

Diplomarbeit

Interpolation von Offline-Simulationsdaten für die Echtzeit-Prozesssteuerung von Filmtrocknern

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades einer
Diplom-Ingenieurin (Dipl.-Ing.)

eingereicht an der TU Wien, Fakultät für Maschinenwesen und
Betriebswissenschaften

von

Tamara Lechner

Matr.Nr.: 01325714

unter der Leitung von

Ass.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Michael Harasek

Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische
Biowissenschaften
E166

Unterschrift

Ich nehme zur Kenntnis, dass ich zur Drucklegung meiner Arbeit unter der Bezeichnung

Diplomarbeit

nur mit Bewilligung der Prüfungskommission berechtigt bin.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass die vorliegende Arbeit nach den anerkannten Grundsätzen für wissenschaftliche Abhandlungen von mir selbstständig erstellt wurde. Alle verwendeten Hilfsmittel, insbesondere die zugrunde gelegte Literatur, sind in dieser Arbeit genannt und aufgelistet. Die aus den Quellen wörtlich entnommenen Stellen, sind als solche kenntlich gemacht.

Das Thema dieser Arbeit wurde von mir bisher weder im In- noch Ausland einer Beurteilerin/einem Beurteiler zur Begutachtung in irgendeiner Form als Prüfungsarbeit vorgelegt. Diese Arbeit stimmt mit der von den Begutachterinnen/Begutachtern beurteilten Arbeit überein.

Wien, Oktober 2019

Unterschrift

Danksagung

Ich möchte mich bei allen, die mich während meiner Studienzeit an der Technischen Universität Wien und beim Verfassen der Diplomarbeit unterstützt haben, bedanken. Mein besonderer Dank gilt der Berndorf Band GmbH, insbesondere Michael Proschek und Volker Uhl sowie Michael Harasek von der Technischen Universität Wien, die mir diese Arbeit ermöglicht haben.

Großer Dank gilt meiner Familie, meinem Partner und meinen Freunden, die mich während meiner Studienzeit begleitet und unterstützt haben.

Kurzfassung

Diese Diplomarbeit beschäftigt sich mit dem Trocknungsverhalten von Polymerfilmen, die auf Stahlbänder aufgegossen werden. Um die Trocknung zu beschreiben, existieren etablierte theoretische Modelle. Die exakte Bestimmung der Stoffdaten ist eine Voraussetzung für eine genaue Beschreibung des Trocknungsverhaltens. Das Institut für thermische Verfahrenstechnik am KIT in Karlsruhe (Karlsruhe Institut für Technologie) hat Messapparaturen und Simulationsmodelle entwickelt, mit denen man den Trocknungsprozess exakt wiedergeben kann. Die Berechnung ist aufwendig und daher ungeeignet für Echtzeit-Simulationen.

Im Rahmen dieser Arbeit soll ein Algorithmus entwickelt werden, der es ermöglicht, aus einer Schar von Offline-Simulationsrechnungen den aktuellen Anlagenzustand zu bestimmen. Neben der Ermittlung von passenden Interpolationsfunktionen ist es notwendig, eine geeignete Wahl der offline zu berechnenden Simulationen (Parameter-Matrix) zu treffen, um sicherzustellen, dass alle real auftretenden Parameterkombinationen abgedeckt sind. Die Gesamtzahl der Simulationsrechnungen muss überschaubar bleiben, um in weiterer Folge eine Echtzeit-Regelung mit diesem Modell zu ermöglichen.

Inhalt dieser Diplomarbeit ist einerseits die mathematische Interpolation zwischen den bereits existierenden offline gerechneten Simulationsdaten. Andererseits soll der theoretisch ermittelte Algorithmus mit Hilfe der Pilotanlage (LabCaster) der Berndorf Band GmbH experimentell validiert werden. Ziel ist es, einen geeigneten Interpolationsalgorithmus zu finden, der es erlaubt das aktuelle Trocknungsverhalten, aus einer Schar offline gerechneter Simulationen, zu ermitteln.

Das entwickelte Interpolationstool bedient sich im ersten Teil fundierter mathematischer Formeln aus der Literatur und erzielt beim Vergleich mit der Simulation gute Ergebnisse. Der zweite Teil wird durch eine lineare Interpolation der Parametermatrix realisiert. Unter Berücksichtigung, dass reale Experimente eine Abweichung von der idealen Simulation aufweisen, konnte mit Hilfe der Versuche die Interpolation überprüft und validiert werden. Das im Rahmen dieser Arbeit entstandene Matlab-Skript kann das reale Verhalten des Films in guter Näherung voraussagen. Der nächste Schritt wird sein, das bestehende Matlab-Skript in den VirtualCaster, eine virtuelle Bandanlage einzupflegen und dadurch eine Echtzeit-Prozesssteuerung zu ermöglichen.

Abstract

This diploma thesis deals with the drying behaviour of polymer films cast onto steel strips. Established theoretical models exist to describe the drying process. The exact determination of the material data is a prerequisite for an exact description of the drying behaviour. The Institute of Thermal Process Engineering at the KIT in Karlsruhe (Karlsruhe Institute of Technology) has developed measuring apparatus and simulation models with which the drying process can be accurately reproduced. The calculation is complex and therefore unsuitable for real-time simulations.

In the context of this work an algorithm is to be developed, which makes it possible to determine the current plant condition from a group of off-line simulation computations. In addition to determining suitable interpolation functions, it is necessary to make a suitable selection of the simulations to be calculated offline (parameter matrix) in order to ensure that all real parameter combinations are covered. The total number of simulation calculations must remain manageable in order to enable real-time control with this model.

The content of this diploma thesis is on the one hand the mathematical interpolation between the already existing offline calculated simulation data. On the other hand, the theoretically determined algorithm is to be validated experimentally with the help of the pilot plant (LabCaster) of Berndorf Band GmbH. The goal is to find a suitable interpolation algorithm that allows the current drying behavior to be determined from a host of offline simulations.

In the first part, the developed interpolation tool uses well-founded mathematical formulas from the literature and achieves good results in comparison with the simulation. The second part is realized by a linear interpolation of the parameter matrix. Considering that real experiments show a deviation from the ideal simulation, the interpolation could be checked and validated with the help of the experiments. The Matlab script developed in the context of this work can predict the real behavior of the film in good approximation. The next step will be to add the existing Matlab script to the VirtualCaster, a virtual tape system, thus enabling real-time process control.

Inhaltsverzeichnis

Symbolverzeichnis	V
1 Einleitung	1
1.1 Motivation	1
1.2 Aufgabenstellung	1
1.3 Ziel	1
1.4 Überblick über Herstellungsverfahren von Polymerfilmen	2
2 Grundlagen	6
2.1 Modell zur Filmtrocknung	6
2.1.1 Stofftransport in der Gasphase	7
2.1.2 Das Phasengleichgewicht	8
2.1.3 Diffusion im Film	9
2.2 VirtualCaster	11
2.3 LabCaster	12
2.3.1 NIR-Spektroskopie	13
2.3.2 Erweiterung des IR-Messsystems	14
3 Modellbildung	16
3.1 Auswahl der Versuchssubstanz	16
3.2 Trocknungssimulationen	17
3.3 Darstellung der Haupteinflussgrößen	20
3.3.1 Wahl der Parameter-Matrix	23
4 Interpolation	25
5 Durchführung und Ergebnisse der Trocknungsversuche am LabCaster	36
5.1 Versuchsaufbau und -vorbereitung	36
5.2 Versuchsdurchführung	38
5.3 Ergebnisse	42
6 Gegenüberstellung Interpolation und experimentelle Daten	47
6.1 Erläuterung des Matlab-Skriptes	47
6.2 Vergleich Simulationen und Experimente	50
6.3 Fazit	53
7 Zusammenfassung und Ausblick	55
Abbildungsverzeichnis	57
Tabellenverzeichnis	59
Literatur	61

Symbolverzeichnis

Lateinische Buchstaben

A	spezifischer empirischer Antoine-Parameter	–
A^{exp}	vorexponentieller Faktor	–
a	Aktivität	–
B	spezifischer empirischer Antoine-Parameter	–
b	Einheitsbreite 1 eines Volumselement	m
Br	Breite des Schlitzdüsenfelds	m
C	spezifischer empirischer Antoine-Parameter	–
c	Stoffmengenkonzentration der absorbierenden Substanz	mol/m^3
cp	Wärmekapazität	J/kgK
d	Schichtdicke des durchstrahlten Körpers	m
D_0	vorexponentieller Faktor	m^2/s
D_i	Fick'scher Diffusionskoeffizient	m^2/s
D_{ij}^{MS}	Maxwell-Stefan-Diffusionskoeffizient	m^2/s
e	Emissionsgrad	–
E_λ	Extinktion oder Absorbanz	–
f	strömungscharakterisierender Faktor	–
f_0	strömungscharakterisierender Faktor	–
f_{CRP}	Faktor	–
$\frac{\Delta H}{\Delta t}$	Änderung der Enthalpie	
H	Verdampfungsenthalpie	J/kg
H_{abst}	Abstand Schlitzdüsenfeld zu Band	m
I_0	Intensität des gesamt eingestrahlt Lichts	W/m^2
I_1	Intensität des transmittierten Lichts	W/m^2

$K_{I,i}$	freier Volumenparameter	m^3/kgK
$K_{II,i}$	freier Volumenparameter	K
Δl	Länge eines Volumselement	m
L	charakteristische Länge	m
Le	Lewis Zahl	—
L_T	Abstand der Schlitzdüsen zueinander	m
$\Delta \dot{m}$	Verdunstungsmassenstrom von Wasser	kg/s
M	molare Masse	
\dot{m}	Massenstrom	
\dot{n}	Stoffstrom	mol/s
Nu_{lam}	Nusseltzahl im laminaren Strömungsbereich	—
Nu_{turb}	Nusseltzahl im turbulenten Strömungsbereich	—
P	Leistungseintrag Wärmestrahlung	W
p^*	Sattdampfdruck	Pa
p_{ges}	Gesamtdruck	Pa
p_i	Partialdruck	Pa
Pr	Prandtl-Zahl	—
\dot{Q}	Wärmeinhalt	W
Re	Reynolds-Zahl	—
ΔT	Temperaturänderung	K
T	Temperatur	K
T_g	Glasübergangstemperatur	K
u	Molenbruch in der Flüssigphase	—
Σv	Diffusionsvolumen	—
v	Geschwindigkeit	m/s
V^*	Molekülvolumen bei 0K	m^3/mol

V_i^*	benötigtes Lückenvolumen der Komponente i	m^3/mol
V^f	mittleres freies Volumen pro Molekül	m^3/mol
V^{FH}	vorhandenes mittleres Lückenvolumen	m^3/mol
w	Massenbruch	—
x	Wassergehalt im Film	—
y	Molenbruch in der Gasphase	—
z	Wegkoordinate	m

Griechische Buchstaben

α_g	Wärmeübergangskoeffizient	W/m^2K
β_g	binärer Stoffübergangskoeffizient	m/s
γ	Aktivitätskoeffizient	—
ϵ_λ	Extinktionskoeffizient	m^2/mol
ζ_{iP}	Verhältnis molarer Volumina	—
η	dynamische Viskosität	$Pa\cdot s$
λ	Wärmeleitfähigkeit	W/mK
ξ	Überlappungsfaktor	—
ρ	Dichte	kg/m^3
σ	Stefan-Boltzmann-Konstante	W/m^2K^4
ϕ	Volumenanteil	—
χ_{iP}	Wechselwirkungsparameter	—

Indizes

∞	ungestörte Strömung
B	Band
$band$	Seite der Prallströmung gegen das Band
F	Film
g	Gas

<i>i</i>	Komponente i
<i>L</i>	Luft
<i>l</i>	Flüssigkeit
<i>luft</i>	Seite der Kanalströmung parallel zum Polymerfilm
<i>neu</i>	Interpolation
<i>p</i>	Polymer
<i>ph</i>	Phasengrenzfläche
<i>ref</i>	Referenzsimulation

1 Einleitung

1.1 Motivation

Edelstahlbänder finden in der Industrie ein breites Feld an Verwendungsmöglichkeiten. Sie sind aus der heutigen Industrie nicht mehr wegzudenken und weit über die ursprüngliche Nutzung als Förderbänder hinausgewachsen. Die hochentwickelten Prozessbänder werden z.B. in Durchlauföfen für Lebensmittel oder auch in Doppelbandpressen, in denen das Produkt zwischen zwei übereinanderlaufenden Edelstahlbänder gepresst wird, eingesetzt.

Aus dem breiten Anwendungsfeld für endlose Stahlbänder sind in dieser Arbeit vor allem die Verwendung in der Film- und Folienindustrie von vorrangigem Interesse. Insbesondere geht es um die Trocknung von Filmen, die auf Edelstahlbändern aufgegossen werden. Anhand der Untersuchung von Polyvinylalkohol (PVOH), sollen mathematische Modelle zur Beschreibung der Trocknung aufgestellt werden. PVOH findet weitreichende Anwendungen z.B. in der Waschmittelindustrie, bei Gespürrspültabs oder auch beim Fischerzubehör, da es sich um eine wasserlösliche Folie handelt.

1.2 Aufgabenstellung

Es existieren bereits etablierte Modelle zur Beschreibung der Trocknungskinetik im Bereich Film- und Folientechnologie. Der langjährige Partner der Firma Berndorf Band GmbH (<https://www.berndorfband-group.com>), das KIT- Karlsruher Institut für Technologie (<http://www.kit.edu>), hat bereits an der Entwicklung eines Simulationstools geforscht und dieses erfolgreich in Verwendung. Die Methode der Berechnung ist sehr zeitaufwendig und daher nicht für eine Echtzeit-Prozesssteuerung geeignet.

In der Literatur existieren mathematische Modelle, die es ermöglichen, das Zusammenspiel der für die Trocknung relevanten Parameter zu beschreiben. Anhand dieser Formeln soll ein Modell erstellt werden, welches zwischen bereits existierenden Simulationen interpoliert. Dadurch soll eine schnelle und einfache Variation der Parameter ermöglicht werden.

1.3 Ziel

Ziel der Arbeit ist es, ein mathematisches Modell zu erstellen, welches zwischen den einzelnen Trocknungskurven interpoliert. Das Modell soll im ersten Schritt als Matlab-Code realisiert werden, um die Richtigkeit zu prüfen. Weiter soll anhand von Versuchen an der Berndorf Band Pilotanlage LabCaster überprüft werden, ob die Simulationen und Interpolationen eine hohe Übereinstimmung mit der Realität aufweisen.

In Zukunft soll das mathematische Modell in den bereits existierenden VirtualCaster eingebunden werden. Dieser wird einerseits als Präsentationstool und andererseits zur Echtzeit-Prozesssteuerung verwendet werden.

1.4 Überblick über Herstellungsverfahren von Polymerfilmen

Dünne Polymerfilme können mit vielen Methoden hergestellt werden. Die Hauptanwendungsgebiete sind einerseits die Beschichtung diverser Substrate und andererseits die Erzeugung einer Polymerfolie. Der Vollständigkeit halber wird im Folgenden zunächst kurz auf einige Beschichtungsmethoden eingegangen, anschließend werden die wichtigsten Verfahren zur Folienerzeugung vorgestellt.

Zur Verarbeitung von niedermolekularen, amphiphilen Substanzen oder auch Makromolekülen wird die Langmuir-Blodgett-Technik verwendet. Hierbei wird die Substanz auf eine Flüssigkeitsoberfläche aufgebracht und anschließend an der Oberfläche zusammengeschoben, sodass der Flächenbedarf minimal wird. Das zu beschichtende Substrat wird in die Flüssigkeit getaucht und langsam durch die Schicht gefahren. Je nachdem wie stark der Polymerfilm sein soll, kann die Prozedur wiederholt werden.[1]

Das Schleuder-Beschichten arbeitet mit einem Drehteller, auf dem der Träger fixiert wird. Auf diesem wird die Lösung aufgebracht und durch das Drehen gleichmäßig verteilt. Das in der aufgetragenen Substanz befindliche Lösungsmittel verdunstet anschließend und es bleibt ein fester Film. Das Verfahren hat allerdings Grenzen, da bei zu hohem Lösungsmittelgehalt eine gleichmäßige Verteilung nicht mehr möglich ist. Daher können nur mittlere Dicken von 3 nm bis 30 μm erzeugt werden.[2]

Die beiden oben genannten Verfahren sind sehr aufwendig und kommen daher oft nur im Labormaßstab zur Anwendung. Im Gegensatz dazu stehen die Beschichtungsverfahren der physikalischen bzw. chemischen Gasphasenabscheidung. Diese sind in der Industrie weit verbreitet. Bei der physikalischen Methode liegt das beschichtende Material in einer Beschichtungskammer in fester Form vor. Durch physikalische Methoden wird der Feststoff verdunstet (Laserstrahl, Magnetismus, abgelenkte Ionen oder Elektronen). Der Dampf wird durch ein elektrisches oder ballistisches Feld geführt und trifft so auf die zu beschichtenden Substrate. Die chemische Methode beruht darauf, dass aufgrund einer chemischen Reaktion Feststoffkomponenten aus der Gasphase abgeschieden werden und dadurch die Oberfläche des Substrats beschichten. [3]

Bedeutender für die im Rahmen dieser Arbeit angestellten Untersuchungen sind Verfahren zur Polymerfolienherstellung. Ein Verfahren zum Herstellen von Polymerfolien ist das Kalander-Verfahren. In Abbildung 1 ist das Grundprinzip der Kalanderbauarten dargestellt. Das System besteht aus mehreren übereinander angeordneten Rollen. Die zu verarbeitende Polymerlösung wird oben aufgegeben und durch die speziell angeordneten Walzen zu einer Folie geformt. Mit den Bauarten I-, S-, und F-Kalander werden meist Gummi-Teile hergestellt. Die L-Kalanderbauart ist hauptsächlich bei der PVC-Verarbeitung in Verwendung. Für die Produktion von Polymerfilmen werden die 4-Walzen-Kalander eingesetzt. Mit Hilfe dieses Verfahrens können dicke Folien hergestellt werden, die z.B. in der Pharmaindustrie als Blister Verwendung finden. Grundsätzlich gilt, je mehr Walzen zum Einsatz kommen, desto schonender ist die Verarbeitung für das Polymer. Um dünnere Folien herzustellen, sind die beiden folgenden Verfahren geeigneter. [4]

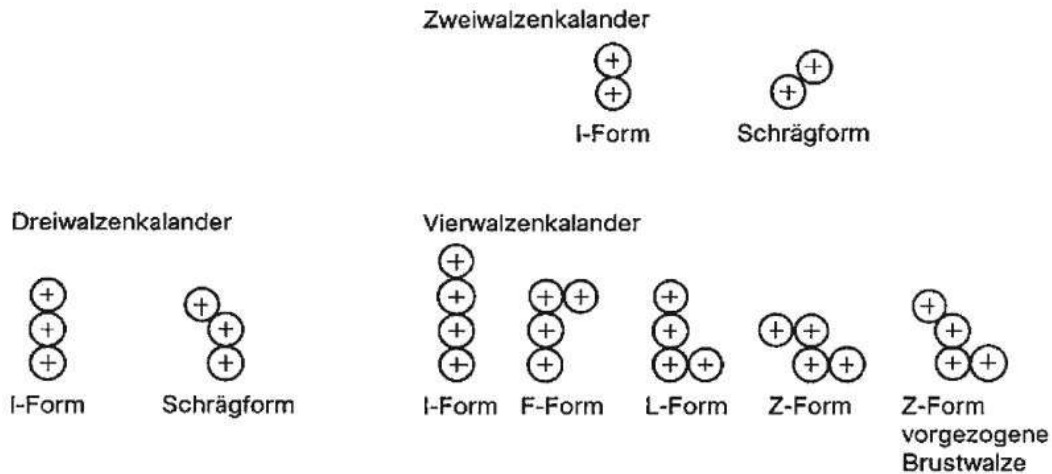


Abbildung 1: Darstellung des Grundprinzips der verschiedenen Kalanderbauarten. Es wird zwischen den Zwei-, Drei-, und Vierwalzenanordnungen unterschieden. [4]

Eines der meist verbreitetsten Verfahren ist die sogenannte Extrusion. Hierbei wird die Polymerlösung mit Druck durch eine formgebende Öffnung gepresst. Theoretisch kann dem aus dem Querschnitt austretenden Extrudat eine beliebige Form und Länge gegeben werden. Die Extrusion kommt bei der Formgebung vieler verschiedener Materialien zum Einsatz, daher gibt es auch viele verschiedene Bauformen. Beispiele wären der Kolbenextruder, bei dem das Dope mittels Kolben durch eine formgebende Öffnung gepresst wird. Beim Schneckenextruder wird der Druck durch die Schnecke erzeugt, welche das Ausgangsmaterial durch den Schneckenzyylinder und schließlich durch die Öffnung fördert. Bei der Folienextrusion (siehe Abbildung 2) wird nicht wie im klassischen Sinn die Ausgangslösung durch eine Öffnung gepresst. In Abbildung 2 ist das Grundprinzip der Blasextrusion dargestellt. Das Polymer wird über die Extruderdüse und dem Kühlluft ring nach außen gefördert. Dort bildet sich durch Luftzufuhr ein Folienschlauch mit hauchdünnen Wänden. Anschließend wird über die Schlauchzusammenführung und die Abquetschwalzen die Polymerfolie umgelenkt. Am Ende des Vorgangs wird die Folie auf der Wickelstation aufgerollt. Durch die Anordnung mehrerer Extruder hintereinander können auch mehrschichtige Folien erzeugt werden. Die Schläuche werden durch das Einblasen von Luft in Längs- und Querrichtung verstreckt, es kommt zu einer Kühlung und die Form wird fixiert. [5]

Zur Herstellung von Folien, an die hohe optische Anforderungen gestellt werden oder wenn eine hohe Gleichmäßigkeit gefordert wird, ist das Verfahren der Extrusion oft ungeeignet. Hier kommt das für diese Arbeit relevante Verfahren zum Einsatz, das Lösungsmittelgießen. Prinzipiell kann die Lösung auf jedes beliebige Substrat gegossen werden. Um jedoch hochpräzise Folien herzustellen, wird eine besonders exakte Oberfläche benö-

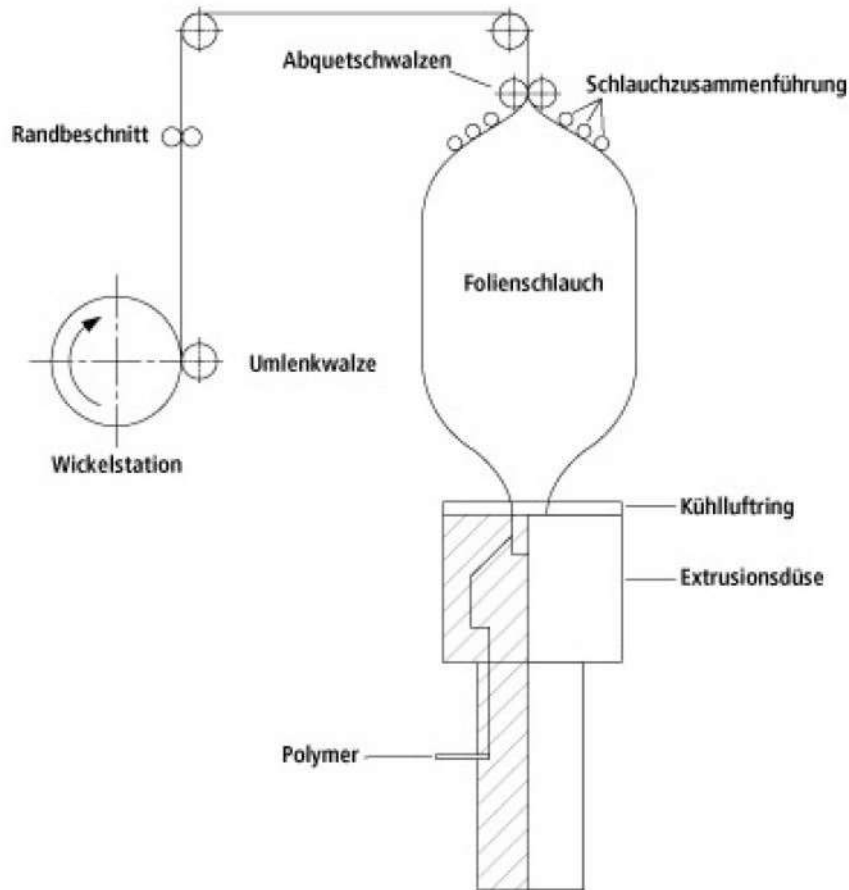


Abbildung 2: Darstellung des Prinzips der Herstellung von Folien mit Hilfe der Blasextrusion [6]

tigt. Beim Gießen von Polymerfilmen auf ein endloses hochpoliertes Stahlband werden genau diese Rahmenbedingungen erfüllt. In Abbildung 3 ist die Pilotanlage LabCaster der Berndorf Band GmbH dargestellt. Auf der linken Seite ist über der Antriebstrommel die Schlitzdüse angeordnet. Aus dieser wird die Polymerlösung auf das Stahlband aufgegossen. Dieses fördert die Gießlösung in den Trocknungskanal. Am rechten Ende wird der nun trockene Film an der Umlenktrommel abgezogen. Anschließend kann der Film mit Hilfe einer Rollenkonstruktion längs- und querverstreckt werden, weiter dient das zur Reduktion des Lösungsmittelgehalts. Am Schluss kann der Film mit Hilfe einer Aufwickelvorrichtung aufgerollt werden. Es ist möglich, eine definierte Breite und Dicke einzustellen. Da es sich um einen kontinuierlichen Prozess handelt, sind der Länge keine Grenzen gesetzt.



