teilsystem 6:* Bei den Behältern B2 und B3 handelt es sich um Druckbehälter. Diese werden zentral über das Ventil V6-1 mit Druckluft versorgt.

## Pumpen

Ein wichtiger Bestandteil der Versuchsanlage sind die in Tabelle 5.1 aufgelisteten Pumpen. Bei allen eingesetzten Pumpen handelt es sich um rotierende Verdrängerpumpen, die nach dem Prinzip der Zwangsförderung arbeiten. Dadurch können die Pumpen sehr hohe Drücke erzeugen und müssen durch die *Sicherheitsventile* S2-1 (10,0 bar), S3-1 (10,0 bar) und S4-2 (2,0 bar) abgesichert werden, um Schäden am Rohrleitungssystem und am Extruder zu vermeiden. Die beiden Außenzahnradpumpen P2 und P3 werden jeweils in Kombination mit einem Frequenzumrichter vom Typ *SK 500 E* der Firma *Getriebebau NORD GmbH & Co. KG* betrieben. Die Steuerung wurde mittels *LabVIEW* umgesetzt und die Fördercharakteristik in Vorversuchen bestimmt [Par17].

Die *Exzentrerschneckenpumpe* P1 fördert die hochviskose Polymerlösung bei fester Drehzahl  $n$  weitestgehend unabhängig vom Förderdruck  $\Delta p$  mit konstantem Fördervolumen-

strom  $\dot{V}_1^1$ . Die Pumpenkennlinie wurde in Vorversuchen über den gesamten Drehzahlbereich  $n = 28 \dots 280 \text{ min}^{-1}$  der Pumpe für den Druckdifferenzbereich  $\Delta p = 0 \dots 16 \text{ bar}$  ermittelt [Ger17; Ng16]. Bei höheren Drehzahlen  $n$  nimmt der dimensionslose Volumenstrom  $Q$  (vgl. Gl. (2.83) für den Extruder) bzw. das Fördervolumen  $\dot{V}_1$  pro Umdrehung allerdings stark ab - für die höchste Drehzahl etwa um den Faktor 2. Zurückzuführen ist dieser Effekt auf die Übersättigung des Polymers mit gelöstem Stickstoff, wie in Abschnitt 3.2.3 im Zusammenhang mit dem Anlagendruck  $p_{\text{ges}}$  bereits diskutiert. Auf der Saugseite sind hierbei die Unterdruckbereiche entscheidend, in denen das Polymer aufschäumt. Dies konnte in [Ger17] nachgewiesen werden. Der Effekt ist allerdings für die Entgasungsversuche irrelevant, da der Extruder vom Teilsystem 4 versorgt wird.

Die *Zahnradpumpe* P2 mit Magnetkupplung fördert im Gegensatz zu den beiden anderen Pumpen P1 und P3 ausschließlich das niederviskose Freon113. Trotz der geringen Spaltmaße ist die Druckabhängigkeit im untersuchten Bereich  $\Delta p = 0 \dots 16 \text{ bar}$  der Förderkennlinie aufgrund der Rückströmung sehr stark ausgeprägt. Untersuchungen mit Wasser und Freon113 haben gezeigt, dass die Pumpe im Übergangsbereich zwischen reibungsdominierter und trägheitsdominierter Strömung fördert, was die Vorhersage des Fördervolumenstroms  $\dot{V}_1$  erschwert. Des Weiteren reagiert die Motorsteuerung - also der Zusammenhang zwischen vorgegebener Wechselspannungsfrequenz am Frequenzumrichter und tatsächlicher Pumpendrehzahl - im relevanten Förderbereich sehr sensitiv auf leicht geänderte Druckverhältnisse. Zudem ändern sich die Stoffdaten in Folge der Fluiderwärmung bei einem Beimischvorgang signifikant. Die zuvor genannten Effekte führen in Summe auf einen relativen Fehler von bis zu 25% im einstellbaren Fördervolumenstrom  $\dot{V}_1$  für Freon113 im relevanten Betriebsbereich - basierend auf den an der Versuchsanlage aufgezeichneten Messdaten für Druck und Temperatur vor und nach der Pumpe. Details sind in [Par17] nachzulesen. Auf eine mögliche Optimierung der Dosiergenauigkeit der Pumpe P2 wurde im Rahmen dieser Arbeit verzichtet, da der Parameter für die Entgasungsversuche unkritisch ist, wie noch in Abschnitt 5.2 gezeigt wird.

Die *Zahnradpumpe* P3 verhält sich ähnlich wie die Pumpe P1. Um ein Aufschäumen des Polymers zu vermeiden, wird die Pumpe mit einem Vordruck von 2 bar betrieben. Die Motorsteuerung erweist sich hier ebenfalls als relevante Fehlerquelle für die mögliche Dosiergenauigkeit. Die Förderkennlinie lässt sich allerdings deutlich besser beschreiben und ist ebenfalls nur im geringen Maße druckabhängig. Die Drehzahlabhängigkeit verschwindet in dimensionsloser Darstellung der Kennlinie aufgrund des Vordrucks bei der Förderung von hochviskosen Fluiden im Rahmen der Messgenauigkeit vollständig. Voruntersuchungen mit reinem PDMS haben gezeigt, dass sich der in den Extruder strömende Volumenstrom

---

1 Für die kleinste Drehzahl  $n = 28 \text{ min}^{-1}$  liegt die maximale relative Änderung des Volumenstroms  $\dot{V}_1 = 0,73 \text{ L/min}$  bei unter 2,5%.



bei bekanntem Förderdruck  $\Delta p$  mit einer Genauigkeit von

$$\frac{\Delta \dot{V}_1}{\dot{V}_1} = 0,02 \quad (5.1)$$

über die Vorgabe der Wechselspannungsfrequenz am Frequenzumrichter einstellen lässt [Par17]. Durch das Nachrüsten der Anlage mit einer kontinuierlichen Drehzahlerfassung der Pumpe P3 kann die Dosiergenauigkeit in Gl. (5.1) auf unter 1% verbessert werden. Darauf wurde im Rahmen dieser Arbeit verzichtet, da die sonstigen experimentellen Fehlerquellen für die Entgasungsversuche deutlich überwiegen.

### Behälter

Tabelle 5.2 listet die an der Versuchsanlage verbauten Behälter auf. Die *Behälter* B1 und B2 sind ständig in Betrieb und dienen der Lagerung der Polymerlösung vor und nach den Entgasungsversuchen. Beide Behälter sind mit einer flexiblen Membran aus Chloropren-Kautschuk (CR 60 Shore A) ausgestattet, um das Fluid zur Umgebung hin abzudichten und so eine Verflüchtigung des Freon113 aus dem PDMS bei längeren Standzeiten zu vermeiden. Der *Behälter* B2 ist zudem mit einem Deckel versehen und kann dadurch über das Druckluftnetz mit dem notwendigen Vordruck für die Pumpe P3 versorgt werden. Das Sicherheitsventil S4-1 (3,0 bar) schützt den Behälter vor Schäden bei unsachgemäßer Druckbeaufschlagung. Der *Behälter* B3 wird nur bei gewünschter Anreicherung der Polymerlösung mit zusätzlicher flüchtiger Komponente benötigt. Die Pumpe P2 kann durch einen entsprechenden Behältervordruck bei der Fluidförderung in den statischen Mischer unterstützt werden. Eine Absicherung über ein Sicherheitsventil ist an dieser Stelle nicht notwendig, da das Druckluftnetz den zulässigen Maximaldruck des Behälters nicht erreicht.

### Messtechnik

Das Entgasungssystem (Teilsystem 5) verwendet die gleichen Sensoren (vgl. Tabelle 4.1) wie die Blattrühreranlage. Die sonstigen Teilsysteme 1 bis 4 verwenden zwar ebenfalls die Temperatursensoren aus Tabelle 4.1, allerdings andere Drucksensoren. Die Druckmessung erfolgt an allen Messstellen über die Druckmessumformer *IMP331* der Firma *ICS Schneider Messtechnik GmbH* mit einer Messgenauigkeit von  $\pm 0,25\%$  v. Endwert. Die Sensoren verfügen über eine frontbündige Messmembran, welche vorteilhaft bei der Messung von hochviskosen klebenden Medien ist. Es werden Sensoren mit drei Messbereichen eingesetzt:

- $p = 0 \dots 16$  bar: Vor dem statischen Mischer (PIR2-1, PIR3-2)
- $p = 0 \dots 6$  bar: Vor dem Schrägsitzventil V1-1 (PIR1-4)
- $p = 0 \dots 4$  bar: Alle sonstigen Messstellen

Die Konzentrationsmessung erfolgt wie in Abschnitt 3.1.4 beschrieben. Die Anlage verfügt über je eine Probenahmestelle vor und hinter dem Extruder, drei Probenahmestellen am Extruder und eine Probenahmestelle direkt unterhalb des Behälters B2. Dadurch kann

sowohl die Konzentrationsabnahme über den Extruder, als auch die Homogenität der Ausgangslösung gemessen werden.

Die beiden Kraftmessdosen F1 und F2 am Behälter B2 erlauben zudem die Erfassung des Füllstands.

## 5.2 Entgasungsversuche

### 5.2.1 Versuchsdurchführung und Auswertung

#### Versuchsdurchführung

Die Entgasungsversuche erfolgen nach dem in Abschnitt 3.2 vorgestellten Konzept. Folgende Arbeitsschritte sind für den Doppelschneckenextruder spezifisch und können anhand der Fließbilder in Abb. 5.2 und 5.3 nachvollzogen werden:

- *Vorbereitung:* Ausgangspunkt für einen Entgasungsversuch ist eine homogene Polymerlösung in Behälter B2. Über den Trichter im Teilsystem 2 kann die Anlage erstmalig mit PDMS befüllt bzw. bei Bedarf flexibel weiteres PDMS in den Behälter B1 hinzugefügt werden. Die Anreicherung des Polymers mit der flüchtigen Komponente erfolgt über das Beimischsystem. Gekühltes Freon113 wird über einen Trichter oberhalb von Behälter B3 eingefüllt. Das *Mischen* erfolgt im statischen Mischer durch das gleichzeitige Fördern mit den Pumpen P1 und P2 mit jeweils bekanntem Förderverhalten. Das Beimischsystem kann über das Ventil V3-3 und durch kurzzeitiges Abschrauben des Drucksensors PIR3-2 vollständig von der flüchtigen Komponente entleert werden. Die Homogenität der Lösung kann durch eine regelmäßige Probenahme an der Stelle PN4-1 überprüft werden. Durch mehrfaches

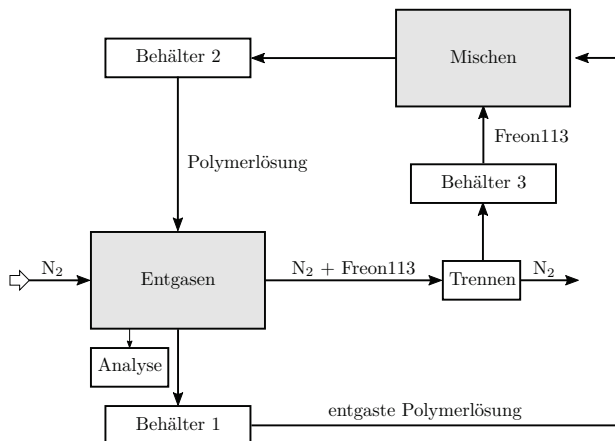


Abbildung 5.3: Grundfließbild der Doppelschneckenextruderanlage

im Kreis Pumpen zwischen Behälter B1 und B2 jeweils über den statischen Mischer bzw. Extruder kann eine ausreichend homogene Ausgangslösung erzeugt werden.

- *Durchführung:* Ziel der Entgasungsversuche ist die Messung des Konzentrationsverlaufs im Extruder im stationären Zustand für die konstanten Einflussparameter:
  - Gasvolumenstrom  $\dot{V}_g$
  - Extruderdrehzahl  $n$
  - Füllgrad  $\varepsilon$  nach Gl. (2.87)

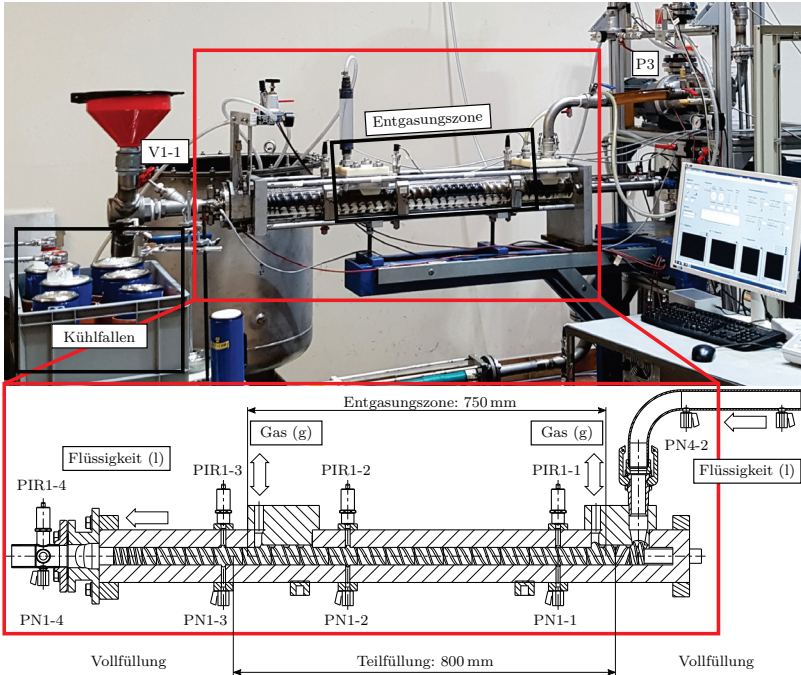
Abb. 5.4 zeigt den für den Entgasungsversuch relevanten Teil der Anlage. Tabelle 5.3 gibt die genauen Abstände der Probenahmestellen im Extruder relativ zur Teilfüllung und der geschätzten effektiven Entgasungszone an. Zunächst wird die gewünschte Schneckendrehzahl  $n$  und über den bekannten Fördervolumenstrom  $\dot{V}_1$  der Pumpe P3 der gewünschte Füllgrad  $\varepsilon$  eingestellt. Der Übergang von der teilgefüllten auf die vollgefüllte Extruderzone wird über den Gegendruck mittels Schrägsitzventil V1-1 zwischen der Probenahmestelle PN1-3 und der hinteren Gaszuführung (bzw. Gasabführung) positioniert und ggfs. im Verlauf des Versuches nachjustiert. Der Anlagendruck  $p_{\text{ges}}$  wird auf 1200 mbar eingestellt. Nachdem sich ein stationärer Strömungszustand eingestellt hat, wird die Entgasung mit der Durchströmung der Entgasungszone bei einem konstanten Gasvolumenstrom  $\dot{V}_g$  gestartet. Die Durchströmung kann dabei sowohl im Gleich- als auch im Gegenstrom erfolgen. Die Probenahme erfolgt durch zwei Personen an den jeweiligen Probenahmestellen:

- PN4-1, PN1-1 und PN1-2 (je Probenahmestelle alle 3 Minuten)
- PN1-3 und PN1-4 (je Probenahmestelle alle 2 Minuten)

Nachdem eine ausreichende Anzahl von Proben im stationären Entgasungszustand gezogen worden sind, wird ggfs. ein Einflussparameter wie z.B. der Gasvolumenstrom  $\dot{V}_g$  variiert. Eine Versuchsreihe endet spätestens, sobald der Behälter B2 leer ist. Insbesondere im Hinblick auf den notwendigen Wechsel der Kühlfallen während der Versuche ist eine genaue Planung der gewählten Versuchsparameter und der zeitlichen Abfolge der einzelnen Versuchsschritte im Vorfeld unumgänglich. Eine gute Planung kann nur durch eine entsprechende Erfahrung aus Vorversuchen an der Anlage erfolgen, da die Dauer bis zum Erreichen des stationären Entgasungszustands a priori nicht bekannt ist.

**Tabelle 5.3:** Axiale Positionen am ZSK58 für verschiedene Bezugspunkte nach Abb. 5.4

ab Beginn	Gas 1	PN1-1	PN1-2	Gas 2	PN1-3
Teilfüllung [mm]	45	125	565	745	825
Entgasungszone [mm]	25	105	545	725	805



**Abbildung 5.4:** Doppelschneckenextruder ZSK58 mit teilgefüllter Entgasungszone

- *Nachbereitung:* Am Ende einer Versuchsreihe befindet sich das gesamte Modellstofffluid im unteren Behälter B1. Für nachfolgende Versuche muss die Polymerlösung wieder wie unter dem Punkt Vorbereitung beschrieben durch mehrfaches im Kreis Pumpen homogenisiert und ggfs. über das Beimischsystem weiter angereichert werden.

### Auswertung

Der Stoffdurchgang nach Gl. (3.44) mit der mittleren logarithmischen Konzentrationsdifferenz nach Gl. (3.40) soll für den stationären Zustand bestimmt werden. Da die Entgasung nicht vollständig ist, kann der flüssigkeitsseitige Volumenstrom  $\dot{V}_l$  in guter Näherung als konstant angenommen werden, sodass

$$(k_l A)_{\text{exp}} = \frac{\dot{n}_i}{(c_i - c_i^e(p_i))_{\text{lm}}}, \quad \dot{n}_i = \dot{V}_l (c_{i,\text{in}} - c_{i,\text{out}}) \quad (5.2)$$

für den mittleren Stoffdurchgang über die gesamte Entgasungszone gilt. Die Konzentrationen am Extrudereinlass  $c_{i,\text{in}}$  (PN4-2) und -auslass  $c_{i,\text{out}}$  (PN1-4) lassen sich über Gl. (2.41)

berechnen. Die Messgenauigkeit gemäß Fehlerforpflanzung liegt analog zu Gl. (4.6) bei

$$\frac{\Delta c_i}{c_i} = \frac{\Delta M_i}{M_i} + \frac{w_i \Delta \bar{\rho} + \Delta w_i \bar{\rho}}{w_i \bar{\rho}}. \quad (5.3)$$

Damit liegt der Fehler für den entgasenden Stoffmengenstrom  $\dot{n}_i$  mit Gl. (5.1) bei

$$\frac{\Delta \dot{n}_i}{\dot{n}_i} = \frac{\Delta \dot{V}_1}{\dot{V}_1} + \frac{\Delta c_{i,\text{in}} + \Delta c_{i,\text{out}}}{c_{i,\text{in}} - c_{i,\text{out}}}, \quad (5.4)$$

welcher sich aus einem Fehler im Volumenstrom mit konstant 2% und einem Fehler in der Konzentrationsdifferenz mit 3% bis 14% je nach Entgasungsgrad des Versuches zusammensetzt. Diese Größe wird nach Gl. (3.45) auch zur Berechnung des Partialdrucks  $p_i$  mit dem Fehler nach Gl. (4.7) benötigt. Analoge Betrachtungen führen auf einen Fehler nach Gl. (4.11) für die Ersatzkonzentration  $c_i^e(p_i)$  am Gasausslass, welche für die mittlere logarithmische Konzentrationsdifferenz benötigt wird. Diese hat gemäß Fehlerfortpflanzung eine Unsicherheit von

$$\Delta(c)_{\text{lm}} = \frac{(c)_{\text{in}} \left( \ln \frac{(c)_{\text{in}}}{(c)_{\text{out}}} - 1 \right) + (c)_{\text{out}}}{(c)_{\text{in}} \ln^2 \frac{(c)_{\text{in}}}{(c)_{\text{out}}}} \Delta(c)_{\text{in}} + \frac{(c)_{\text{in}} - (c)_{\text{out}} \left( \ln \frac{(c)_{\text{in}}}{(c)_{\text{out}}} + 1 \right)}{(c)_{\text{out}} \ln^2 \frac{(c)_{\text{in}}}{(c)_{\text{out}}}} \Delta(c)_{\text{out}} \quad (5.5)$$

mit  $(c) = c_i - c_i^e(p_i)$

als Kurzschreibweise für die Konzentrationsdifferenz mit jeweils den Einzelfehlern

$$\Delta(c) = \Delta c_i + \Delta c_i^e(p_i) \quad (5.6)$$

am Eintritt und Austritt in die Entgasungszone und liegt in den Versuchen bei einem relativen Wert von minimal 4% bei kleinen Drehzahlen bis maximal 29% bei hohen Drehzahlen. Die Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks  $p_i^0$  für das Gleichgewicht der Ersatzkonzentration  $c_i^e(p_i)$  nach Flory-Huggins wird mit der mittleren Temperatur an den Messstellen TIR1-1 und TIR5-2 im stationären Zustand als Referenztemperatur berücksichtigt. Am Gaseinlass hat die Ersatzkonzentration  $c_i^e(p_i)$  jeweils einen Wert und einen Fehler von 0. Je nach *Stromführung* (Gleich- oder Gegenstrom) sind diese Werte entsprechend zu berücksichtigen. Insgesamt ergibt sich gemäß Fehlerfortpflanzung die Messgenauigkeit

$$\frac{\Delta(k_1 A)_{\text{exp}}}{(k_1 A)_{\text{exp}}} = \frac{\Delta \dot{n}_i}{\dot{n}_i} + \frac{\Delta(c)_{\text{lm}}}{(c_i - c_i^e(p_i))_{\text{lm}}} \quad (5.7)$$

für den Stoffdurchgang. Analog zu Gl. (5.2) lassen sich theoretisch auch Stoffdurchgangswerte für Teilabschnitte innerhalb der Entgasungszone bestimmen. Dabei müssen die Ersatzkonzentrationen  $c_i^e(p_i)$  bei den Probenahmestellen PN1-2 und PN1-1 geeignet geschätzt werden. Da die Probenahmestelle PN1-3 genau am Anfang der Vollfüllung positioniert ist,

sollten die gemessenen Konzentrationen mit den Messwerten bei PN1-4 übereinstimmen.

