
Prozessauslegung und Digitalisierung der kontinuierlichen Herstellung von Batteriepasten in Doppelschneckenextrudern

zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

von der KIT-Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)
genehmigte

DISSERTATION

von
Juan Fernando MEZA GONZALEZ, M.Sc.
aus Barranquilla

Tag der mündlichen Prüfung: 30.04.2026

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Hermann NIRSCHL
Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. Carsten SCHILDE
KIT Associate Fellow: Dr.-Ing. Frank RHEIN



Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Prozessauslegung von Doppelschneckenextrudern zur kontinuierlichen Herstellung von Batteriepasten sowie ihrer Integration in die Produktionskette. Der Schwerpunkt liegt auf der Analyse der Zusammenhänge zwischen der Prozessführung und der resultierenden Dispersion bzw. Mischwirkung im Doppelschneckenextruder. Das Ziel besteht darin, eine fundierte Grundlage für die Auslegung kontinuierlicher Herstellungsprozesse von Batteriepasten zu erarbeiten.

Die Herstellung von Lithium-Ionen-Batterien umfasst verschiedene Prozessschritte, die Auswirkung auf kritische Faktoren wie die Elektrodenstruktur, die Speicherkapazität, Leistungsabgabe und Lebensdauer der Zellen haben. Eine zentrale Rolle spielt dabei der Mischprozess, da er als erster Prozessschritt die Qualität der weiteren Produktionsschritte maßgeblich beeinflusst. Doppelschneckenextruder bieten in diesem Zusammenhang Vorteile hinsichtlich geringer Qualitätsschwankungen und eines flexibel anpassbaren, kontinuierlichen Betriebs. Die technische Beschreibung dieser Apparate erfordert aufgrund der Vielzahl der Prozessparameter eine detaillierte Analyse. Dazu zählen Untersuchungen zum Einfluss der Schneckenkonfiguration, des Feststoffgehalts, der Dosierate und der Drehzahl auf die Dispergiereffizienz. Ziel ist es, die Leitadditive und das Bindersystem homogen zu verteilen, um eine robuste Mikrostruktur sowie ein funktionales elektrisches Netzwerk zu bilden. Für die Prozessintegration des Extruders als Mischmodul kamen experimentelle und simulierte Methoden zum Einsatz, um geeignete Ablaufkonzepte für eine maßgeschneiderte und stabile Produktion zu entwickeln.

Eine besondere Herausforderung besteht darin, den Transport und die Beanspruchung der Pasten im Prozess zu beschreiben. Die implementierten Strömungssimulationen ermöglichen eine detaillierte Abbildung der Materialverteilung, der Verweilzeit und der Beanspruchung unter verschiedenen Betriebspunkten. Die numerisch ermittelte Scherrate dient als Maß zur Berechnung des mechanischen Energieeintrags. Sie hängt weitgehend von der Drehzahl und dem Füllgrad ab. Eine höhere Drehzahl oder ein größerer Durchmesser führen zu einer höheren mittleren Scherung, während eine Zunahme des Massenstroms sie aufgrund höherer Füllgrade reduziert. Bei hohen Massenströmen sinkt trotz längerer Verweilzeiten die mechanische Beanspruchung, da das Material verstärkt in Bereiche mit geringerer Scherwirkung gelangt.

Die Zusammenführung der numerischen Ergebnisse mit den experimentell erfassten Veränderungen der Pastenqualität ermöglicht eine präzise Quantifizierung des Einflusses der Prozesseinstellungen. Ein zentrales Ergebnis bildet demnach die Erstellung einer Prozesskarte, die den Zusammenhang zwischen den Prozessparametern und der Dispersion zeigt. Eine hohe Drehzahl bzw. ein niedriger Durchsatz begünstigt die Zerkleinerung der Leitadditive. Jedoch sind diese Maßnahmen durch technische Limitierungen begrenzt. Die Erhöhung des Feststoffgehalts hat ebenfalls einen maßgeblichen Einfluss auf die Partikelzerkleinerung und dient deshalb als Ausgleichsmaßnahme, um den Dispersionsgrad weiter zu steigern bzw. eine Produktion bei höheren Durchsätzen zu ermöglichen.

Die Steigerung der Produktionskapazitäten bei gleichbleibender Produktqualität ließ sich mithilfe von Skalierbarkeitsstudien untersuchen. Dabei konnten Kriterien identifiziert werden, die eine Übertragung des Produktionsprozesses auf großtechnische Anlagen ermöglichen. Grundsätzlich lässt sich eine Erhöhung der Produktionskapazität über den Durchsatz realisieren. Dies hängt jedoch maßgeblich von der Schneckengeometrie ab. Abweichende Geometrien führen zu unterschiedlichen spezifischen mechanischen Belastungen. Eine volumetrische Skalierung anhand der spezifischen Förderrate (SFL) als Übertragungskriterium ist beispielsweise nur bei vergleichbaren mechanischen Belastungen möglich. Die Untersuchungen zeigen, wie sich kritische Qualitätsmerkmale, wie die elektrische Leitfähigkeit und die Porosität, im Durchsatzbereich von 0,4 bis 8,0 kg h^{-1} im Extruder übertragen lassen. Darauf aufbauend ließen sich entsprechende Kriterien für die Erhaltung der Prozessbedingungen im Extruder ausarbeiten.