Abbildung 3: Bild des LabCasters im Testcenter mit der Schlitzdüse und der Antriebs-trommel links, dem Trocknungskanal mit Stahlband mittig und der Umlenktrommel rechts

2 Grundlagen

2.1 Modell zur Filmtrocknung

Bei der Trocknung lösemittelhaltiger Polymerfilme spielen sowohl Wärme- als auch Stofftransport eine wesentliche Rolle. Prinzipiell können diese Phänomene in allen drei Raumrichtungen auftreten, allerdings ist hier eine eindimensionale Betrachtung gerechtfertigt. Im Rahmen der Arbeit werden in einem dünnen auf ein endloses Stahlband aufgegossenen Film Transportvorgänge untersucht. Aufgrund dieser Betrachtungsweise können Wärme- und Stoffströme parallel zur Filmoberfläche vernachlässigt werden. Stoffströme können aufgrund von Konzentrations-, Dichte-, oder Oberflächenspannungsgradienten auftreten, wobei hier die beiden Letzteren vernachlässigt werden. Der Wärmetransport ist getrieben von einer Temperaturdifferenz zwischen dem aufgetragenen Film, dem Substrat und der Gasphase. Eine weitere Vereinfachung der theoretischen Betrachtung besteht darin, dass die Schrumpfung des Films aufgrund des verdunstenden Lösungsmittels nicht berücksichtigt wird. In Abbildung 4 ist das zugrundeliegende Modell unter Berücksichtigung aller oben getroffenen Vereinfachungen, dargestellt. [7]

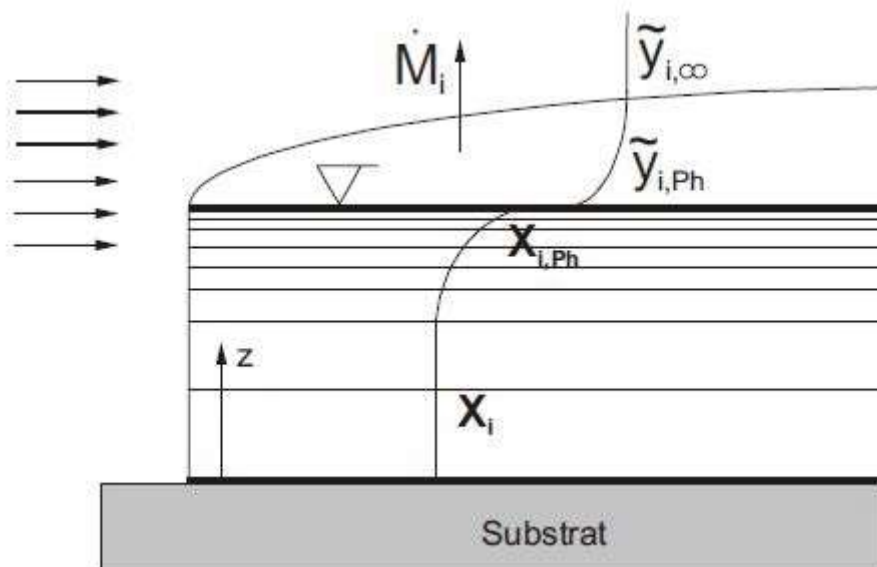


Abbildung 4: Darstellung eines Polymerfilms auf einer überströmten Platte mit x_i als Lösungsmittelgehalt im Film und y_i als Lösungsmittelgehalt in der Gasphase [8]

In Abbildung 5 kann man die Phasen der Filmtrocknung gut unterscheiden. Hierbei handelt es sich um die Trocknungskurve einer PVOH-Probe mit einer Grundfläche von 100 x 100 mm und einer Nassdicke von 0,4 mm. Die Trocknung wurde bei Umgebungstemperatur und einer Umströmungsgeschwindigkeit von $u = 0 \frac{m}{s}$ durchgeführt. Abbildung 5 entnommen werden, dass der Trocknungsprozess mit dem Stofftransport in

der Gasphase beginnt. Nach etwa 5 Stunden geht die gaseitig kontrollierte, in die durch Diffusion gesteuerte Trocknung über. Die Diffusion des Lösungsmittels im Film ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des gesamten Trocknungsprozesses. Im Folgenden wird näher auf den Stofftransport in der Gasphase, das Phasengleichgewicht und die Diffusion im Film eingegangen. [8]

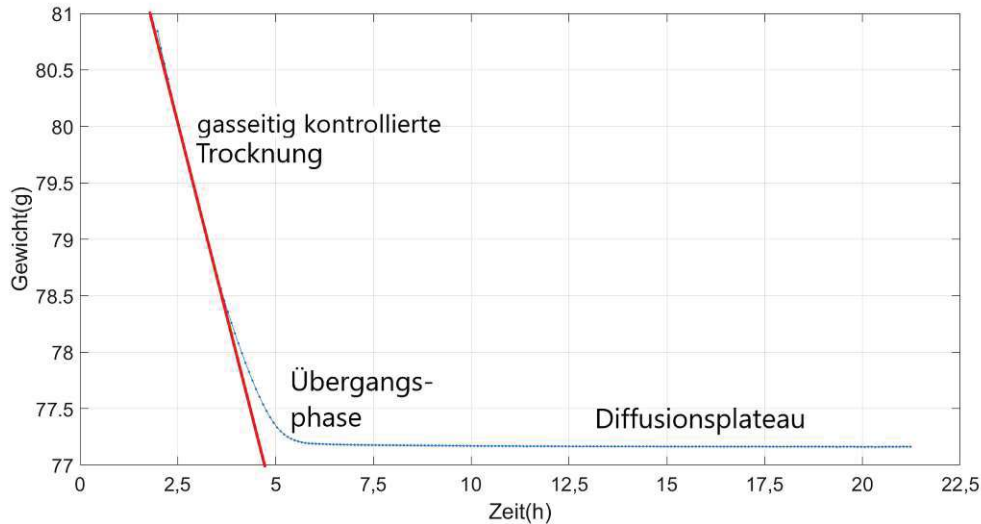


Abbildung 5: Die verschiedenen Phasen der Trocknung eines PVOH-Films, zu Beginn der Stofftransport in der Gasphase, anschließend die Übergangsphase und als letztes das Diffusionsplateau

2.1.1 Stofftransport in der Gasphase

Beim stofftransport in der Gasphase, im Englischen auch „Constant Rate Period“, kurz „CRP“ genannt, handelt es sich um den ersten Abschnitt der Trocknung. Der Film wird mit einem hohen Lösungsmittelgehalt auf das Substrat aufgebracht. Anschließend startet die Trocknung, wobei sich ein Gleichgewicht zwischen dem Massestrom des verdunstenden Lösemittels und der von außen eingebrachten Wärme einstellt. Solange ausreichend Flüssigkeit vorhanden ist, kann in guter Näherung angenommen werden, dass das zu trocknende Gut aus reinem Lösemittel besteht. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in diesem Abschnitt ist die Aufnahme von Flüssigkeit durch die Gasphase. Der Stofftransport in dieser Phase kann mit Hilfe der Maxwell-Stefan-Gleichung beschrieben werden, die sich auf eine molekulare Reibungs- und Stoßtherorie eines n-Komponentensystems bezieht:[8]

$$\frac{dy_i}{dz} = \sum_{j=1}^n \frac{1}{(\rho_g \cdot D_{ij}^{MS})} \cdot (y_i \cdot \dot{n}_j - y_j \cdot \dot{n}_i) \quad (1)$$

y_i	Molenbruch der Komponente i in der Gasphase
z	Wegkoordinate
ρ_g	molare Dichte der Gasphase
D_{ij}^{MS}	Maxwell-Stefan-Diffusionskoeffizient
\dot{n}_i	Stoffstrom der Komponente i

Man kann Gleichung 1 für ein binäres Stoffsystem mit einseitiger Diffusion auflösen und erhält so für den flächenbezogenen Stoffstrom der Komponente i:

$$\dot{n}_i = \beta_{ig} \cdot \rho_g \cdot \ln\left(\frac{1 - y_{i,\infty}}{1 - y_{i,Ph}}\right) \quad (2)$$

$$\dot{m}_i = M_i \cdot \beta_{ig} \cdot \rho_g \cdot \ln\left(\frac{1 - y_{i,\infty}}{1 - y_{i,Ph}}\right) \quad (3)$$

β_g	binärer Stoffübergangskoeffizient $\frac{D_{ij}^{MS}}{S} = \frac{\text{Diffusionskoeffizient}}{\text{Grenzschichtdicke}}$
M_i	molare Masse der Komponente i
$y_{i,\infty}$	Molenbruch der Komponente i in der Gasphase
$y_{i,Ph}$	Molenbruch der Komponente i an der Phasengrenze

2.1.2 Das Phasengleichgewicht

Um das Polymer-Lösungsmittel Gleichgewicht an der Phasengrenze zu beschreiben, stehen in der Literatur zwei verschiedene Methoden zur Verfügung. Die Polymerlösung kann einseits als hochkomprimiertes Gas angesehen. Bei dieser Methode werden Zustandsgleichungen verwendet, um beide Phasen (Polymerlösung und Gasphase) darzustellen und die Eigenschaften der Polymerlösung werden als Abweichung vom idealen Gas beschreiben. Beim Gittermodell werden für die Polymerlösung keine Zustandsgleichungen verwendet, sondern diese wird als festes Gitter betrachtet. Zur Beschreibung der Gasphase kommen erneut Zustandsgleichungen zum Einsatz.

Es gibt einige bereits existierende Modelle in der Literatur, wobei auch hier wieder unterschieden wird zwischen den prädikativen Gruppenbeitragsmethoden und dem korrelativen Flory-Huggins Aktivitätskoeffizientenmodell. Die prädikativen Methoden haben den Vorteil, dass der Aktivitätskoeffizient aufgrund der Kenntnis der Molekülstruktur vorausberechnen werden kann, allerdings ergeben sich bei Polymerlösungen oft zu niedrige Werte. Beispiele für solche Modelle wären UNIFAC oder UNIFAC-FV. Das Flory-Huggins Modell muss allerdings mit experimentellen Daten angepasst werden. [8]

Flory-Huggins Modell

Im Modell Flory-Huggins wird das Phasengleichgewicht von Polymerlösungen beschrieben. Hierbei wird die flüssige Phase als quasi-kristallines Raumgitter, dessen Gitterplätze mit Kugeln gleicher Größe besetzt sind, betrachtet. Das Polymer wird ebenfalls

als Kugeln dargestellt, allerdings sind hier die einzelnen Elemente miteinander verbunden, wie bei einer Perlenkette. Für das thermodynamische Gleichgewicht an der Phasengrenzfläche gilt:

$$y_i = \frac{p_i}{p_{ges}} = \gamma_i \cdot u_i \cdot \frac{p_i^*(T)}{p_{ges}} = a_i \cdot \frac{p_i^*(T)}{p_{ges}} \quad (4)$$

y_i	Molenbruch der Komponente i in der Gasphase
p_i, p_i^*	Partialdruck bzw. Satttdampfdruck der Komponente i in der Gasphase
p_{ges}	Gesamtdruck in der Gasphase
γ_i	Aktivitätskoeffizient der Komponente i
u_i	Molenbruch der Komponente i in der Flüssigphase

Aus der Literatur lässt sich für die Berechnung der Aktivität eines binären Stoffsystems folgender Zusammenhang entnehmen:

$$\ln(a_i) = \ln(\phi_l) + \phi_p + \chi_{lP} \cdot \phi_p^2 \quad (5)$$

ϕ_l, ϕ_p	Volumenanteil an Lösungsmittel bzw. Polymer
χ_{lP}	Wechselwirkungsparameter

Es hat sich gezeigt, dass der in Gleichung 5 verwendete Wechselwirkungsparameter χ_{lP} für viele Stoffsysteme abhängig von der Zusammensetzung der Polymerlösung ist. Daraus lässt sich schließen, dass dieser Parameter wahrscheinlich nicht nur enthalpische, sondern auch entropische Anteile hat, weshalb ein Vorausberechnen dieses Koeffizienten unmöglich ist. Daher ist es notwendig, den Wechselwirkungsparameter an Messwerte anzupassen. [9]

2.1.3 Diffusion im Film

Nach einiger Zeit ist ausreichend Lösemittel im Polymerfilm verdampft und jenes im Inneren des Filmes kann nicht mehr sofort nachgeliefert werden. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist nicht mehr der Abtransport des Lösemittels in der Gasphase, sondern die Diffusion des Lösemittels im Film. Um diesen Schritt der Trocknung zu beschreiben, wird der Fick'schen Ansatz verwendet:

$$j_i = -D_i \cdot \frac{d\rho_i}{dz} \quad (6)$$

Der Koeffizient D_i in Gleichung 6 ist der Fick'sche Diffusionskoeffizient, der für jedes Stoffsystem bestimmt werden muss. Der Diffusionskoeffizient ist stark abhängig von der Zusammensetzung der Lösung und von der Temperatur und somit während der Trocknung des Filmes keine Konstante. Der etablierteste Ansatz zur Bestimmung des Diffusionskoeffizientens ist die Freie Volumen Theorie, welche schematisch in Abbildung 6 dargestellt ist.

In Abbildung 6 ist die Freie Volumen Theorie schematisch dargestellt. Hierbei wird davon ausgegangen, dass sich das Volumen in einer Flüssigkeit, in einen von Molekülen besetzten Teil und in die dazwischen befindlichen Lücken aufteilt. Diese Lücken verteilen sich aufgrund von thermischen Schwankungen ständig neu. Bei Polymeren wird allerdings davon ausgegangen, dass sich nicht das gesamte freie Lückenvolumen durch die thermischen Schwankungen neu verteilt. Das freie Zwischenraumvolumen kann nur durch hohe Aktivierungsenergien zur Umverteilung gezwungen werden. Bei Polymeren ist daher nur das freie Lückenvolumen für die Diffusion eine maßgebliche Größe. Befindet sich nun ein genügend großes freies Volumen neben einem Molekül, kommt es zum Sprung. Für Flüssigkeiten lässt sich dies durch Gleichung 6 beschreiben. [8]

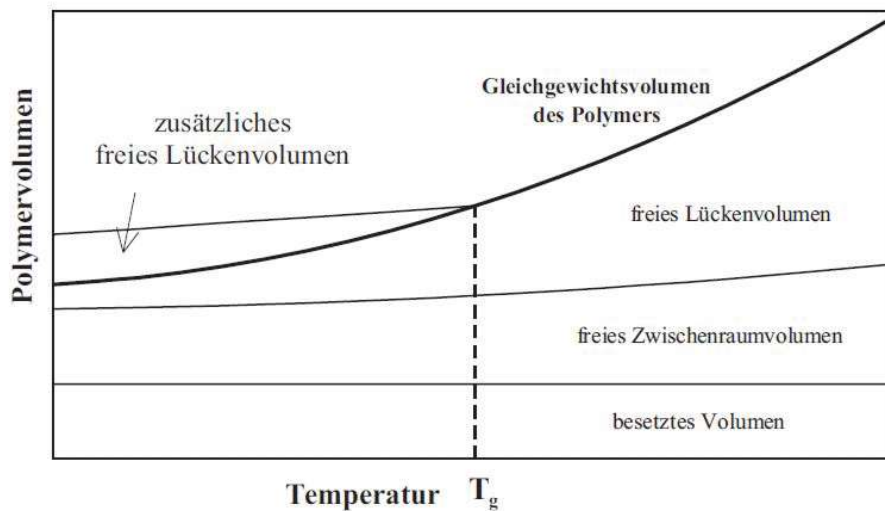


Abbildung 6: Skizze der Freien Volumen Theorie, mit grafischer Darstellung der verschiedenen Volumina und deren Änderung mit der Temperatur. [8]

$$D_i = A^{exp} \cdot \exp\left(-\xi \frac{V^*}{V_f}\right) \quad (7)$$

- A^{exp} vorexponentieller Faktor
- ξ Überlappungsfaktor
- V^* Molekülvolumen bei 0K
- V_f mittleres freies Volumen pro Molekül

Gleichung 7 gibt die Wahrscheinlichkeit an, ob ein freies Volumen V_f , das größer ist als das Molekül V^* neben diesem ist. [10] Dieses Konzept ergibt angewandt auf Polymere, dass nicht nur ganze Moleküle einen Diffusionsschritt vollführen können, sondern auch Teile. Gleichung 8 gibt den Diffusionskoeffizienten eines Lösungsmittel im Polymer an.

$$D_i = D_{0i} \cdot \exp\left(-\frac{w_i \cdot V_i^* + \zeta_{iP} \cdot w_P \cdot V_P^*}{V^{FH}/\xi_{iP}}\right) \quad (8)$$

D_{0i}	vorexponentieller Faktor
w_i	Massenbruch der Komponente i
V_i^*	benötigtes Lückenvolumen der Komponente i
ζ_{iP}	Verhältnis molarer Volumina
V^{FH}	vorhandenes mittleres Lückenvolumen
ξ_{iP}	Überlappungsfaktor

Das Verhältnis der molaren Volumina ζ_{iP} ist definiert als:

$$\zeta_{iP} = \frac{V_i^* \cdot M_{ji}}{V_P^* \cdot M_{jp}} \quad (9)$$

wobei M_{ji} und M_{jP} die Molmassen der "jumping units" der Komponenten sind. Oberhalb der in Abbildung 6 dargestellten Glasübergangstemperatur T_g gilt folgender Zusammenhang:

$$V^{FH} = w_i \cdot V_{FH,i} + w_P \cdot V_{FH,p} = w_i \cdot K_{I,i} \cdot (K_{II,i} - T_{gi} + T) + w_P \cdot K_{I,P} \cdot (K_{II,P} - T_{gp} + T) \quad (10)$$

T_{gi}	Glasübergangstemperatur der Komponente i
T	Temperatur der Polymerlösung

Hierbei sind $K_{I,i}$ und $K_{II,i}$ freie Volumen Parameter, die das Expansionsverhalten der Komponente i beschreiben. [10]

2.2 VirtualCaster

In Abbildung 7 ist die grafische Benutzeroberfläche des VirtualCasters abgebildet. Dieser ist ein modellbasiertes Simulations- und Steuerungssystem, das mit zuvor durchgeführten Trocknungssimulationen arbeitet. Dem linken Teil von Abbildung 7 kann jeweils das Temperaturprofil und der Wassergehalt über die gesamte Trocknerlänge entnommen werden. Auf der rechten Seite ist die Eingabe der gewünschten Parameter zu tätigen. Weiter findet sich eine schematische Darstellung der konkreten Anlage als Skizze in der Mitte.

Die Simulation verwendet Labormessungen der tatsächlich verwendeten Rezeptur (Dope) und kann an reale Anlagen angepasst werden. Basierend auf den aktuellen Prozessparametern (Temperatur, Fließgeschwindigkeit, Filmgeschwindigkeit,...) prognostiziert die Simulation die Lösungsmittelkonzentration entlang der gesamten Linie. Darüber hinaus werden die Temperaturen von Folie, Stahlband und Maschinenkomponenten (z.B. Kühl-/Heiztrommeln) dynamisch berechnet. Ein wichtiges Merkmal ist die Möglichkeit, das Maschinenverhalten in Bezug auf Filmlösungsmittelkonzentration und -temperatur vorherzusagen - bevor ein Geschwindigkeitswechsel oder eine Änderung der Maschinenparameter versucht wird. Der VirtualCaster kann auch für erweiterte Steuerungsstrategien verwendet werden. So kann z.B. zusammen mit einer Lösungsmittelkonzentrationsmessung der Folie der Zustand an einem bestimmten Punkt innerhalb der Anlage im gewünschten Parameterbereich (z.B. Lösungsmittelkonzentration und Temperatur innerhalb der ersten Zone) gehalten werden.

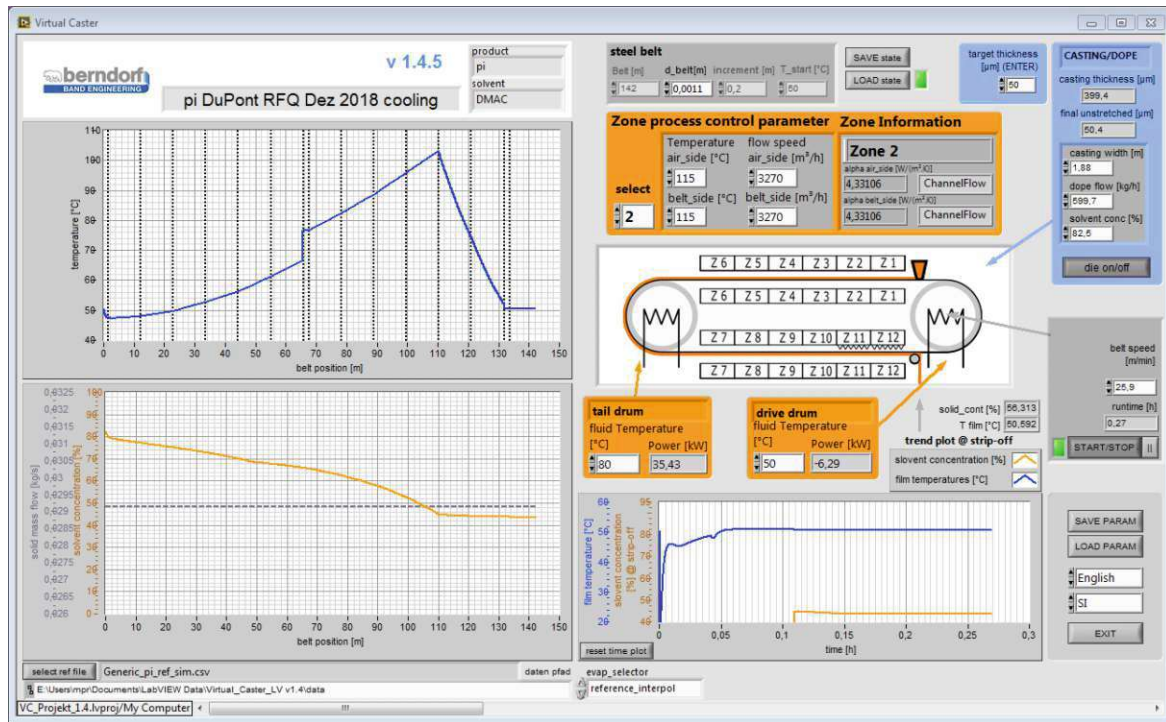


Abbildung 7: Der VirtualCaster mit einer Eingabemaske für Parameter, rechts oben im Bild die Eingabemaske für die Parameter und auf der linken Seite Diagramme, die die Auswirkungen darstellen.

2.3 LabCaster

In Abbildung 8 ist die Pilotanlage LabCaster der Berndorf Band GmbH abgebildet. Diese dient dazu, theoretische Überlegungen experimentell nachzuprüfen und zu validieren.

Die Hauptkomponenten der Anlage sind in Abbildung 8 beschrieben. Die zu trocknende Lösung wird über die Schlitzdüse auf das Endlosstahlband aufgegeben. Dieses ist 9 Meter lang, 0,5 Meter breit und die beiden Enden sind in der Anlage miteinander verschweißt. Die Lösung trifft kurz nach der Antriebstrommel auf das Band und wird dann mit der eingestellten Geschwindigkeit in Richtung Trockner gefördert. Die Antriebstrommel kann mittels definierter Rohrführung in der Trommel gekühlt oder geheizt werden. Nach ca. 1 m gelangt die Lösung in den Trocknungskanal, in dem voreingestellte Bedingungen herrschen. Der Druckventilator fördert am vorderen Ende frische Luft in den Trockner. Am Ende des Kanals wird die gebrauchte Luft mittels Saugventilator wieder abgezogen. Die Frischluft wird in zwei Volumenströme aufgeteilt, die separat geheizt werden können. Ein Strom geht als Kanalströmung in den Trocknungskanal und überströmt den Film, der andere wird in den Düsenkasten geleitet, der mittels Prallströmung das Band von unten heizt. Der Düsenkasten hat ein Schlitzdüsenfeld mit 10 Düsen, welche Luft auf die Bandunterseite fördern. Nach dem Kanal kann der Film, falls er bereits



Abbildung 8: Bild des LabCaster im Testcenter mit der Schlitzdüse und der Antriebstrommel links im Bild, dem Trocknungskanal mit Stahlband in der Mitte und die Umlenktrommel auf der rechten Seite.

getrocknet ist, an der Umlenktrommel abgezogen werden. Die hintere Trommel ist mit der sogenannten „Bernmatic“ ausgestattet. Diese regelt mittels Hydraulik, dass das Band immer mittig über die beiden Trommeln geführt wird. Weiter gibt es die Möglichkeit, sollte der Film nicht trocken sein, wenn er an der Umlenktrommel angekommen ist, diesen durch das Unterdrum unter dem Trocknungskanal zurück zur Antriebstrommel zu führen. Die Bedingung hierfür ist, dass der Film eine ausreichende Trockenheit und Haftung am Band besitzt, da er unter dem Band zurückgefördert wird. Der Film kann anschließend an der Antriebstrommel abgezogen werden.

Um den Film nun während und nach der Trocknung charakterisieren zu können, wurden einige Messsysteme implementiert. Im Folgenden wird das Grundprinzip der einzelnen Systeme genauer erläutert.