Bei der Auswertung muss zudem die Verweilzeit in der Versuchsanlage berücksichtigt werden, um jeweils materiell gleiche Volumenelemente zu vergleichen, falls es Variationen in der Eingangskonzentration gibt. Die *mittlere Verweilzeit*  $\tau$  lässt sich wie folgt für die drei relevanten Bereiche abschätzen:

- Vollfüllung vor der Entgasungszone (PN4-2 bis Rückförderelement):

$$\tau_{\text{voll1}} = \frac{V_{\text{voll1}}}{\dot{V}_1} \quad \text{mit } V_{\text{voll1}} = 0,425 \text{ L} \quad (5.8)$$

- Teilgefüllte Entgasungszone (Rückförderelement bis PN1-3):

$$\tau_{\text{teil}} = \frac{V_{\text{frei}}}{\dot{V}_{1,\text{max}}} = \frac{A_{\text{frei}} L}{A_1 d_G^3 n} \quad \text{mit } A_1 = 0,3316 \quad (5.9)$$

- Vollfüllung nach der Entgasungszone (PN1-3 bis PN1-4):

$$\tau_{\text{voll2}} = \frac{V_{\text{voll2}}}{\dot{V}_1} \quad \text{mit } V_{\text{voll2}} = 0,638 \text{ L} \quad (5.10)$$

Mit Tabelle 5.3 und den zuvor genannten Gleichungen kann so auch die Verweilzeit zwischen zwei beliebigen Probenahmestellen recht gut abgeschätzt werden.

### 5.2.2 Ergebnisse

Tabelle 5.4 zeigt eine Übersicht der durchgeführten Entgasungsversuche [Fan18; Hir19b; Sch17b; Thö18]. Für jede Parameterpaarung aus Schneckendrehzahl  $n$  und Füllgrad  $\varepsilon$  wurden mindestens zwei unabhängige Versuchsreihen durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu überprüfen. Innerhalb einer Versuchsreihe wurden verschiedene Gasvolumenströme  $\dot{V}_g$  eingestellt, um den Einfluss des gaseitigen Stofftransportwiderstands zu ermitteln. Die meisten Versuche wurden im Gegenstrombetrieb durchgeführt, da diese Stromführung technisch relevanter ist und auf kleinere Fehler für den Stoffdurchgang führt. Zum Vergleich wurden auch Versuche im Gleichstrombetrieb durchgeführt. Da sich bei den

**Tabelle 5.4:** Anzahl der Entgasungsversuche am Doppelschneckenextruder

$\varepsilon$ [L/L] \ $n$ [min <sup>-1</sup> ]	5	15	30	45
0,250	4 $\rightleftharpoons$ , 2 K $\Rightarrow$	2 $\rightleftharpoons$ , 2 K $\Rightarrow$	4 $\rightleftharpoons$ , 2 K $\Rightarrow$	2 $\rightleftharpoons$
0,375	2 $\rightleftharpoons$	2 $\rightleftharpoons$ , 2 $\Rightarrow$ , 2 K $\Rightarrow$ , 2 M $\Rightarrow$	2 $\rightleftharpoons$	
0,500	2 $\rightleftharpoons$ , 2 $\Rightarrow$			

$\rightleftharpoons$ : Gegenstrom,  $\Rightarrow$ : Gleichstrom

K: Mit Knetelementen, M: Mit Mischelementen

Entgasungsversuchen mit dem Blattrührer in Kapitel 4 gezeigt hat, dass die Vermischung eine relevante Rolle bei der Entgasung spielt, wurden zudem ergänzende Versuche mit Knet- bzw. Mischelementen durchgeführt. Diese mussten im Gleichstrom durchgeführt werden, da eine Gegenstromführung zu lokalen Vollfüllungen und damit Verstopfungen im Mischbereich geführt haben. Dies ist auf die verringerte Förderwirkung solcher Elemente zurückzuführen. Bei keinem Versuch konnte ein Aufschäumen der Polymerschmelze beobachtet werden, allerdings kam es insbesondere bei höheren Drehzahlen und stromab der Knetelemente zu einem leichten Eintrag an Gasblasen in die Flüssigkeit. Die Rohdaten zu den in Tabelle 5.4 aufgezählten Versuchen befinden sich im Anhang A.2.

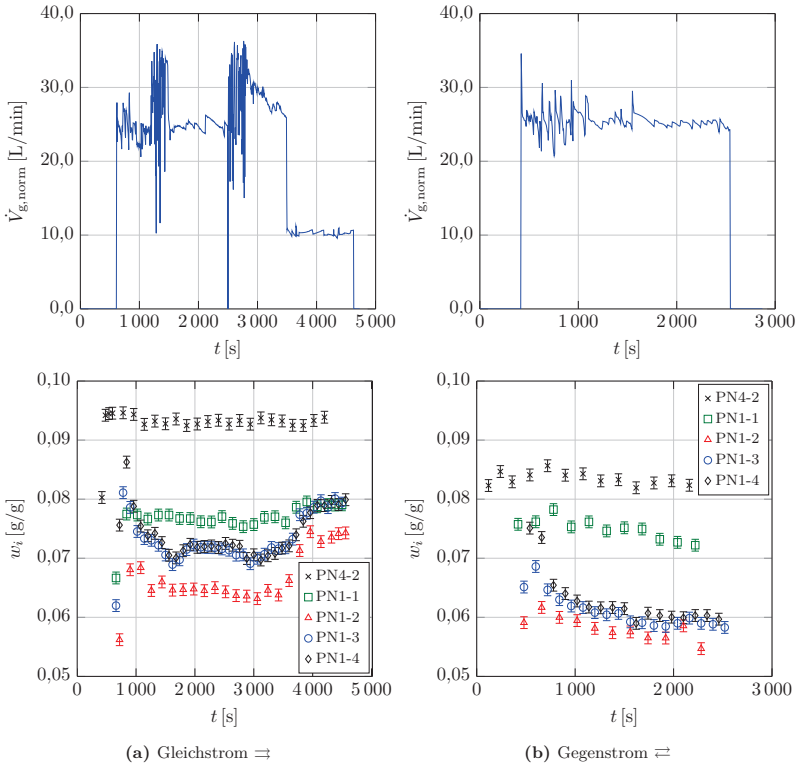
### Grundsätzliche Effekte und Einfluss der Stromführung

Abb. 5.5 zeigt die gemessenen Konzentrationsverläufe während zwei exemplarischer Entgasungsversuche bei mittlerer Drehzahl  $n$  und mittlerem Füllgrad  $\varepsilon$  in Abhängigkeit vom Gasvolumenstrom  $\dot{V}_g$ . Der Versuch mit Gleichstrom wurde nach längerer Standzeit der Anlage durchgeführt. Der Versuch mit Gegenstrom hat sich direkt an einen vorangegangenen Entgasungsversuch angeschlossen. Dies ist deutlich an den jeweils ersten Messwerten für den Massenanteil  $w_i$  zu erkennen, welche im Versuch mit Gleichstrom deutlich von den restlichen Messwerten abweichen. Zurückzuführen ist dieser Effekt auf das Totvolumen der Probenahmeventile in dem sich altes Fluid befindet. Aufgrund der Zwischenplatten erhöht sich dieses Totvolumen an den Probenahmestellen PN1-1, PN1-2 und PN1-3 zusätzlich um ca. 1 mL, wodurch der Konzentrationsverlauf dort jeweils um zusätzlich ca. eine Probe verzögert gemessen wird.

Bei dem Versuch mit Gleichstrom variiert der Gasstrom in Abb. 5.5(a) über die Versuchszeit  $t$ . Insbesondere die beiden Gasstromspitzen bei ca. 1300 s und 2700 s und der Bereich ab 3500 s mit verringertem Gasstrom lässt sich deutlich in den Konzentrationsverläufen wiedererkennen. Die Eingangskonzentration (PN4-2) ist im Rahmen der Messgenauigkeit konstant. Die Ausgangskonzentrationen (PN1-3 und PN1-4) reagieren sehr sensibel auf die zuvor genannten Änderungen im Gasstrom.

Bei dem Versuch mit Gegenstrom ist der Gasstrom in Abb. 5.5(b) über die Versuchszeit  $t$  deutlich konstanter. Allerdings zeigt der Konzentrationsverlauf am Eingang (PN4-2) hier einen leichten zeitlichen Gradienten auf, welcher sich deutlich in den Messwerten stromab fortpflanzt.

Aus beiden Versuchen lassen sich mittlere Konzentrationen im stationären Zustand bestimmen. Abb. 5.6 zeigt die aus Abb. 5.5 bestimmten Konzentrationsverläufe über die Entgasungslänge  $L$  für vergleichbare Gasvolumenströme  $\dot{V}_g$ . Bei beiden Versuchen fällt auf, dass die Konzentration an der Stelle 545 mm (PN1-2) deutlich unter der Endkonzentration liegt. Dieses Verhalten ist physikalisch unplausibel, da dies bedeuten würde, dass die flüchtige Komponente im hinteren Extruderbereich wieder in die Polyschmelze absorbiert wird. Tatsächlich lassen sich die Messwerte durch eine fehlerbehaftete Probenahme im teilgefüllten Bereich (PN1-1, PN1-2 und teilweise noch PN1-3) erklären, worauf in Ab-

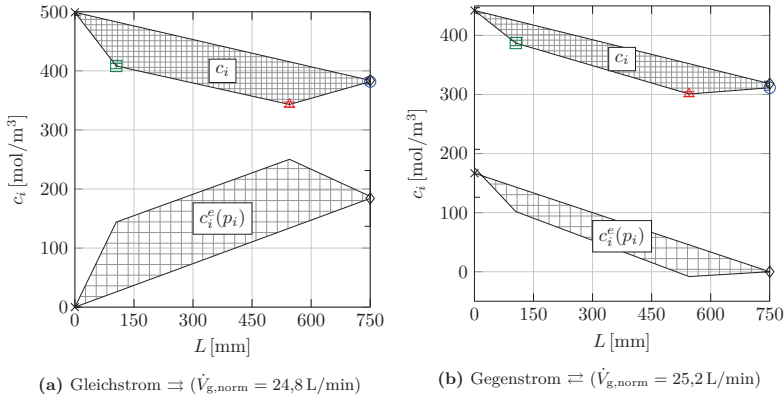


**Abbildung 5.5:** Exemplarische zeitliche Konzentrationsverläufe ( $n = 15 \text{ min}^{-1}$ ,  $\varepsilon = 0,375$ ).  
**Oben:** Verlauf des dazugehörigen Gasnormvolumenstroms.

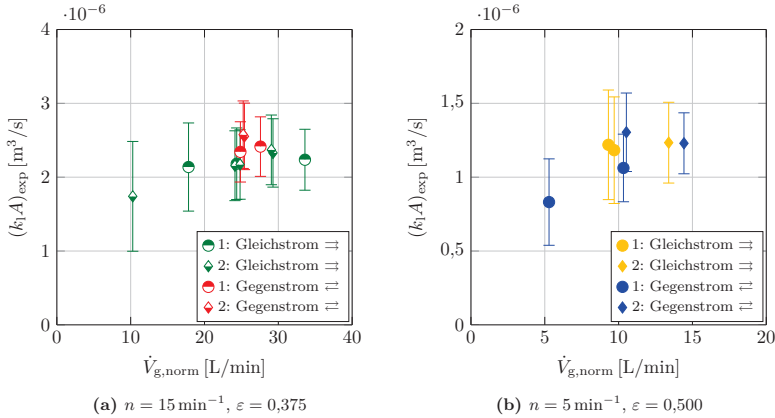
schnitt 5.3.4 noch genauer eingegangen wird. Die Messwerte im teilgefüllten Bereich geben allerdings untere Grenzwerte für die Konzentration an, sodass sich die wahre Konzentration  $c_i$  im schraffierten Bereich von Abb. 5.6 befinden muss. Daraus ergibt sich dann auch der schraffierte Bereich für die Ersatzkonzentration  $c_i^e(p_i)$ . Die Differenz aus den wahren Konzentrationsverläufen für  $c_i$  und  $c_i^e(p_i)$  gibt die Triebkraft für den Entgasungsvorgang an.

Abb. 5.7 zeigt die nach Gl. (5.2) berechneten Werte für den mittleren Stoffdurchgang über den gesamten Extruder für verschiedene stationäre Zustände. Für die Berechnung werden nur die Messwerte an den Probenahmestellen PN4-2 und PN1-4 verwendet. Für





**Abbildung 5.6:** Exemplarische örtliche Konzentrationsverläufe ( $n = 15 \text{ min}^{-1}$ ,  $\varepsilon = 0,375$ )



**Abbildung 5.7:** Mittlerer Stoffdurchgang in Abhängigkeit von der Gasströmung

Gleich- und Gegenstrom wurden jeweils zwei unabhängige Messreihen durchgeführt<sup>1</sup>. Die Messergebnisse sind, wie anhand der Wiederholungsmessungen zu sehen ist, reproduzierbar und liegen für Gleich- und Gegenstrom im Rahmen der Messgenauigkeit übereinander. Für beide Betriebszustände (a) und (b) in Abb. 5.7 ist eine Zunahme des mittleren Stoffdurchgangs mit steigendem Gasvolumenstrom  $\dot{V}_g$  zu erkennen. Für höhere Gasströme liegen die Werte jedoch im Rahmen der Messgenauigkeit übereinander und laufen gegen einen Grenzwert.

<sup>1</sup> Die jeweils mit 2 gekennzeichneten Messwerte in Abb. 5.7(a) ergeben sich aus den in Abb. 5.5 gezeigten Messungen.

### Hauptversuche

Abb. 5.8 oben zeigt alle im Gegenstrom durchgeführten Versuche für unterschiedliche Drehzahlen  $n$  und Füllgrade  $\varepsilon$  mit allen entsprechenden Wiederholungsmessungen. Die Reproduzierbarkeit der Versuche ist im Rahmen der Messgenauigkeit nachgewiesen. Zur besseren Übersichtlichkeit sind alle Wiederholversuche in Abb. 5.8 unten mit nur einem Symbol dargestellt. Außerdem sind die Messdaten hier über die mittlere Gasgeschwindigkeit

$$u_{\text{gas}} = \frac{\dot{V}_{\text{g}}}{(1 - \varepsilon)A_{\text{frei}}}, \quad \dot{V}_{\text{g}} = \frac{p_{\text{norm}} \dot{V}_{\text{g,norm}}}{T_{\text{norm}}} \frac{T}{p} \quad (5.11)$$

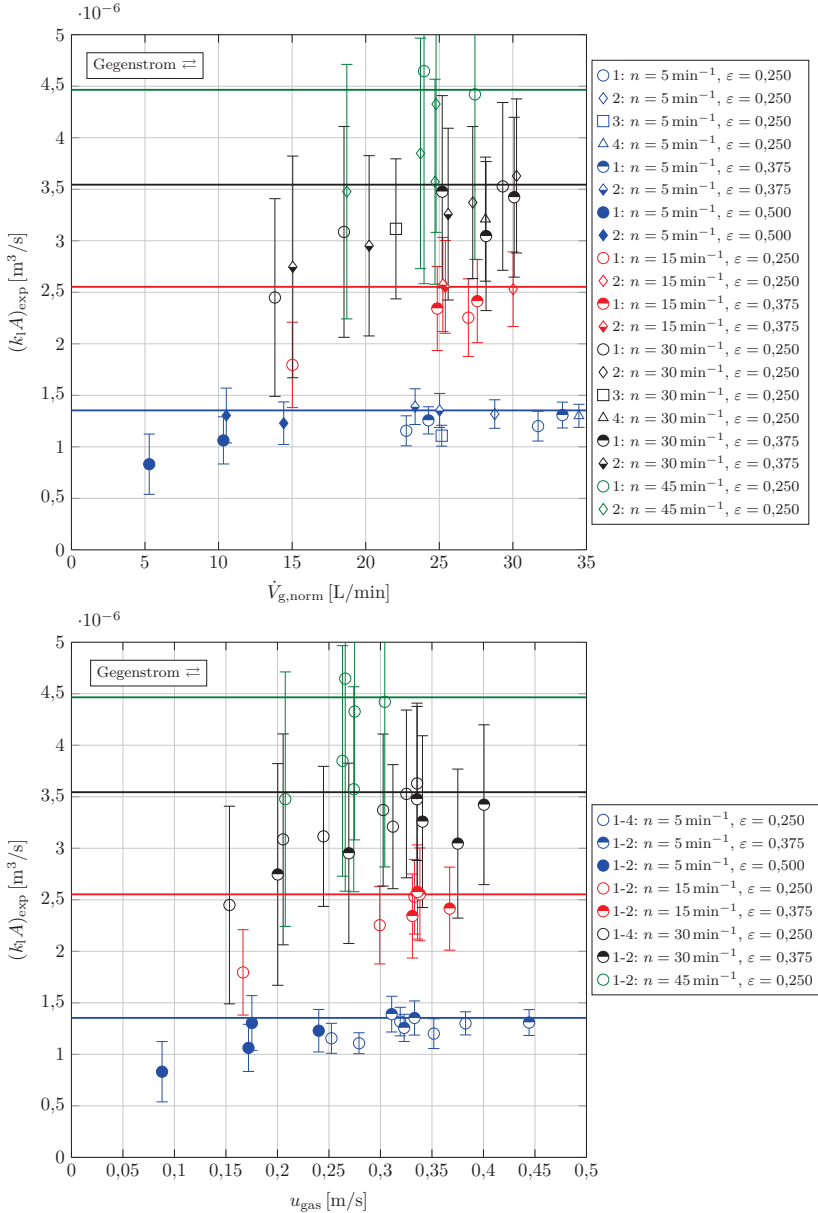
aufgetragen, welche sich aus der gaseitig durchströmten Querschnittsfläche  $A_{\text{g}}$  nach Gl. (2.93) und dem idealen Gasgesetz ergibt. Der Einfluss des Füllgrads  $\varepsilon$  auf den mittleren Stoffdurchgang ist im Rahmen der Messgenauigkeit nicht messbar. Allerdings ist eine starke Abhängigkeit des mittleren Stoffdurchgangs von der Drehzahl  $n$  und von der Gasströmung  $u_{\text{gas}}$  erkennbar.

Der *Grenzwert* für die Abhängigkeit von der Gasströmung ist in Abb. 5.8 jeweils für alle Versuche einer Drehzahl  $n$  als Mittelwert der drei größten gemessenen mittleren Stoffdurchgangseinzelnwerte  $(k_1 A)_{\text{exp}}$  dargestellt. Aufgrund der begrenzten Messdaten mit einem relativ großen Messfehler wurde auf eine genauere Modellierung des Kurvenverlaufs verzichtet. Die Verwendung einer Ausgleichskurve mit oberem Grenzwert, wie z.B. Exponential- oder Tangenshyperbolicusfunktion, hätte zu Problemen bei der Kurvenanpassung für die Messwerte der höheren Drehzahlen  $n$  geführt, ohne einen wesentlichen Genauigkeitsgewinn für den Grenzwert zu liefern.

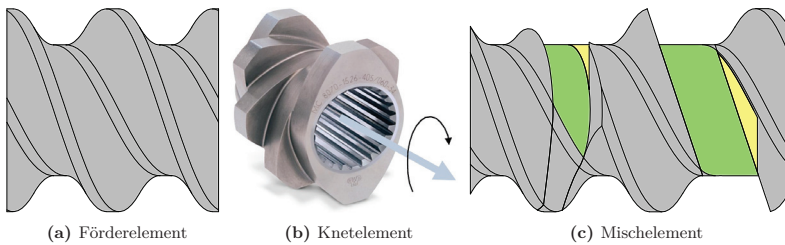
Der Fehler steigt sowohl absolut als auch relativ mit steigender Drehzahl  $n$  und steigendem Füllgrad  $\varepsilon$ , da in diesen Fällen der Entgasungsgrad sinkt. Dies lässt sich mit der sinkenden Verweilzeit  $\tau$  in der Extruderzone und der besseren Speicherkapazität der Polymerlösung (größeres Flüssigkeitsvolumen  $V_1$ ) erklären.

### Versuche mit zusätzlicher Vermischung

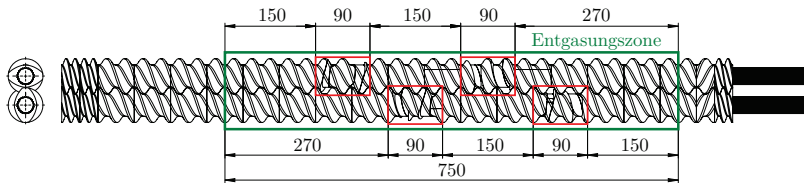
Alle bisher gezeigten Versuche wurden mit reinen *Fördererelementen* der Gangsteigung 60 mm durchgeführt. Ergänzend zu diesen Versuchen wurden auch Versuche durchgeführt, bei denen jeweils die in Abb. 5.9 dargestellten Knet- und Mischelemente in die Entgasungszone des Extruders eingebaut wurden. Die *Knetelemente* haben jeweils eine Länge von 30 mm und bestehen aus 5 um 45° versetzten Knetscheiben mit Förderwirkung. Jeweils das 8. Fördererelement beider Extruderwellen stromab des Rückfördererelements wurde für die Versuche durch zwei Knetelemente ersetzt. Die *Mischelemente* basieren auf der Idee der gezielten Zusammenführung und Aufteilung der Polymerpoole. Dabei handelt es sich um ein normales Fördererelement mit zwei Ausbrüchen. Das Element wurde so konstruiert, dass im ersten Ausbruch der komplette Pool vom ersten zum zweiten Gang übergeben wird. Dieser Gang hat nun den doppelten Füllgrad und wird im zweiten Ausbruch wieder auf



**Abbildung 5.8:** Mittlerer Stoffdurchgang in Abhängigkeit des Gasnormvolumenstroms (oben) und der mittleren Gasgeschwindigkeit (unten) für verschiedene Entgasungsversuche



**Abbildung 5.9:** Verwendete Schneckenelemente zur Erzeugung zusätzlicher Vermischung



**Abbildung 5.10:** Anordnung der Mischelemente

zwei gleich große Pools aufgeteilt. Die Geometrie ist für den Füllgrad  $\varepsilon = 0,375$  optimiert und hat eine Länge von 90 mm bei gleicher Steigung wie die Förderelemente. Abb. 5.10 zeigt die Anordnung dieser Mischelemente in der Entgasungszone.