2.3.1 NIR-Spektroskopie

Die NIR-Spektroskopie ist ein physikalisches Analyseverfahren, die mit Licht im infraroten Wellenlängenbereich arbeitet (800 - 500000 Nanometer). Drei Infrarotbereiche werden aufgrund der Wellenlänge unterschieden, der Nah-, der Mittel- und der Ferninfrarotbereich. In dieser Arbeit wird insbesondere der Nahinfrarotbereich (kurz: NIR) behandelt. Das Messprinzip beruht darauf, dass Moleküle oder auch Molekülgruppen durch die Strahlung zu Schwingungszuständen angeregt werden. Aufgrund von physikalischen Begebenheiten können die Moleküle nur mit einem diskreten Energieeintrag in Schwingung bzw. in Rotation versetzt werden. Jede zu detektierende Gruppe wird

durch eine andere Wellenlänge in Rotation versetzt, weshalb verschiedene Moleküle im Spektrum unterscheiden werden. Im NIR-Bereich werden lediglich die C-H-, N-H-, C-O- und O-H-Bindungen angeregt. Das bedeutet, dass nur diese Gruppen mit der Messmethode erfasst werden können. In der Infrarotspektroskopie wird mit Transmissionsmessung gearbeitet - man misst, welche Wellenlänge aus dem Spektrum der eingebrachten Strahlung transmittiert. Jene Wellenlänge, die nicht mehr dedektiert werden kann, ist von der Probe absorbiert worden. Aus dem Transmissionspektrum lässt sich schließen, welche Verbindungen in der Probe vorhanden sind. [11]

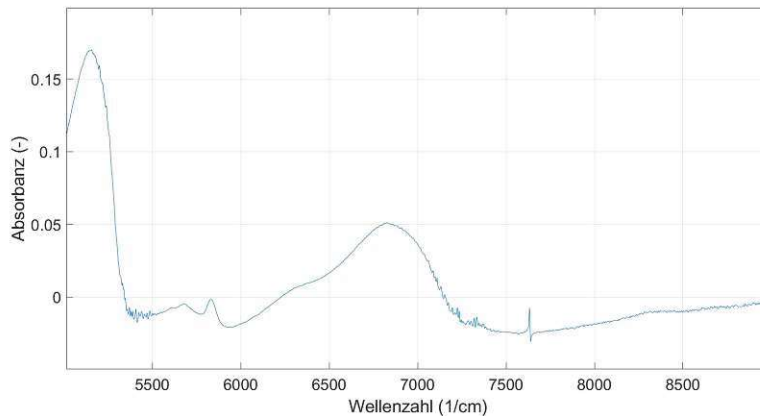


Abbildung 9: Darstellung der Absorbanz über der Wellenzahl, aufgenommen mit der NIR-Messoptik der Firma i-Red. Die Probe ist ein aufgegossener PVOH-Film

In Abbildung 9 ist die Absorbanz bzw. die Extinktion über der Wellenlänge aufgetragen. Die Darstellung entspricht dem Lambert-Beer'schen Gesetz (vgl. Gl. (11)), über welches auch auf die Stoffmengenkonzentration des Lösungsmittels geschlossen werden kann. [12]

$$E_{\lambda} = \log\left(\frac{I_0}{I_1}\right) = \epsilon_{\lambda} \cdot c \cdot d \quad (11)$$

E_{λ}	Extinktion oder Absorbanz
I_0	Intensität des gesamt eingestrahltten Lichts
I_1	Intensität des transmittierten Lichts
c	Stoffmengenkonzentration der absorbierenden Substanz
ϵ_{λ}	Extinktionskoeffizient - stoffspezifische Größe
d	Schichtdicke des durchstrahlten Körpers

2.3.2 Erweiterung des IR-Messsystems

In Abbildung 10 ist eine von Berndorf Band implementierte Erweiterung des NIR-Messsystems abgebildet. Rechts im Bild befindet sich eine Waage, über der ein NIR-

Spektrometer angebracht ist. Für jedes neue Stoffsystem wird eine 100 x 100 mm große Probenplatte mit dem aufgetragenen Film für einen 24 Stunden Trocknungsversuch auf die Waage gelegt. Im Versuch wird die Veränderung des Spektrums in Korrelation zur Gewichtsabnahme der Probe aufgezeichnet. Das Ergebnis ist, dass von der Höhe des charakteristischen Maximums (Peak) in der Absorbanz auf den Lösungsmittelgehalt in der Probe geschlossen werden kann.

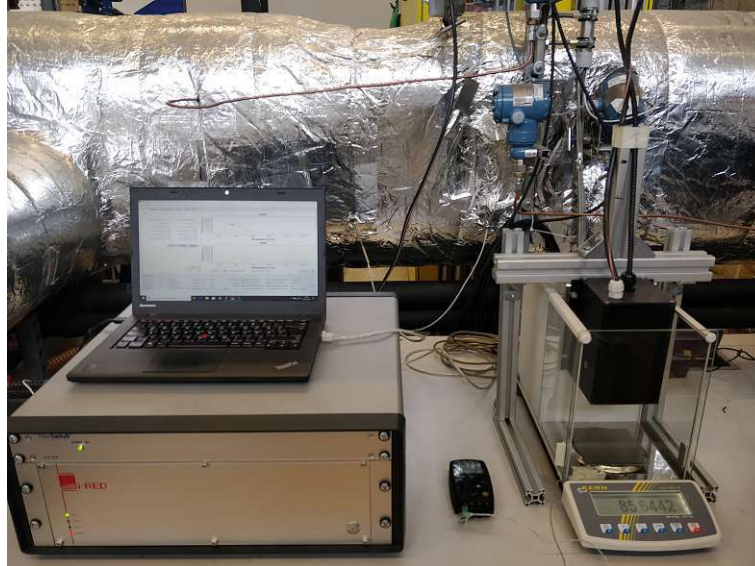


Abbildung 10: Bild des erweiterten NIR-Messsystems, rechts die Messoptik, die über einer Kern-Präzisionswaage angebracht ist und links im Bild die Hardware zur Datenverarbeitung und eine Echtzeit-Visualisierung der aufgenommenen Daten

Am Ende des LabCasters ist ein zweites Spektrometer angebracht, womit der Peak des Films nach dem Trocknungskanal aufgenommen werden kann. Anhand der zuvor durchgeführten Kalibration für das Stoffsystems kann nun auf den Lösungsmittelgehalt des Films nach der Trocknung geschlossen werden.

3 Modellbildung

3.1 Auswahl der Versuchssubstanz

Im Rahmen dieser Arbeit wurde Polyvenylalkohol, kurz PVAL oder PVOH als Versuchssubstanz ausgewählt. In Abbildung 11 ist das Monomer Vinylalkohol, aus dem die Polymerkette aufgebaut ist, dargestellt. PVOH ist ein thermoplastischer Kunststoff, der meist durch Verseifung, das bezeichnet die Spaltung chemischer Verbindungen durch Wasser, von Polyvinylacetat hergestellt wird.

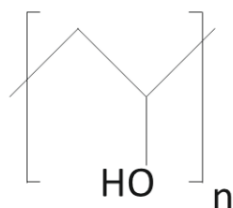


Abbildung 11: Darstellung Vinylalkohol - das Monomer von Polyvinylalkohol

Auf dem Markt sind viele verschiedenen Sorten von PVOH erhältlich. Ein Anbieter von verschiedenen Sorten PVOH ist das Chemieunternehmen Kuraray (<https://www.kuraray.eu>). Die erste im Rahmen dieser Arbeit verwendete Versuchssubstanz ist das Kuraray Pvoal 28-99, welches als weißes Granulat geliefert wird. Das Pvoal 28-99 ist ein vollverseiftes PVOH. Die erste Zahl des Typennamens gibt die Viskosität einer 4%igen wässrigen Lösung bei 20°C an und ist als relative Größe stellvertretend für das Molekulargewicht zu verstehen. Die zweite Zahl gibt den Hydrolysegrad des Polyvinylacetats an. Kuraray Pvoal hat ausgezeichnete Filmeigenschaften, wie hohe Kohäsion und Zähigkeit. Die geringe elektrostatische Aufladung und die Wiederauflösbarkeit des getrockneten Films machen es zum optimalen Filmgießmaterial.

Da das PVOH als weißes Granulat angeliefert wird, muss es vor der Verwendung aufgelöst werden. Dazu wird die gewünschte Menge eingewogen und anschließend unter ständigem Rühren eines Blattrühreres eingearbeitet. Anschließend wird das Wasser auf 90-95 °C erhitzt, wobei der Rührer bei einer Drehzahl von 350 upm betrieben wird. Nach etwa zwei Stunden beginnt der Abkühlprozess bei Umgebungsbedingungen, wobei auch hier ständiges Rühren eine Voraussetzung ist. Tritt eine Verfärbung von durchsichtig hin zu milchig-weiß auf, ist das Filmgießmaterial fertig. Durch den Herstellungsprozess gelangen sehr viele Luftblasen in das Fluid, daher muss es vor dem eigentlichen Gießprozess mehrere Stunden entgast werden. Aus dem Granulat Pvoal 28-99 wurden zwei Gießlösungen hergestellt. Die erste hat einen 7wt-% Feststoffgehalt und die zweite hat 10wt-%.

Die dritte verwendete Gießlösung ist „Ampalaca Gum“. Dieses wird als fertige Gießlösung von Berndorf Band gekauft und hat einen Feststoffgehalt von 13wt-%. Das bei „Ampalaca Gum“ verwendete PVOH ist ein teilverseiftes Poval ebenfalls von Kuraray. Es enthält zusätzlich ein Polyethylenglycol, um eine bessere Ablösung vom Band zu gewährleisten. [13]

3.2 Trocknungssimulationen

Schabel und sein Team am KIT entwickelten die Inverse-Raman-Spektroskopie, welche es ermöglicht, den über die Dicke des Films veränderlichen Diffusionskoeffizienten zu bestimmen. Weiter wurde ein Simulationstool entworfen, das es ermöglichen soll, Trocknungsprozesse ohne experimentellen Aufwand nachzustellen. Im Rahmen seiner Arbeit war es Schabel möglich, die theoretischen Simulationen mit praktisch durchgeführten Experimenten zu vergleichen und somit eine Validierung des Tools durchzuführen. In Abbildung 12 ist der experimentelle Aufbau dargestellt. [8]

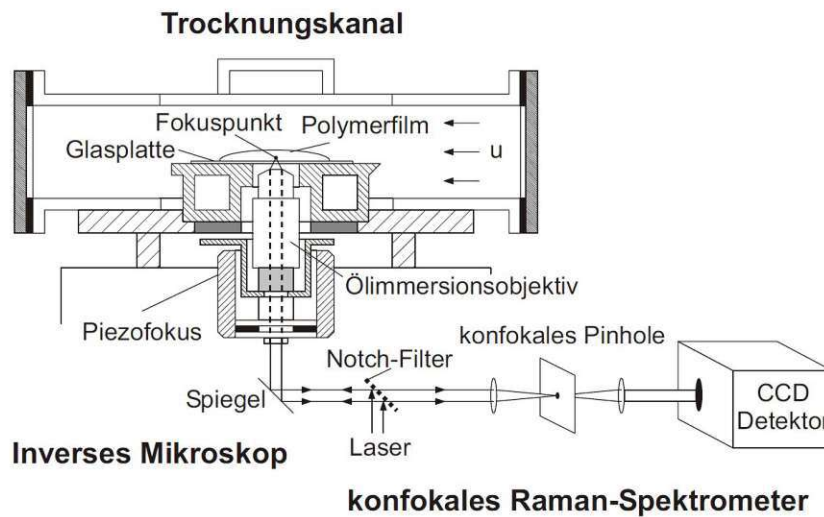


Abbildung 12: Darstellung des konfokalen Raman-Systems - bestehend aus einem inversen Mikroskop, einem Notch-Filter mit Spiegelsystem und einem konfokalen Pinhole (Lochblende) mit anschließendem CCD Detektor [8]

Der in Abbildung 12 dargestellte Messaufbau besteht aus einem eingebauten Helium-Neon- und einem externen Argon-Laser. Ein Laserstrahl wird bei der Messung über einen Notch-Filter (filtert Frequenzen in einem engen Frequenzbereich heraus) und ein System aus Spiegeln in das Objektiv geleitet, welches auf ein Messvolumen in der Probe fokussiert. Der monochromatische Laserstrahl wird bei der Wechselwirkung mit Molekülschwingungen gestreut. Er teilt sich in die elastische gestreute Rayleigh- und in die inelastische gestreute Raman-Strahlung auf. Der Notch-Filter besteht aus einer Trägerplatte mit holographischem Muster zur Interferenzzeugung, auf der ein Gel aufgebracht wird. Er

hat die Eigenschaft, Licht einer definierten Wellenlänge unter einem bestimmten Einfallswinkel zu reflektieren. Diese Eigenschaft hat zur Folge, dass die zum eintreffenden Laserstrahl frequenzverschobene Raman-Strahlung transmittiert wird und die elastische Rayleigh-Strahlung fast vollständig reflektiert wird. Diese wird anschließend durch eine konfokale Lochblende mittels Gitter spektral zerlegt und dann von einem „Charge Coupled Device Detector“ erfasst. Die Photonen werden von dotierten Siliziumkristallen absorbiert und durch den Photoeffekt wird elektrische Ladung frei. Im Rahmen dieser Untersuchungen ist es von wesentlicher Bedeutung, Informationen in verschiedenen Probentiefen zu erhalten. Hier wurde dies mittels Positionierung des Laserfokuspunktes durch ein Piezo-Nano-Positionierungssystem realisiert. Dieses Verfahren ermöglicht die Position der Probe, während der Trocknungsbedingten Schrumpfung des Filmes zu halten. [8]

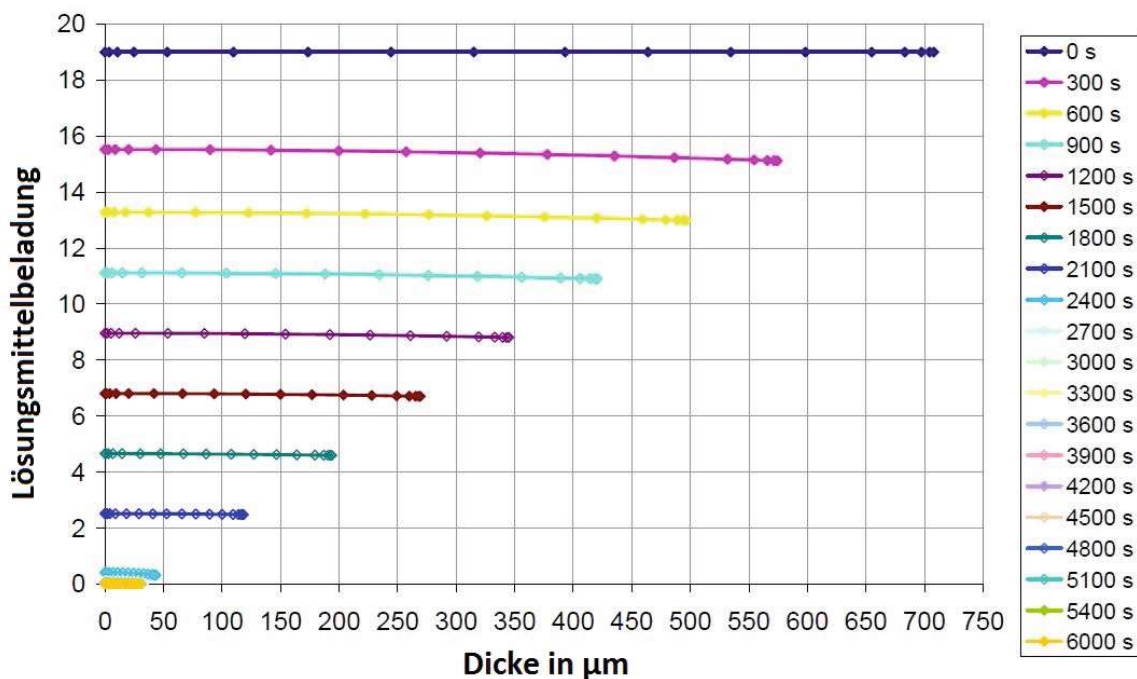


Abbildung 13: Darstellung der Lösungsmittelelastung von Wasser über die Filmdicke; Versuchsbedingungen waren $T = 55^{\circ}\text{C}$, Bandgeschwindigkeit $v = 10 \frac{\text{m}}{\text{min}}$ und $\alpha = 10 \frac{\text{W}}{\text{m}^2\text{K}}$

Ein Ausschnitt der Ergebnisse der Trocknungssimulationen sind Abbildung 13 und 14 zu entnehmen. Die Eingabeparameter entsprechen einer Temperatur von 55°C , einem Wärmeübergangskoeffizient von $\alpha = 10 \frac{\text{W}}{\text{m}^2\text{K}}$, einem Wassergehalt von 95% und einer Nassfilmdicke von 0,7 mm. Der Wassergehalt, der über den Film strömenden Luft liegt bei $y = 0,0043$.

In Abbildung 13 ist die Lösungsmittelelastung über die Dicke des Films dargestellt. Die unterschiedlich gefärbten Kurven definieren die Messzeitpunkte. Der Legende rechts im

Bild kann entnommen werden, dass die maximale Messzeit im konkreten Fall 100 Minuten beträgt. Deutlich zu sehen ist, dass der Film während der Trocknung schrumpft. Zum Zeitpunkt $t = 5100$ s beträgt die Dicke nur noch um die $50 \mu\text{m}$ und am Ende hat der Film eine Stärke von $29,59 \mu\text{m}$ erreicht.

Abbildung 14 sind weitere Parameter, die die Trocknung charakterisieren zu entnehmen. Die rote Kurve beschreibt die mittlere Temperatur im Film. In dieser Simulation wird angenommen, dass die Temperatur über die Filmstärke homogen ist. In Abbildung 14 sind die drei Temperaturkurven daher deckungsgleich. Nach dem virtuellen Einlauf des Polymerfilms in den Trockner sinkt die Temperatur aufgrund der Verdunstungskälte stark ab. Nach kurzer Zeit ist die sogenannte Beharrungstemperatur erreicht, jene Temperatur bei der sich ein Gleichgewicht zwischen dem Verdunstungsmassenstrom des Wassers und der eingebrachten Wärme einstellt. Bei einer Trocknerlänge von ca. 400 m ist das gesamte Wasser verdunstet, die Temperatur steigt rasch an und pendelt sich bei den voreingestellten 55°C ein. In Abbildung 14 ist zusätzlich zur Temperatur der Massenanteil des verdunstenden Wassers im Film dargestellt. Zu Beginn der Simulation startet der Film mit einem Wassergehalt von $x = 0,95$ in den virtuellen Trockner. Der Wassergehalt fällt schnell ab, bei 400 m kennzeichnet der schnelle Temperaturanstieg die vollständige Verdampfung des Lösungsmittels. Die obere Schicht des Films ist merklich schneller trocken als die untere. [14]

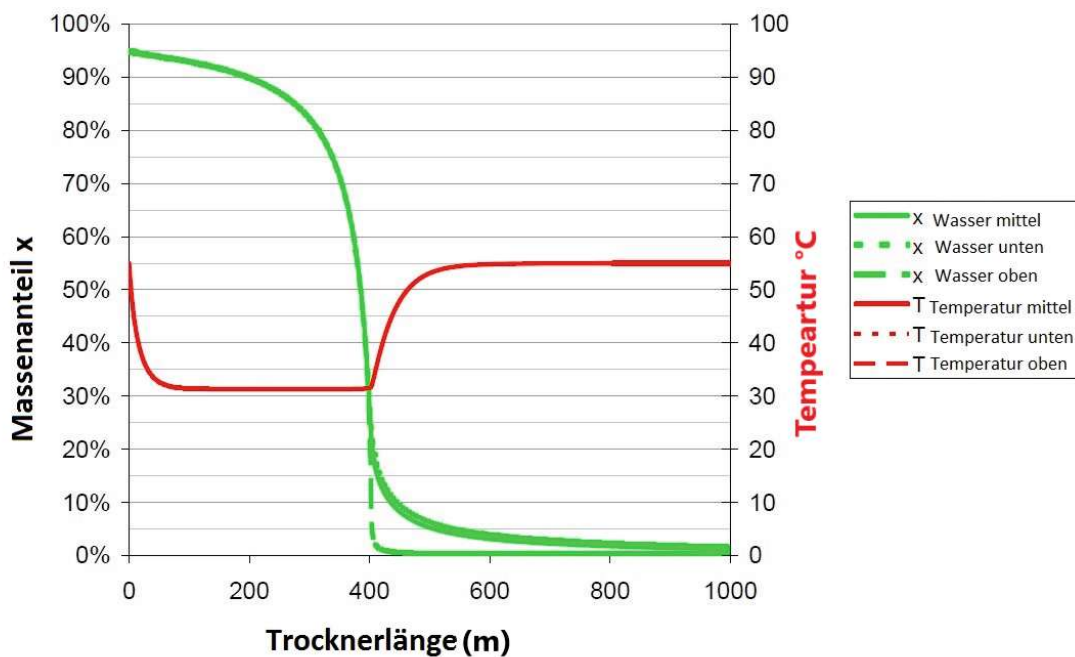


Abbildung 14: Massenanteil x von Wasser und die Filmtemperatur aufgetragen über die Trocknerlänge; Versuchsbedingungen waren $T = 55^\circ\text{C}$, Bandgeschwindigkeit $v = 10 \frac{\text{m}}{\text{min}}$ und $\alpha = 10 \frac{\text{W}}{\text{m}^2\text{K}}$

3.3 Darstellung der Haupteinflussgrößen

In *Abschnitt 2 Grundlagen*, wurde bereits eine Unterteilung für die verschiedenen Trocknungsphasen getroffen, diese soll nun beibehalten werden. Zunächst werden die relevanten Parameter, die in *Abschnitt 2.1.1 Stofftransport in der Gasphase* (auch CRP) beschriebenen Vorgänge, behandelt. Der Ausgangspunkt ist in dem Fall die Gleichung 12: [7]

$$\dot{m}_i = M_i \cdot \beta_{ig} \cdot \rho_g \cdot \ln\left(\frac{1 - y_{i,\infty}}{1 - y_{i,Ph}}\right) \quad (12)$$

β_{ig}	binärer Stoffübergangskoeffizient $\frac{D_{ig}^{MS}}{S} = \frac{\text{Diffusionskoeffizient}}{\text{Grenzschichtdicke}}$
M_i	molare Masse der Komponente i
$y_{i,\infty}$	Molenbruch der Komponente i in der Gasphase
$y_{i,Ph}$	Molenbruch der Komponente i an der Phasengrenze

Der Massenstrom \dot{m} an verdunstendem Wasser wird bestimmt über den binären Stoffübergangskoeffizienten β_{ig} und einen logarithmischen Ausdruck mit dem Molenbruch. Der binäre Stoffübergangskoeffizient β_{ig} in der Gleichung 12 kann durch den Wärmeübergangskoeffizienten α_{ig} ersetzt werden. Gleichung 14 gibt den Zusammenhang zwischen den beiden Stoffparametern wieder. [15]

$$\frac{\alpha_{ig}}{\beta_{ig}} = cp_g \cdot \rho_g \cdot Le^{2/3} \quad (13)$$

$$\frac{\alpha_{ig}}{\beta_{ig}} = \frac{\lambda_g}{D_{ig}^{MS}} \cdot \left(\frac{D_{ig}^{MS} \cdot cp_g \cdot \rho_g}{\lambda_g}\right)^{1/3} \quad (14)$$

α_{ig}	Wärmeübergangskoeffizient
β_{ig}	Stoffübergangskoeffizient
cp_g	Wärmekapazität der Gasphase
ρ_g	Dichte der Gasphase
Le	Lewis Zahl
D_{ig}^{MS}	Maxwell-Stefan-Diffusionskoeffizient
λ_g	Wärmeleitfähigkeit der Gasphase

Die Diffusion in der Gasphase wird mit dem Maxwell-Stefan-Diffusionskoeffizienten D_{ig}^{MS} beschrieben: [16]

$$D_{ig}^{MS} = \frac{10^{-3} \cdot T^{1,75} \cdot (M_i^{-1} + M_j^{-1})^{1/2}}{p \cdot (\sum v_i^{1/3} + \sum v_j^{1/3})^2} \quad (15)$$

M_i, M_j molare Masse von Wasser bzw. Luft
 $\sum v_i, \sum v_j$ Diffusionsvolumen von Wasser bzw. Luft

Der Ausdruck $y_{i\infty}$ in Gleichung 12 bezeichnet den Wassergehalt der Luft im Trocknungsraum. Der Molenbruch der Komponente i an der Phasengrenze wird mit Hilfe des Gesetzes von Dalton und dem Raoult'schen Gesetz beschrieben. [17]
 Durch folgenden Zusammenhang (siehe Gleichung 16) wird der Zustand des Phasengleichgewichts beschrieben, wodurch die zweite der in *Abschnitt 2 Grundlagen* definierten Trocknungsphasen erreicht ist. Die Aktivität eines Polymeres in Wasser kann prinzipiell mittels Sorptionswaage bestimmt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde allerdings das Flory-Huggins Modell verwendet. Wie bereits in *Abschnitt 2.1.2 Das Phasengleichgewicht* beschrieben, wird das thermodynamische Gleichgewicht durch Gleichung 16 bestimmt. [9]

$$y_i = \frac{p_i}{p_{ges}} = \gamma_i \cdot u_i \cdot \frac{p_i^*(T)}{p_{ges}} = a_i \cdot \frac{p_i^*(T)}{p_{ges}} \quad (16)$$

y_i Molenbruch der Komponente i in der Gasphase
 $p_i, p_i^*(T)$ Partialdruck bzw. Satttdampfdruck der Komponente i in der Gasphase
 p_{ges} Gesamtdruck in der Gasphase
 γ_i Aktivitätskoeffizient der Komponente i
 u_i Molenbruch der Komponente i in der Flüssigphase

Der Satttdampfdruck kann mit der Gleichung von Antoine bestimmt werden: [17]

$$\log(p_i^*) = A - \frac{B}{C + T} \quad (17)$$

A, B, C empirische stoffspezifische Parameter

Die Aktivität kann über folgenden Zusammenhang errechnet werden: [18]

$$\ln(a_i) = \ln(\phi_l) + \phi_p + \chi_{lP} \cdot \phi_p^2 \quad (18)$$

ϕ_l, ϕ_p Volumenanteil an Lösungsmittel bzw. Polymer
 χ_{lP} Wechselwirkungsparameter

Hierbei ist der Wechselwirkungsparameter jener experimentell zu bestimmende Wert. Anstelle der experimentellen Bestimmung wird im Rahmen dieser Arbeit ein Zusammenhang aus der Literatur verwendet. [18]

$$\chi_{lP} = 5,9340 - 5,4556 \cdot (1 - \phi_p)^{0,0725} \quad (19)$$

ϕ_P Volumenanteil an Polymer

Wenn alle Annahmen und Vereinfachungen in Gleichung 12 eingefügt werden, ergibt sich folgenden Ausdruck:

$$\dot{m}_i = M_i \cdot \alpha_{ig} \cdot \rho_g(T) \cdot \ln\left(\frac{1 - y_{i,\infty}}{1 - a_{i,Ph} \cdot \frac{p_{i,Ph}^*(T)}{p_{ges}}}\right) \quad (20)$$

$a_{i,Ph}$ Aktivität der Komponente i an der Phasengrenzfläche
 $p_{i,Ph}^*(T)$ Satttdampfdruck an der Phasengrenze

Mit Hilfe von Gleichung 20 können die Haupteinflussgrößen auf die zwei wesentlichen reduzieren werden: Der verdunstende Massenstrom an Wasser hängt in erster Linie vom Wärmeübergangskoeffizienten α_{ig} und von der Temperatur ab.

Die letzte Phase der Trocknung eines Polymerfilms wird im *Abschnitte 2.1.3 Diffusion im Film* beschrieben. Ausgehend von der Fick'schen Diffusion muss der Diffusionskoeffizient bestimmt werden. [10]

$$j_i = -D_i \frac{d\rho_i}{dz} \quad (21)$$

Dazu ist in *Abschnitt 2.1.3 Diffusion im Film* die freie Volumen Theorie vorgestellt. Am Ende ergibt sich der Ausdruck in Gleichung 22 für den Diffusionskoeffizienten. [10] Die sinnvolle Anwendung der Freien Volumen Theorie wird in der Literatur als nicht zweckmäßig angesehen. Die durch Experimente zu bestimmenden Unbekannten weichen in den diversen Quellen stark voneinander ab. Es hat sich auch herauskristallisiert, dass die einzig relevante Größe das freie Lückenvolumen ist. Dieses hängt wieder von der Temperatur und der Stärke des zu trocknenden Films ab. [8], [19]

$$D_i = D_{0i} \cdot \exp\left(-\frac{w_i \cdot V_i^* + \zeta_{iP} \cdot w_P \cdot V_P^*}{V^{FH}/\xi_{iP}}\right) \quad (22)$$

D_{0i} vorexponentieller Faktor
 w_i Massenbruch der Komponente i
 V_i^* benötigtes Lückenvolumen der Komponente i
 ζ_{iP} Verhältnis molarer Volumina
 V^{FH} vorhandenes mittleres Lückenvolumen
 ξ_{iP} Überlappungsfaktor

3.3.1 Wahl der Parameter-Matrix

Im vorherigen Abschnitt wurden die Haupteinflussgrößen bei der Trocknung von Polymerfilmen dargestellt. Im Wesentlichen können diese auf drei Parameter reduziert werden: die Temperatur, die Stärke des Films und den Wärmeübergangskoeffizienten. Wie bereits in *Abschnitt 3.2 Trocknungssimulationen* erwähnt, ist der Ausgangspunkt für die Interpolation die vom KIT durchgeführten Simulationen. Im ersten Schritt wird eine Variation von zwei der drei wesentlichen Parameter in Auftrag gegeben. Vorrangiges Ziel ist es hier, den Stofftransport in der Gasphase und das Phasengleichgewicht mit Hilfe der Interpolation nachzustellen:

Tabelle 1: Parametermatrix des ersten Simulationsdurchlaufs; angegeben sind die im vorherigen Kapitel definierten Hauptparameter: der Wärmeübergangskoeffizient, die Temperatur und die Nassfilmdicke

<i>Nr.</i>	$\alpha_{bandseitig}$ ($\frac{W}{m^2K}$)	$\alpha_{luftseitig}$ ($\frac{W}{m^2K}$)	$T_{bandseitig}$ (<i>K</i>)	$T_{luftseitig}$ (<i>K</i>)	<i>Nassfilmdicke</i> (μm)
Sim 1	10	10	20	20	700
Sim 2	10	10	55	55	700
Sim 3	10	10	90	90	700
Sim 4	1	1	55	55	700
Sim 5	10	10	55	55	700
Sim 6	50	50	55	55	700

Aus Tabelle 1 kann die Wahl der Parameter entnommen werden. Es werden zunächst nur die Temperatur und der Wärmeübergangskoeffizient variiert. Diese zwei Parameter sind jene, die den größten Einfluss auf den Stofftransport in der Gasphase und das Phasengleichgewicht haben.

Der zweite Schritt der Interpolation soll sich auf die Diffusion im Film konzentrieren. Hier haben alle drei Parameter, die oben als die Haupteinflussgrößen definiert sind, einen wesentlichen Einfluss auf die Trocknung. Daher kann Tabelle 2 nun 12 Simulationen entnommen werden.

Für beide Simulationszyklen mit einer Länge von je 1000 m in 100 Minuten wurde eine relative Luftfeuchtigkeit von 30% bei 20°C angenommen. Das für die Simulationen gewählte Stoffsystem besteht aus 95% Wasser. Der geringe Gehalt an Polymer ist für die Simulation gezielt gewählt, da man dadurch auch Stoffsysteme mit einem geringeren Wassergehalt interpolieren kann.

Tabelle 2: Parametermatrix des zweiten Simulationsdurchlaufs; angegeben sind die im vorherigen Kapitel definierten Hauptparameter: der Wärmeübergangskoeffizient, die Temperatur und die Nassfilmdicke

<i>Nr.</i>	$\alpha_{bandseitig}$ $(\frac{W}{m^2K})$	$\alpha_{luftseitig}$ $(\frac{W}{m^2K})$	$T_{bandseitig}$ (K)	$T_{luftseitig}$ (K)	<i>Nassfilm-</i> <i>dicke</i> (μm)
Sim 1	10	10	55	55	300
Sim 2	18	18	55	55	300
Sim 3	50	50	55	55	300
Sim 4	10	10	90	90	300
Sim 5	18	18	90	90	300
Sim 6	50	50	90	90	300
Sim 7	18	18	30	30	1500
Sim 8	50	50	30	30	1500
Sim 9	18	18	55	55	1500
Sim 10	50	50	55	55	1500
Sim 11	18	18	90	90	1500
Sim 12	50	50	90	90	1500

Ziel der Ausweitung der Parameter (vgl. von Tabelle 1 zu Tabelle 2) ist die Ermittlung einer größeren Parametermatrix, in der die Interpolation erfolgen kann. Darüber hinaus kommen die Parameter der Tabelle 2 denen der Experimente am LabCaster näher.

4 Interpolation

Ausgangspunkt der theoretischen Überlegung für die Interpolation ist ein infinitesimal kleines Volumenelement, über welches eine thermische Bilanz gezogen wird. Ein Simulationsschritt als ausreichend klein angesehen.

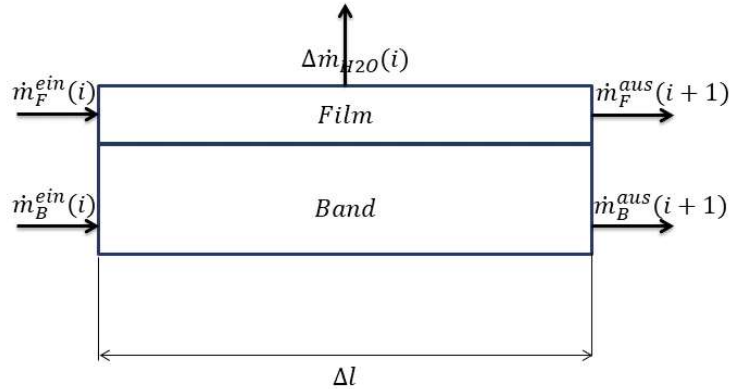


Abbildung 15: Bilanz über ein Volumenelement der Simulation mit allen ein- und ausgehenden Massenströmen

In Abbildung 15 ist die Massenbilanz aufgestellt und liefert den folgenden Ausdruck:

$$\dot{m}_F^{ein}(i) + \dot{m}_B^{ein}(i) = \dot{m}_F^{aus}(i+1) + \dot{m}_B^{aus}(i+1) + \Delta \dot{m}_{H_2O}(i) \quad (23)$$

\dot{m}_F, \dot{m}_B Massenstrom Film, Band

$\Delta \dot{m}_{H_2O}$ Massenstrom an verdunstendem Wasser

Die Masse des Stahlbandes ist für jedes Volumenelement gleich, die des Filmes soll für jeweils ein Element in guter Näherung als konstant angenommen werden. Aus der Bilanz aus Abbildung 16 folgt nun Gleichung 24 als thermische Bilanz über das Volumenelement. Die Gleichungen 25 und 26 beschreiben die Änderung des Wärmeinhalts der jeweils betrachteten Band- und Filmelemente. Hier wird angenommen, dass der Film und das Band immer dieselbe Temperatur haben, also sich im thermischen Gleichgewicht befinden. Die Terme $P_{luft}^{net}/P_{band}^{net}$ stehen für den Wärmeeintrag von außen, einerseits durch Strahlung andererseits durch Konvektion (siehe Gleichung 27 und 28).

$$\dot{Q}_F^{ein}(i) + \dot{Q}_B^{ein}(i) + P_{luft}^{net}(i) + P_{band}^{net}(i) = \frac{\Delta H(i)}{\Delta t} + \dot{Q}_F^{aus}(i+1) + \dot{Q}_B^{aus}(i+1) \quad (24)$$

$$\dot{Q}_F(i) = \dot{Q}_F^{aus}(i+1) - \dot{Q}_F^{ein}(i) = \dot{m}_F \cdot c_{pF} \cdot \Delta T(i) \quad (25)$$

$$\dot{Q}_B(i) = \dot{Q}_B^{aus}(i+1) - \dot{Q}_B^{ein}(i) = \dot{m}_B \cdot c_{pB} \cdot \Delta T(i) \quad (26)$$

\dot{Q}_F, \dot{Q}_B	Wärmeinhalt Film, Band
P_{luft}^{net}	Nettoeintrag Wärme durch Strahlung und Konvektion luftseitig
P_{band}^{net}	Nettoeintrag Wärme durch Strahlung und Konvektion bandseitig
cp_F	Wärmekapazität vom Film
cp_B	Wärmekapazität vom Band

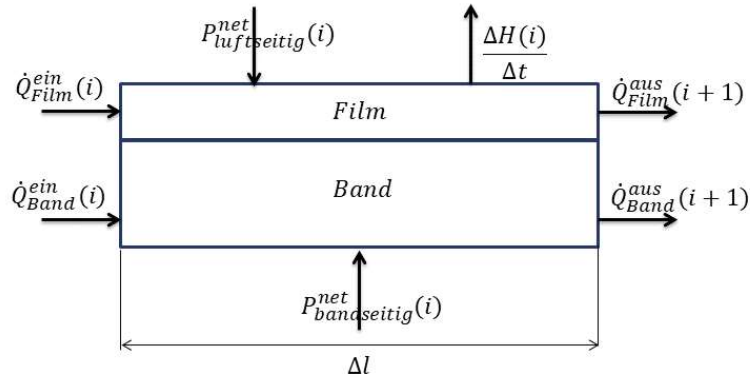


Abbildung 16: Globale Bilanz über ein Volumenelement der Simulation mit allen ein- und ausgehenden Wärmeströmen

$$P_{luft}^{net} = \sigma \cdot \Delta l \cdot \left(\frac{1}{\frac{1}{e_W} + \frac{1}{e_F} - 1} \right) \cdot (T_{luft}^4 - T(i)^4) + \alpha_{luft} \cdot A \cdot (T_{luft} - T(i)) \quad (27)$$

$$P_{band}^{net} = \sigma \cdot \Delta l \cdot \left(\frac{1}{\frac{1}{e_W} + \frac{1}{e_B} - 1} \right) \cdot (T_{band}^4 - T(i)^4) + \alpha_{band} \cdot A \cdot (T_{band} - T(i)) \quad (28)$$

σ	Stefan-Boltzmann-Konstante
e_W, e_F, e_B	Emissionsgrad Wand, Film, Band
Δl	Länge des Volumenelements
$\alpha_{luft}, \alpha_{band}$	Wärmeübergangskoeffizient luftseitig bzw. bandseitig
A	Fläche
T_{luft}, T_{band}	Temperatur luftseitig/bandseitig
T	aktuelle Temperatur von Film und Band

Der Ausdruck $\frac{1}{\frac{1}{e_L} + \frac{1}{e_F} + 1}$ ist der sogenannte Strahlungsaustauschterm. Ausgehend von der Annahme, dass zwei parallele Platten mit unterschiedlichen Oberflächen betrachtet werden, berücksichtigt der Term das unterschiedliche Absorptions- und Reflexionsverhalten dieser parallelen Flächen. Durch die Entwicklung einer unendlichen geometrischen

Reihe wird die Vielfachreflexion der Flächen berücksichtigt und man erhält den in Gleichung 27 und Gleichung 28 verwendeten Ausdruck.

Die Bilanz der Wärmeströme inklusive der Enthalpieänderung führt zu einer Temperaturänderung des betrachteten Band- und Filmelements (siehe Gleichung 30). Durch schrittweise Berechnung der Filmtemperatur wird das Temperaturprofil entlang der Bandanlage ermittelt.

$$\Delta T(i) = \frac{P_{luft}^{net}(i) + P_{band}^{net}(i) - \frac{\Delta H(i)}{\Delta t}}{\dot{m}_F \cdot cp_F + \dot{m}_B \cdot cp_B} \quad (29)$$

Die Änderung der Enthalpie in jedem Zeitschritt ist in Gleichung 30 als Differentialgleichung angeschrieben. Für die numerische Lösung der Differentialgleichung wird das explizite Eulerverfahren verwendet.

$$\frac{dH(t)}{dt} = f_{CRP}(t) \cdot \frac{dm_{H_2O}(t)}{dt} \cdot H \quad (30)$$

$\frac{dH}{dt}$	Änderung der Enthalpie nach der Zeit
f_{CRP}	aktueller Interpolationsfaktor
$\frac{dm_{H_2O}}{dt}$	Änderung der Wassermenge nach der Zeit
H	Verdampfungsenthalpie

Ziel der Interpolation ist es, bei gegebenen Parametern die Temperatur und den Lösungsmittelgehalt entlang der Bandanlage möglichst genau vorherzusagen. Zunächst muss dafür die Verdunstungsrate für das erste Volumselement ermittelt werden. Anschließend kann bei gegebener Verdampfung die Temperaturänderung für dieses Element berechnet werden. Daraus ergibt sich die Temperatur des nächsten Elements und aus den dort herrschenden Prozessparametern, kann die Verdunstungsrate für eben dieses nächste Element ermittelt werden. Im nächsten Schritt kann durch die vorher berechnete Verdunstungsrate und Temperatur wieder auf das nächste Element gerechnet werden usw. Der genaue Wert der Verdunstungsrate hängt von vielen Faktoren ab (siehe *Abschnitt 4.3 Darstellung der Haupteinflussgrößen*). Hier soll ausgehend von der Verdunstungsrate in der Referenzsimulation, mit Hilfe eines Korrekturfaktors der die neuen Prozessparameter berücksichtigt, auf die aktuelle Verdunstungsrate geschlossen werden (siehe Gleichung 31).

$$\frac{dm_{H_2O}^{neu}(i)}{dt} = \frac{dm_{H_2O}^{ref}(i)}{dt} \cdot f_{CRP}(i) \quad (31)$$

Um den Algorithmus zur schrittweisen Lösung der Energiebilanz zu testen, soll eine bekannte Temperaturkurve nachgestellt werden. In Abbildung 17 ist mit Hilfe der Formel aus Gleichung 29 die Temperaturkurve aus der Simulation Sim 2 (siehe Tabelle

1) nachgestellt. Die blaue Kurve stellt die vorgegebene Simulation dar und die orange die unter thermischen Randbedingungen schrittweise errechnete Temperaturkurve. Der eigentliche Schritt zur Interpolation ist hier allerdings noch nicht getan, da der aktuelle Wassergehalt und die Verdunstungsrate aus der Simulation verwendet wird. Die Tatsache, dass beide Kurven ähnlich sind, zeigt allerdings den Erfolg der Nachrechnung.

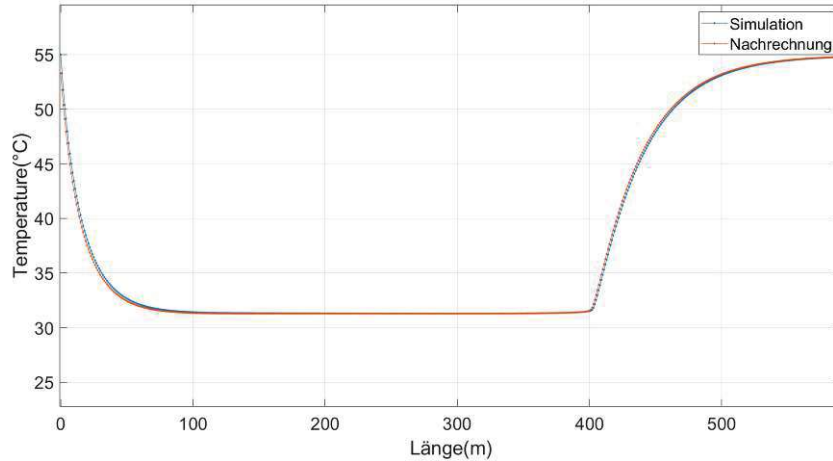


Abbildung 17: Nachrechnung der Temperatur im Film bei einem konstanten $\alpha = 10 \frac{W}{m^2K}$ über die gesamte Trocknerlänge mit blau als Simulationskurve und orange als Nachrechnung.

In einem weiteren Schritt soll von einer simulierten auf eine neue Temperaturkurve extrapoliert werden. Um die Richtigkeit der Extrapolation zu überprüfen, soll von einer detaillierten Simulation mit bekannten Randbedingungen (Sim 5) auf eine andere (Sim 6) gerechnet werden (siehe Tabelle 1). Hierbei werden alle Temperaturwerte und der Wassergehalt an jeder Stelle von Sim 5 als gegeben angenommen. Für Sim 6 werden der Startwert für die Temperatur von $T = 55^\circ\text{C}$ und die beiden Wärmeübergangskoeffizienten ($\alpha_{band}/\alpha_{luft} = 50 \frac{W}{m^2K}$) vorgegeben. In der Referenzsimulation wird die Bandposition betrachtet, an der der Film denselben Wassergehalt hat. Die an der Stelle herrschende Verdunstungsrate wird als Basis verwendet und mit dem in Gleichung 32 vorgestellten Faktor beaufschlagt. Beim Stofftransport in der Gasphase ist der Faktor im wesentlichen durch die bereits vorgestellten Größen Wärmeübergangskoeffizient und Filmtemperatur beeinflusst (siehe *Abschnitt 4.3 Darstellung der Haupteinflussgrößen*). Mit Hilfe der zuvor angeführten Formeln aus der Literatur soll der Faktor wie folgt berechnet werden:

$$f_{CRP}(i) = \frac{\alpha_{neu} \cdot \frac{1}{T_{neu}(i)} \cdot \ln\left(\frac{1-y_{i,\infty}}{1-a_{i,Ph}^{neu}(i) \frac{p_i^{*neu}(i)}{p}}\right)}{\alpha_{ref} \cdot \frac{1}{T_{ref}(i)} \cdot \ln\left(\frac{1-y_{i,\infty}}{1-a_{i,Ph}^{ref}(i) \frac{p_i^{*ref}(i)}{p}}\right)} \quad (32)$$

$a_{i,Ph}^{neu}, a_{i,Ph}^{ref}$	Aktivität an der Phasengrenzfläche der Interpolation bzw. der Referenz
$\alpha_{neu}, \alpha_{ref}$	Wärmeübergangskoeffizient der Interpolation bzw. der Referenz
T_{neu}, T_{ref}	Temperatur der Interpolation bzw. der Referenz
$y_{i,\infty}$	Wassergehalt der Luft in ausreichender Entfernung
p_i^{*neu}, p_i^{*ref}	Sattdampfdruck der Interpolation bzw. der Referenz

In Abbildung 18 sind die Temperaturverläufe der Extrapolation von Sim 5 auf Sim 6 (siehe Tabelle 1) zu sehen. Die Berechnung verwendet die oben angeführten Interpolationsformeln, um von den Referenzdaten (durch die blaue Kurve dargestellt) auf den Zustand von Sim 6 zu rechnen (durch die gelbe Kurve dargestellt). Die orange Kurve stellt die Extrapolation dar - es ergibt sich eine gute Übereinstimmung der Kurven. In Abbildung 18 wird von einem niedrigeren auf einen höheren Wärmeübergangskoeffizienten (10 auf $50 \frac{W}{m^2K}$) extrapoliert, während alle anderen Parameter gleich bleiben.

$$m(i+1) = m(i) - f(i) \cdot \Delta m_{H_2O}^{ref}(i) \quad (33)$$

$$x(i+1) = \frac{m(i+1)}{m_{ges}} \quad (34)$$

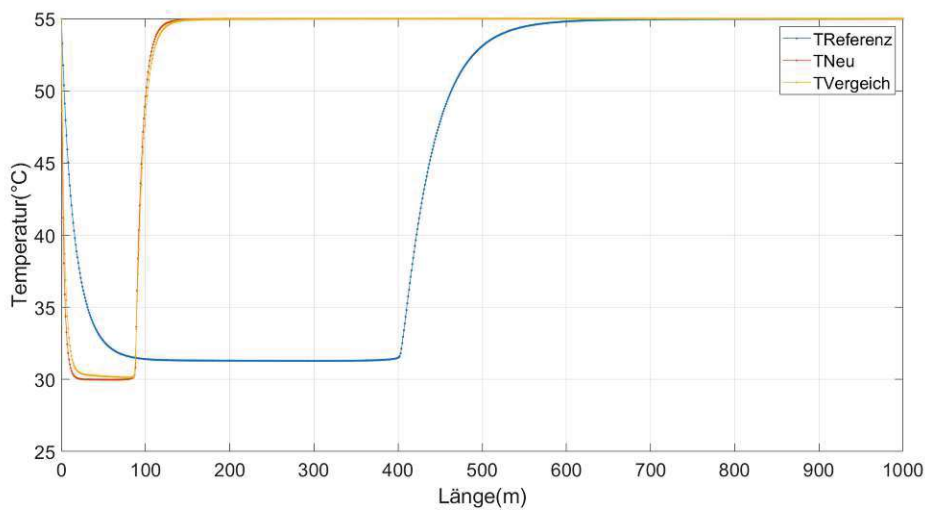


Abbildung 18: Darstellung der Temperatur über die Trocknerlänge: die blaue Kurve bezeichnet die Referenzkurve, die orange die Extrapolation der Daten von der Referenzkurve und die gelbe die Simulationskurve

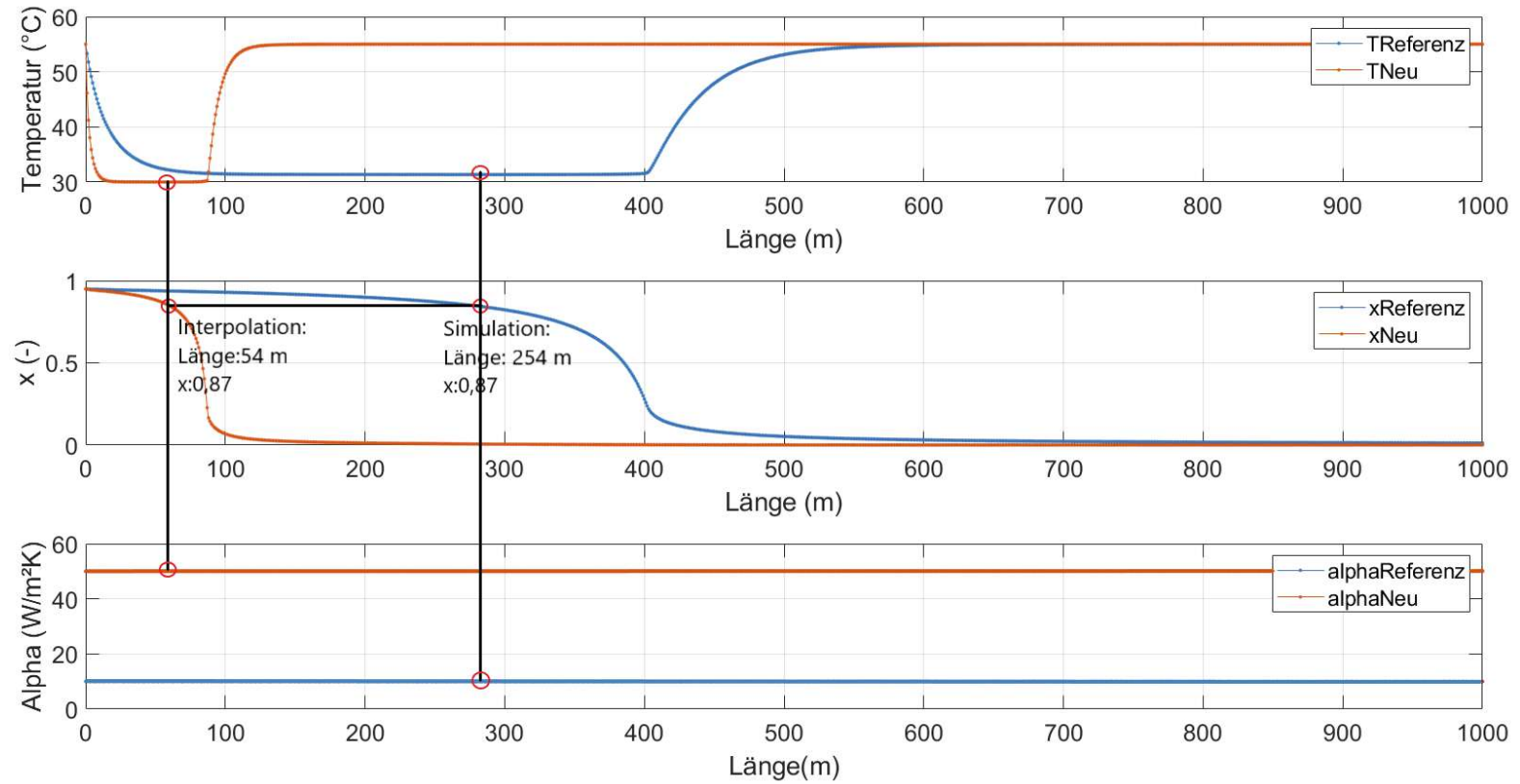


Abbildung 19: Darstellung des Grundprinzips der Extrapolation anhand der Kurven des Wassergehalts, der Temperatur und des Wärmeübergangskoeffizienten jeweils über die Trocknerlänge von Sim 5 als Referenz und der Interpolation von Sim 6

Durch Einführung des Faktors f_{CRP} und der Berechnung nach Gleichung 32 kann mittels Gleichung 29 die Temperatur für jedes Volumenelement berechnet werden. Vorgegeben ist hierbei wieder ein Startwert für die Temperatur und der gewünschte Wärmeübergangskoeffizient ($\alpha_{luft}/\alpha_{band}$).