Abb. 5.11 zeigt jeweils die Ergebnisse der Entgasungsversuche mit Knet- bzw. Mischelementen im Vergleich zu den zuvor gezeigten Versuchen mit reinen Förderelementen. Im Rahmen der Messgenauigkeit können keine signifikanten Effekte erkannt werden. Der mittlere Stoffdurchgang wird durch die Knet- bzw. Mischelemente weder verbessert noch verschlechtert. Einzige Ausnahme bilden die Versuche mit Knetelementen bei der Drehzahl  $n = 5 \text{ min}^{-1}$ , welche einen signifikant geringeren mittleren Stoffdurchgangswert haben.

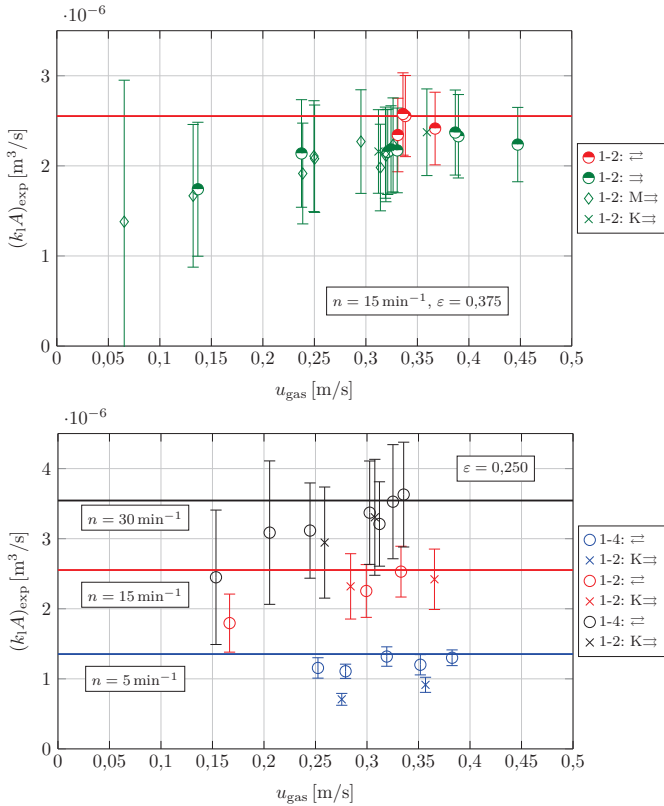


Abbildung 5.11: Mittlerer Stoffdurchgang unter Verwendung von Misch- bzw. Knetelementen

### 5.3 Diskussion

#### 5.3.1 Gaseitiger Stofftransportwiderstand

In Abschnitt 4.5.1 wurde der Einfluss des gaseitigen Stofftransportwiderstands auf die Entgasung in der Blattrühreranlage diskutiert. Darauf aufbauend sollen nun die Ergebnisse aus Abschnitt 5.2.2 an der Doppelschneckenextruderanlage näher betrachtet werden. Auch hier zeigt sich, dass der gaseitige Stofftransportwiderstand erst oberhalb eines Grenzwertes vernachlässigt werden darf, welcher für die höheren Gasströme auch näherungsweise experimentell erreicht werden konnte.

Es folgt eine Abschätzung zum *gaseitigen Stoffübergangskoeffizienten*. Die helixförmigen

**Tabelle 5.5:** Gasseitige Reynolds-Zahlen für  $\dot{V}_{\text{gas,norm}} = 30 \text{ L/min}$ 

$\varepsilon$ [L/L]	$d_{\text{hy}}$ [mm]	$u_{\text{gas}}$ [m/s]	$Re_{\text{hy}}$ [–]	$u_{\text{in}}$ [m/s]	$Re_{\text{in}}$ [–]	$u_{\text{out}}$ [m/s]	$Re_{\text{out}}$ [–]
0,500	12,5	0,500	$4,80 \cdot 10^2$	20,9	$8,52 \cdot 10^3$	2,79	$3,11 \cdot 10^3$
0,375	13,4	0,400	$4,12 \cdot 10^2$	20,9	$8,52 \cdot 10^3$	2,79	$3,11 \cdot 10^3$
0,250	14,0	0,333	$3,60 \cdot 10^2$	20,9	$8,52 \cdot 10^3$	2,79	$3,11 \cdot 10^3$

Schneckenkanäle innerhalb der Entgasungszone können abgewickelt als Rohr der Länge

$$z = \frac{L}{\sin \varphi} \quad (5.12)$$

betrachtet werden. Der gasseitige Strömungszustand innerhalb der Entgasungszone kann mit dem Konzept des hydraulischen Durchmessers  $d_{\text{hy}}$  nach Gl. (2.63) mit der gasseitig durchströmten Querschnittsfläche  $A_g$  nach Gl. (2.93) und dem benetzten Umfang

$$U_{\text{hy}} = \underbrace{\frac{d_G}{2} (4\pi - 2\Omega - 3\Psi)(1 - \varepsilon_{\text{opt}})}_{\text{Gehäusewand + passive Schneckenflanke}} 2 + 3 \underbrace{\frac{d_G - d_i}{2}}_{\text{Pool}} \quad (5.13)$$

näher untersucht werden. Gl. (5.13) geht von der Poolverteilung im Extruderquerschnitt nach Abb. 2.9 aus. Die Formel orientiert sich stark an den bereits vorgestellten Oberflächenenergie- und -erneuerungsmodellen aus Abschnitt 2.2.3. Im zeitlichen Mittel existieren immer drei Pools, welche für den benetzten Umfang mit der Kanaltiefe  $h$  berücksichtigt werden. Die gesamte Gehäusewand besteht aus zwei Zylindern. Für den benetzten Umfang wird die Überlappung der beiden Gehäuse mit dem Gehäusewinkel  $\Omega$ , der von den drei Schneckenkämmen verdeckte Bereich mit dem Kammwinkel  $\Psi$  und der von den Pools belegte Anteil berücksichtigt. Der Faktor 2 im ersten Summanden von Gl. (5.13) kennzeichnet, dass die gleiche benetzte Länge näherungsweise auch für die passive Schneckenflanke berücksichtigt wird. Am Gaseinlass (in) und Gasauslass (out) liegen die Durchmesser der engsten Querschnittsfläche bei

$$d_{\text{in}} = 5,3 \text{ mm}, \quad d_{\text{out}} = 14,5 \text{ mm}. \quad (5.14)$$

Tabelle 5.5 zeigt die für die untersuchten Füllgrade  $\varepsilon$  berechneten mittleren Gasgeschwindigkeiten und Reynolds-Zahlen in der Entgasungszone und am Gasein- und -auslass. Innerhalb der Entgasungszone ist der Strömungszustand laminar und am Ein- und Auslass turbulent. Der gasseitige Stoffübergangskoeffizient  $\beta_g$  in der Entgasungszone kann durch

$$Sh_{g,\text{Rohr,lam}} = \frac{\beta_g d_{\text{hy}}}{D_g} = 3,66 + \frac{0,188 z^{*-0,8}}{1 + 0,117 z^{*-0,467}} \quad (5.15)$$

mit der dimensionslosen Einlauflänge

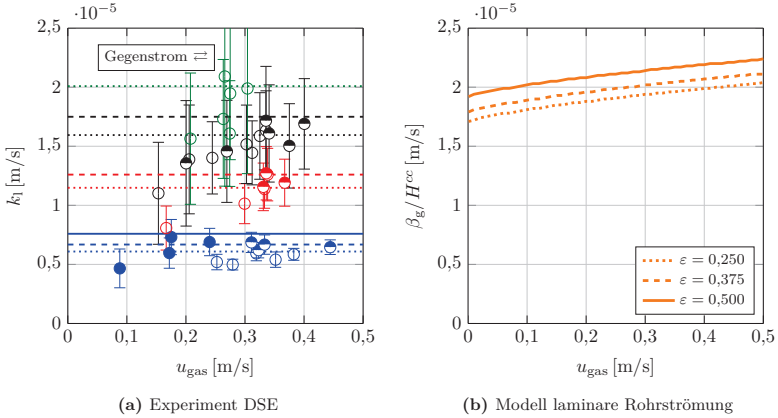
$$z^* = \frac{z/d_{\text{hy}}}{Re_{\text{hy}} Sc_g}, \quad Re_{\text{hy}} = \frac{u_{\text{gas}} d_{\text{hy}}}{\nu_g} \quad (5.16)$$

abgeschätzt werden. Gl. (5.15) ist eine Kriteriengleichung für die Sherwood-Zahl bei laminarer Rohrströmung [Kra12]. Abb. 5.12 zeigt einen Vergleich der nach Gl. (5.15) unter Berücksichtigung der Stoffdaten für die Gasphase (Gl. (4.67) und Gl. (4.70)) berechneten Werte mit dem mittleren *flüssigkeitsseitigen Stoffdurchgangskoeffizienten* nach Gl. (4.68). Dazu werden die experimentellen Daten aus Abb. 5.8 und die freien Oberflächen nach Gl. (2.105) und Gl. (2.106) verwendet. Der gasseitige Stoffübergang ist für den stark vereinfachten Fall in der gleichen Größenordnung wie der gesamte mittlere Stoffdurchgang. Dies erklärt die Abhängigkeit des mittleren Stoffdurchgangs von der mittleren Gasgeschwindigkeit.

Die *Modellannahmen* für Gl. (5.15) sind für den gegebenen Versuchsaufbau allerdings nicht vollständig gegeben. Am Gasein- und -auslass führen Turbulenzen zu einem stark verbesserten Stoffübergang. Die in Abschnitt 4.5.1 nach Gl. (4.69) definierte Reichweite  $x$  für den theoretischen Freistrahler am Gaseinlass des Doppelschneckenextruders führt auf einen Wert von  $x = 1,805 \text{ m}$  für den Gasstrom  $\dot{V}_{\text{g,norm}} = 30 \text{ L/min}$ . Dies entspricht nach Gl. (5.12) fast der gesamten abgewickelten Länge der Schneckenkanäle. Außerdem wird der laminare Strömungszustand im eingelaufenen Bereich durch die bewegten Wände der Schnecke und des Polymerpools gestört. All diese Effekte führen zu einem im Vergleich zu Abb. 5.12(b) deutlich erhöhten Stoffübergang in der Gasphase. Zuletzt gewährleistet das Konzept des hydraulischen Durchmessers nur für turbulente Strömungen genaue Vorhersagen. Daher kann mit Abb. 5.12(b) nur die Größenordnung des gasseitigen Einflusses abgeschätzt werden.

Nichtsdestotrotz beeinflusst der gasseitige Stofftransportwiderstand den Stofftransport bei der Entgasung signifikant, wie sowohl experimentell als auch theoretisch gezeigt wurde. Dies steht im Gegensatz zu Aussagen aus der Literatur [Col85; Ges02]. COLLINS et al. [Col85] verwendet ein Modellstoffsyste mit einem um 2 Größenordnungen kleineren flüssigkeitsseitigen Diffusionskoeffizienten  $D_1$  im Vergleich zu dem in dieser Arbeit verwendeten System. Dies führt auf um den Faktor 10 kleinere Stoffdurchgangskoeffizienten  $k_1$  und ist damit eine mögliche Erklärung für die abweichenden Ergebnisse und Schlussfolgerungen. GESTRING [Ges02] verwendet dagegen ein Modellstoffsyste mit einem ähnlichen flüssigkeitsseitigen Diffusionskoeffizienten  $D_1$ , gibt aber keine nähere Erklärung oder einen experimentellen Nachweis für seine Annahme eines vernachlässigbaren gasseitigen Stofftransportwiderstands.

Grundsätzlich wird daher empfohlen, bei Entgasungsversuchen immer zu prüfen, im Idealfall sowohl experimentell als auch theoretisch, inwieweit die Gasströmung den Stofftransport beeinflusst bzw. limitiert. Für die Restentgasung unter Vakuum sollte der Einfluss allerdings tendenziell weniger kritisch werden, da sich der gasseitige Diffusionskoeffizient

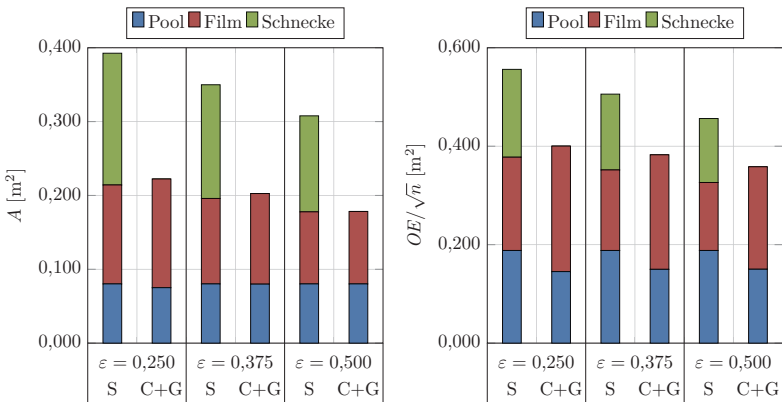


**Abbildung 5.12:** Vergleich zwischen mittlerem Stoffdurchgang und gaseitem Stoffübergang

$D_g$  nach Gl. (3.21) antiproportional zum Druck  $p$  verhält.

### 5.3.2 Gültigkeit des Oberflächenenerneuerungsmodells

Wie schon in Abschnitt 4.5.3 für den Blattrührer diskutiert, soll die Gültigkeit des Oberflächenenerneuerungsmodells auch am Doppelschneckenextruder geprüft werden. Dazu sollen das Modell von SCHULER [Sch98] mit den Gleichungen (2.101) bis (2.103) und das Modell von COLLINS et al. [Col85] und GESTRING [Ges02] mit den Gleichungen (2.104) bis (2.106) herangezogen werden. Abb. 5.13 zeigt die freien Oberflächen  $A$  und die Oberflächenenerneuerung  $OE$



**Abbildung 5.13:** Freie Oberflächen  $A$  und Oberflächenenerneuerung  $OE$  am Doppelschneckenextruder nach [Sch98] (S) und [Col85; Ges02] (C+G)



*OE* nach den beiden Modellen für den verwendeten Versuchsaufbau im direkten Vergleich. Die wesentlichen Unterschiede zwischen beiden Modellen bestehen zum einen darin, dass [Sch98] zusätzlich den Schneckenfilm an der passiven Schneckenflanke berücksichtigt und [Col85; Ges02] nur den Gehäusefilm und den Pool. Zum anderen werden die Erneuerungszeiten unterschiedlich genau abgeschätzt. Die freien Oberflächen von Gehäusefilm und Pool werden zwar leicht unterschiedlich berechnet, unterscheiden sich aber effektiv kaum voneinander. Beide Modelle haben gewisse Einschränkungen, um die Oberflächenerneuerung im Extruder korrekt zu beschreiben:

- *Schneckenfilm*: An der passiven Schneckenflanke existiert ein Film, der im Zwickelbereich des Doppelschneckenextruders von der jeweils anderen Schnecke abgestrichen wird. Dieser Film steht im Gegensatz zum Gehäusefilm allerdings nie im direkten Kontakt mit dem Pool. Es handelt sich um einen abgestrichenen Film vom abgestrichenen Pool. Die Vermischungszeit des Schneckenfilms ist wesentlich kürzer als die des Gehäusefilms. Die von [Sch98] angegebene Erneuerungszeit  $t_{\text{Schnecke}}$  erscheint daher realistisch. Ob der Vermischungseffekt des Schneckenfilms im Vergleich zum Gehäusefilm verringert oder sogar komplett zu vernachlässigen ist, ist unklar. Im Falle eines Einschneckenextruders spielt die passive Schneckenflanke definitiv keine Rolle. Selbst wenn dieser Bereich benetzt wäre, würde der Schneckenfilm nur passiv im Kreis rotieren und hätte keine Möglichkeit, mit frischer Polymerlösung angereichert zu werden.
- *Poolerneuerungszeit*: Die Kontaktzeiten unterscheiden sich zwischen den beiden Modellen um den Faktor  $\pi/2$ . Beide Modelle vernachlässigen die Poolkrümmung und gehen von der Kanaltiefe  $h$  als Poollänge aus. Das Modell von [Col85] erscheint im Vergleich mit den Simulationsergebnissen am Blattrührer als realistischer, da der Pool nicht mit der vollen Umfangsgeschwindigkeit rotiert.
- *Filmerneuerungszeit*: Auch hier erscheint das Modell von [Col85] als deutlich realistischer, da es die Verringerung der Kontaktzeit in Folge der Poolbelegung berücksichtigt.

Insgesamt erscheint das Modell von [Col85; Ges02] besser geeignet zu sein, um die Oberflächenerneuerung zu beschreiben. Allerdings sollte die Erneuerung des passiven Schneckenfilms zumindest anteilig mit berücksichtigt werden.

Abb. 5.14 zeigt die mit beiden zuvor genannten Oberflächenerneuerungsmodellen normierten mittleren Stoffdurchgangswerte aus Abb. 5.8 analog zu Abschnitt 4.5.3 anhand von Gl. (4.72). Der Einfluss des Füllgrads  $\varepsilon$  auf den normierten gasseitigen Grenzwert ist über die Linienart analog zu Abb. 5.12(b) gekennzeichnet. Nach dem Modell von SCHULER [Sch98] läuft der Grenzwert des normierten mittleren Stoffdurchgangs etwa gegen 60% und nach dem Modell von COLLINS et al. [Col85] und GESTRING [Ges02] etwa gegen 80%. In beiden Fällen ist die Theorie deutlich besser anwendbar, als in der Literatur angegeben. Sowohl [Col85] als auch [Ges02] geben Werte um 33% an. Es fällt außerdem auf, dass die

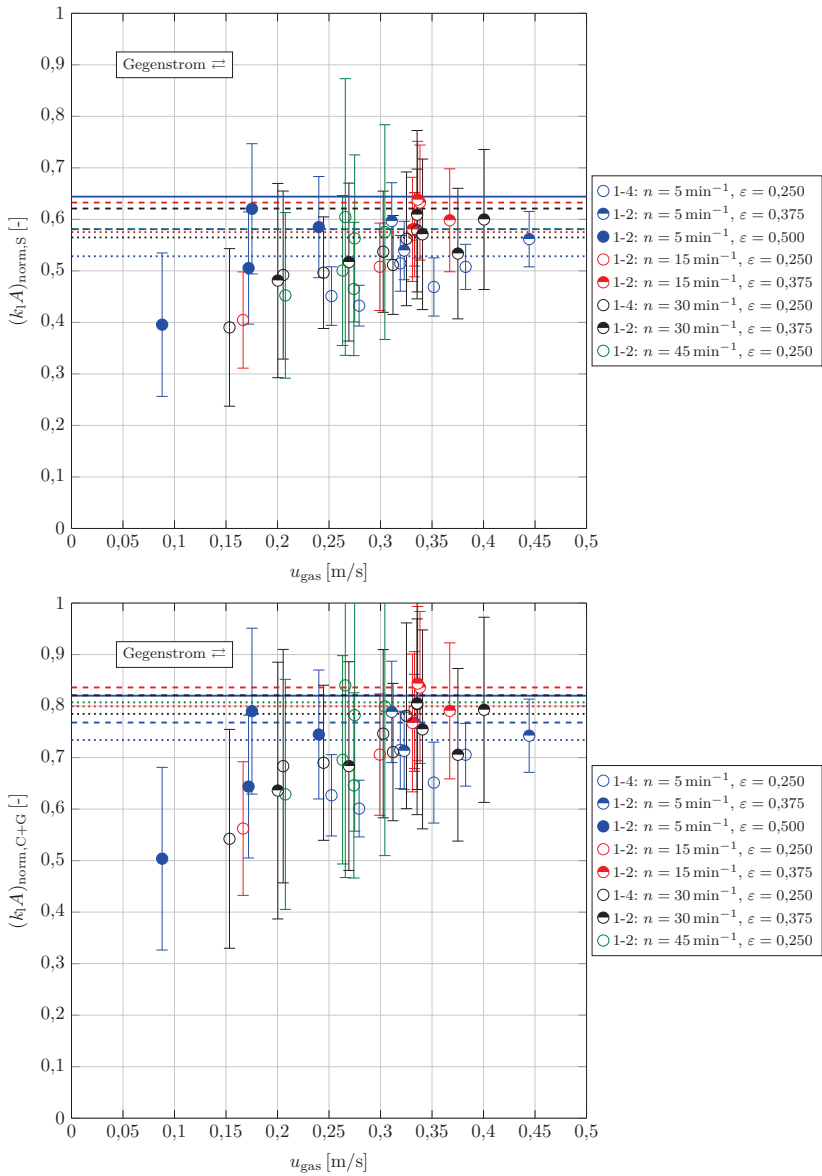


Abbildung 5.14: Mittlere Gültigkeit des Oberflächenenergieumwandlungsmodells (DSE)

Versuche mit der Drehzahl  $n = 5 \text{ min}^{-1}$  und dem Füllgrad  $\varepsilon = 0,250$  deutlich unter diesen Werten liegen. Darauf soll im nächsten Abschnitt im Vergleich mit den Ergebnissen an der Blattrühreranlage näher eingegangen werden.

### 5.3.3 Übertragungskriterien für die Filmentgasung

Im Folgenden sollen die Ergebnisse aus den Entgasungsversuchen am Doppelschneckenextruder mit denen am Blattrührer verglichen werden. Abb. 5.15 zeigt die normierten mittleren Stoffdurchgangswerte aus Abb. 5.14 aufgetragen über den Entgasungsgrad im Vergleich zu exemplarischen Ergebnissen des Blattrührerversuchsstands. Dabei werden für den Doppelschneckenextruder nur Messwerte berücksichtigt, welche maximal  $\pm 10\%$  vom Grenzwert für die Gasabhängigkeit abweichen, um diesen Einfluss für den Vergleich auszuschließen. Die Auswertung beim Blattrührer ist nicht wie in Abb. 4.26 und Abb. 4.28 für einzelne Zeitintervalle erfolgt, welche die Entwicklung über die Entgasungszeit  $t$  abbilden. Stattdessen ist wie beim Doppelschneckenextruder ein mittlerer Wert für den gesamten Entgasungsvorgang, jeweils von Beginn der Entgasung  $t_0$  bis zu den jeweiligen Zeitpunkten der Probenahme, berechnet worden. Die unterschiedlichen Entgasungszeiten  $t$  des Blattrührers entsprechen unterschiedlichen Entgasungslängen  $z$  des Doppelschneckenextruders. Daher wird zur Überprüfung der Übertragbarkeit auch beim Blattrührer die mittlere logarithmische Triebkraft verwendet.

Abb. 5.15 zeigt, dass sich die Ergebnisse aus den Entgasungsversuchen an der Blattrühreranlage sehr gut auf den Doppelschneckenextruder übertragen lassen. Die Kurven liegen für den Blattrührer und für beide in Abschnitt 5.3.2 vorgestellten Modelle (S und C+G) für den Doppelschneckenextruder im Rahmen der Messgenauigkeit übereinander (Abb. 5.15: Oben und Mitte). Bei der Poolerneuerung (Abb. 5.15: Unten) ist nur der Vergleich mit (C+G) sinnvoll, da die Poolerneuerungszeit für den Blattrührer nach Gl. (4.45) auch mit dem Faktor  $\pi/2$  modelliert wird. Auch hier zeigt sich eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse beider Versuchsanlagen. Die Entgasung im Film liefert offensichtlich einen signifikanten Beitrag zum gesamten Stofftransport und kann nicht vernachlässigt werden, da die mit der Poolerneuerung normierten mittleren Stoffdurchgangswerte etwa bei 2 liegen.

Insgesamt scheint das Modell von SCHULER [Sch98] besser mit den Ergebnissen an der Blattrühreranlage zusammen zu passen. Das lässt sich damit erklären, dass entweder die Erneuerung des passiven Schneckenfilms eine wesentliche Rolle bei der Entgasung spielt oder der Doppelschneckenextruder eine bessere Vermischung als der Blattrührer erzeugt. Vergleichsversuche an einem Einschneckenextruder könnten hier für mehr Klarheit sorgen, da der Blattrührer diesem strömungstechnisch stärker ähnelt. Der Doppelschneckenextruder erzeugt im Zwickelbereich eine leicht verbesserte Vermischung aufgrund der Übergabe des Pools von der einen zu der anderen Welle.

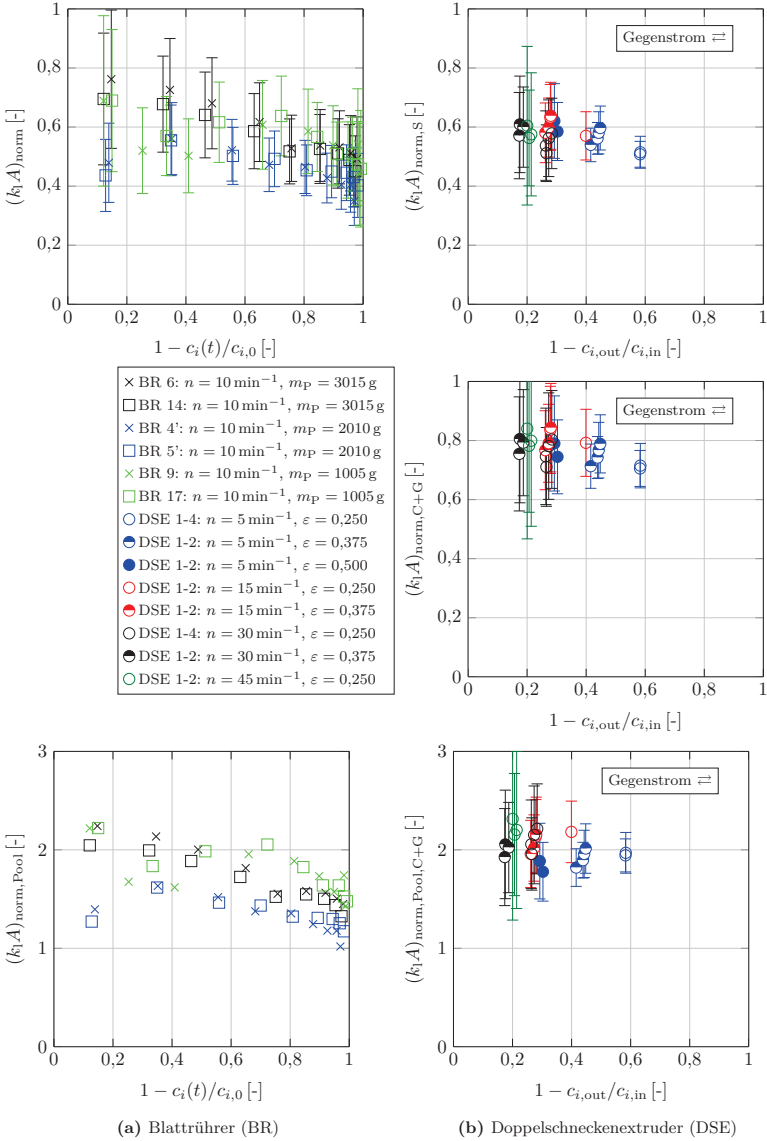


Abbildung 5.15: Mittlere Gültigkeit des Oberflächenenergieernewungsmodells (Vergleich)

### 5.3.4 Probenahme und sonstige Fehlerquellen

Bei den Ergebnissen in Abschnitt 5.2.2 ist aufgefallen, dass die Konzentration innerhalb der Entgasungszone an der Probenahmestelle PN1-2 deutlich unter der Endkonzentration des Extruders liegt. In Abb. 5.6 kann das für zwei exemplarische Versuche nachvollzogen werden. Der Effekt ist bei hohen Drehzahlen  $n$  bzw. niedrigen Entgasungsgraden deutlich stärker ausgeprägt (vgl. Abb. 5.16). Außerdem liegen die Konzentrationen kurz hinter der teilgefüllten Zone (PN1-3) leicht unter der Endkonzentration (PN1-4). Zurückzuführen sind diese Messungen auf eine nicht repräsentative Probenahme. Die Probenahmestellen PN1-1, PN1-2 und PN1-3 sind an den Zwischenplatten (vgl. Abb. 5.4) des Extruders angebracht. Die Flüssigkeit muss dadurch eine relativ lange Strecke<sup>1</sup> von etwa 50 mm bei einem freien Durchmesser etwa 5 mm zurücklegen, bevor sie das Probengläschen erreicht. Zwei Effekte verfälschen die gemessenen Konzentrationen in und kurz hinter der teilgefüllten Zone:

- *Nicht repräsentatives Probenmaterial:* Die Proben werden vornehmlich aus dem Randbereich des Extrudergehäuses - also dem Wandfilm - gezogen, da das hochviskose Material nicht so schnell nachströmen kann. Genau dieser Bereich ist, wie in Abschnitt 4.5.3 und Abschnitt 5.3.3 diskutiert, deutlich inhomogener und stärker entgast als die Polymerlösung im Mittel.
- *Zu lange Probenahmedauer:* Tabelle 5.6 zeigt, dass die Zeit für die Probenahme<sup>2</sup> insbesondere an den Messstellen PN1-1 und PN1-2 aufgrund der Teilfüllung deutlich länger dauert als an den sonstigen Messstellen. In dieser Zeit hat die Polymerlösung Kontakt zur Umgebungsluft und verringert ihre Konzentration signifikant. Die Dauer der Probenahme hängt zudem vom vorherrschenden Druck an den Probenahmestellen ab.

Die Berechnung der für den ersten Entgasungsbereich (0...105 mm) normierten mittleren Stoffdurchgangswerte mit den Daten in Abb. 5.6 liefert:

$$\begin{aligned} \text{Gleichstrom} \Rightarrow: \quad (k_1 A)_{\text{norm,S}} &= 2,68, & (k_1 A)_{\text{norm,C+G}} &= 3,55 \\ \text{Gegenstrom} \Rightarrow: \quad (k_1 A)_{\text{norm,S}} &= 2,19, & (k_1 A)_{\text{norm,C+G}} &= 2,89 \end{aligned} \quad (5.17)$$

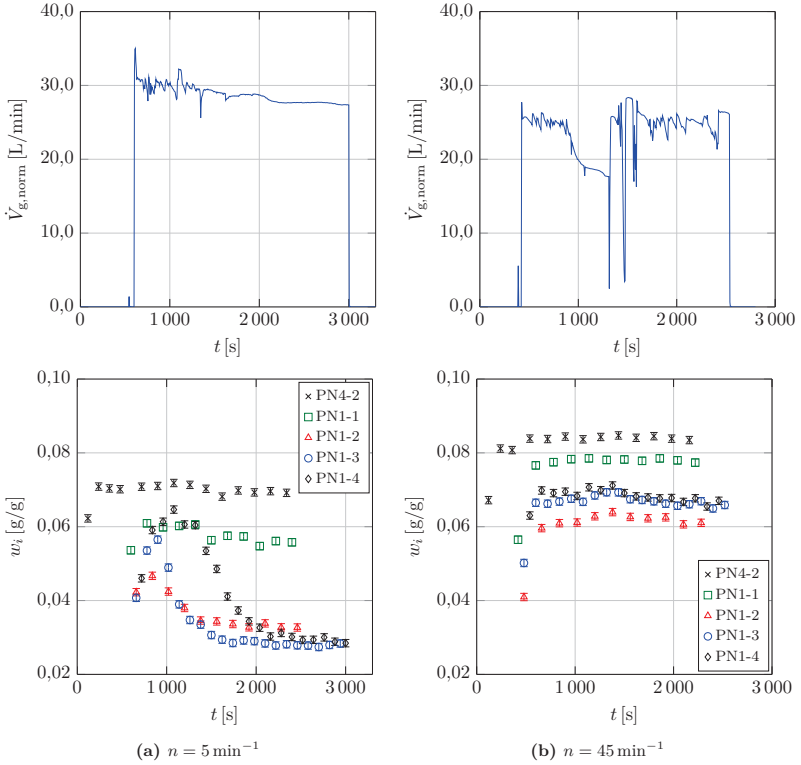
Alle Werte liegen deutlich oberhalb von 1, was ohne andere Effekte (wie z.B. die Blasenentgasung) aufgrund der Oberflächenenerneuerungstheorie nicht möglich ist und die These

**Tabelle 5.6:** Probenahmedauer für die verschiedenen Messstellen

Probenahmestelle	PN4-3	PN1-1	PN1-2	PN1-3	PN1-4
Dauer $t_{\text{PN}}$ [s]	5 – 10	30 – 60	60 – 90	5 – 15	1 – 5

<sup>1</sup> Bei dem Blattrührer liegt diese Strecke bei etwa 9,5 mm und bei den Probenahmestellen PN4-2 und PN1-4 sogar bei 0, da die Probenahmeventile so eingeschraubt sind, dass diese bündig mit der Innenwand der Rohre abschließen.

<sup>2</sup> Bei dem Blattrührer beträgt die Probenahmedauer 6 – 8 s.



**Abbildung 5.16:** Exemplarische zeitliche Konzentrationsverläufe (Gegenstrom  $\overleftrightarrow{\text{ }}$ ,  $\varepsilon = 0,250$ )

bestätigt, dass die Probenahme in der teilgefüllten Zone nicht repräsentativ ist. Trotzdem sollten die zuvor gezeigten mittleren Stoffdurchgangswerte für den gesamten Extruder verlässlich sein, da diese auf den Probenahmestellen PN4-3 und PN1-4 basieren, an denen die zuvor genannten Fehlerquellen nicht vorhanden sind. Insbesondere die Konzentration an der Stelle PN1-4 sollte aufgrund der vorgelagerten Durchströmung des vollgefüllten Extruderbereichs stromab der Entgasungszone gut homogenisiert und damit für die mittlere Konzentration repräsentativ sein.

Um mit dem gegebenen oder einem ähnlichen Versuchsaufbau zukünftig dennoch den örtlichen Konzentrationsverlauf in der Entgasungszone korrekt erfassen zu können, wird folgende Vorgehensweise vorgeschlagen: Der Entgasungsversuch wird bis zum stationären Zustand betrieben und die gesamte Anlage gestoppt (Schneckendrehzahl  $n = 0$ , Gas- und Flüssigkeitsvolumenstrom  $\dot{V}_g = 0$  und  $\dot{V}_l = 0$ ). Nun werden in kurzer Zeit möglichst

viele Proben aus der teilgefüllten Zone gezogen. Dadurch sollten die zuvor genannten Fehlerquellen eliminiert werden. Ist die Probenahmedauer immer noch zu hoch, könnte zudem der Anlagendruck  $p_{\text{ges}}$  erhöht werden. Ob diese Maßnahme nur für die abschließende Probenahme erfolgt oder bereits bei dem Entgasungsversuch vorteilhaft wäre, müsste experimentell getestet werden.

Die *effektive Länge der Entgasungszone*  $L$  wird wie in Abb. 5.4 gezeigt für sämtliche Auswertungen mit 750 mm abgeschätzt. Die Gaszu- und -abführung erfolgt allerdings in einem etwas kleineren Bereich. Die äußeren Innenkanten begrenzen eine Länge von 720 mm. Zusammen mit der Kanalbreite  $b$  von etwa 25 mm nach Tabelle 2.2 und leichten Ein- bzw. Abströmturbulenzen entspricht das genau dem gewählten Wert. Der reale Wert für die Entgasungslänge könnte jedoch maximal die gesamte teilgefüllte Zone von 800 mm umfassen, welche sich zudem nur mit einer Genauigkeit von etwa  $\pm 20$  mm über das Ventil V1-1 einstellen lässt. Es wird aber angenommen, dass die nicht direkt angeströmten teilgefüllten Bereiche keinen signifikanten Beitrag zum Stofftransport liefern, da der Stofftransport wie in Abschnitt 5.3.1 diskutiert auch innerhalb der durchströmten Bereiche gasseitig limitiert ist.

Als letzte Fehlerquelle sei an dieser Stelle nochmal der *flüssigkeitsseitige Diffusionskoeffizient*  $D_1$  erwähnt. Wie in Abschnitt 3.1.3 diskutiert, kann dieser nur mit einer Unsicherheit von etwa  $\pm 60\%$  angegeben werden. Dies betrifft vor allem die Aussagen zu den normierten Stoffdurchgangswerten aus Abb. 4.26, 4.28, 5.14 und 5.15. Die gezeigten Werte haben folglich nach Gl. (4.73) einen zusätzlichen relativen Fehler von etwa  $\pm 30\%$ . Allerdings handelt es sich dabei um einen systematischen Fehler, welcher insbesondere für den Vergleich zwischen den Ergebnissen am Blattrührer und Doppelschneckenextruder keine Rolle spielt, da das gleiche Stoffsystem verwendet wird. Genauere Messungen des flüssigkeitsseitigen Diffusionskoeffizienten  $D_1$  für das verwendete Stoffsystem könnten diesen Fehler minimieren und die in dieser Arbeit bestimmten normierten Stoffdurchgangswerte leicht nach oben oder unten korrigieren. Des Weiteren wären Vergleichsversuche mit einem anderen Stoffsystem mit bekannten Stoffdaten an den gleichen Anlagen interessant, um zu prüfen, ob sich die in dieser Arbeit gewonnen Kenntnisse verallgemeinern lassen oder ob noch weitere Effekte berücksichtigt werden müssen.

### 5.3.5 Stromführung

Bei dem Vergleich der Versuchsergebnisse für unterschiedliche Stromführungen in Abb. 5.7 konnte gezeigt werden, dass *Gleich-* und *Gegenstrom* auf den gleichen mittleren Stoffdurchgangswert führen. Das bedeutet allerdings nicht, dass beide Stromführungen bezüglich des Erreichens eines definierten Entgasungsziels gleichwertig sind. Die Gegenstromführung eignet sich aus zwei Gründen deutlich besser zum Erzielen eines hohen Entgasungsgrades:

- *Bessere Ausnutzung der Triebkraft:* Bei der Gleichstromführung akkumuliert sich die flüchtige Komponente stromabwärts in der Gasphase und bei Gegenstrom stromaufwärts. Dadurch laufen Gas- und Flüssigphasenkonzentration bei Gleichstrom

aufeinander zu und die Triebkraft nimmt über die Entgasungslänge stark ab. Bei Gegenstrom dagegen ist die Triebkraft in axialer Richtung konstant und damit die mittlere logarithmische Triebkraft über den gesamten Extruder bei sonst gleichen Bedingungen höher.

- *Keine Limitierung der erreichbaren Endkonzentration:* Das thermodynamische Gleichgewicht begrenzt beim Gleichstrombetrieb die maximal erreichbare Endkonzentration. Beim Gegenstrombetrieb liegt diese bei 0.

Für den gleichen Entgasungsgrad wird bei der Gegenstromführung deutlich weniger Gasstrom  $\dot{V}_g$  benötigt als bei Gleichstrombetrieb. Eine weiterführende Diskussion zu dieser Thematik ist in [Col83] zu finden.

In der Praxis wird in der Regel mit Vakuum anstelle von Inertgas entgast. Für die Restentgasung ist nur die Vorwärtsgasung relevant; d.h. die Entgasungsöffnung befindet sich stromab der Polymerzugabe. Die Stromführung hängt in diesem Fall von der Positionierung der Entgasungsöffnung innerhalb der teilgefüllten Zone ab. Um die zuvor genannten Vorteile der Gegenstromentgasung zu nutzen, sollte die Entgasungsöffnung zum einen am Anfang der teilgefüllten Zone platziert werden, zum anderen sollte der Partialdruck durch eine Inertgaszuführung am Ende der teilgefüllten Zone auf 0 gesenkt werden. Die Erzielung eines geringen Restgehaltes wäre dadurch nicht mehr durch die Güte des Vakuums der Vakuumpumpe und der Anlagenabdichtung begrenzt. Beide Aspekte werden in der Literatur nur selten berücksichtigt. In der Regel wird davon ausgegangen, dass der Partialdruck in der Entgasungszone konstant ist und dem Vakuumdruck entspricht. Theoretisch könnte auf die Vakuumpumpe sogar vollständig verzichtet werden. Der wesentliche Vorteil bei einem Betrieb mit Unterdruck liegt im möglichen Ausnutzen der Blasenentgasung - vor allem bei der Zugabe von Schleppmitteln - und einem höheren gaseitigen Diffusionskoeffizienten  $D_g$ . Eine sinnvolle Kombination von Vakuum- und Inertgasentgasung sollte, wie von [Col83] für technische Auslegungen grundsätzlich empfohlen, stärker berücksichtigt werden. Eine Möglichkeit wäre z.B. die Verwendung eines zweistufigen Prozesses:

1. Stufe: *Vakuumentgasung* unter Verwendung von Schleppmitteln
2. Stufe: *Inertgasentgasung* im Gegenstrom

### 5.3.6 Schneckengeometrie

Die Versuche mit den *Misch-* bzw. *Knete*elementen haben keine messbare Verbesserung des Stoffdurchgangs gezeigt. Dies legt nahe, dass die *Poolvermischung* am Doppelschneckenextruder bereits sehr gut ist. Allerdings verändert der Einbau solcher Elemente auch die Größe der freien Oberflächen  $A$ , sodass eine mögliche Verbesserung der Poolvermischung durch diesen Effekt kompensiert wird. Für die Mischelemente lässt sich diese Änderung recht gut abschätzen, da zwischen den beiden Ausbrüchen jeweils ein Schneckengang den Füllgrad  $\varepsilon = 0$  und der andere den doppelten Füllgrad, bezogen auf Bereiche mit reinen Fördererelementen, hat. Nach dem Oberflächenenerneuerungsmodell von [Col85; Ges02] sinkt die



Oberflächenenerneuerung  $OE$  in diesen beiden Schneckengängen um 23% bzw. 24% bezogen auf den ursprünglichen Füllgrad von  $\varepsilon = 0,375$ . Die axiale Länge dieses Bereichs liegt bei etwa der Länge eines Förderelements (60 mm). Bezogen auf die Länge der Entgasungszone (750 mm) und unter Berücksichtigung der jeweils zwei eingebauten Mischelemente je Welle, wird die gesamte Oberflächenenerneuerung  $OE$  in der Entgasungszone und damit auch der Stofftransport nur um ca. 4% verringert. Gleichzeitig verbessern sowohl die Misch- als auch die Knetelemente im Wesentlichen nur die Poolvermischung. Nach Abb. 5.13 liegt der Poolanteil an der Oberflächenenerneuerung allerdings nur bei 34% bis 42%.