In Abbildung 19 ist die Vorgehensweise der Extrapolation grafisch dargestellt. An der aktuellen Bandposition wird der Wassergehalt und die Verdunstungsrate für den nächsten Schritt berechnet. Die Referenzwerte für die Verdunstungsrate, den luftseitigen Wärmeübergangskoeffizienten α und die Filmtemperatur werden bei demselben aktuellen Wassergehalt aus der Referenztabelle interpoliert. Anhand der gegebenen Verdunstungsrate wird, wie in Gleichung 33 und 34 gezeigt, der Wassergehalt für den nächsten Zustand errechnet. Die Temperatur und der luftseitige Wärmeübergangskoeffizient α fließt nun wiederum, wie in Gleichung 32 gezeigt in den Faktor ein. In *Abschnitt 2 Grundlagen* sind bereits die drei Phasen der Trocknung vorgestellt. Die angewendeten Formeln beschreiben die ersten Phasen (siehe *Abschnitt 2.1.1 Stofftransport in der Gasphase*) und berücksichtigen das Phasengleichgewicht (siehe *Abschnitt 2.1.2 Das Phasengleichgewicht*).

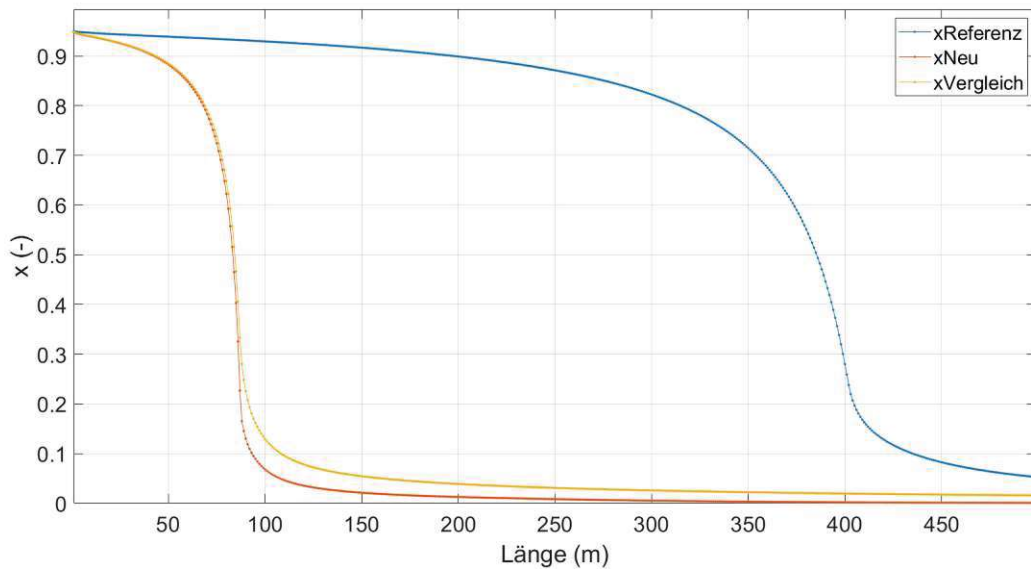


Abbildung 20: Darstellung des Wassergehalts über die Trocknerlänge: die blaue Kurve bezeichnet die Referenzkurve, die orange die Extrapolation der Daten von der Referenzkurve und die gelbe die Simulationskurve.

In Abbildung 18 wird allerdings nur den ersten zwei Phasen der Trocknung Rechnung getragen. Auf den ersten Blick sieht man eine sehr gute Übereinstimmung, ohne die Diffusion im Film zu berücksichtigen. Um diesen Sachverhalt näher zu untersuchen, ist die relevante Zone in Abbildung 20 dargestellt. Hier ist die Abweichung der extrapolierten Wassergehaltskurve von der Simulation deutlich zu erkennen. Wie bereits in *Abschnitt 4.3 Darstellung der Haupteinflussgrößen* erläutert, sind die Haupteinflussgrößen für die diffusionskontrollierte Trocknung die Schichtdicke und die Temperatur. Aufgrund der

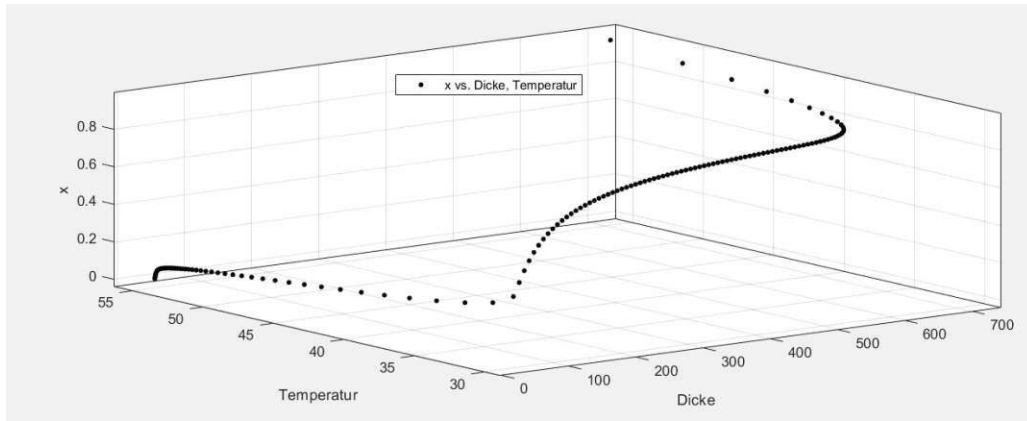


Abbildung 21: Darstellung von Sim 6 aus Tabelle 1. Hier ist der komplexe Zusammenhang zwischen dem Wassergehalt, der Dicke und der Temperatur dargestellt.

Hautbildung an der Filmoberfläche ist die Verdunstung des Wassers eingeschränkt. Aus diesem Grund spielt der Wärmeübergangskoeffizient in dieser Trocknungsphase eine untergeordnete Rolle. In Abbildung 21 ist der Trocknungsverlauf von Sim 6 als Funktion von Temperatur und aktueller Filmdicke räumlich dargestellt. Auf der x-Achse ist die Temperatur dargestellt, auf der y-Achse die sich während des Trocknungsprozesses verändernde Filmdicke und auf der z-Achse ist der Wassergehalt aufgetragen. Die dargestellte Grafik gibt Einblicke in das komplexe Zusammenspiel der Parameter.

In Abbildung 22 ist die Änderung der Dicke über die Temperatur dargestellt. Hierbei werden verschiedene Nassfilmdicken und verschiedene Trocknertemperaturen abgebildet. Die Herausforderung eine einheitliche Fitting-Funktion zu finden soll durch diese Darstellung verdeutlicht werden. In Abbildung 22 ist der für die diffusionskontrollierte Trocknung relevante Teil vergrößert dargestellt. Die Kurven werden jeweils mit unterschiedlichem Anfangswassergehalt simuliert, der sich während der Trocknung bis auf nahezu 0% reduziert. Die blaue Kurve hat eine Anfangsdicke von $300 \mu\text{m}$, die rote eine von $700 \mu\text{m}$ und die gelbe eine von $1500 \mu\text{m}$. Auf den ersten Blick ist kein einfacher für alle drei Kurven gültiger funktioneller Zusammenhang erkennbar.

Im Rahmen der Forschungsarbeit wird aufgrund von Parametervariationen ein geeigneter Zusammenhang gesucht. Da die Temperatur eine der beiden Haupteinflussgrößen ist, wird versucht einen funktionellen Zusammenhang, der für alle Temperaturkurven gültig ist, zu finden. Hierbei sollte jede Temperaturkurve durch dieselbe Funktion beschreibbar sein. Die Koeffizienten dieser Funktionen sollen in weiterer Folge für verschiedene Wärmeübergangskoeffizienten geplottet werden, um erneut einen funktionellen Zusammenhang zu finden. Die Herausforderung liegt darin, einen allgemeinen Zusammenhang zu finden, durch den sich alle Temperaturkurven beschreiben lassen. In den relevanten Kurvenbereichen - jene die die diffusionskontrollierte Trocknung beschreiben - können kleine Abweichungen zu großen Fehlern führen. Leider ist es mit den verwendeten Mitteln nicht gelungen, einen für alle Kurven geeigneten Zusammenhang zu finden.

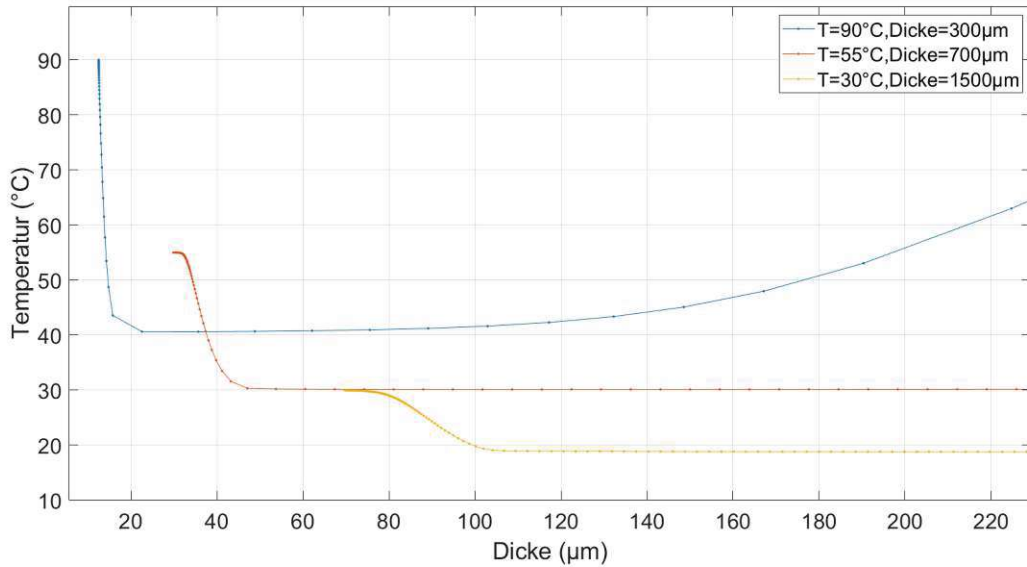


Abbildung 22: Darstellung von Sim 6 aus Tabelle 1, Sim 6 und Sim 7 aus Tabelle 2; abgebildet ist die Änderung der Dicke über die Temperatur, bei allen Simulationen ist derselbe Wärmeübergangskoeffizient von $50 \frac{W}{m^2K}$ gewählt.

Nach Ausschließen einer Kurven-Fitting-Methode als Lösung ist eine lineare Interpolation zwischen zwei Kurven die naheliegendste Methode. Hierfür wird von zwei Randkurven auf eine mittlere interpoliert. Zu diesem Zweck sind die Simulationen Sim6 aus Tabelle 1, Sim 3 und Sim 10 aus Tabelle 2 in Abbildung 23 dargestellt. Die Variation der Dicke wird bewusst gewählt, da diese vermutlich den größten Einfluss auf die diffusionskontrollierte Trocknung hat. Die beiden äußeren Kurven (violett und gelb) sind die Referenz. Beim Stofftransport in der Gasphase wird der gleiche Rechenschritt wie bereits bei der Extrapolation vorgenommen. Für jeden Teilschritt wird eine Bilanz aufgestellt, die Differentialgleichung gelöst und ein Faktor, mit dem die Referenzverdunstungsrate beaufschlagt wird, ermittelt. Anschließend wird die resultierende Temperatur und der ermittelte Wassergehalt zwischen den zwei Referenzkurven interpoliert.

Im Bereich der diffusionskontrollierten Trocknung wird die Temperatur für jedes Element, wie in den ersten beiden Trocknungsphasen, über die zugrundeliegende Differentialgleichung ermittelt. Der Unterschied zum Stofftransport in der Gasphase ist, dass hier kein Faktor verwendet wird. Die Verdunstungsraten werden zwischen den beiden Kurven interpoliert.

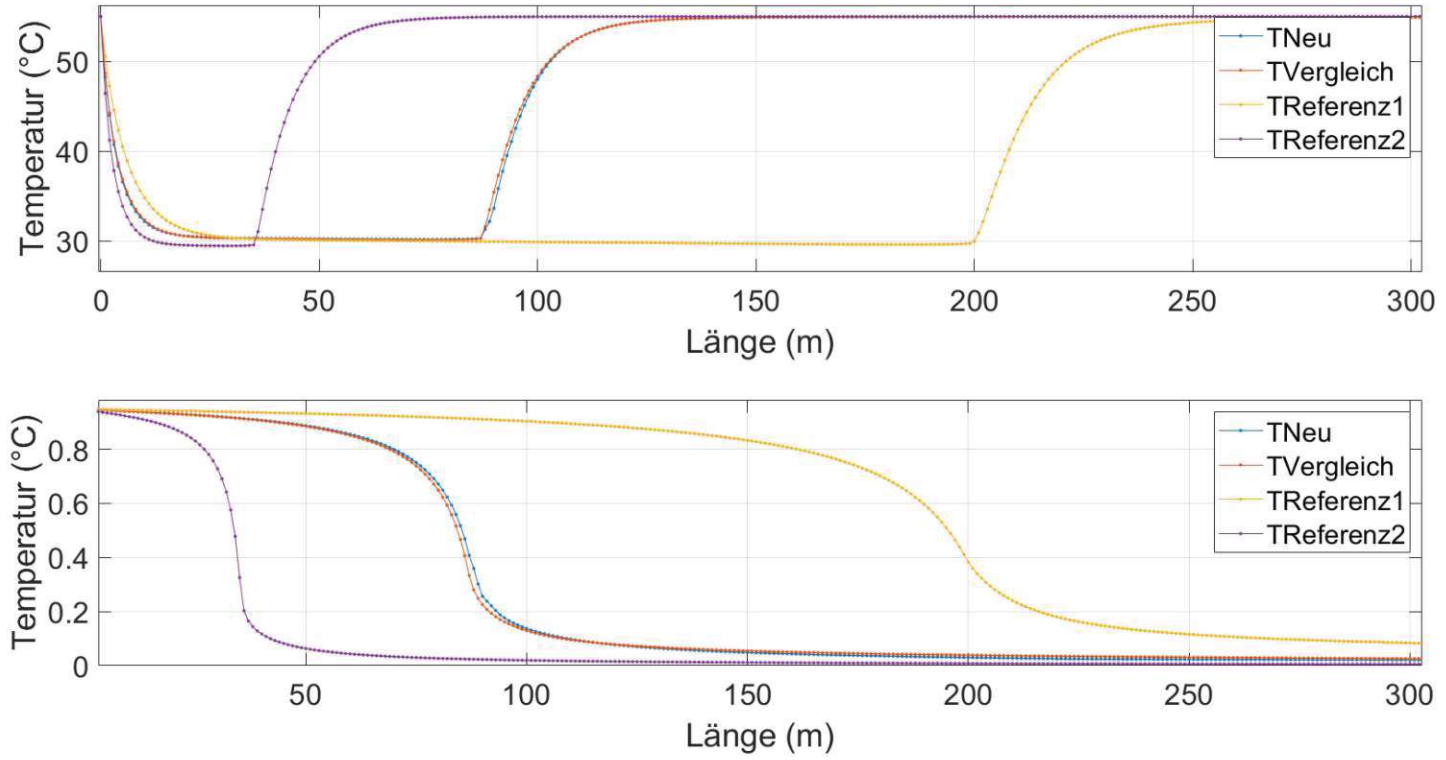


Abbildung 23: Ergebnisdarstellung der Interpolation mit den Simulationen Sim 3 und Sim 10 aus der Tabelle 2 als Referenz und der Simulation Sim6 aus Tabelle 1 als Interpolationskurve.

Die Interpolation des gesamten Trocknungsverlaufs liefert gute Ergebnisse. Im Folgenden wird ein relativer Fehler definiert, der eine Aussage über die Güte der Rechnung treffen soll:

$$Fehler(\%) = \frac{x_{Vergleich}(i) - x_{Interpolation}(i)}{x_{Vergleich}(i)} \cdot 100 \quad (35)$$

Für jedes Volumenelement wird die Differenz zwischen dem Wassergehalt der Vergleichssimulation und der Interpolation auf den der Vergleichssimulation bezogen. Das zeigt für jedes Element die prozentuale Abweichung des Ist- vom Sollwert. Zu beachten ist, dass bei einem niedrigen Wassergehalt am Ende der Trocknung, der relative Fehler groß werden kann, auch wenn der absolute Fehler sehr gering ist.

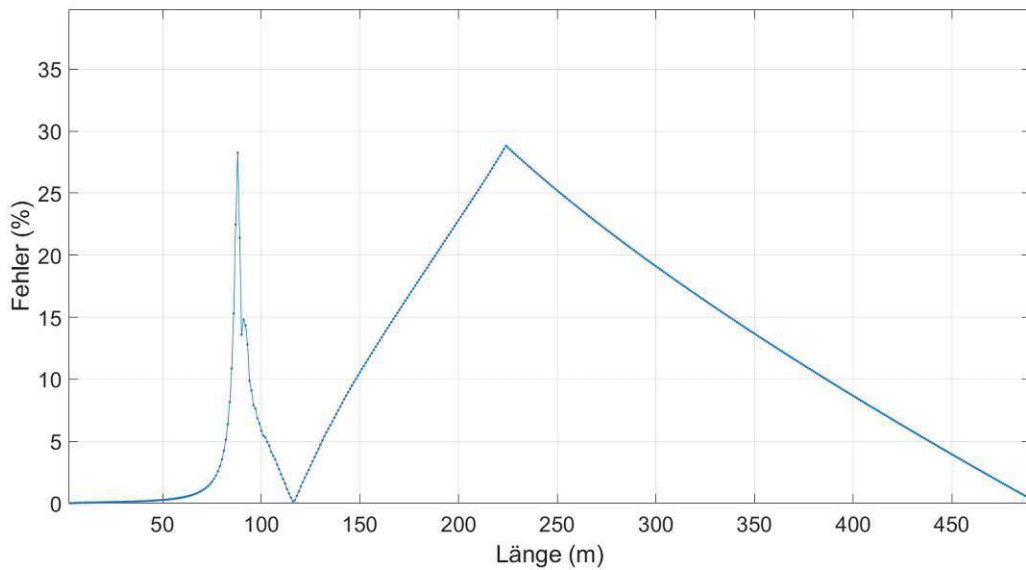


Abbildung 24: Darstellung des Fehlers der Interpolation; bis zur Trocknerlänge von $L = 116\text{m}$ wird die Interpolation mit dem Faktor f_{CRP} gerechnet und danach folgt die diffusionskontrollierte Trocknung und die lineare Interpolation.

In Abbildung 24 ist der relative Fehler über die Trocknerlänge aufgetragen. Erneut ist nur der für die diffusionskontrollierte Trocknung relevante Bereich dargestellt. Der Umschwung vom Stofftransport in der Gasphase zur diffusionskontrollierten Trocknung ist hier bei einer Trocknerlänge von $L = 116\text{m}$ angenommen. Der maximale Fehler der sich aufgrund der Literaturformeln (Extrapolation der gasseitig kontrollierten Trocknung) im ersten Teil der Trocknung einstellt, wird auch im zweiten Teil nicht überschritten. Weitere Verbesserungen können möglicherweise durch eine engere Parametermatrix erzielt werden. Die verwendeten Nassfilmdicken unterscheiden sich wesentlich voneinander ($300\ \mu\text{m}$, $700\ \mu\text{m}$, $1500\ \mu\text{m}$). In der Industrie wird eine so große Spanne vermutlich nicht relevant sein.

5 Durchführung und Ergebnisse der Trocknungsversuche am LabCaster

5.1 Versuchsaufbau und -vorbereitung

In Abbildung 25 ist eine 3D-Zeichnung der Pilotanlage LabCaster der Berndorf Band GmbH zu sehen. Das 9 m lange Endlosstahlband ist auf zwei beheizte Trommeln gespannt, zwischen denen sich der Trocknungskanal befindet. Eine genaue Beschreibung der Anlage ist in *Abschnitt 2.3 LabCaster* zu finden.

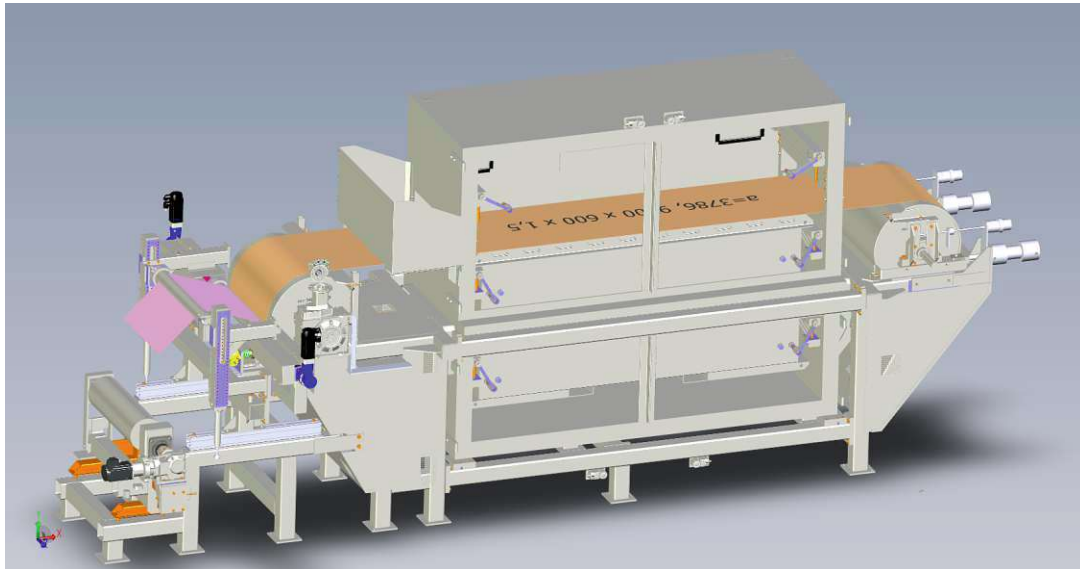


Abbildung 25: 3D-Zeichnung der Pilotanlage "LabCaster" der Berndorf Band GmbH. Links befindet sich der Einlauf mit der Antriebstrommel, in der Mitte der Trocknungskanal, der als Einhausung des Stahlbandes zu sehen ist und am rechten Ende die Umlenktrummel, welche das Band durch das Unterdrum zurück zur Antriebstrommel führt.