Signifikante Verbesserungen könnten mit Schneckenelementen oder Strategien erzielt werden, welche aktiv den *Polymerfilm vermischen*. Dieser wird aufgrund der laminaren Schleppströmung nur sehr schlecht homogenisiert und ist vermutlich die Hauptursache für den im Vergleich zur Theorie geringeren Stoffdurchgang. GESTRING [Ges02] gibt an, dass die Entgasungsleistung sowohl für die Blasen- als auch für die Filmentgasung mit *steigenden Spaltmaßen* zunimmt. Bei der Blasenentgasung wird dieses Verhalten mit dem erhöhten Transport von Gasblasen in den Film begründet und bei der Filmentgasung mit einer verbesserten Mischwirkung. Dieses Verhalten könnte in zukünftigen Versuchen an den in dieser Arbeit verwendeten Versuchsanlagen näher untersucht werden. Größere Spalte ermöglichen zudem eine gezieltere und flexiblere Vermischung der ausgestrichenen Filme durch modifizierte Mischgeometrien. Bei solchen Optimierungsmaßnahmen sollte allerdings beachtet werden, dass keine Totzonen bzw. verlängerte Verweilzeiten in den Filmen entstehen. Dies könnte zum Abbau des Polymers führen und die Qualität der Produkte verschlechtern. Außerdem wird sich durch diese Maßnahmen die Fördercharakteristik des Extruders verschlechtern, wodurch sich der Füllgrad  $\varepsilon$  erhöhen wird und vermehrt Verstopfungen der teilgefüllten Zone auftreten können.

Grundsätzlich wird aufgrund der gezeigten Ergebnisse für den Betrieb von Entgasungsextrudern empfohlen, besser *mehrere kurze Entgasungszonen* mit einer Zwischenvermischung der Polymerlösung in einer vollgefüllten Zone anstatt einer langen Entgasungszone zu verwenden. Dadurch kann auch der verringerten Triebkraft im schlecht durchmischten Film entgegengewirkt werden.

Mit steigender *Gangzahl*  $Z$  erhöht sich direkt die Oberflächenenerneuerung  $OE$ , da die Anzahl der rotierenden Pools steigt und die Erneuerungszeit des Films geringer wird.

**Tabelle 5.7:** Geometrische Grenzen für selbstreinigende Profile eines vollständig kämmenden Doppelschneckenextruders angelehnt an [Koh16]

Gangzahl $Z$	Bedingung
1	$1 > a/d_a > 0,707$
2	$1 > a/d_a > 0,707$
3	$1 > a/d_a > 0,866$
4	$1 > a/d_a > 0,924$

Allerdings haben hohe Gangzahlen  $Z > 2$  zwei wesentliche Nachteile:

- Nach Tabelle 5.7 ist die Wahl des Achsabstandes  $a$  bei vorgegebenem Schneckenaußendurchmesser  $d_a$  stark eingeschränkt. Für den in dieser Arbeit verwendeten Doppelschneckenextruder ist daher der Einsatz von dreigängigen Elementen nicht möglich. Die Grenzwerte ergeben sich aus der Forderung, dass der Kammwinkel  $\Psi$  und die maximale Kanaltiefe  $h$  nach Tabelle 2.2 positiv sein müssen. Bei der Gangzahl  $Z = 1$  wird zudem gefordert, dass der Zwickelbereich vom Schneckenkamm abgeschlossen wird [Koh16].
- Durch diese Limitierung sinkt die maximale Kanaltiefe  $h$  aufgrund des erhöhten Achsabstandes  $a$  und damit das Füllvolumen des Doppelschneckenextruders erheblich. Das begrenzt den Entgasungsdurchsatz  $\dot{V}_l$  der Maschine.

Aus zuvor genannten Gründen ist die zweigängige Schneckengeometrie für die Entgasung am Doppelschneckenextruder ideal.

Anders sieht das beim *Einschneckenextruder* aus. Die Geometrie kann wesentlich flexibler modifiziert werden, um die oben geforderte verbesserte Vermischung des Polymerfilmes oder ausreichend hohe Kanaltiefen zu gewährleisten. Dadurch ist die optimale Gangzahl  $Z$  deutlich höher. Der Schneckenfilm an der passiven Flanke fehlt allerdings für die Entgasung. Ob intelligente geometrische Konzepte für den Einschneckenextruder mit dem Doppelschneckenextruder hinsichtlich der Entgasungsleistung konkurrieren können, wären interessante Forschungsthemen für zukünftige Untersuchungen.

Die Oberflächenerneuerung  $OE$  steigt nach Abb. 5.13 leicht mit abnehmenden Füllgrad  $\varepsilon$  und ist proportional zur Wurzel der Drehzahl  $n$ . Für einen vorgegebenen Durchsatz  $\dot{V}_l$  ist daher der Betrieb bei einer hohen Drehzahl  $n$  und einem niedrigen Füllgrad  $\varepsilon$  trotz verringerter Verweilzeit in der Entgasungszone deutlich effizienter. Dies ist auch direkt an den Versuchsergebnissen in Abb. 5.15 abzulesen. Die Versuche mit den Parametern - ( $n = 15 \text{ min}^{-1}, \varepsilon = 0,375$ ) und ( $n = 30 \text{ min}^{-1}, \varepsilon = 0,250$ ) - liefern ähnliche Entgasungsgrade bei ähnlichem Gasstrom  $\dot{V}_g$ . Der Durchsatz  $\dot{V}_l$  des Extruders ist bei der hohen Drehzahl  $n = 30 \text{ min}^{-1}$  allerdings um 33% höher. Bei zu geringen Füllgraden  $\varepsilon$  werden abhängig von den Spaltmaßen die rotierenden Poole verschwinden. Spätestens bei diesem Betriebszustand wird die Entgasungsleistung wieder stark abnehmen, da die Vermischung einbricht. Dies könnte durch zukünftige Untersuchungen mit Füllgraden  $\varepsilon < 0,250$  genauer analysiert werden.

Mit steigender Gangsteigung  $t$  sinkt gemäß Tabelle 5.8 die Oberflächenerneuerung  $OE$  nach den Gleichungen (2.101) bis (2.106) und der Förderparameter  $A_1$  aus Gl. (2.85) steigt bei fester Drehzahl  $n$ . Bei vorgegebenen Durchsatz  $\dot{V}_l$  ist der Betrieb mit geringer Gangsteigung  $t$  und hoher Drehzahl  $n$  daher sinnvoller, um bei der Filmentgasung hohe Trennleistungen zu erzielen. Die Länge der abgewickelten Entgasungskanäle strebt für kleine Gangsteigungen  $t$  gegen unendlich und die Breite gegen null. Die untere Grenze für die Gangsteigung  $t$  ist fertigungstechnisch und strömungsmechanisch bestimmt. Außerdem

**Tabelle 5.8:** Einfluss der Gangsteigung  $t$  auf entgasungsrelevante Parameter am ZSK58 bei fester Drehzahl  $n$

$t$ [mm]	$\frac{OE_{\text{Pool}}}{OE}$	$\frac{OE}{OE_{\text{ref}}}$	$\frac{A_1}{A_{1,\text{ref}}}$
30	0,42 ... 0,50	$\approx 1,15$	$\approx 0,5$
60	0,34 ... 0,42	1	$\approx 1$
120	0,28 ... 0,35	$\approx 0,90$	$\approx 2$

ref:  $t = 60 \text{ mm}$

muss eine Teilfüllung in der Entgasungszone durch die stromauf und stromab befindlichen Schnekenelemente auch entstehen können.

Für gute Entgasungsleistungen sind also immer Zustände mit hoher Betriebsdrehzahl  $n$  des Extruders anzustreben. Diese Vorhersage der Oberflächenenerneuerungsmodelle sollte bei der Auslegung von Entgasungsextrudern berücksichtigt werden. Limitierende Größen sind dabei außerdem:

- Fluiderwärmung aufgrund von Dissipation: Dies kann zu Produktschädigung führen.
- Antriebsleistung bzw. Antriebsdrehmoment der Maschine
- Anforderungen anderer Verfahrenszonen im Extruder

# KAPITEL 6

---

## Zusammenfassung und Ausblick

---

Die vorliegende Arbeit thematisiert die Filmentgasung von Polymeren in rotierenden Apparten. Bei der Herstellung und Aufbereitung von Kunststoffen ist diese thermische Entfernung von flüchtigen organischen Komponenten eine zentrale verfahrenstechnische Grundoperation zur Erzielung qualitativ hochwertiger Produkte. Wesentliche Einflussparameter auf den Stofftransport werden anhand von systematischen Entgasungsversuchen mit einem Modellstoffsystm identifiziert und bewertet. Dazu werden zwei Anlagen eingesetzt:

- Diskontinuierlich betriebener Rührbehälter mit einem Blattrührer
- Kontinuierlich betriebener gleichläufiger Doppelschneckenextruder

Die Oberflächenenerneuerung wird zudem an der Blattrühreranlage durch numerische Methoden und eine Videoanalyse untersucht. Das Ziel dabei ist, ein verbessertes Prozessverständnis zur Auslegung und Optimierung von Entgasungsapparaten und insbesondere Entgasungsextrudern zu gewinnen.

Die grundsätzliche *Gültigkeit des Oberflächenenerneuerungsmodells* wird anhand der experimentellen Daten bestätigt. Der Stofftransport steigt mit der Wurzel der Drehzahl  $n$  und ist nur wenig vom Füllgrad abhängig. Der gemessene Stofftransport liegt dabei systematisch unter den prognostizierten Werten. Beim Blattrührer erreicht der lokale Stofftransport zu Beginn etwa 50% bis 80% der Theorie und sinkt gegen Ende auf etwa 20% bis 30%. Global über die gesamte Versuchszeit entspricht das einer Abnahme bis auf etwa 35% bis 55%. Beim Doppelschneckenextruder sinkt der globale Stofftransport je nach verwendetem Oberflächenenerneuerungsmodell von etwa 60% bis 80% bei einem Entgasungsgrad von 0,2 bis auf etwa 50% bis 70% bei einem Entgasungsgrad von 0,6<sup>1</sup>. Die Unterschiede zwischen Theorie und Experiment sind damit deutlich geringer als in der Literatur diskutiert. COLLINS et al. [Col85] und GESTRING [Ges02] nennen jeweils etwa den Wert 33%. Die in dieser Arbeit vorgestellten Oberflächenenerneuerungsmodelle

---

1 Die Messung von Werten für höhere und niedrigere Entgasungsgrade gestaltet sich beim Doppelschneckenextruder schwieriger, da die Entgasungslänge nicht so einfach erhöht oder verringert werden kann. Beim Blattrührer kann dagegen die Entgasungszeit sehr flexibel angepasst werden.

von COLLINS et al. [Col85], GESTRING [Ges02] und SCHULER [Sch98] werden wie folgt bewertet: Die numerischen Untersuchungen und die Videoanalyse zeigen, dass sich die Pool- und Filmerneuerungszeiten nach [Col85] besser für Auslegungen eignen, da diese mehr real auftretende Effekte berücksichtigen. Die Unterschiede für die resultierende gesamte Oberflächenenerneuerung  $OE$  sind aber eher gering. Beim Doppelschneckenextruder sollte die Oberflächenenerneuerung des passiven Schneckenfilms, wie von SCHULER [Sch98] vorgeschlagen, zumindest anteilig berücksichtigt werden.

Der Grund für die Abweichung der Messdaten von der Theorie ist die *unvollständige Rückvermischung* der entgasen freien Oberflächen nach der Kontakt- bzw. Erneuerungszeit<sup>1</sup>. Die anfangs homogenen Konzentrationsfelder werden im Verlauf der Entgasung immer inhomogener. Die Triebkraft nimmt dadurch ab, weshalb der Stoffdurchgang mit steigendem Entgasungsgrad sinkt. Entgasungsversuche mit Misch- und Knetelementen haben am Doppelschneckenextruder gezeigt, dass die gezielte Poolvermischung den Stofftransport nicht signifikant verbessert. Daher wird davon ausgegangen, dass die Filmvermischung hierbei der limitierende Faktor ist und die Abnahme des Stoffdurchgangs erklärt. Durch Sorptionsversuche und theoretische Abschätzungen mit der Freien Volumen Theorie wird gezeigt, dass der Diffusionskoeffizient  $D_1$  in dem untersuchten Konzentrationsbereich als konstant angenommen werden kann. Dies wird zudem durch Entgasungsversuche am Blattrührer mit verringerter Anfangskonzentration untermauert.

Die Entgasungsversuche erfolgen über einen *Inertgasstrom* mit Stickstoff. Durch die Variation des Gasvolumenstroms  $\dot{V}_g$  wird nachgewiesen, dass der *gasseitige Stofftransportwiderstand* bei unzureichender Anströmung der freien Oberflächen einen entscheidenden Einfluss auf den Trennprozess hat. Modelle zur Abschätzung der Größenordnung werden für beide Entgasungsanlagen vorgestellt. Dies sollte auch in der Praxis bei der Auslegung von Entgasungsapparaten geprüft werden. Es kann nicht davon ausgegangen werden, dass dieser pauschal vernachlässigt werden kann, nur weil der gasseitige Diffusionskoeffizient  $D_g$  mehrere Zehnerpotenzen größer ist als der flüssigkeitsseitige Diffusionskoeffizient  $D_1$ . Versuche mit *Gleich-* und *Gegenstrom* haben nachgewiesen, dass der Stoffdurchgang unabhängig von der Stromführung ist. Die Entgasungsleistung ist dagegen bei Gegenstrombetrieb höher und die erreichbare Endkonzentration thermodynamisch nicht begrenzt. Die Inertgasentgasung im Gegenstrom sollte daher für praktische Auslegungen von Entgasungsapparaten als Ergänzung zur konventionellen Vakuumentgasung, welche thermodynamisch durch das erreichbare Endvakuum begrenzt ist, berücksichtigt und für die Erzielung sehr geringer Endkonzentrationen eingesetzt werden.

Die Messdatenverläufe der mit der Theorie normierten Stoffdurchgangswerte  $(k_1A)_{\text{norm}}$  beider Apparate, dargestellt über den Entgasungsgrad, liegen im Rahmen der Messgenauigkeit übereinander, sodass die *Übertragbarkeit von Entgasungsergebnissen* auf die jeweils andere Anlage möglich ist. Sollen die in dieser Arbeit erzielten Erkenntnisse für die

<sup>1</sup> Eine wichtige Annahme der Oberflächenenerneuerungstheorie ist die vollständige Rückvermischung.

Filmentgasung auf andere Entgasungsapparate übertragen werden, muss der Poolanteil an der Oberflächenerneuerung in der gleichen Größenordnung liegen. Bei dem Blattrührer liegt der Wert bei 26% bis 36% und beim Doppelschneckenextruder bei 34% bis 42%. Bei einem höheren Poolanteil in dem auszulegenden Apparat ist anzunehmen, dass die Abweichungen zur Theorie geringer werden. Steigt dagegen der Filmanteil, werden die Abweichungen aufgrund der schlechteren Vermischung zunehmen.

Folgende Schlussfolgerungen lassen sich direkt aus den gewonnenen Erkenntnissen zu Vermischung und Gültigkeit des Oberflächenerneuerungsmodells für das Design von effizienten Entgasungsextrudern treffen:

- mehrere kurze Entgasungszonen mit Zwischenvermischung sind besser als eine lange
- beim Doppelschneckenextruder ist die Gangzahl  $Z = 2$  optimal
- beim Einschneckenextruder sollte die Gangzahl  $Z$  höher gewählt werden
- für einen vorgegebenen Durchsatz  $\dot{V}_1$  sollten Füllgrad  $\varepsilon$  und Gangsteigung  $t$  in der Entgasungszone möglichst niedrig gewählt werden, um eine hohe Drehzahl  $n$  und damit eine hohe Entgasungsleistung zu erzielen

Folgende Vorgehensweise wird konkret für die Auslegung von Entgasungsextrudern vorgeschlagen:

- Die Wahl der besten Betriebs- und Geometrieparameter für die Entgasungsaufgabe kann zunächst durch den Vergleich von Extraktionszahlen  $N_{\text{ext}}$  erfolgen, welche über das Oberflächenerneuerungsmodell gebildet werden.
- Die genaue Prognose der Entgasungsleistung - also abgeführter Stoffmengenstrom  $\dot{n}_i$  und Endkonzentration  $c_{i,\text{end}}$  - erfolgt iterativ unter Berücksichtigung des berechneten Partialdrucks  $p_i$  und der entgasungsgradabhängigen Verringerung des Stoffdurchgangs in Form der hier gemessenen Werte  $(k_1 A)_{\text{norm}}$ .
- Bei unzureichender Entgasungsleistung müssen die Eingangsparameter angepasst werden - also z.B. Verringerung des gewünschten Entgasungsdurchsatzes  $\dot{V}_1$  oder Verwendung einer größeren oder längeren Maschine.

Für zukünftige Untersuchungen bieten sich gezielte Geometrieoptimierungen an. Insbesondere Maßnahmen zur Filmvermischung könnten die Entgasungsleistung signifikant steigern. Eine einfache Möglichkeit ist dabei zunächst das Spaltmaß zu erhöhen, was die Entgasung laut GESTRING [Ges02] auch bei der Filmentgasung verbessert. Wünschenswert wäre die Angabe eines optimalen Spaltmaßes. Durch Entgasungsversuche mit einem Einschneckenextruder könnte der Einfluss des passiven Schneckenfilms genauer modelliert werden. Ergänzende Versuche an den verwendeten Anlagen mit einem anderen Stoffsystem könnten die Übertragbarkeit der Ergebnisse zusätzlich sicherstellen und bei der Identifizierung möglicher unberücksichtigter Effekte helfen. Durch die Messung von genaueren

Diffusionskoeffizienten  $D_1$  für das in dieser Arbeit verwendete Stoffsystem könnten die normierten Stoffdurchgangswerte  $(k_1 A)_{\text{norm}}$  systematisch um etwa  $\pm 30\%$  (relativ) nach oben oder unten korrigiert werden. Bei der Versuchsdurchführung und Auswertung wird nachgewiesen, dass die Probenahme in der teilgefüllten Zone nicht repräsentativ ist, weshalb sich die in der Arbeit gezeigten Ergebnisse auf den globalen Stofftransport im Doppelschneckenextuder beschränken. Der lokale Stofftransport innerhalb der Entgasungszone könnte zukünftig mit dem gleichen Aufbau durch Modifikation des Versuchsablaufs gemessen werden. Dazu müsste der Entgasungsversuch im stationären Zustand gestoppt werden und genau dann in möglichst kurzer Zeit viele Proben aus der teilgefüllten Zone entnommen und analysiert werden. Weitere sich anschließende Forschungsfelder sind die Untersuchung der Blasenentgasung, die numerische Berechnung des Konzentrationsfeldes z.B. mittels der gitterfreien SPH-Methode (Smoothed Particle Hydrodynamics) und die Übertragung der Ergebnisse auf Stoffsysteme mit komplexen Fließeigenschaften wie z.B. Viskoelastizität.

---

## Literatur

---

- [Alb96] ALBALAK, R.: *Polymer Devolatilization*. Bd. 33. Marcel Dekker, 1996.
- [Ali13] ALIMI, A.: „Modellierung und Simulation von Entgasungsprozessen“. Masterarbeit. Universität Kassel, 2013.
- [Als15] ALSHAHRANI, S.M., J.T. MOROTT, A.S. ALSHETAILI, R.V. TIWARI, S. MAJUMDAR und M.A. REPKA: „Influence of degassing on hot-melt extrusion process“. *European Journal of Pharmaceutical Sciences* (2015), Bd. 80: S. 43–52.
- [Bae06] BAERNS, M., A. BEHR, A. BREHM, J. GMEHLING, H. HOFMANN, U. ONKEN und A. RENKEN: *Technische Chemie*. Wiley-VCH, 2006.
- [AlB12] AL-BALDAWI, A.: „Modellierung und Simulation viskoelastischer Polymerschmelzen“. Dissertation. Universität Kassel, 2012.
- [Bar92] BARTH, U. und W. SCHULER: „Entgasen beim Herstellen und Aufbereiten von Kunststoffen“. VDI-Verlag, 1992. Kap. Restentgasung von Kunststoffen unter Berücksichtigung der Rückbildung von Monomeren.
- [Bec06] BECKER, D. und A. PFEIFFER: „Aufbereitungstechnik 2006: Entgasungsprozesse in der Aufbereitungstechnik ; [Tagung Köln, 8. - 9.11.2006]“. VDI-Verlag, 2006. Kap. Entgasung von flüchtigen Bestandteilen auf Einschnckenextrudern.
- [Bid17] BIDIL, M.: „Experimentelle Untersuchungen an einem teilgefüllten 2D-Extrudermodell“. Bachelorarbeit. Universität Kassel, 2017.
- [Bie83a] BIESENBERGER, J.A., Hrsg.: *Devolatilization of Polymers: Fundamentals, Equipment, Applications*. Hanser, 1983.
- [Bie92] BIESENBERGER, J.A.: „Entgasen beim Herstellen und Aufbereiten von Kunststoffen“. VDI-Verlag, 1992. Kap. Devolatilization in Shear Flow Fields.
- [Bie80] BIESENBERGER, J.A.: „Polymer Devolatilization: Theory of Equipment“. *Polymer Engineering & Science* (1980), Bd. 20(15): S. 1015–1022.
- [Bie90] BIESENBERGER, J.A., S.K. DEY und J. BRIZZOLARA: „Devolatilization of Polymer Melts: Machine Geometry and Scale Factors“. *Polymer Engineering & Science* (1990), Bd. 30(23): S. 1493–1499.



- [Bie82] BIESENBERGER, J.A. und G. KESSIDIS: „Devolatilization of Polymer Melts in Single-Screw Extruders“. *Polymer Engineering & Science* (1982), Bd. 22(13): S. 832–835.
- [Bie83b] BIESENBERGER, J.A. und D.H. SEBASTIAN: *Principles of Polymerization Engineering*. Wiley, 1983.
- [Bir02] BIRD, R.B., E.N. LIGHTFOOT und W.E. STEWART: *Transport Phenomena*. Wiley, 2002.
- [Bla75] BLANDER, M. und J.L. KATZ: „Bubble Nucleation in Liquids“. *AIChE Journal* (1975), Bd. 21(5): S. 833–848.
- [Böh00] BÖHME, G.: *Strömungsmechanik nichtnewtonscher Fluide*. Vieweg+Teubner Verlag, 2000.
- [Bol06] BOLT, H.M.: „Aufbereitungstechnik 2006: Entgasungsprozesse in der Aufbereitungstechnik ; [Tagung Köln, 8. - 9.11.2006]“. VDI-Verlag, 2006. Kap. Toxikologische Rahmenbedingungen und Grenzwerte um den Extruder.
- [Boo78] BOOY, M.L.: „Geometry of Fully Wiped Twin-Screw Equipment“. *Polymer Engineering & Science* (1978), Bd. 18(12): S. 973–984.
- [Buc14] BUCKINGHAM, E.: „On Physically Similar Systems; Illustrations of the Use of Dimensional Equations“. *Physical Review* (1914), Bd. 4(4): S. 345.
- [Cha70] CHAPMAN, S. und T.G. COWLING: *The Mathematical Theory of Non-uniform Gases*. Cambridge University Press, 1970.
- [Chi34] CHILTON, T.H. und A.P. COLBURN: „Mass Transfer (Absorption) Coefficients Prediction from Data on Heat Transfer and Fluid Friction“. *Industrial & Engineering Chemistry* (1934), Bd. 26(11): S. 1183–1187.
- [Coh59] COHEN, M.H. und D. TURNBULL: „Molecular Transport in Liquids and Glasses“. *The Journal of Chemical Physics* (1959), Bd. 31(5): S. 1164–1169.
- [Col85] COLLINS, G.P., C.D. DENSON und G. ASTARITA: „Determination of Mass Transfer Coefficients for Bubble-Free Devolatilization of Polymeric Solutions in Twin-Screw Extruders“. *AIChE Journal* (1985), Bd. 31(8): S. 1288–1296.
- [Col83] COLLINS, G.P., C.D. DENSON und G. ASTARITA: „The Length of a Transfer Unit (LTU) for Polymer Devolatilization Processes in Screw Extruders“. *Polymer Engineering & Science* (1983), Bd. 23(6): S. 323–327.
- [Con08] CONZEN, C.: „Numerische und experimentelle Untersuchungen zu Transportvorgängen in Schneckenmaschinen“. Dissertation. Universität Kassel, 2008.
- [Cou69] COUGHLIN, R.W. und G.P. CANEVARI: „Drying Polymers During Screw Extrusion“. *AIChE Journal* (1969), Bd. 15(4): S. 560–564.

- 
- [Cox58] COX, W.P. und E.H. MERZ: „Correlation of dynamic and steady flow viscosities“. *Journal of Polymer Science* (1958), Bd. 28(118): S. 619–622.
- [Cra75] CRANK, J.: *The Mathematics of Diffusion*. Clarendon Press, 1975.
- [Dan51] DANCKWERTS, P.V.: „Significance of Liquid-Film Coefficients in Gas Absorption“. *Industrial & Engineering Chemistry* (1951), Bd. 43(6): S. 1460–1467.
- [Dud82] DUDA, J.L., J.S. VRENTAS, S.T. JU und H.T. LIU: „Prediction of Diffusion Coefficients for Polymer-Solvent Systems“. *AIChE Journal* (1982), Bd. 28(2): S. 279–285.
- [Fan18] FANG, J.: „Untersuchung des Einflusses der nichtidealen Vermischung auf die Filamentgasung von Polymerschmelzen“. Masterarbeit. Universität Kassel, 2018.
- [Fav99] FAVELUKIS, M., Z. TADMOR und R. SEMIAT: „Bubble Growth in a Viscous Liquid in a Simple Shear Flow“. *AIChE Journal* (1999), Bd. 45(4): S. 691–695.
- [Fer02] FERZIGER, J.H. und M. PERIC: *Computational Methods for Fluid Dynamics*. Springer Berlin Heidelberg, 2002.
- [Flo42] FLORY, P.J.: „Thermodynamics of High Polymer Solutions“. *The Journal of Chemical Physics* (1942), Bd. 10(1): S. 51–61.
- [Fos90a] FOSTER, R.W. und J.T. LINDT: „Bubble-Free Devolatilization in Counterrotating Nonintermeshing Twin-Screw Extruder“. *Polymer Engineering & Science* (1990), Bd. 30(7): S. 424–430.
- [Fos90b] FOSTER, R.W. und J.T. LINDT: „Twin Screw Extrusion Devolatilization: From Foam to Bubble Free Mass Transfer“. *Polymer Engineering & Science* (1990), Bd. 30(11): S. 621–634.
- [Fra80] FRANZ, P.: „Entgasen von Kunststoffen“. VDI-Verlag, 1980. Kap. Entgasen bei der Aufbereitung von Kunststoffen.
- [Fuc14] FUCHS, V.: „Numerische Modellierung von Fluid-Struktur-Wechselwirkungen an wellenbeaufschlagten Strukturen“. Dissertation. Universität Kassel, 2014.
- [Fuj61] FUJITA, H.: „Diffusion in Polymer-Diluent Systems“. *Fortschritte der Hochpolymeren-Forschung*. Bd. 3. Springer, 1961: S. 1–47.
- [Ger17] GERRICH, T.: „Erweiterung und Optimierung der Messtechnik am Doppelschneckenextruder inkl. Erstellung einer LabVIEW-Applikation“. Masterarbeit. Universität Kassel, 2017.
- [Ges02] GESTRING, I.: „Entgasen von Polymeren“. Dissertation. Universität Hannover, 2002.
- [Gie94] GIESEKUS, H.: *Phänomenologische Rheologie: Eine Einführung*. Springer Berlin Heidelberg, 1994.
- [Gre04] GREIF, H.: *Technologie der Extrusion*. Hanser, 2004.

- [Gun13] GUNDLACH, J.: „Numerical Simulation of the Fluid Flow in Partially Filled Single-Screw Extruders“. Masterarbeit. Universität Kassel, 2013.
- [Gun14] GUNDLACH, J., M. LÜBKE und O. WÜNSCH: „Numerical Investigation of the Free-Surface Flow within an Annulus“. *PAMM* (2014), Bd. 14(1): S. 681–682.
- [Hag92] HAGEMANS, W. und A. PFEIFFER: „Entgasen beim Herstellen und Aufbereiten von Kunststoffen“. VDI-Verlag, 1992. Kap. Restentgasung von linearem Polyethylen niedriger Dichte (LLDPE).
- [Han88] HAN, J.H. und C.D. HAN: „A Study of Bubble Nucleation in a Mixture of Molten Polymer and Volatile Liquid in a Shear Flow Field“. *Polymer Engineering & Science* (1988), Bd. 28(24): S. 1616–1627.
- [Hei80] HEIMGARTNER, E.: „Entgasen von Kunststoffen“. VDI-Verlag, 1980. Kap. Entgasen im Dünnschichtverdampfer.
- [Her14] HERMANN, L.: „Aufbau und Inbetriebnahme eines Versuchsstandes zur Durchführung von Entgasungsversuchen“. Bachelorarbeit. Universität Kassel, 2014.
- [Hig35] HIGBIE, R.: „The rate of absorption of a pure gas into a still liquid during short periods of exposure“. *Trans. AIChE* (1935), Bd. 31: S. 365–389.
- [Hir15] HIRSCHFELD, S., L. HERMANN und O. WÜNSCH: „Polymer Devolatilization in a Rotating Apparatus“. *PAMM* (2015), Bd. 15(1): S. 511–512.
- [Hir19a] HIRSCHFELD, S. und O. WÜNSCH: „Bubble-free Polymer Devolatilization in a Simplified Extruder Model“. *AIP Conference Proceedings*. Bd. 2055. 1. AIP Publishing. 2019: S. 070018.
- [Hir17] HIRSCHFELD, S. und O. WÜNSCH: „Experimental Study of Polymer Degassing in an Agitator Vessel“. *AIP Conference Proceedings*. Bd. 1914. 1. AIP Publishing. 2017: S. 080005.
- [Hir19b] HIRSCHFELD, S. und O. WÜNSCH: „Mass Transfer during Polymer Devolatilization in a Twin-Screw Extruder“. *AIP Conference Proceedings*. Bd. 2065. 1. AIP Publishing. 2019: S. 030012.
- [Hir18] HIRSCHFELD, S. und O. WÜNSCH: „PIV Measurements and Numerical Simulations in a 2D-Extruder“. *PAMM* (2018), Bd. 18(1): e201800027.
- [Hir64] HIRSCHFELDER, J.O., C.F. CURTISS und BIRD R.B.: *Molecular Theory of Gases and Liquids*. Wiley, 1964.
- [Hir81] HIRT, C.W. und B.D. NICHOLS: „Volume of Fluid (VOF) Method for the Dynamics of Free Boundaries“. *Journal of Computational Physics* (1981), Bd. 39(1): S. 201–225.
- [Hug42] HUGGINS, M.L.: „Thermodynamic Properties of Solutions of Long-chain Compounds“. *Annals of the New York Academy of Sciences* (1942), Bd. 43(1): S. 1–32.

- 
- [Jeo92] JEONG, J.T. und H.K. MOFFATT: „Free-surface cusps associated with flow at low Reynolds number“. *Journal of Fluid Mechanics* (1992), Bd. 241: S. 1–22.
- [Jos91] JOSEPH, D.D., J. NELSON, M. RENARDY und Y. RENARDY: „Two-dimensional cusped interfaces“. *Journal of Fluid Mechanics* (1991), Bd. 223: S. 383–409.
- [Kap92] KAPFER, K.: „Entgasen beim Herstellen und Aufbereiten von Kunststoffen“. VDI-Verlag, 1992. Kap. Restentgasung von LDPE und PE-Copolymeren.
- [Koh16] KOHLGRÜBER, K., Hrsg.: *Der gleichläufige Doppelschneckenextruder: Grundlagen, Technologie, Anwendungen*. Carl Hanser Verlag, 2016.
- [Kön06] KÖNIG, T. und K. KOHLGRÜBER: „Aufbereitungstechnik 2006: Entgasungsprozesse in der Aufbereitungstechnik ; [Tagung Köln, 8. - 9.11.2006]“. VDI-Verlag, 2006. Kap. Entgasen von Polymeren.
- [Kra03] KRAUME, M.: *Mischen und Rühren: Grundlagen und moderne Verfahren*. Wiley, 2003.
- [Kra12] KRAUME, M.: *Transportvorgänge in der Verfahrenstechnik: Grundlagen und apparative Umsetzungen*. Springer Berlin Heidelberg, 2012.
- [Kre11] KREBS, M.: „Rheologische Untersuchungen zur Temperatur- und Druckabhängigkeit von ein- und zweiphasigen Thermoplasten“. Dissertation. Universität Kassel, 2011.
- [Kuo99] KUO, A.C.M.: „Polymer Data Handbook“. Hrsg. von MARK, J.E. New York: Oxford University Press, 1999. Kap. Poly(dimethylsiloxane): S. 411–435.
- [Lac06] LACKNER, M. und W. STADLBAUER: „Aufbereitungstechnik 2006: Entgasungsprozesse in der Aufbereitungstechnik ; [Tagung Köln, 8. - 9.11.2006]“. VDI-Verlag, 2006. Kap. Anforderungen an den Aufbereitungsprozess-Polyolefincompounds.
- [Lat62] LATINEN, G.A.: „Devolatilization of Viscous Polymer Systems“. *Advances in Chemistry Series* (1962), Bd. 34: S. 235–246.
- [Lau13] LAURIEN, E. und H. OERTEL: *Numerische Strömungsmechanik: Grundgleichungen und Modelle - Lösungsmethoden - Qualität und Genauigkeit*. Springer Fachmedien Wiesbaden, 2013.
- [Lec06] LECHNER, F.: „Aufbereitungstechnik 2006: Entgasungsprozesse in der Aufbereitungstechnik ; [Tagung Köln, 8. - 9.11.2006]“. VDI-Verlag, 2006. Kap. Entgasen von Polymerschmelzen mit gleichläufigen Doppelschneckenextrudern.
- [Lee97] LEE, D.S., K.D. KIHM und S.H. CHUNG: „Analytical Solutions for the Developing Jet from a Fully-Developed Laminar Tube Flow“. *Journal of Fluids Engineering* (1997), Bd. 119(3): S. 716–718.
- [Lee94] LEE, S.T.: „More Experiments on Thermoplastic Foam Nucleation“. *Journal of Cellular Plastics* (1994), Bd. 30(5): S. 444–453.

- [Lee93] LEE, S.T.: „Shear Effects on Thermoplastic Foam Nucleation“. *Polymer Engineering & Science* (1993), Bd. 33(7): S. 418–422.
- [Lem13] LEMMON, E.W., M.L. HUBER und M.O. MCLINDEN: *NIST Standard Reference Database 23: Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties - REFPROP, Version 9.1*. 2013.
- [Lew24] LEWIS, W.K. und W.G. WHITMAN: „Principles of Gas Absorption.“ *Industrial & Engineering Chemistry* (1924), Bd. 16(12): S. 1215–1220.
- [Lin05] LINSTROM, P.J. und W.G. MALLARD, Hrsg.: *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*. Gaithersburg MD, 20899: National Institute of Standards and Technology, Juni 2005.
- [Lös94] LÖSCH, H.W., R. KLEINRAHM und W. WAGNER: „Neue Magnetschwebewaagen für gravimetrische Messungen in der Verfahrenstechnik“. *Chemie Ingenieur Technik* (1994), Bd. 66(8): S. 1055–1058.
- [Lüb17] LÜBKE, M.: „Modellierung und Simulation reibungsbehafteter Strömungen mit freier Oberfläche“. Dissertation. Universität Kassel, 2017.
- [Lüb13] LÜBKE, M. und O. WÜNSCH: „Investigation of the Free-Surface Flow in Partially Filled Extruders“. *PAMM* (2013), Bd. 13(1): S. 293–294.
- [Lüb12] LÜBKE, M. und O. WÜNSCH: „Two-Phase Flow in Single-Screw Extruders“. *PAMM* (2012), Bd. 12(1): S. 509–510.
- [Lüs06] LÜSSMANN-GEIGER, H.: „Aufbereitungstechnik 2006: Entgasungsprozesse in der Aufbereitungstechnik ; [Tagung Köln, 8. - 9.11.2006]“. VDI-Verlag, 2006. Kap. Emissionen aus Kunststoffen der Fahrzeuginnenausstattung.
- [Mar09] MARK, J.E.: *Polymer Data Handbook*. Oxford University Press, 2009.
- [Mar98] MARTIN, G.A. und W. SCHULER: „Der Doppelschneckenextruder: Grundlagen- und Anwendungsgebiete“. VDI-Verlag, 1998. Kap. Entwicklungstendenzen von Doppelschneckenextrudern und Vergleich mit anderen Systemen.
- [Mer17] MERDIC, H.: „PIV-Messungen und numerische Berechnungen an einem teilgefüllten 2D-Einschneckenextrudermodell“. Bachelorarbeit. Universität Kassel, 2017.
- [Mer00] MERKEL, T.C., V.I. BONDAR, K. NAGAI, B.D. FREEMAN und I. PINNAU: „Gas Sorption, Diffusion, and Permeation in Poly(dimethylsiloxane)“. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* (2000), Bd. 38(3): S. 415–434.
- [Mof64] MOFFATT, H.K.: „Viscous and resistive eddies near a sharp corner“. *Journal of Fluid Mechanics* (1964), Bd. 18(1): S. 1–18.
- [Mül08] MÜLLER, A.: „Theoretische Untersuchungen eines rotierenden fluiddynamischen Systems mit variierendem Füllgrad“. Dissertation. Helmut-Schmidt-Universität, 2008.

- 
- [Ng16] NG, S.Y.: „Experimentelle Anpassung und Optimierung der Verfahrenszone eines Doppelschneckenextruders zur Durchführung von Entgasungsversuchen im teilgefüllten Betrieb“. Masterarbeit. Universität Kassel, 2016.
- [Nor17] NOROZI, S.: „Experimentelle Untersuchung zur Filmentgasung von Polymer-schmelzen in einem rotierenden Apparat“. Bachelorarbeit. Universität Kassel, 2017.
- [Obe16] OBERMEIER, K.: *Produktmerkblatt: KORASILON(R) Öle* M. Kurt Obermeier GmbH & Co. KG. 2016.
- [Ope18] OPENCFD: *OpenFOAM - The Open Source CFD Toolbox - User Guide*. v1806. OpenCFD Ltd. United Kingdom, 2018.
- [Ott97] OTTO, M.: *Chemometrie: Statistik und Computereinsatz in der Analytik*. Wiley, 1997.
- [Pah80] PAHL, M.H.: „Entgasen von Kunststoffen“. VDI-Verlag, 1980. Kap. Entgasen durch Flash-Verdampfung.
- [Par17] PARULEWSKI, T.: „Experimentelle Untersuchung der Fördercharakteristik von Zahnradpumpen“. Bachelorarbeit. Universität Kassel, 2017.
- [Pas04] PASCHEDAG, ANJA R.: *CFD in der Verfahrenstechnik: Allgemeine Grundlagen und mehrphasige Anwendungen*. Wiley-VCH, 2004.
- [Paw90] PAWLOWSKI, J.: *Transportvorgänge in Einwellen-Schnecken*. Otto Salle Verlag, 1990.
- [Pfe16] PFEIFER, I.: „Konzeption, Konstruktion und Inbetriebnahme eines experimentellen Versuchsaufbaus zur Untersuchung der Entgasungsleistung eines Doppelschneckenextruders“. Masterarbeit. Universität Kassel, 2016.
- [Pla18] PLASTICSEUROPE: *Marktdaten zur Kunststoffindustrie*. Plastics Europe Deutschland e.V. 2018. URL: <https://www.plasticseurope.org/de/resources/market-data>.
- [Poh21] POHLHAUSEN, E.: „Der Wärmeaustausch zwischen festen Körpern und Flüssigkeiten mit kleiner Reibung und kleiner Wärmeleitung“. *ZAMM-Journal of Applied Mathematics and Mechanics/Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik* (1921), Bd. 1(2): S. 115–121.
- [Pok05] POKRIEFKE, G.: „Numerische Analyse reibungsbehafteter Strömungen in teilgefüllten Extrudern“. Dissertation. Helmut-Schmidt-Universität, 2005.
- [Pri14] PRINTS, E.: „Planung und Konstruktion eines 2D-Doppelschneckenextrudermodells für Entgasungsversuche“. Bachelorarbeit. Universität Kassel, 2014.
- [Rob70] ROBERTS, G.W.: „A Surface Renewal Model for the Drying of Polymers During Screw Extrusion“. *AIChE Journal* (1970), Bd. 16(5): S. 878–882.

- [Rus02] RUSCHE, H.: „Computational Fluid Dynamics of Dispersed Two-Phase Flows at High Phase Fractions“. Dissertation. Imperial College London, 2002.
- [Sch03] SCHABEL, W., I. MAMALIGA und M. KIND: „Messungen von Sorptionsisothermen und Diffusionskoeffizienten in Polymerlösungen“. *Chemie Ingenieur Technik* (2003), Bd. 75(1-2): S. 36–41.
- [Sch13a] SCHADE, H., E. KUNZ, F. KAMEIER und C.O. PASCHEREIT: *Strömungslehre*. De Gruyter, 2013.
- [Sch13b] SCHÄFER, M.: *Numerik im Maschinenbau*. Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [Sch17a] SCHENK, M.: „PIV-Messungen und numerische Berechnungen an einem teilgefüllten 2D-Doppelschneckenextrudermodell“. Bachelorarbeit. Universität Kassel, 2017.
- [Sch17b] SCHLEDEWITZ, W.: „Untersuchung der Entgasungsleistung eines Doppelschneckenextruders“. Bachelorarbeit. Universität Kassel, 2017.
- [Sch06] SCHLICHTING, H., E. KRAUSE, H.J. OERTEL und K. GERSTEN: *Grenzschicht-Theorie*. Springer, 2006.
- [Sch16] SCHOMBERG, T.: „PIV-Messungen des Geschwindigkeitsfeldes in einem 2D-Extrudermodell“. Masterarbeit. Universität Kassel, 2016.
- [Sch98] SCHULER, W.: „Der Doppelschneckenextruder: Grundlagen- und Anwendungsgebiete“. VDI-Verlag, 1998. Kap. Hochrechnung von Versuchs- auf Produktions-extruder.
- [Sec86] SECOR, R.M.: „A Mass Transfer Model for a Twin-Screw Extruder“. *Polymer Engineering & Science* (1986), Bd. 26(9): S. 647–652.
- [Spu04] SPURK, J.H.: *Strömungslehre: Einführung in die Theorie der Strömungen*. Springer, 2004.
- [Ste96] STEFFE, J.F.: *Rheological Methods in Food Process Engineering*. Freeman Press, 1996.
- [Ste13] STEPHAN, P., K. SCHABER, K. STEPHAN und F. MAYINGER: *Thermodynamik: Grundlagen und technische Anwendungen Band 1: Einstoffsysteme*. Springer-Verlag GmbH, 9. Sep. 2013.
- [Str92] STREIF, F.A.: „Entgasen beim Herstellen und Aufbereiten von Kunststoffen“. VDI-Verlag, 1992. Kap. Statische Entgasungsapparate.
- [Sug27] SUGDEN, S.: „Molecular Volumes at Absolute Zero. Part II. Zero Volumes and Chemical Composition“. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* (1927), Bd.: S. 1786–1798.