Bevor die Versuche durchgeführt werden, wird das Band zunächst mit Aceton gereinigt. Die Versuchssubstanz (siehe *Abschnitt 3.1 Auswahl der Versuchssubstanz*) hat schaumbildende Eigenschaften und wird daher entgast. Die Experimente werden mittels Schlitzdüse (siehe Abbildung 26), welche über der Antriebstrommel montiert wird, durchgeführt. Es wird ein Abstand zwischen den Austrittsrippen der Düse von 0,2 mm eingestellt. Die Nassfilmdicke wird mittels Nassfilmkamm bestimmt. Kurz vor der Umlenktrummel ist das IR-System montiert, das den Wassergehalt nach dem Trockner misst. Weiter wird mittels Mikrometerschraube zusätzlich die trockene Dicke des Films gemessen.

In Tabelle 1 und Tabelle 2 (siehe *Kapitel 3.3.1 Wahl der Parameter-Matrix*) sind die Parameter für die Simulationen zu sehen. Einer der drei Haupteinflussgrößen ist der

Wärmeübergangskoeffizient α . Am LabCaster kann allerdings nur den Volumenstrom und die Temperatur vorgegeben werden, daher wird mit folgenden Formeln von einem gegebenen α auf einen Volumenstrom gerechnet. Diese Rechnung muss sowohl für die Strömung im Düsenkasten, als auch für den Kanal über dem Band durchgeführt werden.



Abbildung 26: Bild der verwendeten Schlitzdüse über dem Stahlband

Für die Ermittlung des benötigten Volumenstroms bei einem gegebenen Wärmeübergangskoeffizienten werden die dimensionslosen Kennzahlen Reynoldszahl (Re), Prandtlzahl (Pr) und Nusseltzahl (Nu) verwendet.

$$Pr = \frac{\eta_L \cdot cp_L}{\lambda_L} \quad (36)$$

$$Re = \frac{\rho_L \cdot v_L \cdot L}{\eta_L} \quad (37)$$

$$Nu = \frac{\alpha_L \cdot L}{\lambda_L} \quad (38)$$

η	dynamische Viskosität
cp	spezifische Wärmekapazität
λ	Wärmeleitfähigkeit
v	Strömungsgeschwindigkeit des Fluids
L	charakteristische Länge
α	Wärmeübergangskoeffizient

Über einen für die Strömungsverhältnisse charakteristischen Zusammenhang zwischen der Nusselt-, der Prandtl- und der Reynoldszahl wird letztere bestimmt. Aus der bekannten Reynoldszahl kann durch Umformen der benötigte Fluidvolumenstrom ermittelt werden.

Für das Schlitzdüsenfeld gilt folgender Zusammenhang der dimensionslosen Kennzahlen:
[16]

$$Nu = \frac{2}{3} \cdot f_0^{3/4} \cdot \left(\frac{2 \cdot Re}{f_0 + f} \right)^{2/3} \cdot Pr^{0,42} \quad (39)$$

f_0	strömungscharakterisierender Faktor $f_0 = (60 + 4 \cdot (\frac{H}{2 \cdot B} - 2)^2)^{-\frac{1}{2}}$
H	Abstand zwischen Schlitzdüse und Band
B	Breite der Schlitzdüse
f	strömungscharakterisierender Faktor $f = \frac{B}{L_T}$
L_T	Abstand der einzelnen Schlitzdüsen

Die Kanalströmung wird durch die Gleichungen 40, 41 und 42 beschreiben.

$$Nu_{i,0} = Nu \cdot \sqrt{Nu_{i,lam}^2 + Nu_{i,turb}^2} \quad (40)$$

$$Nu_{lam} = 0,664 \cdot \sqrt{Re} \sqrt[3]{Pr} \quad (41)$$

$$Nu_{turb} = \frac{0,037 \cdot Re^{0,8} \cdot Pr}{1 + 2,443 \cdot Re^{-0,1} \cdot (Pr^{2/3} - 1)} \quad (42)$$

Nu_{lam}	Nusseltzahl im laminaren Strömungsbereich
Nu_{turb}	Nusseltzahl im turbulenten Strömungsbereich

5.2 Versuchsdurchführung

Zur Auswertung mittels NIR-System müssen zuerst Versuche mit der Waage, aus *Abschnitt 2.3.2 Erweiterung des NIR-Messsystems*, durchgeführt werden. Dazu wird eine 100 x 100 mm große Probenplatte vorbereitet und das Leergewicht bestimmt. Die Versuchssubstanz wird anschließend mittels Rakel auf die Platte aufgebracht und auf die Waage gelegt. In Abbildung 27 ist die Anordnung während einer Messung zu sehen. Die Messoptik besteht aus drei Halogenlampen und einem Detektor. Aufgrund der Lampen kommt es zu einer hohen Wärmeentwicklung während der Messung. Einerseits kann die Waage bei zu hohen Temperaturen Schaden nehmen und andererseits wird das Versuchsergebnis verfälscht. Um die Wärmeentwicklung zu reduzieren, wird die Messung alle 5 Minuten für in etwa 3 Sekunden gestartet. In der Messzeit werden 3 Spektren aufgenommen. Durch diese Vorgehensweise kann angenommen werden, dass die Versuche bei Raumtemperatur und keiner gezielten Luftführung über die Platte durchgeführt werden. Für jede der verwendeten Versuchssubstanzen wurde dieser Versuch durchgeführt, wobei die Versuchszeit jeweils leicht variierte.

Nachdem die Probe so weit wie möglich getrocknet ist, muss die restliche Feuchtigkeit entfernt werden. Die Probe wird für mehrere Stunden in einem Trockenschrank bei $T = 80^\circ\text{C}$ gelegt und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 0% getrocknet. Hierbei ist es nicht möglich die Gewichtsabnahme mit Hilfe der Waage kontinuierlich mitzumessen. Nach

einigen Stunden wird die Probe wieder aus dem Trockenschrank genommen und für eine letzte Messung auf die Waage unter die Messoptik gelegt. Hier werden wieder Spektren und Gewicht aufgezeichnet.



Abbildung 27: Darstellung der Waage während einer Messung. Die Probenplatte ist mittig platziert und 10 cm darüber befindet sich die Messoptik.

Mit Hilfe der aufgezeichneten Daten kann die Gewichtsabnahme über die beiden definierten Wasserpeaks bei 6800 cm^{-1} und 8330 cm^{-1} aufgetragen werden. Während des Trocknungsprozesses nimmt der Wassergehalt stetig ab. Zu Beginn wird die Strahlung bei den Wellenzahlen 6800 cm^{-1} und 8330 cm^{-1} komplett absorbiert, im Laufe der Trocknung wird immer weniger dieser absorbiert. Durch die Aufnahme der Gewichtsabnahme kann eine Kurve erstellt werden, die den direkten Zusammenhang von Peakhöhe und Wassergehalt darstellt.

Zu Beginn der Versuche am LabCaster, wird die jeweils verwendete Versuchssubstanz (siehe Kapitel 3.1 Auswahl der Versuchssubstanz) in den Entgaser gegeben. Das PVOH befindet sich in einem Druckbehälter mit eingebautem Rührer, der unter leichten Unterdruck gesetzt werden kann. Nach dem Entgasungsvorgang wird der Behälter durch ein Bodenventil an die Schneckenpumpe angeschlossen und diese fördert die Gießlösung zur Schlitzdüse (siehe Abbildung 28). Dort wird der Polymerfilm aufgebracht und mit der angegebenen Geschwindigkeit in den Trockner gefördert. Das Band hat dank der Trommelheizung in der Umlenk- und Antriebstrommel beim Gießprozess die gewünschte Temperatur. In Abbildung 29 wird gezeigt, wie an der Umlenktrommel nach dem Trocknungsprozess der fertige PVOH-Film abgezogen wird. Weiter ist in Abbildung 29 das Infrarotsystem zur Wassergehaltsbestimmung in Verwendung am LabCaster dargestellt.

In den Tabellen 3, 4, 5, 6 und 7 ist eine Übersicht der in den Experimenten verwendeten Parametern angeführt. In jeder Tabelle ist links der vorgegebene Wärmeübergangs-

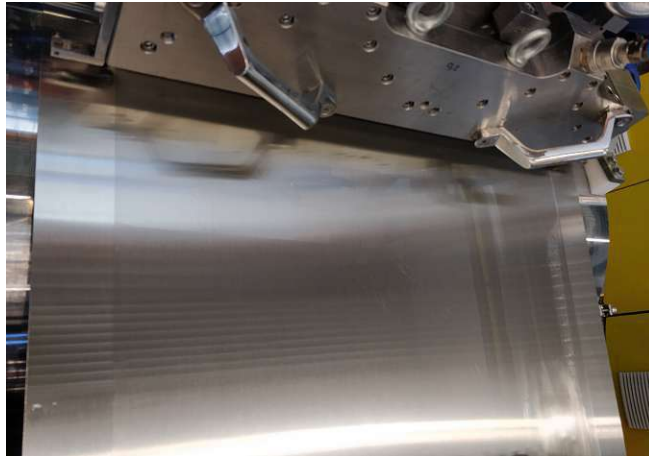


Abbildung 28: Darstellung des frisch aufgegossenen Films mit der Schlitzdüse links im Bild.



Abbildung 29: Darstellung des Abziehverhaltes des Polymerfilms nach der Trocknung an der Umlenktrömmel

koeffizient α für den Düsenkasten und die Kanalströmung angegeben. Die Formeln in *Kapitel 5.1 Versuchsaufbau und -vorbereitung* erlauben eine Umrechnung auf den jeweils einzustellenden Volumenstrom (V_{DK} und V_K). Die angegebene Temperatur ist jene, auf die der eingestellte Fluidvolumenstrom aufgeheizt wird. In den Tabellen rechts ist die Bandgeschwindigkeit, mit der der Polymerfilm durch den Trocknungskanal gefördert wird, angegeben.

Tabelle 3: Parameterübersicht des Versuches vom 11.07.2019 mit „Kuraray 10wt-%“ als Versuchssubstanz

<i>Nr.</i>	$\alpha_{bandseitig}$ $(\frac{W}{m^2K})$	$\alpha_{luftseitig}$ $(\frac{W}{m^2K})$	<i>Tempe-</i> <i>ratur(K)</i>	<i>Dicke</i> (μm)	V_{DK} (m^3/h)	V_K (m^3/h)	v_{band} (m/min)
V1	50	10	90	550	645	1040	0,2
V2	50	10	70	500	620	1050	0,2

Tabelle 4: Parameterübersicht des Versuches vom 15.07.2019 mit „Ampalaca Gum“ als Versuchssubstanz

<i>Nr.</i>	$\alpha_{bandseitig}$ $(\frac{W}{m^2K})$	$\alpha_{luftseitig}$ $(\frac{W}{m^2K})$	<i>Tempe-</i> <i>ratur(K)</i>	<i>Dicke</i> (μm)	V_{DK} (m^3/h)	V_K (m^3/h)	v_{band} (m/min)
V3	50	18	55	300-350	620	2270	0,2
V4	50	18	80	300-350	630	2330	0,2
V5	29	10	90	300-350	280	1040	0,2
V6	50	18	100	300-350	640	2365	0,2

Tabelle 5: Parameterübersicht des Versuches vom 16.07.2019 mit „Kuraray 10wt-%“ als Versuchssubstanz

<i>Nr.</i>	$\alpha_{bandseitig}$ $(\frac{W}{m^2K})$	$\alpha_{luftseitig}$ $(\frac{W}{m^2K})$	<i>Tempe-</i> <i>ratur(K)</i>	<i>Dicke</i> (μm)	V_{DK} (m^3/h)	V_K (m^3/h)	v_{band} (m/min)
V7	50	18	80	300	630	2330	0,2
V8	50	10	90	300-350	630	1050	0,2

Tabelle 6: Parameterübersicht des Versuches vom 17.07.2019 mit „Kuraray 7wt-%“ als Versuchssubstanz

<i>Nr.</i>	$\alpha_{bandseitig}$ $(\frac{W}{m^2K})$	$\alpha_{luftseitig}$ $(\frac{W}{m^2K})$	<i>Tempe-</i> <i>ratur(K)</i>	<i>Dicke</i> (μm)	V_{DK} (m^3/h)	V_K (m^3/h)	v_{band} (m/min)
V9	60	10	70	275	820	1050	0,2
V10	60	10	100	300	840	1110	0,2
V11	60	10	85	350	830	1090	0,2
V12	60	10	85	350	830	2320	0,4

Tabelle 7: Parameterübersicht des Versuches vom 18.07.2019 mit „Kuraray 7wt-%“ als Versuchssubstanz

Nr.	$\alpha_{bandseitig}$ ($\frac{W}{m^2K}$)	$\alpha_{luftseitig}$ ($\frac{W}{m^2K}$)	Temperatur(K)	Dicke (μm)	V_{DK} (m^3/h)	V_K (m^3/h)	v_{band} (m/min)
V13	60	17	70	350	850	2150	0,2
V14	25	10	70	350	235	1120	0,2
V15	50	18	80	350	630	2320	0,2
V16	50	18	80	300-350	630	2320	0,4

5.3 Ergebnisse

Die Versuche wurden mit Hilfe des in *Abschnitt 2.3 LabCaster* vorgestellten Messsystems überwacht und mittels Matlab-Tool ausgewertet. Das I-Red Messsystem nimmt alle 3 Sekunden ein Spektrum über den gesamten Nahinfrarotbereich auf und sichert diese im lokalen Speicher. Für die Auswertung werden diese Daten aus- und in Matlab eingelesen. Erfahrungswerte zeigen, dass die charakteristischen Peaks der Absorbanz für Wasser bei der Wellenzahl 6800 cm^{-1} und 8330 cm^{-1} liegen.

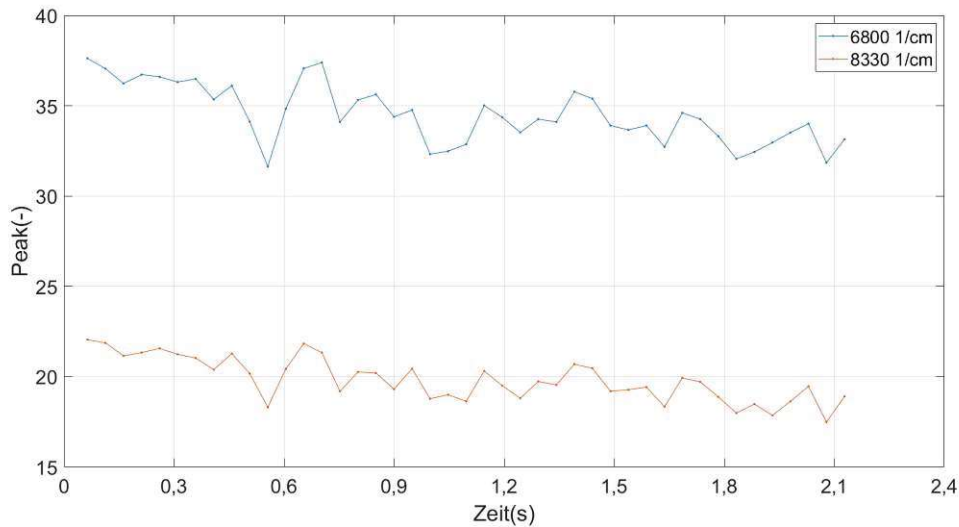


Abbildung 30: Aufgenommen für den Versuch V6 - Darstellung der Wasserpeaks bei den charakteristischen Wellenzahlen, die blaue Kurve zeigt den Peak bei 6800 cm^{-1} und die orange Kurve bei 8330 cm^{-1} .

In Abbildung 30 sind die beiden Wasserpeaks (blau bei 6800 cm^{-1} und orange bei 8330 cm^{-1}) dargestellt. Es kann näherungsweise behauptet werden, dass die beiden Kurven jeweils eine Gerade bilden. Der Mittelwert der blauen Kurve liegt bei 34,52,

jener der orangen bei 19,83. Diese Werte beschreiben die Höhe des dimensionslosen Peaks. Um verwertbare Daten zu bekommen, wird eine Referenzmessung auf der Waage vorgenommen.

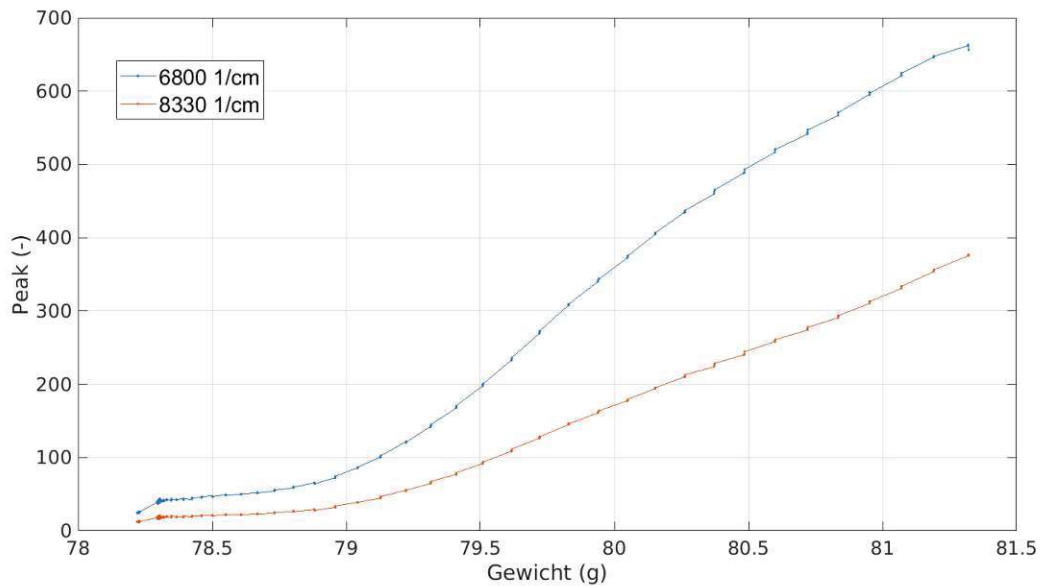


Abbildung 31: Darstellung des Gewichts über den Peak der Referenzmessung auf der Waage (Versuchssubstanz: „Ampalaca Gum“); die blaue Kurve beschreibt den Peak bei 6800 cm^{-1} und die orange Kurve bei 8330 cm^{-1}

In Abbildung 31 ist die Referenzmessung auf der Waage (siehe *Abschnitt 5.2 Versuchsdurchführung*) zu sehen. Wieder sind die beiden charakteristischen Peaks (blau bei 6800 cm^{-1} und orange bei 8330 cm^{-1}) abgebildet. Die Kurven zeigen den nichtlinearen Zusammenhang zwischen dem Wasserpeak und dem Gewicht. Am Ende ist eine Messung zu sehen, in der sowohl der Peak, als auch das Gewicht am geringsten sind. Diese Messung wurde aufgenommen, nachdem die Probe für mehrere Stunden im Trockenschrank war und bezeichnet daher das Trockengewicht. Mit Hilfe des aus Abbildung 31 ermittelten Peaks kann nun das passende Gewicht abgelesen werden. Im konkreten Fall beträgt es 77,14 g. Über folgende Schlussrechnung kann auf den Wassergehalt geschlossen werden:

$$\text{Wassergehalt} = \frac{\text{Gewicht}_{\text{ermittelt}} - \text{Trockengewicht}}{\text{Anfangsgewicht} - \text{Trockengewicht}} \quad (43)$$

$$x = \frac{77,14 - 77,0583}{80,09 - 77,0583} = \frac{0,0817}{3,0317} = 0,02695 \quad (44)$$

Aus der Gleichung 44 geht hervor, dass der Wassergehalt bei ca. 2,7% liegt. Zusätzlich zum I-Red System wurde noch die Nassfilmdicke (ca. $350 \mu\text{m}$) und die Trockendicke (ca.

45 μm) aufgenommen. Mit einem Feststoffgehalt der Gießlösung von 13 Massenprozent ist das Ergebnis von 2,7% Restfeuchte bestätigt.

Anschließend sind die Ergebnisse der restlichen Versuche tabellarisch dargestellt. Die Versuche sind alle nach dem oben vorgestellten Prinzip ausgewertet. In den folgenden Tabellen 8, 9, 10, 11 und 12 sind die Versuchsergebnisse zusammengefasst. Zusätzlich zum Ergebnis in Form der Trockendicke und dem Wassergehalt sind nocheinmal die wichtigsten Parameter der Versuche angegeben. Die Trockendicke wurde mittels Mikrometerschraube am abgezogenen Film gemessen, der Wassergehalt mittels IR-System (siehe *Abschnitt 2.3 LabCaster*)

Tabelle 8: Ergebnisübersicht der Versuche vom 11.07.2019 mit „Kuraray 10wt-%“ als Versuchssubstanz

<i>Nr.</i>	$\alpha_{\text{bandseitig}}$ $(\frac{W}{m^2K})$	$\alpha_{\text{luftseitig}}$ $(\frac{W}{m^2K})$	<i>Temperatur</i> (K)	<i>Nassdicke</i> (μm)	<i>Trockendicke</i> (μm)	<i>Wassergehalt</i> (%)
V1	50	10	90	550	55	x
V2	50	10	70	500	48	x

Tabelle 9: Ergebnisübersicht der Versuche vom 15.07.2019 mit „Ampalaca Gum“ als Versuchssubstanz

<i>Nr.</i>	$\alpha_{\text{bandseitig}}$ $(\frac{W}{m^2K})$	$\alpha_{\text{luftseitig}}$ $(\frac{W}{m^2K})$	<i>Temperatur</i> (K)	<i>Nassdicke</i> (μm)	<i>Trockendicke</i> (μm)	<i>Wassergehalt</i> (%)
V3	50	18	55	300 - 350	52	15
V4	50	18	80	300 - 350	50	11,9
V5	29	10	90	300 - 350	48	2,3
V6	50	18	100	300 - 350	45	2,7

Die Restfeuchte lässt sich sowohl durch den angegebenen Restwassergehalt als auch durch die Trockendicke exakt angeben. Einige versuchsbedingte Ungenauigkeiten gilt es allerdings bei der Auswertung zu berücksichtigen.

Tabelle 10: Ergebnisübersicht der Versuche vom 16.07.2019 mit „Kuraray 10wt-%“ als Versuchssubstanz

<i>Nr.</i>	$\alpha_{bandseitig}$ $(\frac{W}{m^2K})$	$\alpha_{luftseitig}$ $(\frac{W}{m^2K})$	<i>Tempe-</i> <i>ratur(K)</i>	<i>Nassdicke</i> (μm)	<i>Trockendicke</i> (μm)	<i>Wassergehalt</i> $(\%)$
V7	50	18	80	300	30	0,5
V8	50	10	90	300 - 350	35	2,1

Tabelle 11: Ergebnisübersicht der Versuche vom 17.07.2019 mit „Kuraray 7wt-%“ als Versuchssubstanz

<i>Nr.</i>	$\alpha_{bandseitig}$ $(\frac{W}{m^2K})$	$\alpha_{luftseitig}$ $(\frac{W}{m^2K})$	<i>Tempe-</i> <i>ratur(K)</i>	<i>Nassdicke</i> (μm)	<i>Trockendicke</i> (μm)	<i>Wassergehalt</i> $(\%)$
V9	60	10	70	275	20	3,4
V10	60	10	100	300	20	0,5
V11	60	10	85	350	25	1,1
V12	60	10	85	350	29	1,3

Tabelle 12: Ergebnisübersicht der Versuch am 18.07.2019 mit „Kuraray 7wt-%“ als Versuchssubstanz

<i>Nr.</i>	$\alpha_{bandseitig}$ $(\frac{W}{m^2K})$	$\alpha_{luftseitig}$ $(\frac{W}{m^2K})$	<i>Tempe-</i> <i>ratur(K)</i>	<i>Nassdicke</i> (μm)	<i>Trockendicke</i> (μm)	<i>Wassergehalt</i> $(\%)$
V13	60	17	70	350	22	2,1
V14	25	10	70	350	22	1,6
V15	50	18	80	350	20	1,19
V16	50	18	80	300 - 350	20	1,12

Wie bereits in *Abschnitt 3.1 Auswahl der Versuchssubstanz* hat PVOH stark schaumbildende Eigenschaften. In Abbildung 32 sind kleine Luftblasen im frisch aufgegossenen Film zu sehen. Aufgrund der relativ schnellen Trocknung werden diese im aushärtenden PVOH eingeschlossen (siehe Abbildung 33). Am Ende erschwert dies eine korrekte Bestimmung der Trockendicke und verfälscht die Messung mittels Infrarotsystem.

Weiter schwankt der Feststoffgehalt der Lösungen geringfügig. Beim Herstellungsprozess verdunstet Wasser und muss wieder hinzugefügt werden, was zusätzlich zu Ungenauigkeiten führt. Die Gießlösung muss täglich neu hergestellt werden, da es unter den gegebenen Voraussetzungen nicht möglich ist, diese in großen Mengen herzustellen und zu lagern.

Die Ungenauigkeiten bei den Versuchsergebnissen haben einen geringfügigen Einfluss auf das Endergebnis und sind im Rahmen von wissenschaftlichen Versuchsdurchführungen unvermeidbar. Damit soll auf die konkreten Abweichungen der theoretischen und idealen Ergebnisse der Simulation im Verhältnis zur Praxis hingewiesen werden.