- 
- [Tak85] TAKAHASHI, M., C. YOKOYAMA und S. TAKAHASHI: „Viscosities of Gaseous 1,2,2-Trichloro-1,1,2-trifluoroethane (R113), 1,2-Dichloro-1,1,2,2-tetrafluoroethane (R114) and Chloropentafluoroethane (R115)“. *KAGAKU KOGAKU RONBUNSHU* (1985), Bd. 11(2): S. 155–161.
- [Thi92] THIELE, H.: „Entgasen beim Herstellen und Aufbereiten von Kunststoffen“. VDI-Verlag, 1992. Kap. Bedeutung von Stofftrennprozessen beim Herstellen und Aufbereiten von Polymeren.
- [Thi09] THIELE, H., M. SAPARGALIYEV und M. H. PAHL: *Entgasen strukturviskoser Medien im Mehrwellen-Hochleistungs-Reaktor TFR*. Hrsg. von SCHRIFTENREIHE DER VERFAHRENSTECHNIK, BAND 34. Shaker, 2009.
- [Thö18] THÖNE, M.: „Untersuchung des Einflusses von verbesserten Mischelementen auf die Entgasungsleistung eines Doppelschneckenextruders“. Semesterarbeit. Universität Kassel, 2018.
- [Ubb99] UBBINK, O. und R.I. ISSA: „A Method for Capturing Sharp Fluid Interfaces on Arbitrary Meshes“. *Journal of Computational Physics* (1999), Bd. 153(1): S. 26–50.
- [Van74] VAN LEER, B.: „Towards the Ultimate Conservative Difference Scheme. II. Monotonicity and Conservation Combined in a Second-Order Scheme“. *Journal of Computational Physics* (1974), Bd. 14(4): S. 361–370.
- [Vau00] VAUCK, W.R.A. und H.A. MÜLLER: *Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik*. DVG (Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie), 2000.
- [VDI06] VDI-GESELLSCHAFT, KUNSTSTOFFTECHNIK, Hrsg.: *Aufbereitungstechnik 2006: Entgasungsprozesse in der Aufbereitungstechnik ; [Tagung Köln, 8. - 9.11.2006]*. VDI-Verlag, 2006.
- [VDI98] VDI-GESELLSCHAFT, KUNSTSTOFFTECHNIK, Hrsg.: *Der Doppelschneckenextruder: Grundlagen- und Anwendungsgebiete*. VDI-Verlag, 1998.
- [VDI01] VDI-GESELLSCHAFT, KUNSTSTOFFTECHNIK, Hrsg.: *Der Einschneckenextruder: Grundlagen und Systemoptimierung*. VDI-Verlag, 2001.
- [VDI92] VDI-GESELLSCHAFT, KUNSTSTOFFTECHNIK, Hrsg.: *Entgasen beim Herstellen und Aufbereiten von Kunststoffen*. VDI-Verlag, 1992.
- [VDI80] VDI-GESELLSCHAFT, KUNSTSTOFFTECHNIK, Hrsg.: *Entgasen von Kunststoffen*. VDI-Verlag, 1980.
- [VDI13] VDI-GESELLSCHAFT, VERFAHRENSTECHNIK UND CHEMIEINGENIEURWESEN, Hrsg.: *VDI-Wärmeatlas*. Springer-Verlag GmbH, 2013.
- [Vre77a] VRENTAS, J.S. und J.L. DUDA: „Diffusion in Polymer-Solvent Systems. I. Reexamination of the Free-Volume Theory“. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* (1977), Bd. 15: S. 403–416.



- [Vre77b] VRENTAS, J.S. und J.L. DUDA: „Diffusion in Polymer-Solvent systems. II. A Predictive Theory for the Dependence of Diffusion Coefficients on Temperature, Concentration, and Molecular Weight“. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* (1977), Bd. 15: S. 417–439.
- [Wan01] WANG, N.H.: „Polymer Extrusion Devolatilization“. *Chemical Engineering & Technology* (2001), Bd. 24(9): S. 957–961.
- [Wan00] WANG, N.H.: „Theoretical Analysis of the Devolatilizing Performance of an Intermeshing Co-Rotating Twin-Screw Extruder With a Type of Square-Channel Flighted Element“. *Polymer Engineering & Science* (2000), Bd. 40(8): S. 1833–1842.
- [Wer80] WERNER, H.: „Entgasen von Kunststoffen“. VDI-Verlag, 1980. Kap. Mehrwellensysteme.
- [Wil17] WILDE, S.: „Untersuchung des Einflusses der Oberflächenenergie auf die Filmentgasung von Polymerschmelzen“. Masterarbeit. Universität Kassel, 2017.
- [Win06] WINKELMANN, T. und J. LIEBHOLD: „Aufbereitungstechnik 2006: Entgasungsprozesse in der Aufbereitungstechnik ; [Tagung Köln, 8. - 9.11.2006]“. VDI-Verlag, 2006. Kap. Wirtschaftliches Aufbereiten von ungetrocknetem PET auf gleichläufigen Zweischnellenextrudern ZE.
- [Wob92] WOBBE, H.: „Entgasen beim Herstellen und Aufbereiten von Kunststoffen“. VDI-Verlag, 1992. Kap. Schneckenmaschinen für das Entgasen von Kunststoffen.
- [Wün15] WÜNSCH, O., M. LÜBKE und S. HIRSCHFELD: *Filmentgasung hochviskoser Polymere*. Schlussbericht zum IGF-Vorhaben 17298N der GVT. 2015.
- [Yaz96] YAZDI, A.V. und E.J. BECKMANN: *Polymer Devolatilization*. Hrsg. von ALBALAK, R. Bd. 33. Marcel Dekker, 1996. Kap. Bubble Nucleation in Polymer Mixtures.
- [Zet80] ZETTLER, H.D. und H. THIELE: „Entgasen von Kunststoffen“. VDI-Verlag, 1980. Kap. Kriterien der Geräteauswahl zum wirtschaftlichen Entgasen von Polymerlösungen und Polymerschmelzen.
- [Zhu18] ZHU, Y.: „Numerische Berechnung der teilgefüllten Strömung in einem 2D-Extrudermodell mittels OpenFOAM“. Masterarbeit. Universität Kassel, 2018.
- [Zie92] ZIELINSKI, J.M. und J.L. DUDA: „Predicting Polymer/Solvent Diffusion Coefficients Using Free-Volume Theory“. *AIChE Journal* (1992), Bd. 38(3): S. 405–415.

# ANHANG A

## Messdaten der Entgasungsversuche

### A.1 Blattrührer

Die folgenden Tabellen zeigen die während der Entgasungsversuche gemessenen Massenanteile  $w_i$  und Referenztemperaturen  $\vartheta$  zum Messzeitpunkt  $t$ .

**Tabelle A.1:** Vorversuche nach Tabelle 4.2

Versuch 1'			Versuch 2'			Versuch 3'		
$t$ [s]	$w_i$ [g/g]	$\vartheta$ [°C]	$t$ [s]	$w_i$ [g/g]	$\vartheta$ [°C]	$t$ [s]	$w_i$ [g/g]	$\vartheta$ [°C]
0	$9,10 \cdot 10^{-2}$	24,3	0	$9,10 \cdot 10^{-2}$	26,0	0	$9,09 \cdot 10^{-2}$	25,5
335	$8,55 \cdot 10^{-2}$	24,0	650	$7,87 \cdot 10^{-2}$	25,8	642	$8,81 \cdot 10^{-2}$	25,8
930	$7,18 \cdot 10^{-2}$	23,7	1587	$6,55 \cdot 10^{-2}$	25,5	1547	$8,25 \cdot 10^{-2}$	26,1
1840	$5,53 \cdot 10^{-2}$	23,9	3082	$4,56 \cdot 10^{-2}$	25,9	3067	$7,35 \cdot 10^{-2}$	26,4
2752	$4,20 \cdot 10^{-2}$	24,2	4560	$3,10 \cdot 10^{-2}$	26,3	4547	$6,46 \cdot 10^{-2}$	26,7
4255	$2,62 \cdot 10^{-2}$	24,4	7255	$1,74 \cdot 10^{-2}$	26,6	7252	$4,89 \cdot 10^{-2}$	27,0
5637	$1,79 \cdot 10^{-2}$	24,6	9967	$9,03 \cdot 10^{-3}$	27,0	9945	$3,59 \cdot 10^{-2}$	27,3
7270	$1,28 \cdot 10^{-2}$	24,8	12 665	$4,87 \cdot 10^{-3}$	27,4	13 555	$2,23 \cdot 10^{-2}$	27,6
9060	$7,78 \cdot 10^{-3}$	25,1	16 262	$2,72 \cdot 10^{-3}$	27,8	17 145	$1,38 \cdot 10^{-2}$	27,9
10 867	$5,50 \cdot 10^{-3}$	25,3	19 857	$1,75 \cdot 10^{-3}$	28,1	24 355	$3,83 \cdot 10^{-3}$	28,2
14 455	$3,37 \cdot 10^{-3}$	25,5	23 460	$1,69 \cdot 10^{-3}$	28,5	31 512	$1,85 \cdot 10^{-3}$	28,5

Versuch 4'			Versuch 5'		
$t$ [s]	$w_i$ [g/g]	$\vartheta$ [°C]	$t$ [s]	$w_i$ [g/g]	$\vartheta$ [°C]
0	$9,08 \cdot 10^{-2}$	22,6	0	$9,14 \cdot 10^{-2}$	25,7
632	$7,84 \cdot 10^{-2}$	22,4	624	$8,01 \cdot 10^{-2}$	25,6
1537	$5,91 \cdot 10^{-2}$	22,2	1522	$6,02 \cdot 10^{-2}$	25,3
3035	$4,03 \cdot 10^{-2}$	22,5	3057	$4,11 \cdot 10^{-2}$	25,1
4532	$2,86 \cdot 10^{-2}$	22,8	4551	$2,81 \cdot 10^{-2}$	25,1
6537	$1,72 \cdot 10^{-2}$	23,1	6644	$1,80 \cdot 10^{-2}$	25,4
9045	$1,02 \cdot 10^{-2}$	23,5	9098	$1,01 \cdot 10^{-2}$	25,8
11 770	$5,55 \cdot 10^{-3}$	23,8	11 787	$5,31 \cdot 10^{-3}$	26,2
14 460	$2,58 \cdot 10^{-3}$	24,1	14 442	$3,05 \cdot 10^{-3}$	26,7
18 055	$1,36 \cdot 10^{-3}$	24,7	18 023	$1,71 \cdot 10^{-3}$	27,1

**Tabelle A.2:** Hauptversuche nach Tabelle 4.2: Teil 1

Versuch 1			Versuch 2			Versuch 3		
$t$	$w_i$	$\vartheta$	$t$	$w_i$	$\vartheta$	$t$	$w_i$	$\vartheta$
[s]	[g/g]	[°C]	[s]	[g/g]	[°C]	[s]	[g/g]	[°C]
0	$9,08 \cdot 10^{-2}$	24,4	0	$9,30 \cdot 10^{-2}$	26,4	0	$9,41 \cdot 10^{-2}$	24,3
332	$7,29 \cdot 10^{-2}$	24,3	292	$7,75 \cdot 10^{-2}$	26,3	630	$8,55 \cdot 10^{-2}$	24,1
930	$5,45 \cdot 10^{-2}$	25,0	967	$5,74 \cdot 10^{-2}$	26,3	1843	$7,10 \cdot 10^{-2}$	23,8
1542	$4,27 \cdot 10^{-2}$	25,7	1537	$4,67 \cdot 10^{-2}$	26,4	3033	$5,49 \cdot 10^{-2}$	23,4
2445	$3,04 \cdot 10^{-2}$	26,4	2440	$3,39 \cdot 10^{-2}$	26,6	4831	$4,17 \cdot 10^{-2}$	23,1
3650	$1,96 \cdot 10^{-2}$	27,1	3667	$2,20 \cdot 10^{-2}$	27,1	7232	$3,25 \cdot 10^{-2}$	23,0
5450	$1,11 \cdot 10^{-2}$	27,9	5447	$1,14 \cdot 10^{-2}$	28,0	10830	$1,96 \cdot 10^{-2}$	23,1
7852	$4,58 \cdot 10^{-3}$	28,6	7617	$4,93 \cdot 10^{-3}$	29,1	15038	$1,01 \cdot 10^{-2}$	23,2
10855	$1,23 \cdot 10^{-3}$	29,3	10017	$1,53 \cdot 10^{-3}$	30,2	19933	$4,55 \cdot 10^{-3}$	23,6
14440	$9,79 \cdot 10^{-5}$	30,7	12677	$7,64 \cdot 10^{-4}$	31,1	25128	$2,89 \cdot 10^{-3}$	23,9

Versuch 4			Versuch 5			Versuch 6		
$t$	$w_i$	$\vartheta$	$t$	$w_i$	$\vartheta$	$t$	$w_i$	$\vartheta$
[s]	[g/g]	[°C]	[s]	[g/g]	[°C]	[s]	[g/g]	[°C]
0	$8,98 \cdot 10^{-2}$	23,0	0	$9,73 \cdot 10^{-2}$	24,4	0	$9,74 \cdot 10^{-2}$	23,5
407	$8,38 \cdot 10^{-2}$	22,9	922	$8,83 \cdot 10^{-2}$	24,2	698	$8,35 \cdot 10^{-2}$	23,5
1222	$6,42 \cdot 10^{-2}$	22,9	2437	$7,45 \cdot 10^{-2}$	24,0	1857	$6,45 \cdot 10^{-2}$	23,4
2407	$4,83 \cdot 10^{-2}$	22,9	4232	$6,14 \cdot 10^{-2}$	23,6	3032	$5,07 \cdot 10^{-2}$	23,2
3607	$3,17 \cdot 10^{-2}$	23,1	7230	$4,67 \cdot 10^{-2}$	23,4	5107	$3,50 \cdot 10^{-2}$	23,3
5113	$2,03 \cdot 10^{-2}$	23,5	10832	$3,36 \cdot 10^{-2}$	23,3	7842	$2,43 \cdot 10^{-2}$	23,6
7231	$1,16 \cdot 10^{-2}$	24,2	13047	$2,91 \cdot 10^{-2}$	23,5	10832	$1,46 \cdot 10^{-2}$	24,1
9792	$5,48 \cdot 10^{-3}$	25,0	19835	$1,69 \cdot 10^{-2}$	23,8	14140	$8,07 \cdot 10^{-3}$	24,8
12027	$2,95 \cdot 10^{-3}$	25,7	25838	$9,75 \cdot 10^{-3}$	24,2	18339	$4,23 \cdot 10^{-3}$	25,3
14719	$1,20 \cdot 10^{-3}$	26,2	33030	$5,85 \cdot 10^{-3}$	24,5	23432	$2,08 \cdot 10^{-3}$	25,8

Versuch 7			Versuch 8			Versuch 9		
$t$	$w_i$	$\vartheta$	$t$	$w_i$	$\vartheta$	$t$	$w_i$	$\vartheta$
[s]	[g/g]	[°C]	[s]	[g/g]	[°C]	[s]	[g/g]	[°C]
0	$1,01 \cdot 10^{-1}$	24,1	0	$8,64 \cdot 10^{-2}$	24,3	0	$8,90 \cdot 10^{-2}$	23,8
483	$8,49 \cdot 10^{-2}$	23,9	397	$7,68 \cdot 10^{-2}$	24,2	262	$7,85 \cdot 10^{-2}$	23,7
1197	$6,83 \cdot 10^{-2}$	23,9	1134	$5,79 \cdot 10^{-2}$	24,1	670	$6,70 \cdot 10^{-2}$	23,6
2425	$5,11 \cdot 10^{-2}$	23,8	1835	$4,86 \cdot 10^{-2}$	23,8	1232	$5,33 \cdot 10^{-2}$	23,4
4217	$3,65 \cdot 10^{-2}$	24,0	3030	$3,72 \cdot 10^{-2}$	23,7	2150	$3,10 \cdot 10^{-2}$	23,3
6267	$2,40 \cdot 10^{-2}$	24,6	4538	$2,61 \cdot 10^{-2}$	23,7	3360	$1,71 \cdot 10^{-2}$	23,3
8720	$1,45 \cdot 10^{-2}$	25,3	6935	$1,49 \cdot 10^{-2}$	23,8	4872	$9,34 \cdot 10^{-3}$	23,5
11462	$7,75 \cdot 10^{-3}$	26,2	9665	$6,83 \cdot 10^{-3}$	24,2	6961	$4,71 \cdot 10^{-3}$	24,0
15028	$3,50 \cdot 10^{-3}$	27,1	12651	$4,00 \cdot 10^{-3}$	24,5	9075	$1,63 \cdot 10^{-3}$	24,4
19232	$1,83 \cdot 10^{-3}$	28,0	15942	$3,84 \cdot 10^{-3}$	24,8	11440	$1,15 \cdot 10^{-3}$	24,7

**Tabelle A.3:** Hauptversuche nach Tabelle 4.2: Teil 2

Versuch 10			Versuch 11			Versuch 12		
$t$	$w_i$	$\vartheta$	$t$	$w_i$	$\vartheta$	$t$	$w_i$	$\vartheta$
[s]	[g/g]	[°C]	[s]	[g/g]	[°C]	[s]	[g/g]	[°C]
0	$8,84 \cdot 10^{-2}$	24,1	0	$9,40 \cdot 10^{-2}$	23,4	0	$9,53 \cdot 10^{-2}$	23,6
277	$7,20 \cdot 10^{-2}$	24,0	614	$8,49 \cdot 10^{-2}$	23,3	419	$8,32 \cdot 10^{-2}$	23,6
672	$5,57 \cdot 10^{-2}$	24,0	1832	$6,92 \cdot 10^{-2}$	23,0	1210	$6,24 \cdot 10^{-2}$	23,5
1112	$4,25 \cdot 10^{-2}$	23,9	3029	$5,68 \cdot 10^{-2}$	22,6	2413	$4,27 \cdot 10^{-2}$	23,5
1910	$2,72 \cdot 10^{-2}$	24,0	4837	$4,44 \cdot 10^{-2}$	22,4	3621	$2,89 \cdot 10^{-2}$	23,8
2732	$1,70 \cdot 10^{-2}$	24,2	7229	$3,52 \cdot 10^{-2}$	22,4	5134	$1,77 \cdot 10^{-2}$	24,2
3805	$9,67 \cdot 10^{-3}$	24,6	11 225	$1,98 \cdot 10^{-2}$	22,5	7218	$8,74 \cdot 10^{-3}$	24,8
5495	$3,44 \cdot 10^{-3}$	25,2	15 022	$1,25 \cdot 10^{-2}$	22,8	9633	$3,88 \cdot 10^{-3}$	25,7
7270	$1,02 \cdot 10^{-3}$	25,8	19 932	$6,65 \cdot 10^{-3}$	23,2	12 022	$1,76 \cdot 10^{-3}$	26,4
9354	$2,74 \cdot 10^{-4}$	26,4	25 132	$3,16 \cdot 10^{-3}$	23,5	14 668	$5,87 \cdot 10^{-4}$	27,0

Versuch 13			Versuch 14			Versuch 15		
$t$	$w_i$	$\vartheta$	$t$	$w_i$	$\vartheta$	$t$	$w_i$	$\vartheta$
[s]	[g/g]	[°C]	[s]	[g/g]	[°C]	[s]	[g/g]	[°C]
0	$9,61 \cdot 10^{-2}$	23,9	0	$9,92 \cdot 10^{-2}$	23,3	0	$9,74 \cdot 10^{-2}$	22,9
905	$8,46 \cdot 10^{-2}$	23,8	615	$8,76 \cdot 10^{-2}$	23,3	482	$8,30 \cdot 10^{-2}$	22,7
2401	$7,07 \cdot 10^{-2}$	23,5	1807	$6,80 \cdot 10^{-2}$	23,1	1205	$6,77 \cdot 10^{-2}$	22,7
4207	$5,89 \cdot 10^{-2}$	23,1	2982	$5,40 \cdot 10^{-2}$	22,8	2412	$4,99 \cdot 10^{-2}$	22,7
7212	$4,51 \cdot 10^{-2}$	22,8	5107	$3,75 \cdot 10^{-2}$	22,7	4210	$3,65 \cdot 10^{-2}$	22,9
10 814	$3,18 \cdot 10^{-2}$	22,8	7817	$2,54 \cdot 10^{-2}$	22,9	6272	$2,34 \cdot 10^{-2}$	23,6
15 007	$2,38 \cdot 10^{-2}$	23,1	10 821	$1,50 \cdot 10^{-2}$	23,4	8717	$1,34 \cdot 10^{-2}$	24,4
19 801	$1,73 \cdot 10^{-2}$	23,4	14 125	$8,74 \cdot 10^{-3}$	24,0	11 422	$7,62 \cdot 10^{-3}$	25,3
25 802	$9,88 \cdot 10^{-3}$	23,7	18 322	$4,77 \cdot 10^{-3}$	24,6	15 090	$3,26 \cdot 10^{-3}$	26,3
32 997	$4,99 \cdot 10^{-3}$	23,9	23 418	$2,70 \cdot 10^{-3}$	25,3	19 212	$1,86 \cdot 10^{-3}$	27,3