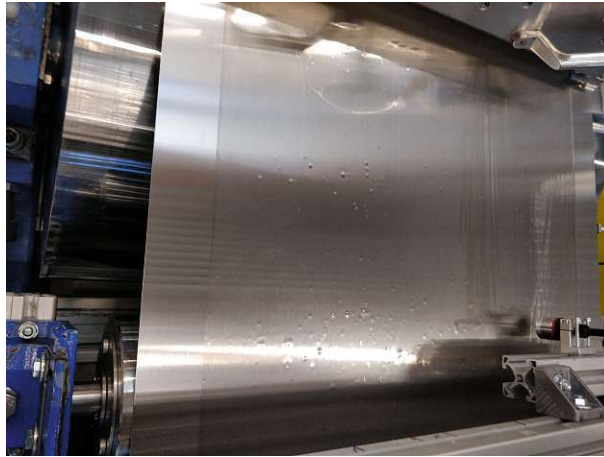


Abbildung 32: Foto beim Gießen von PVOH (V7) mit kleinen eingeschlossenen Luftblasen aufgrund der schaubildenden Eigenschaften der Gießlösung



Abbildung 33: Foto beim Abziehen von PVOH (V7) mit kleinen eingeschlossenen Luftblasen aufgrund der schaubildenden Eigenschaften der Gießlösung

6 Gegenüberstellung Interpolation und experimentelle Daten

6.1 Erläuterung des Matlab-Skriptes

In Abbildung 34 und 35 sind Flussdiagramme, welche den Ablauf des Matlab-Skriptes beschreiben, dargestellt. In Abbildung 34 ist die Übersicht zu sehen, in Abbildung 35 die gaseitig kontrollierte und diffusionsdominierte Trocknung im Detail.

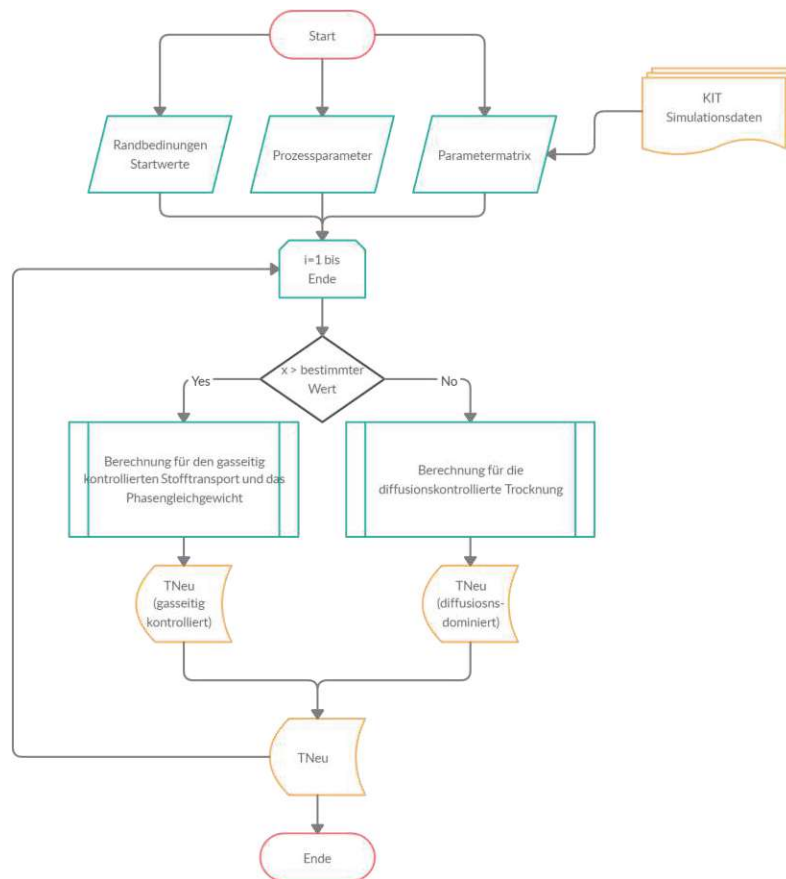


Abbildung 34: Darstellung einer Übersicht des Matlab-Skriptes in einem Flussdiagramm

Als Eingabe dienen die vom KIT erstellten Simulationen, die Randbedingungen der Interpolation und die Stoffwerte des verwendeten Stoffsystems. Aus den Simulationen wird die Parametermatrix erstellt, mit deren Hilfe die Werte für die Interpolation ermittelt werden. Vor dem Beginn müssen Startwerte (Starttemperatur, Anfangswassergehalt, etc.) definiert werden. In den Abbildungen 36 und 37 ist das Matlab-Skript für die erste Phase der Trocknung zu sehen. Mit Hilfe dieser Startwerte kann der Anfangszustand des infinitesimalen Volumenelement bestimmt werden. Die Schleife startet mit $i = 2$, gedanklich bewegt sich das Volumenelement um eine Längeneinheit weiter und der zweite

Zustand wird berechnet. Nach der Bestimmung der Aktivität nach Flory-Huggins wird der Faktor errechnet. Dieser ist maßgeblich dafür, dass der Wassergehalt für den nächsten Zustand ermittelt werden kann.

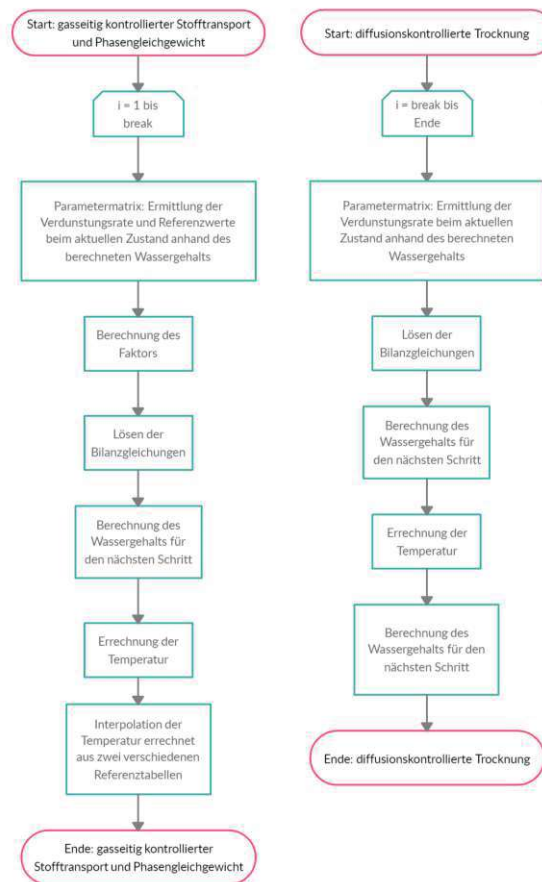


Abbildung 35: Darstellung des der drei Trocknungsphasen im Detail in einem Flussdiagramm.

Die Verdunstungsrate und die Referenzwerte für den Faktor werden mit dem zuvor bestimmten Wassergehalt aus der Parametermatrix der Referenzwerte gesucht. In Abbildung 37 sind die in *Abschnitt 4 Interpolation* aufgestellten Bilanzen zu sehen, in der die Temperatur für den nächsten Zustand wird ermittelt. Hier wird im ersten Schritt von einer Referenzkurve 1 auf eine Kurve mit vorgegebenen Randbedingungen extrapoliert und im zweiten Schritt von einer Referenzkurve 2 auf eine Kurve mit denselben vorgegebenen Randbedingungen. Für die Interpolation wird die jeweils durchgeführte Rechnung am Schluss gewichtet. In diesem konkreten Fall wird bei einem Wassergehalt von $x = 0,3$ die Schleife unterbrochen und es beginnt die Berechnung für die diffusionskontrollierte Trocknung (siehe Abbildung 38).

Die Rechnung für die diffusionskontrollierte Trocknung startet, nachdem die Phase

```

for i=2:1000 %Schleife vom 2. Schritt bis zum Ende
    if x_Neul(i)>0.3 % gaseitig kontrollierter Stofftransport nur bei einem Wassergehalt
        % größer 0,3 gegeben, danach beginnt die diffusionskontrollierte Phase

        %Aktivität nach Flory-Huggins:
        %Berechnung Volumenanteil des Polymers
        x_PVOH_Neul(i) = mass_PVOH_Neul./(mass_H2O_Neul(i)+mass_PVOH_Neul);
        phi_PVOH_Neul(i) = (x_PVOH_Neul(i)./g_PVOH)/(x_PVOH_Neul(i)./g_PVOH+x_Neul(i)./g_H2O);
        x_PVOH_Ref1(i) = mass_PVOH_Ref1./(mass_H2O_Ref1(i)+mass_PVOH_Ref1);
        phi_PVOH_Ref1(i) = (x_PVOH_Ref1(i)./g_PVOH)/(x_PVOH_Ref1(i)./g_PVOH+x_Ref1(i)./g_H2O);
        %Berechnung des Wechselwirkungsparameters
        zeta_Neul(i) = 5.9340-5.4566*(1-phi_PVOH_Neul(i))^0.0725;
        zeta_Ref1(i) = 5.9340-5.4566*(1-phi_PVOH_Ref1(i))^0.0725;
        %Berechnung der Aktivität
        a_Neul(i) = exp(log(1-phi_PVOH_Neul(i))+phi_PVOH_Neul(i)+zeta_Neul(i)*phi_PVOH_Neul(i)^2);
        a_Ref1(i) = exp(log(1-phi_PVOH_Ref1(i))+phi_PVOH_Ref1(i)+zeta_Ref1(i)*phi_PVOH_Ref1(i)^2);
        %Berechnung des Satttdampfdruckes mit der Gleichung von Antoine:
        ps_Neul(i) = exp(23.1946-(3813.98/(T_Neul(i)+273.15)-46.29));
        ps_Ref1(i) = exp(23.1946-(3813.98/(T_Ref1(i)+273.15)-46.29));

        %Berechnung des Faktors der gaseitig kontrollierten Trocknung und des Phasengleichgewichts
        f1(i) = ((alphaAir_Neul)/(T_Neul(i)+273.15)*log((1-0.0043)/(1-a_Neul(i)*(ps_Neul(i)/p))))/
            ((alphaAir_Ref1)/(T_Ref1(i)+273.15)*log((1-0.0043)/(1-a_Ref1(i)*(ps_Ref1(i)/p))));

        %Berechnung des aktuellen Wassergehalts mit der Verdunstungsrate aus dem vorherigen Schritt
        mass_H2O_Neul(i+1) = mass_H2O_Neul(i) - f1(i)*deltamass_H2O_Neul(i);
        x_Neul(i+1) = mass_H2O_Neul(i+1)/(mass_PVOH_Neul(i+1)+mass_H2O_Neul(i+1));

        %Ermittlung der Verdunstungsrate und Referenzwerte beim aktuellen Wassergehalt aus der
        %Referenztabelle
        [value1(i), ind1(i)] = min(abs(B(:,1)-x_Neul(i+1)));
        [Zeile1(i), Spalte1(i)] = ind2sub(size(B), ind1(i));
        deltamass_H2O_Neul(i+1) = B(Zeile1(i),Spalte1(i)+1);
        T_Ref1(i+1) = B(Zeile1(i),Spalte1(i)+2);
        mass_H2O_Ref1(i+1) = B(Zeile1(i),Spalte1(i)+4);
        x_Ref1(i+1) = B(Zeile1(i),Spalte1(i));
    end
end

```

Abbildung 36: Darstellung des Matlab-Skriptes Teil 1. Hier ist der Beginn der Scheife für den gaseitig kontrollierten Stofftransport zu sehen.

```

% Anschreiben der Gleichungen für die Lösung der Bilanz
Q1(i) = alphaAir_Neul*delta_l*(TAir_Neul-T_Neul(i))+alphaBelt_Neul*delta_l*(TBelt_Neul-T_Neul(i))-f1(i)*deltamass_H2O_Neul(i)*H_H2O;
P11(i) = sigma*delta_l*E1*((TAir_Neul+273.15)^4-(T_Neul(i)+273.15)^4);
P21(i) = sigma*delta_l*E2*((TBelt_Neul+273.15)^4-(T_Neul(i)+273.15)^4);
%Lösung der Bilanzgleichung nach der Temperaturdifferenz
delta_T1(i) = (Q1(i)+P11(i)+P21(i))/
(mass_belt*cp_belt*((x_Neul(i)*mass_PVOH_Neul/(1-x_Neul(i))+mass_PVOH_Neul)*(x_Neul(i)*cp_H2O+(1-x_Neul(i))*cp_PVOH));
T_Neul(i+1) = T_Neul(i)+delta_T1(i); % Temperatur für den nächsten Schritt

else
    break % Unterschreitet der aktuelle Wassergehalt den Wert von 0,3 wird die Schleife unterbrochen und die Rechnung springt weiter zur
        % diffusionskontrollierten Trocknung
end
end

```

Abbildung 37: Darstellung des Matlab-Skriptes Teil 2. Hier ist das Ende der Scheife für den gaseitig kontrollierten Stofftransport zu sehen.

der gaseitig kontrollierten Trocknung abgeschlossen ist. Hier wird für beide Referenz-

```

for i=ns:1000 % Start der Schleife bei ns
% ns bezeichnet den nächsten Schritt nach dem break bei der gasseitig kontrollierten Trocknung

% Ermittlung der Verdunstungsrate beim aktuellen Wassergehalt aus der Referenztable 1
[value1(i), ind1(i)] = min(abs(B(:,1)-x_Neu1(i)));
[Zeile1(i), Spalte1(i)] = ind2sub(size(B), ind1(i));
deltamass_H2O_Neu1(i) = B(Zeile1(i),Spalte1(i)+1);

% Ermittlung der Verdunstungsrate beim aktuellen Wassergehalt aus der Referenztable 2
[value2(i), ind2(i)] = min(abs(B2(:,1)-x_Neu2(i)));
[Zeile2(i), Spalte2(i)] = ind2sub(size(B2), ind2(i));
deltamass_H2O_Neu2(i) = B2(Zeile2(i),Spalte2(i)+1);

% Gewichtung der Verdunstungsrate und des Wassergehalts für den aktuellen Zustand
x_Neu(i) = (1/3)*x_Neu1(i)+(2/3)*x_Neu2(i);
deltamass_H2O_Neu(i) = (1/3)*deltamass_H2O_Neu1(i)+(2/3)*deltamass_H2O_Neu2(i);

% Berechnung des Wassergehalts zur Zustandsermittlung in Referenztable 1 und Referenztable 2
mass_H2O_Neu1(i+1) = mass_H2O_Neu1(i) - deltamass_H2O_Neu1(i);
x_Neu1(i+1) = mass_H2O_Neu1(i+1)/(mass_PVOH_Neu+mass_H2O_Neu1(i+1));
mass_H2O_Neu2(i+1) = mass_H2O_Neu2(i) - deltamass_H2O_Neu2(i);
x_Neu2(i+1) = mass_H2O_Neu2(i+1)/(mass_PVOH_Neu+mass_H2O_Neu2(i+1));

% Anschreiben der Gleichungen für die Lösung der Bilanz
Q(i) = alphaAir_Neu*delta_l*(TAir_Neu-T_Neu(i))+alphaBelt_Neu*delta_l*(TBelt_Neu-T_Neu(i))-deltamass_H2O_Neu(i)*H_H2O;
P1(i) = sigma*delta_l*E1*((TAir_Neu+273.15)^4-(T_Neu(i)+273.15)^4);
P2(i) = sigma*delta_l*E2*((TBelt_Neu+273.15)^4-(T_Neu(i)+273.15)^4);
% Lösung der Bilanzgleichung nach der Temperaturdifferenz
delta_T(i) = (Q(i)+P1(i)+P2(i))/
(mass_belt*cp_belt+(x_Neu(i)*mass_PVOH_Neu/(1-x_Neu(i)))+mass_PVOH_Neu)*(x_Neu(i)*cp_H2O+(1-x_Neu(i))*cp_PVOH);
T_Neu(i+1) = T_Neu(i)+delta_T(i); % Temperatur für den nächsten Schritt
end
  
```

Abbildung 38: Darstellung des MatLab Skriptes Teil 3. Hier ist die Schleife für die diffusionskontrollierte Trocknung zu sehen.

tabellen die zum aktuellen Zustand passende Verdunstungsrate ermittelt. Beide Werte werden dann mit Hilfe einer Gewichtung auf einen aussagekräftigen Mittelwert zusammengefasst. Aus dieser neuen Verdunstungsrate wird der Wassergehalt für den nächsten Zustand errechnet. Anschließend wird auch hier wieder die Bilanz über das infinitesimale Volumenelement aufgelöst um die Temperatur im nächsten Zustand zu errechnen.

6.2 Vergleich Simulationen und Experimente

Im Folgenden werden die Simulationen mit den experimentellen Daten verglichen. Im *Abschnitt 5.3 Ergebnisse* sind die experimentellen Daten aufgelistet. Im Rahmen dieser Arbeit werden Experimente mit drei verschiedenen Versuchssubstanzen durchgeführt: „Ampalaca Gum“, „Kuraray 7wt-%“ und „Kuraray 10wt-%“.

Für den Vergleich mit den Simulationen ist die Versuchssubstanz „Kuraray 7wt-%“ die geeignetste Wahl. Die Eigenschaften des PVOH hängen stark vom Verseifungsgrad und der Kettenlänge der Versuchssubstanz ab. Im Rahmen der Versuche kommt „Kuraray 7wt-%“ den in den Simulationen verwendeten Daten am nächsten. Bei der Herstellung von „Ampalaca Gum“ wird nur ein teilverseiftes Poval verwendet, weiter sind Zusatzstoffe und Tenside beigemischt. Das „Kuraray 7wt-%“ bzw. „Kuraray 10wt-%“ wird aus pulverförmigem PVOH direkt vor den Experimenten ohne Zusatzstoffe hergestellt. Das 10%-ige PVOH ist durch seine hohe Viskosität für die schlechte Gießeigenschaft verantwortlich und führt zu mäßiger Oberflächengüte.

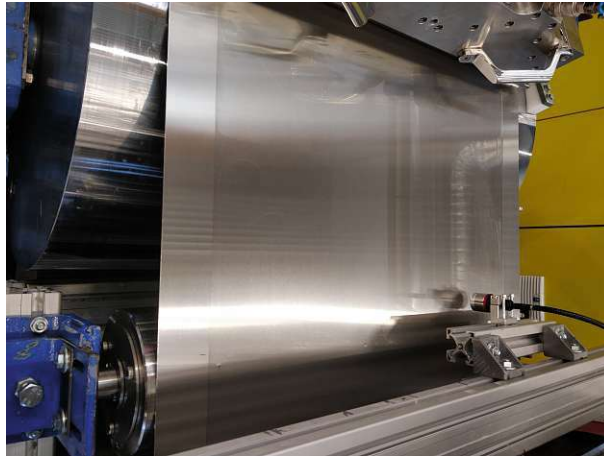


Abbildung 39: Foto beim Gießen von PVOH (V11) - ein homogener durchsichtiger Film ist zu sehen.



Abbildung 40: Foto des abgezogenen PVOH-Films (V11) - der Film weist interessante optische Eigenschaften auf.

Die resultierenden Folien entsprechen nicht 100%ig dem industriellen Standard in Bezug auf Gleichmäßigkeit und Transparenz. In den Abbildungen 39 und 40 sind Fotos der bei der Versuchsdurchführung zu sehen. Im oberen Bild ist der Gießer und den Einlauf in den Trocknungskanal erkennbar. Es ist ein gleichmäßiger Film ohne Luftblasen oder Fremdeinschlüsse (vgl. Abbildung 39) zu sehen. Das Ergebnis des Films ist auf dem unteren Bild zu sehen. Das Produkt weist eine gleichmäßige Oberfläche auf. Dadurch ist auch die auf dem endlosen Stahlband befindliche Schweißnaht zu sehen.

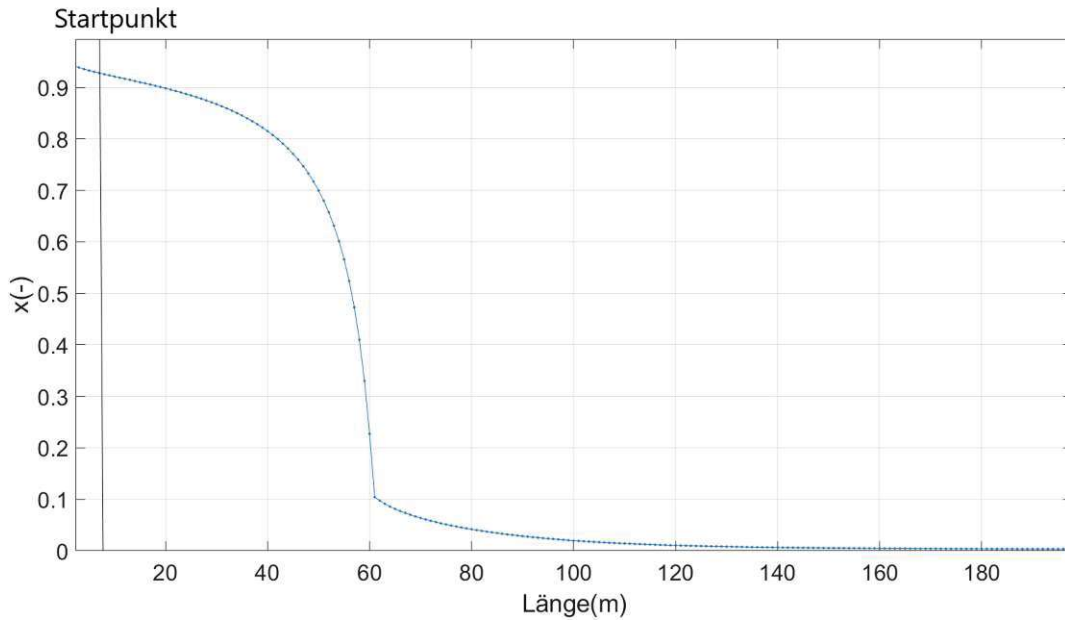


Abbildung 41: Darstellung des Wassergehalts von Sim 4 aus Tabelle 2. Hier bezeichnet der Startpunkt den Anfangswassergehalt des Experiments.

In Abbildung 41 ist der Wassergehalt über die Trocknerlänge dargestellt. Diese Simulation stellt Sim 4 aus Tabelle 2 dar. In Abbildung 41 ist nicht die gesamte Trocknerlänge, sondern nur der signifikante Ausschnitt dargestellt. Die Simulation wird bei einer Temperatur von $T = 90^{\circ}\text{C}$, einem luftseitigen Wärmeübergangskoeffizienten von $\alpha = 10 \frac{\text{W}}{\text{m}^2\text{K}}$ und einer Nassfilmdicke von $300 \mu\text{m}$ durchgeführt. Zum Vergleich mit der Simulation wird der Versuch V11 (siehe Tabelle 6) verwendet. Hier ist auch ein luftseitiger Wärmeübergangskoeffizient von $\alpha = 10 \frac{\text{W}}{\text{m}^2\text{K}}$ und eine Temperatur von $T = 85^{\circ}\text{C}$ gewählt. Die Auftragsdicke wird mit Hilfe eines Nassfilmkamms ermittelt und kann daher nur auf $\pm 50 \mu\text{m}$ genau bestimmt werden. Die verwendete Versuchssubstanz „Kuraray 7wt-%“ hat einen Wassergehalt von 93%. In der Simulation wird allerdings mit einem Anfangswassergehalt von 95% gearbeitet. Daher ist der Startpunkt des Vergleichs nicht bei Trocknerlänge $L = 0 \text{ m}$. In Abbildung 41 ist der Startpunkt bei $L = 7 \text{ m}$ markiert, jener Punkt bei dem in der Simulation 2% des anfänglichen Wassergehalts verdampft ist. Die Simulation wurde für eine Trocknerlänge von $L = 1000 \text{ m}$ durchgeführt. Dies konnte in der Pilotanlage LabCaster nicht nachgestellt werden. Bei einer Geschwindigkeit von $v = 0,2 \frac{\text{m}}{\text{min}}$ und einer Trocknerlänge von 2 m beim LabCaster ergibt sich eine Versuchszeit von 10 Minuten. Die simulierte Bandgeschwindigkeit beträgt $v = 10 \frac{\text{m}}{\text{min}}$ das heißt, dass nach $L = 100 \text{ m}$ die Simulation den Endwassergehalt des Experimentes voraussagen soll. Durch den verschobenen Startpunkt ($L = 7 \text{ m}$) wird bei einer Länge von $L = 107 \text{ m}$ der Wassergehalt x abgelesen. (siehe Abbildung 42).

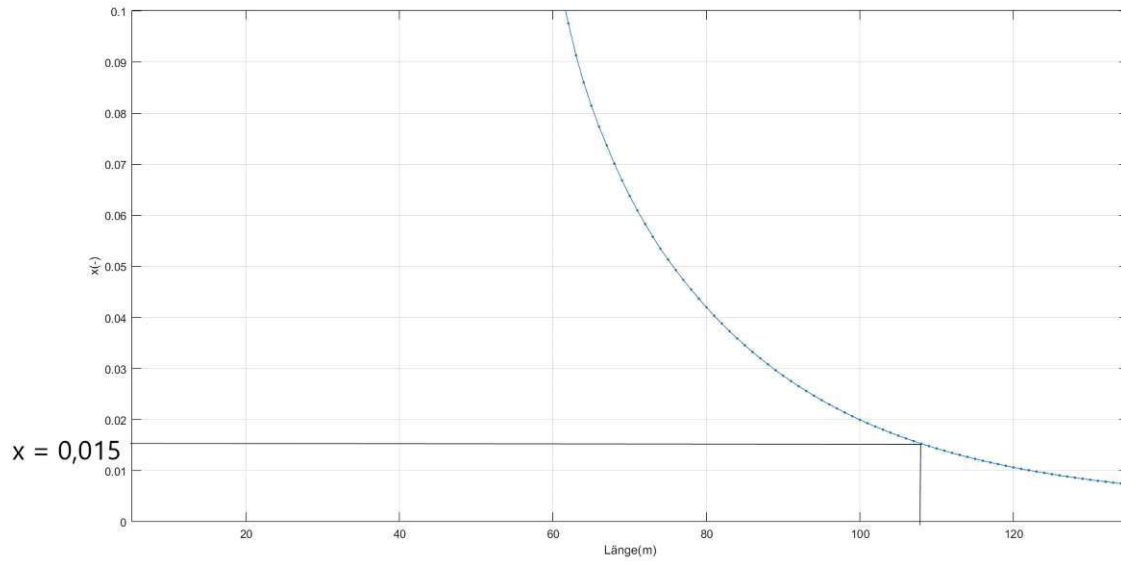


Abbildung 42: Darstellung des Wassergehalts von Sim 4 aus Tabelle 2. Am Punkt $L = 107$ m kann der Wassergehalt $x = 0,015$ abgelesen werden.

Das Ergebnis des praktischen Versuchs kann in Tabelle 13 abgelesen werden. Wie zu sehen, ist ein Wassergehalt von 1,1% mit Hilfe des IR-Systems bestimmt. Aus Abbildung 42 ist ersichtlich, dass die Simulation einen Wassergehalt von 1,5% prognostiziert.

Tabelle 13: Ergebnisübersicht des Versuchs V11 von 17.07.2019 mit „Kurraray 7wt-%“ als Versuchssubstanz

Nr.	$\alpha_{\text{bandseitig}}$ ($\frac{W}{m^2K}$)	$\alpha_{\text{luftseitig}}$ ($\frac{W}{m^2K}$)	Temperatur (K)	Nassdicke (μm)	Trockendicke (μm)	Wassergehalt (%)
V11	60	10	85	350	25	1,1

6.3 Fazit

Im vorhergehenden *Abschnitt 6.2 Vergleich Simulationen und Experimente* wird jeweils eine Simulation (Sim 4) und ein experimenteller Versuch (V11) ausgewählt, um diese miteinander zu vergleichen. Wie bereits erwähnt, wird ein Versuch mit der Substanz „Kurraray 7wt-%“ ausgewählt, da diese Stoffzusammensetzung der simulierten am nächsten kommt. Dennoch kann der exakte Wert nicht vorausgesagt werden. Der durch

die Simulation ermittelte Wassergehalt an der Stelle $L = 107$ m beträgt 1,5%. Der experimentell bestimmte Wert liegt bei 1,1%. Die entstandene Abweichung liegt demnach bei 0,43%, bezogen auf den Anfangswassergehalt von 93% (siehe Gleichung 45):

$$\frac{0,015 - 0,011}{0,93} = \frac{0,004}{0,93} = 0,0043 \quad (45)$$

Unter Berücksichtigung aller Ungenauigkeiten ist dieses Ergebnis sehr zufriedenstellend. Es ist zu beachten, dass die experimentellen Randbedingungen nicht vollständig mit den simulierten übereinstimmen. Bei der experimentellen Versuchsdurchführung ist die Nassfilmdicke auf $350 \mu\text{m}$ bestimmt worden. Die Messung erfolgt mit Hilfe eines Nassfilmkamms, welcher auf $\pm 50 \mu\text{m}$ misst. Die exakte Bestimmung der Filmstärke über die gesamte Versuchsdauer ist nicht möglich. Aufgrund von Unebenheiten im Stahlband und Schwankungen bei der Pumpenförderung kommt es zu Abweichungen des punktuell gemessenen Werts. Der ideal eingestellte Wert von $300 \mu\text{m}$ in der Simulation bietet daher eine gute Näherung zur experimentellen Filmdicke. Bei eingehender Betrachtung der Daten wäre zu erwarten, dass der experimentelle Wassergehalt höher liegt. Die Ergebnisse zeigen allerdings den gegenteiligen Effekt.

Eine mögliche Erklärung ist der Aufbau der Pilotanlage der Berndorf Band GmbH. Der Trocknungskanal ist 2 m lang, aus diesem Grund werden 2 m für die Umrechnung auf die ideale Simulation verwendet. Bei genauerer Betrachtung der Anlage in *Abschnitt 2.3 LabCaster*, erkennt man dass der Film bereits vor dem Trocknungskanal aufgegossen wird. Das Band ist an dieser Position bereits aufgeheizt und die Trocknung beginnt. Die repräsentative Stelle in der Simulation verschiebt sich zu kleineren Wassergehaltswerten. Weiter ist die Messtechnik nicht direkt am Ende des Trocknungskanals angebracht. Es ist nicht ermittelbar, wie weit die Trocknung des Films bereits beim Einlauf in den Kanal fortgeschritten ist. Die exakte Bestimmung des Startpunktes der Simulation ist daher nicht gegeben. Eine Möglichkeit dieses Problem zu eliminieren ist, zusätzlich zur Trocknungszone eine definierte Einlaufzone zu simulieren.

Eine weitere Fehlerquelle ist die Nassfilmdicke. In der tatsächlichen Durchführung der Trocknung ist es schwierig, eine gleichmäßige Dicke zu gießen. In der Eingangsphase muss zunächst eine passende Einstellung gefunden werden, erst anschließend kann von einer näherungsweise Gleichmäßigkeit ausgegangen werden. Im Rahmen der Experimente ist versucht worden, die Anfangsphase wegzulassen und nur die gleichmäßige Schlussfolie auszuwerten. Nichtsdestotrotz sind auch hier Ungenauigkeiten eingeflossen. Im industriellen Großbetrieb fallen derartige Probleme größtenteils weg. Die perfekten Einstellungen werden bestimmt und anschließend wird der Betrieb kontinuierlich gefahren.

Ein weiterer Punkt der für Ungenauigkeiten sorgt, ist der Standort der Pilotanlage in Verbindung mit dem IR-Messsystem. Die Anlage steht in einer Mehrzweckhalle direkt neben einem Wareneingangstor. Beim Öffnen des Tors sorgen der Luftzug und eventuelle Staub- und Schmutzpartikel für einen Fehler in der Messung. Im industriellen Großbetrieb ist daher besonders auf die Anlagenumgebung zu achten.

7 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde die Interpolation von Offline-Simulationsdaten für die Echtzeit-Prozesssteuerung von Filmtrocknern untersucht. Im ersten Schritt wurden die drei verschiedenen Trocknungsphasen bei der Film- und Folienherstellung definiert - *der Stofftransport in der Gasphase*, *das Phasengleichgewicht* und *die diffusionsdominierte Trocknung*. Anhand dieser Charakterisierung wurden Literaturformeln gesucht und in einen sinnvollen Zusammenhang gesetzt. Die Haupteinflussgrößen der Trocknung wurden ermittelt, zueinander ins Verhältnis gesetzt und eine Parametermatrix aufgestellt. Dieser Satz an Randbedingungen wurde an das KIT (Karlsruhe Institut für Technologie) übermittelt, um dort entsprechende Simulationsdaten zu erwerben.

Für die Phase der gaseitig kontrollierten Trocknung wurde eine Differentialgleichung aufgestellt. Um eine numerische Lösung zu erhalten, wurden entlang der Trocknung infinitesimale Volumenelemente definiert. Die Differentialgleichung wurde anschließend mittels explizitem Eulerverfahren numerisch gelöst. Anhand der Literaturformeln entstand ein Faktor, mit dem die Referenzsimulationsdaten beaufschlagt werden konnten, um so auf eine Kurve mit neuen Randbedingungen zu extrapolieren. Das Phasengleichgewicht wurde mit Hilfe des Zusammenhangs von Flory und Huggins beschrieben. Hier handelt es sich nicht um ein predikatives Lösungsverfahren, sondern es wurden praktisch ermittelte Werte benötigt.

Die dritte definierte Trocknungsphase sollte anhand eines Kurven-Fitting-Modells beschrieben werden. Der erwartete funktionelle Zusammenhang zwischen den einzelnen Trocknungssimulationen konnte allerdings nicht gefunden werden. Aus diesem Grund wurde eine lineare Interpolation umgesetzt. Aus zwei Kurven eine mittlere errechnet wurde. Zusätzlich zum ermittelten Literaturfaktor wurde die Interpolation auch für die beiden ersten Trocknungsphasen angewandt.

Um eine Vorstellung zu bekommen, wie die idealen Simulationen zur industriellen Praxis passen, wurden Versuche an der Pilotanlage LabCaster durchgeführt. Es wurden hierbei drei verschiedene Zusammensetzungen von PVOH getestet. Im Rahmen einer Versuchswoche wurden insgesamt 16 Experimente mit verwertbaren Ergebnissen erzielt. Diese wurden mit Hilfe des Fourier-Transform-Infrarotspektrometers der Firma I-Red ausgewertet.

Auf Basis der Formeln aus der Literatur konnten die ersten zwei Trocknungsphasen gut extrapoliert werden. Die Interpolation lieferte gute Ergebnisse bezüglich der diffusionskontrollierten Trocknung und konnte auch eine Verbesserung der ersten beiden Phasen herbeiführen. Daraus folgt, dass es eine gute Übereinstimmung mit den praktischen Versuchsergebnissen gab.

Der noch existierende Fehler in der Interpolation konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter reduziert werden. Bessere Ergebnisse im Bereich der gaseitig kontrollier-

ten Trocknung und im Phasengleichgewicht sind zu erwarten, wenn der Flory-Huggins Zusammenhang mit eigens für dieses Stoffsystem durchgeführten Sorbtionsergebnissen interpoliert wird. Weiter ist zu erwarten, dass bei einer Optimierung der Volumenelementgröße eine weitere Ergebnisverbesserung erzielt werden kann.

In der diffusionskontrollierten Phase gibt es einen Punkt mit Verbesserungspotential. Die Randbedingungen für die Simulationen sollten sowohl eine repräsentative Darstellung der ersten beiden Phasen der Trocknung, als auch der Diffusionsphase bieten. Mit der Anzahl von 18 Simulationen konnte dem nicht genüge getan werden. Aufgrund der formalen zeitlichen Begrenzung und aus Budgetgründen wurden in diesem Rahmen keine weiteren Simulationen in Auftrag gegeben.

In der konkreten industriellen Praxis ist anzuraten, zunächst eine genaue Analyse des Stoffsystems anzustellen und anhand dessen experimentelle Stoffdaten zu sammeln. Darauf basierend sind die Simulationen durchzuführen. Es ist davon auszugehen, dass dies zu einer besseren Übereinstimmung von Theorie und Praxis führt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde mit vorhandenen Stoffdaten aus früheren Experimenten gearbeitet, die in diesem Rahmen nicht exakt nachzustellen waren. Weiter ist eine engere Setzung der Parametermatrix anzuraten. Im Zuge der Arbeit wurde bewusst ein breites Spektrum an Randbedingungen abgesteckt, um auch Extremfälle der Praxis untersuchen zu können. Bei einer Matrix, in der die Parameter enger beieinanderliegen, könnten vermutlich bessere Ergebnisse erzielt werden.

Ziel der weiteren Forschung zu diesem Thema könnte sein, sich auf ein konkret definiertes Stoffsystem zu stützen. Die Wahl der jeweiligen Randbedingungen zunächst auf eine Trocknungsphase konzentriert werden sollte.

Abbildungsverzeichnis

1	Darstellung des Grundprinzips der verschiedenen Kalenderbauarten. Es wird zwischen den Zwei-, Drei-, und Vierwalzenanordnungen unterschieden. [4]	3
2	Darstellung des Prinzips der Herstellung von Folien mit Hilfe der Blasextrusion [6]	4
3	Bild des LabCasters im Testcenter mit der Schlitzdüse und der Antriebsstrommel links, dem Trocknungskanal mit Stahlband mittig und der Umlenktrommel rechts	5
4	Darstellung eines Polymerfilms auf einer überströmten Platte mit x_i als Lösungsmittelgehalt im Film und y_i als Lösungsmittelgehalt in der Gasphase [8]	6
5	Die verschiedenen Phasen der Trocknung eines PVOH-Films, zu Beginn der Stofftransport in der Gasphase, anschließend die Übergangsphase und als letztes das Diffusionsplateau	7
6	Skizze der Freien Volumen Theorie, mit grafischer Darstellung der verschiedenen Volumina und deren Änderung mit der Temperatur. [8]	10
7	Der VirtualCaster mit einer Eingabemaske für Parameter, rechts oben im Bild die Eingabemaske für die Parameter und auf der linken Seite Diagramme, die die Auswirkungen darstellen.	12
8	Bild des LabCaster im Testcenter mit der Schlitzdüse und der Antriebsstrommel links im Bild, dem Trocknungskanal mit Stahlband in der Mitte und die Umlenktrommel auf der rechten Seite.	13
9	Darstellung der Absorbanz über der Wellenzahl, aufgenommen mit der NIR-Messoptik der Firma i-Red. Die Probe ist ein aufgegonnener PVOH-Film	14
10	Bild des erweiterten NIR-Messsystems, rechts die Messoptik, die über einer Kern-Präzisionswaage angebracht ist und links im Bild die Hardware zur Datenverarbeitung und eine Echtzeit-Visualisierung der aufgenommenen Daten	15
11	Darstellung Vinylalkohol - das Monomer von Polyvinylalkohol	16
12	Darstellung des konfokalen Raman-Systems - bestehend aus einem inversen Mikroskop, einem Notch-Filter mit Spiegelsystem und einem konfokalen Pinhole (Lochblende) mit anschließendem CCD Detektor [8]	17
13	Darstellung der Lösungsmittelbeladung von Wasser über die Filmstärke; Versuchsbedingungen waren $T = 55^\circ\text{C}$, Bandgeschwindigkeit $v = 10 \frac{\text{m}}{\text{min}}$ und $\alpha = 10 \frac{\text{W}}{\text{m}^2\text{K}}$	18
14	Massenanteil x von Wasser und die Filmtemperatur aufgetragen über die Trocknerlänge; Versuchsbedingungen waren $T = 55^\circ\text{C}$, Bandgeschwindigkeit $v = 10 \frac{\text{m}}{\text{min}}$ und $\alpha = 10 \frac{\text{W}}{\text{m}^2\text{K}}$	19
15	Bilanz über ein Volumenelement der Simulation mit allen ein- und ausgehenden Massenströmen	25

16	Globale Bilanz über ein Volumenelement der Simulation mit allen ein- und ausgehenden Wärmeströmen	26
17	Nachrechnung der Temperatur im Film bei einem konstanten $\alpha = 10 \frac{W}{m^2K}$ über die gesamte Trocknerlänge mit blau als Simulationskurve und orange als Nachrechnung.	28
18	Darstellung der Temperatur über die Trocknerlänge: die blaue Kurve bezeichnet die Referenzkurve, die orange die Extrapolation der Daten von der Referenzkurve und die gelbe die Simulationskurve	29
19	Darstellung des Grundprinzips der Extrapolation anhand der Kurven des Wassergehalts, der Temperatur und des Wärmeübergangskoeffizienten jeweils über die Trocknerlänge von Sim 5 als Referenz und der Interpolation von Sim 6	30
20	Darstellung des Wassergehalts über die Trocknerlänge: die blaue Kurve bezeichnet die Referenzkurve, die orange die Extrapolation der Daten von der Referenzkurve und die gelbe die Simulationskurve.	31
21	Darstellung von Sim 6 aus Tabelle 1. Hier ist der komplexe Zusammenhang zwischen dem Wassergehalt, der Dicke und der Temperatur dargestellt.	32
22	Darstellung von Sim 6 aus Tabelle 1, Sim 6 und Sim 7 aus Tabelle 2; abgebildet ist die Änderung der Dicke über die Temperatur, bei allen Simulationen ist derselbe Wärmeübergangskoeffizient von $50 \frac{W}{m^2K}$ gewählt.	33
23	Ergebnisdarstellung der Interpolation mit den Simulationen Sim 3 und Sim 10 aus der Tabelle 2 als Referenz und der Simulation Sim6 aus Tabelle 1 als Interpolationskurve.	34
24	Darstellung des Fehlers der Interpolation; bis zur Trocknerlänge von $L = 116m$ wird die Interpolation mit dem Faktor f_{CRP} gerechnet und danach folgt die diffusionskontrollierte Trocknung und die lineare Interpolation.	35
25	3D-Zeichnung der Pilotanlage "LabCaster" der Berndorf Band GmbH. Links befindet sich der Einlauf mit der Antriebstrommel, in der Mitte der Trocknungskanal, der als Einhausung des Stahlbandes zu sehen ist und am rechten Ende die Umlenktrommel, welche das Band durch das Unterdrum zurück zur Antriebstrommel führt.	36
26	Bild der verwendeten Schlitzdüse über dem Stahlband	37
27	Darstellung der Waage während einer Messung. Die Probenplatte ist mittig platziert und 10 cm darüber befindet sich die Messoptik.	39
28	Darstellung des frisch aufgegossenen Films mit der Schlitzdüse links im Bild.	40
29	Darstellung des Abziehverhaltes des Polymerfilms nach der Trocknung an der Umlenktrommel	40
30	Aufgenommen für den Versuch V6 - Darstellung der Wasserpeaks bei den charakteristischen Wellenzahlen, die blaue Kurve zeigt den Peak bei 6800 cm^{-1} und die orange Kurve bei 8330 cm^{-1}	42
31	Darstellung des Gewichts über den Peak der Referenzmessung auf der Waage (Versuchssubstanz: „Ampalaca Gum“); die blaue Kurve beschreibt den Peak bei 6800 cm^{-1} und die orange Kurve bei 8330 cm^{-1}	43

32	Foto beim Gießen von PVOH (V7) mit kleinen eingeschlossenen Luftblasen aufgrund der schaubildenden Eigenschaften der Gießlösung	46
33	Foto beim Abziehen von PVOH (V7) mit kleinen eingeschlossenen Luftblasen aufgrund der schaubildenden Eigenschaften der Gießlösung . . .	46
34	Darstellung einer Übersicht des Matlab-Skriptes in einem Flussdiagramm	47
35	Darstellung des der drei Trocknungsphasen im Detail in einem Flussdiagramm.	48
36	Darstellung des Matlab-Skriptes Teil 1. Hier ist der Beginn der Scheife für den gasseitig kontrollierten Stofftransport zu sehen.	49
37	Darstellung des Matlab-Skriptes Teil 2. Hier ist das Ende der Scheife für den gasseitig kontrollierten Stofftransport zu sehen.	49
38	Darstellung des MatLab Skriptes Teil 3. Hier ist die Schleife für die diffusionskontrollierte Trocknung zu sehen.	50
39	Foto beim Gießen von PVOH (V11) - ein homogener durchsichtiger Film ist zu sehen.	51
40	Foto des abgezogenen PVOH-Films (V11) - der Film weist interessante optische Eigenschaften auf.	51
41	Darstellung des Wassergehalts von Sim 4 aus Tabelle 2. Hier bezeichnet der Startpunkt den Anfangswassergehalt des Experiments.	52
42	Darstellung des Wassergehalts von Sim 4 aus Tabelle 2. Am Punkt L = 107 m kann der Wassergehalt $x = 0,015$ abgelesen werden.	53

Tabellenverzeichnis

1	Parametermatrix des ersten Simulationsdurchlaufs; angegeben sind die im vorherigen Kapitel definierten Hauptparameter: der Wärmeübergangskoeffizient, die Temperatur und die Nassfilmdicke	23
2	Parametermatrix des zweiten Simulationsdurchlaufs; angegeben sind die im vorherigen Kapitel definierten Hauptparameter: der Wärmeübergangskoeffizient, die Temperatur und die Nassfilmdicke	24
3	Parameterübersicht des Versuches vom 11.07.2019 mit „Kuraray 10wt-%“ als Versuchssubstanz	41
4	Parameterübersicht des Versuches vom 15.07.2019 mit „Ampalaca Gum“ als Versuchssubstanz	41
5	Parameterübersicht des Versuches vom 16.07.2019 mit „Kuraray 10wt-%“ als Versuchssubstanz	41
6	Parameterübersicht des Versuches vom 17.07.2019 mit „Kuraray 7wt-%“ als Versuchssubstanz	41
7	Parameterübersicht des Versuches vom 18.07.2019 mit „Kuraray 7wt-%“ als Versuchssubstanz	42
8	Ergebnisübersicht der Versuche vom 11.07.2019 mit „Kuraray 10wt-%“ als Versuchssubstanz	44

9	Ergebnisübersicht der Versuche vom 15.07.2019 mit „Ampalaca Gum“ als Versuchssubstanz	44
10	Ergebnisübersicht der Versuche vom 16.07.2019 mit „Kuraray 10wt-%“ als Versuchssubstanz	45
11	Ergebnisübersicht der Versuche vom 17.07.2019 mit „Kuraray 7wt-%“ als Versuchssubstanz	45
12	Ergebnisübersicht der Versuch am 18.07.2019 mit „Kuraray 7wt-%“ als Versuchssubstanz	45
13	Ergebnisübersicht des Versuchs V11 von 17.07.2019 mit „Kuraray 7wt-%“ als Versuchssubstanz	53

Literatur

- [1] BALOGH, Debora T. ; FERREIRA, Marystela ; OLIVEIRA, Osvaldo N. ; KNOLL, Wolfgang (Hrsg.) ; ADVINCULA, Rigoberto C. (Hrsg.): *Functional Polymer Films*. Weinheim : Wiley-VCH, 2011. – 1080 S.
- [2] MACHT, Christian: *Herstellung ultradünner Polymerfilme und Untersuchung ihrer Gastrenneigenschaften*, Technische Universität Berlin, Diss., 2000. – 111 S.
- [3] KUBONO, Atsushi ; OKUI, Norimasa: Polymer thin films prepared by vapor deposition. In: *Progress in Polymer Science* 19 (1994), Nr. 3, S. 389–438
- [4] EYERER, Peter ; HIRTH, Thomas ; ELSNER, Peter ; ELSNER, Peter (Hrsg.): *Polymer Engineering*. Berlin : Springer, 2008. – 687 S.
- [5] AINSWORTH, Paul ; BRENNAN, James G. (Hrsg.) ; GRANDISON, Alistair S. (Hrsg.): *Food Processing Handbook*. Bd. 1. 2. Aufl. Weinheim : Wiley-VCH, 2012. – 815 S.
- [6] PLASTIC TEAM GMBH: *Folien – Herstellungsprozesse*. Rees-Haldern, 2015
- [7] WAGNER, Georg R.: *Trocknung lösemittelhaltiger Polymerbeschichtungen*, Universität Fridericiana Karlsruhe, Diss., 1999. – 180 S.
- [8] SCHABEL, Wilhelm: *Trocknung von Polymerfilmen - Messung von Konzentrationsprofilen mit der Inversen-Mikro-Raman-Spektroskopie*, Universität Fridericiana Karlsruhe, Diss., 2004. – 174 S
- [9] DANNER, Roland P. ; HIGH, Martin S.: *Handbook of Polymer Solution Thermodynamics*. Pennsylvania : John Wiley & Sons, 1993. – 184 S.
- [10] FULLER, Edward N. ; SCHETTLER, Paul D. ; GIDDINGS, Calvin J.: A new method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients. In: *Industrial and Engineering Chemistry* 58 (1966), Nr. 5, S. 18–27
- [11] GÜNZLER, Helmut ; GREMLICH, Hans-Ulrich: *IR-Spektroskopie: Eine Einführung*. 3. Aufl. Weinheim : Wiley-VCH, 1996. – 397 S.
- [12] GABERL, Wolfgang: *Color Sensitive Photodetectors and Measurement Setup*. Technische Universität Wien, Diplomarbeit, 2008
- [13] HASCHKE, Heinz ; TOMKA, Ivan ; KEILBACH, Andreas: Systematische Untersuchungen zur biologischen Abbaubarkeit von Verpackungsmaterial. In: *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly* 129 (1998), Nr. 5, S. 487–507
- [14] SCHAFFER, Philip: Simulation und design of industrial thin film dryers. In: *Short Course on Coating and Drying of Thin Films*. Karlsruhe, 2019
- [15] KREISCHER, Otto ; KAST, Werner: *Trocknungstechnik*. 3. Aufl. Heidelberg : Springer, 1992. – 491 S.

- [16] VDI-GESELLSCHAFT VERFAHRENSTECHNIK UND CHEMIEINGENIEURWESEN (Hrsg.): *VDI Wärmeatlas*. 11. Aufl. Springer, 2013. – 1786 S.
- [17] STEPHAN, Peter ; SCHABER, Karlheinz ; STEPHAN, Karl ; MAYINGER, Franz: *Thermodynamik*. Bd. 2. 15.Auflage. Karlsruhe : Springer, 2009. – 543 S.
- [18] JECK, Sandra: *Zum Phasengleichgewicht und Stofftransport in vernetzten Polymer-systemen*, Karlsruhe Institut für Technologie, Diss., 2012. – 192 S
- [19] HONG, Seong U.: Prediction of Polymer/Solvent Diffusion Behavior Using Free-Volume Theory. In: *Industrial and Engineering Chemistry Research* 34 (1995), Nr. 7, S. 2536–2544