Versuch 16			Versuch 17			Versuch 18		
$t$	$w_i$	$\vartheta$	$t$	$w_i$	$\vartheta$	$t$	$w_i$	$\vartheta$
[s]	[g/g]	[°C]	[s]	[g/g]	[°C]	[s]	[g/g]	[°C]
0	$8,72 \cdot 10^{-2}$	24,2	0	$8,85 \cdot 10^{-2}$	23,2	0	$8,93 \cdot 10^{-2}$	24,3
400	$7,34 \cdot 10^{-2}$	24,0	282	$7,57 \cdot 10^{-2}$	23,0	276	$7,33 \cdot 10^{-2}$	24,1
1177	$5,30 \cdot 10^{-2}$	23,8	775	$5,96 \cdot 10^{-2}$	22,9	637	$5,58 \cdot 10^{-2}$	24,0
1832	$4,25 \cdot 10^{-2}$	23,5	1272	$4,39 \cdot 10^{-2}$	22,8	1117	$4,02 \cdot 10^{-2}$	24,0
3042	$3,11 \cdot 10^{-2}$	23,3	2180	$2,51 \cdot 10^{-2}$	22,7	1847	$2,64 \cdot 10^{-2}$	24,0
4540	$2,15 \cdot 10^{-2}$	23,3	3425	$1,42 \cdot 10^{-2}$	22,8	2735	$1,53 \cdot 10^{-2}$	24,2
6935	$1,14 \cdot 10^{-2}$	23,4	4905	$8,15 \cdot 10^{-3}$	23,0	3927	$7,93 \cdot 10^{-3}$	24,6
9633	$6,06 \cdot 10^{-3}$	23,7	6975	$3,25 \cdot 10^{-3}$	23,5	5447	$2,25 \cdot 10^{-3}$	25,2
12 650	$2,56 \cdot 10^{-3}$	24,0	9067	$1,58 \cdot 10^{-3}$	23,9	7249	$7,64 \cdot 10^{-4}$	25,8
15 847	$1,13 \cdot 10^{-3}$	24,3	11 477	$7,20 \cdot 10^{-4}$	24,2	9357	$3,90 \cdot 10^{-4}$	26,4

Tabelle A.4: Ergänzende Versuche nach Tabelle 4.2

Versuch 1''			Versuch 2''			Versuch 3''		
$t$	$w_i$	$\vartheta$	$t$	$w_i$	$\vartheta$	$t$	$w_i$	$\vartheta$
[s]	[g/g]	[°C]	[s]	[g/g]	[°C]	[s]	[g/g]	[°C]
0	$4,71 \cdot 10^{-2}$	26,9	0	$4,52 \cdot 10^{-2}$	25,5	0	$4,82 \cdot 10^{-2}$	26,5
547	$3,64 \cdot 10^{-2}$	26,9	620	$3,88 \cdot 10^{-2}$	25,3	621	$3,99 \cdot 10^{-2}$	26,4
1241	$2,78 \cdot 10^{-2}$	27,0	1825	$3,25 \cdot 10^{-2}$	25,3	1522	$3,09 \cdot 10^{-2}$	26,4
2437	$1,77 \cdot 10^{-2}$	27,2	3030	$2,60 \cdot 10^{-2}$	25,1	3025	$2,04 \cdot 10^{-2}$	26,4
3642	$1,27 \cdot 10^{-2}$	27,4	4843	$1,86 \cdot 10^{-2}$	25,2	4526	$1,37 \cdot 10^{-2}$	26,6
5147	$7,69 \cdot 10^{-3}$	27,8	7232	$1,33 \cdot 10^{-2}$	25,3	6330	$9,09 \cdot 10^{-3}$	26,9
6652	$5,19 \cdot 10^{-3}$	28,2	10 300	$9,66 \cdot 10^{-3}$	25,5	8139	$5,83 \cdot 10^{-3}$	27,2
8450	$2,66 \cdot 10^{-3}$	28,6	13 827	$6,14 \cdot 10^{-3}$	25,6	10 230	$3,21 \cdot 10^{-3}$	27,5
10 247	$1,41 \cdot 10^{-3}$	29,0	17 435	$4,79 \cdot 10^{-3}$	25,9	12 627	$1,89 \cdot 10^{-3}$	27,8
12 637	$1,04 \cdot 10^{-3}$	29,4	21 282	$4,06 \cdot 10^{-3}$	26,1	16 227	$1,21 \cdot 10^{-3}$	28,1

## A.2 Doppelschneckenextruder

Die folgenden Tabellen zeigen die gemessenen Massenanteile am Ein-  $w_{i,\text{in}}$  und Austritt  $w_{i,\text{out}}$  des Extruders für Versuche der Drehzahl  $n$  und des Füllgrades  $\varepsilon$  bei verschiedenen Gasnormvolumenströmen  $\dot{V}_{\text{g,norm}}$  im stationären Entgasungszustand bei der Referenztemperatur  $\vartheta$  und die daraus berechneten Stoffdurchgangswerte  $(k_1A)_{\text{exp}}$ .

**Tabelle A.5:** Versuche im Gegenstrom nach Tabelle 5.4

Versuch	$n$ [min <sup>-1</sup> ]	$\varepsilon$ [L/L]	$w_{i,\text{in}}$ [g/g]	$w_{i,\text{out}}$ [g/g]	$\dot{V}_{\text{g,norm}}$ [L/min]	$\vartheta$ [°C]	$(k_1A)_{\text{exp}}$ [m <sup>3</sup> /s]
1 ⇌	5	0,250	$6,29 \cdot 10^{-2}$	$3,03 \cdot 10^{-2}$	22,8	22,8	$1,16 \cdot 10^{-6}$
1 ⇌	5	0,250	$5,92 \cdot 10^{-2}$	$2,69 \cdot 10^{-2}$	31,7	22,9	$1,20 \cdot 10^{-6}$
2 ⇌	5	0,250	$7,02 \cdot 10^{-2}$	$2,97 \cdot 10^{-2}$	28,8	26,2	$1,32 \cdot 10^{-6}$
3 ⇌	5	0,250	$1,07 \cdot 10^{-1}$	$5,25 \cdot 10^{-2}$	25,2	24,2	$1,11 \cdot 10^{-6}$
4 ⇌	5	0,250	$9,85 \cdot 10^{-2}$	$7,53 \cdot 10^{-2}$	34,5	24,4	$1,30 \cdot 10^{-6}$
1 ⇌	5	0,375	$1,10 \cdot 10^{-1}$	$6,56 \cdot 10^{-2}$	24,3	23,6	$1,26 \cdot 10^{-6}$
1 ⇌	5	0,375	$1,10 \cdot 10^{-1}$	$6,31 \cdot 10^{-2}$	33,4	23,6	$1,31 \cdot 10^{-6}$
2 ⇌	5	0,375	$7,00 \cdot 10^{-2}$	$3,95 \cdot 10^{-2}$	25,0	26,5	$1,35 \cdot 10^{-6}$
2 ⇌	5	0,375	$6,99 \cdot 10^{-2}$	$3,90 \cdot 10^{-2}$	23,4	26,6	$1,39 \cdot 10^{-6}$
1 ⇌	5	0,500	$7,37 \cdot 10^{-2}$	$6,09 \cdot 10^{-2}$	5,3	23,1	$8,31 \cdot 10^{-7}$
1 ⇌	5	0,500	$7,37 \cdot 10^{-2}$	$5,54 \cdot 10^{-2}$	10,3	23,3	$1,06 \cdot 10^{-6}$
2 ⇌	5	0,500	$8,23 \cdot 10^{-2}$	$5,88 \cdot 10^{-2}$	10,5	24,1	$1,30 \cdot 10^{-6}$
2 ⇌	5	0,500	$7,98 \cdot 10^{-2}$	$5,62 \cdot 10^{-2}$	14,4	24,4	$1,23 \cdot 10^{-6}$
1 ⇌	15	0,250	$6,66 \cdot 10^{-2}$	$4,87 \cdot 10^{-2}$	15,0	23,5	$1,80 \cdot 10^{-6}$
1 ⇌	15	0,250	$6,66 \cdot 10^{-2}$	$4,31 \cdot 10^{-2}$	27,0	23,8	$2,25 \cdot 10^{-6}$
2 ⇌	15	0,250	$7,32 \cdot 10^{-2}$	$4,45 \cdot 10^{-2}$	30,0	26,4	$2,53 \cdot 10^{-6}$
1 ⇌	15	0,375	$8,84 \cdot 10^{-2}$	$6,58 \cdot 10^{-2}$	24,9	26,1	$2,34 \cdot 10^{-6}$
1 ⇌	15	0,375	$8,52 \cdot 10^{-2}$	$6,25 \cdot 10^{-2}$	27,6	26,4	$2,41 \cdot 10^{-6}$
2 ⇌	15	0,375	$8,34 \cdot 10^{-2}$	$6,07 \cdot 10^{-2}$	25,4	26,2	$2,55 \cdot 10^{-6}$
2 ⇌	15	0,375	$8,28 \cdot 10^{-2}$	$6,01 \cdot 10^{-2}$	25,2	26,2	$2,58 \cdot 10^{-6}$
1 ⇌	30	0,250	$6,68 \cdot 10^{-2}$	$5,27 \cdot 10^{-2}$	18,5	23,4	$3,09 \cdot 10^{-6}$
1 ⇌	30	0,250	$6,51 \cdot 10^{-2}$	$5,40 \cdot 10^{-2}$	13,8	23,7	$2,45 \cdot 10^{-6}$
1 ⇌	30	0,250	$6,53 \cdot 10^{-2}$	$4,78 \cdot 10^{-2}$	29,3	23,7	$3,53 \cdot 10^{-6}$
2 ⇌	30	0,250	$7,02 \cdot 10^{-2}$	$5,20 \cdot 10^{-2}$	27,3	26,3	$3,37 \cdot 10^{-6}$
2 ⇌	30	0,250	$6,99 \cdot 10^{-2}$	$5,04 \cdot 10^{-2}$	30,2	26,3	$3,63 \cdot 10^{-6}$
3 ⇌	30	0,250	$9,85 \cdot 10^{-2}$	$7,53 \cdot 10^{-2}$	22,1	24,4	$3,12 \cdot 10^{-6}$
4 ⇌	30	0,250	$9,29 \cdot 10^{-2}$	$6,89 \cdot 10^{-2}$	28,1	24,3	$3,21 \cdot 10^{-6}$
1 ⇌	30	0,375	$1,08 \cdot 10^{-1}$	$8,99 \cdot 10^{-2}$	25,2	23,7	$3,48 \cdot 10^{-6}$
1 ⇌	30	0,375	$1,06 \cdot 10^{-1}$	$8,68 \cdot 10^{-2}$	30,1	24,1	$3,42 \cdot 10^{-6}$
1 ⇌	30	0,375	$1,07 \cdot 10^{-1}$	$8,95 \cdot 10^{-2}$	28,2	24,0	$3,05 \cdot 10^{-6}$
2 ⇌	30	0,375	$9,77 \cdot 10^{-2}$	$8,13 \cdot 10^{-2}$	25,6	25,2	$3,26 \cdot 10^{-6}$
2 ⇌	30	0,375	$9,55 \cdot 10^{-2}$	$8,32 \cdot 10^{-2}$	15,0	25,4	$2,75 \cdot 10^{-6}$
2 ⇌	30	0,375	$9,43 \cdot 10^{-2}$	$8,00 \cdot 10^{-2}$	20,2	25,7	$2,95 \cdot 10^{-6}$
1 ⇌	45	0,250	$5,47 \cdot 10^{-2}$	$4,39 \cdot 10^{-2}$	24,0	22,7	$4,65 \cdot 10^{-6}$
1 ⇌	45	0,250	$5,25 \cdot 10^{-2}$	$4,15 \cdot 10^{-2}$	27,4	23,2	$4,42 \cdot 10^{-6}$
2 ⇌	45	0,250	$8,41 \cdot 10^{-2}$	$6,85 \cdot 10^{-2}$	23,7	25,9	$3,85 \cdot 10^{-6}$
2 ⇌	45	0,250	$8,40 \cdot 10^{-2}$	$6,90 \cdot 10^{-2}$	24,7	25,7	$3,57 \cdot 10^{-6}$
2 ⇌	45	0,250	$8,40 \cdot 10^{-2}$	$7,06 \cdot 10^{-2}$	18,7	25,8	$3,48 \cdot 10^{-6}$
2 ⇌	45	0,250	$8,41 \cdot 10^{-2}$	$6,72 \cdot 10^{-2}$	24,8	26,0	$4,33 \cdot 10^{-6}$

**Tabelle A.6:** Versuche im Gleichstrom nach Tabelle 5.4

Versuch	$n$ [min <sup>-1</sup> ]	$\varepsilon$ [L/L]	$w_{i,\text{in}}$ [g/g]	$w_{i,\text{out}}$ [g/g]	$\dot{V}_{\text{g,norm}}$ [L/min]	$\vartheta$ [°C]	$(k_1 A)_{\text{exp}}$ [m <sup>3</sup> /s]
1 $\Rightarrow$	5	0,500	$7,42 \cdot 10^{-2}$	$5,60 \cdot 10^{-2}$	9,3	22,6	$1,22 \cdot 10^{-6}$
1 $\Rightarrow$	5	0,500	$7,42 \cdot 10^{-2}$	$5,64 \cdot 10^{-2}$	9,7	22,9	$1,18 \cdot 10^{-6}$
2 $\Rightarrow$	5	0,500	$7,40 \cdot 10^{-2}$	$5,35 \cdot 10^{-2}$	13,4	23,9	$1,23 \cdot 10^{-6}$
1 $\Rightarrow$	15	0,375	$9,44 \cdot 10^{-2}$	$7,33 \cdot 10^{-2}$	24,4	22,2	$2,18 \cdot 10^{-6}$
1 $\Rightarrow$	15	0,375	$9,31 \cdot 10^{-2}$	$7,05 \cdot 10^{-2}$	33,6	22,3	$2,24 \cdot 10^{-6}$
1 $\Rightarrow$	15	0,375	$9,37 \cdot 10^{-2}$	$7,48 \cdot 10^{-2}$	17,8	22,5	$2,14 \cdot 10^{-6}$
2 $\Rightarrow$	15	0,375	$9,45 \cdot 10^{-2}$	$7,36 \cdot 10^{-2}$	24,1	22,7	$2,16 \cdot 10^{-6}$
2 $\Rightarrow$	15	0,375	$9,29 \cdot 10^{-2}$	$7,03 \cdot 10^{-2}$	29,3	22,7	$2,33 \cdot 10^{-6}$
2 $\Rightarrow$	15	0,375	$9,30 \cdot 10^{-2}$	$7,21 \cdot 10^{-2}$	24,8	22,9	$2,17 \cdot 10^{-6}$
2 $\Rightarrow$	15	0,375	$9,30 \cdot 10^{-2}$	$7,01 \cdot 10^{-2}$	29,1	22,9	$2,37 \cdot 10^{-6}$
2 $\Rightarrow$	15	0,375	$9,31 \cdot 10^{-2}$	$7,93 \cdot 10^{-2}$	10,3	23,1	$1,74 \cdot 10^{-6}$

**Tabelle A.7:** Versuche mit zusätzlicher Vermischung nach Tabelle 5.4

Versuch	$n$ [min <sup>-1</sup> ]	$\varepsilon$ [L/L]	$w_{i,\text{in}}$ [g/g]	$w_{i,\text{out}}$ [g/g]	$\dot{V}_{\text{g,norm}}$ [L/min]	$\vartheta$ [°C]	$(k_1 A)_{\text{exp}}$ [m <sup>3</sup> /s]
1 M $\Rightarrow$	15	0,375	$7,98 \cdot 10^{-2}$	$6,32 \cdot 10^{-2}$	23,6	22,3	$1,98 \cdot 10^{-6}$
1 M $\Rightarrow$	15	0,375	$8,03 \cdot 10^{-2}$	$6,51 \cdot 10^{-2}$	17,9	22,4	$1,92 \cdot 10^{-6}$
1 M $\Rightarrow$	15	0,375	$8,07 \cdot 10^{-2}$	$6,44 \cdot 10^{-2}$	18,8	22,5	$2,11 \cdot 10^{-6}$
1 M $\Rightarrow$	15	0,375	$8,05 \cdot 10^{-2}$	$6,26 \cdot 10^{-2}$	24,0	22,5	$2,15 \cdot 10^{-6}$
1 M $\Rightarrow$	15	0,375	$8,11 \cdot 10^{-2}$	$6,26 \cdot 10^{-2}$	24,5	22,6	$2,23 \cdot 10^{-6}$
1 M $\Rightarrow$	15	0,375	$8,06 \cdot 10^{-2}$	$6,25 \cdot 10^{-2}$	22,2	22,7	$2,27 \cdot 10^{-6}$
2 M $\Rightarrow$	15	0,375	$8,04 \cdot 10^{-2}$	$6,29 \cdot 10^{-2}$	24,0	22,0	$2,11 \cdot 10^{-6}$
2 M $\Rightarrow$	15	0,375	$8,05 \cdot 10^{-2}$	$6,43 \cdot 10^{-2}$	18,8	22,2	$2,08 \cdot 10^{-6}$
2 M $\Rightarrow$	15	0,375	$8,07 \cdot 10^{-2}$	$6,92 \cdot 10^{-2}$	9,9	22,3	$1,67 \cdot 10^{-6}$
2 M $\Rightarrow$	15	0,375	$8,07 \cdot 10^{-2}$	$7,34 \cdot 10^{-2}$	4,9	22,5	$1,38 \cdot 10^{-6}$
1 K $\Rightarrow$	15	0,375	$9,71 \cdot 10^{-2}$	$7,55 \cdot 10^{-2}$	23,4	23,3	$2,16 \cdot 10^{-6}$
2 K $\Rightarrow$	15	0,375	$9,66 \cdot 10^{-2}$	$7,31 \cdot 10^{-2}$	27,0	23,4	$2,37 \cdot 10^{-6}$
1 K $\Rightarrow$	5	0,250	$9,46 \cdot 10^{-2}$	$6,02 \cdot 10^{-2}$	24,8	22,9	$7,08 \cdot 10^{-7}$
2 K $\Rightarrow$	5	0,250	$8,77 \cdot 10^{-2}$	$4,89 \cdot 10^{-2}$	32,2	23,1	$9,15 \cdot 10^{-7}$
1 K $\Rightarrow$	15	0,250	$8,80 \cdot 10^{-2}$	$5,84 \cdot 10^{-2}$	25,6	23,0	$2,32 \cdot 10^{-6}$
2 K $\Rightarrow$	15	0,250	$8,26 \cdot 10^{-2}$	$5,25 \cdot 10^{-2}$	32,9	23,2	$2,42 \cdot 10^{-6}$
1 K $\Rightarrow$	30	0,250	$9,57 \cdot 10^{-2}$	$7,57 \cdot 10^{-2}$	23,3	23,7	$2,94 \cdot 10^{-6}$
2 K $\Rightarrow$	30	0,250	$9,47 \cdot 10^{-2}$	$7,25 \cdot 10^{-2}$	27,7	23,6	$3,31 \cdot 10^{-6}$

---

## Publikationsliste

---

### Beiträge auf internationalen Konferenzen

- 05/2018:** 34nd International Conf. of the Polymer Processing Soc. - Taipei, Taiwan  
[Hir19b] HIRSCHFELD, S. und O. WÜNSCH: „Mass Transfer during Polymer Devolatilization in a Twin-Screw Extruder“. *AIP Conference Proceedings*. Bd. 2065. 1. AIP Publishing, 2019: S. 030012
- 03/2018:** GAMM 89th Annual Scientific Conf. - München, Germany  
[Hir18] HIRSCHFELD, S. und O. WÜNSCH: „PIV Measurements and Numerical Simulations in a 2D-Extruder“. *PAMM* (2018), Bd. 18(1): e201800027
- 06/2017:** Europe Africa Conf. 2017 of the Polymer Processing Soc. - Dresden, Germany  
[Hir19a] HIRSCHFELD, S. und O. WÜNSCH: „Bubble-free Polymer Devolatilization in a Simplified Extruder Model“. *AIP Conference Proceedings*. Bd. 2055. 1. AIP Publishing, 2019: S. 070018
- 07/2016:** 32nd International Conf. of the Polymer Processing Soc. - Lyon, France  
[Hir17] HIRSCHFELD, S. und O. WÜNSCH: „Experimental Study of Polymer Degassing in an Agitator Vessel“. *AIP Conference Proceedings*. Bd. 1914. 1. AIP Publishing, 2017: S. 080005
- 03/2015:** GAMM 86th Annual Scientific Conf. - Lecce, Italy  
[Hir15] HIRSCHFELD, S., L. HERMANN und O. WÜNSCH: „Polymer Devolatilization in a Rotating Apparatus“. *PAMM* (2015), Bd. 15(1): S. 511–512

### Wissenschaftliche Veröffentlichungen

- [Wün15] WÜNSCH, O., M. LÜBKE und S. HIRSCHFELD: *Filmentgasung hochviskoser Polymere*. Schlussbericht zum IGF-Vorhaben 17298N der GVT. 2015





---

## Curriculum Vitae

---

### Personalien

Name                      Stefan Hirschfeld  
                              geboren am 18.04.1988 in Xanten

### Schulbildung

2007                      Abitur, Städtisches Stiftsgymnasium in Xanten

### Ausbildung

08/2007 - 08/2009    kooperative Bachelor-Ausbildung als Chemielaborant, Bayer AG

### Duales Studium

09/2007 - 10/2013    Hochschule Niederrhein in Krefeld, Chemieingenieurwesen  
  
                              Thema der Bachelorarbeit: „Numerische und experimentelle Untersuchung zur fluiddynamischen Tropfenbeanspruchung im Rührbehälter“, durchgeführt bei der Bayer Technology Services GmbH  
  
                              Thema der Masterarbeit: „CFD-gestützte Optimierung der Fördercharakteristik eines zweiphasig betriebenen Schneckenrührers“, durchgeführt bei der Bayer Technology Services GmbH  
  
12/2011 - 02/2013    Wissenschaftlicher Mitarbeiter: Hochschule Niederrhein  
                              ZIM-Forschungsprojekt: „Optisches System zur Qualitätsüberwachung in der Textilindustrie“, NIR-Messtechnik

### Berufstätigkeit

12/2013 - 11/2018    Wissenschaftlicher Mitarbeiter: Universität Kassel  
                              Fachgebiet Strömungsmechanik, Fachbereich Maschinenbau  
  
12/2018                Covestro Deutschland AG, Leverkusen  
                              Experte für Misch-, Rühr- und Strömungstechnik

ISBN 978-3-7376-0720-9



9 783737 607209 >