Abschließend zeigte sich im Rahmen der digitalen Prozessabbildung, dass eine modellbasierte Beschreibung des Zerkleinerungsverhaltens sehr komplex ist. Durch Batchversuche unter kontrollierten Prozessbedingungen lässt sich die Prozesskinetik erfassen und darauf aufbauend relevante Materialparameter ableiten. Für den kontinuierlichen Prozess stellt die Erweiterung des entwickelten Kompartimentmodells des Extruders unter Einbeziehung der Populationsbilanzgleichung ein wertvolles Werkzeug zur umfassenden Prozessbeschreibung dar. Die Kopplung ermöglicht demnach die Abbildung sowohl der Prozesskinetik als auch des Materialverhaltens. Auf dieser Grundlage sind digitale Analysen zur Prozessauslegung möglich, die zu einer Steigerung der Gesamtprozesseffizienz beitragen.

Abstract

The present work discusses the process design of twin-screw-extruders for the continuous production of battery slurries, as well as their integration into the production chain. The focus lies on the analysis of the relationship between the setup of the process and the operational parameters on the material dispersion in the extruder. The aim is to establish a solid foundation for developing continuous manufacturing processes for battery slurries. The production of lithium-ion batteries involves various steps that affect critical factors, such as electrode structure, storage capacity, power output, and lifespan of the cells. As the first process step, the mixing process has a significant influence on the quality of subsequent production steps. Twin-screw extruders offer advantages in this context, including low fluctuation in quality and an adjustable, continuous operation.

Due to the large number of process parameters, the technical description of these devices requires a detailed analysis. Emphasis is placed on the integration of the twin-screw-extruder as a mixing module in continuous electrode manufacturing, and accordingly refining suitable process concepts for reliable and adaptable production. The goal is to distribute the conductive additives and binder system homogeneously to create a robust microstructure and functional electrical network. Therefore, the study includes investigating the influence of screw configuration, solids content, feed rate, and rotational speed on dispersing efficiency.

Describing the transport and mechanical stress of the pastes within the process is particularly challenging. The implemented flow simulations provide a detailed representation of material distribution, residence time, and stress under different operating conditions. The numerically determined shear rate serves as a metric for calculating mechanical energy input. This value depends largely on the screw speed and the filling level along the screw. Results show that higher rotational speed or a larger screw diameter leads to higher average shear. On the other hand, an increase in mass flow reduces shear due to higher fill levels. Despite longer residence times, mechanical stress decreases at high mass flow rates, as the material shifts predominantly into regions with lower shear intensity.

Combining the numerical results with the experimentally measured changes in paste quality allows for precise quantification of the influence of the process settings on the product. As a key outcome, a process map is generated which illustrates the relationship between

process parameters and the degree of dispersion, based on mechanical energy input. Measurements show that breakup of the conductive additives is more likely to occur at higher screw speeds or low throughputs; however, these parameters are limited by technical constraints. Alternatively, the degree of dispersion can be enhanced by increasing the solids content, which significantly influences the resulting particle size breakage. This serves as a compensatory action, allowing for production at higher throughputs and preserving quality.

A scalability study aimed to increase production capacity while maintaining consistent product quality. Based on the results, criteria were identified to allow the transfer of production to larger systems. Technically, increasing the production capacity of extruders can be achieved by ramping up the throughput. However, this is highly dependent on the screw geometry. Additionally, deviations in geometric properties result in different specific mechanical loads. Volumetric scaling using the specific feed load (SFL) as a transfer criterion is only feasible when comparable mechanical stresses are present. Investigations show that critical quality characteristics, such as electrical conductivity and porosity, can be transferred within an extruder throughput range of 0.4 to 8.0 kg h⁻¹, as long as the stress conditions are comparable. Based on this, corresponding scaling rules for maintaining process conditions in the extruder have been determined.

Finally, further process development and predicting product quality pose a challenge due to the complexity of describing material breaking behavior with a general model-based framework. Batch experiments conducted under controlled process conditions allow for the analysis of process kinetics and provide the basis for deriving relevant material parameters. Moreover, for continuous processes, extending the developed compartment model of the extruder by incorporating the population balance equation yields a valuable tool for describing the entire process. This coupling makes it possible to calculate both process conditions and material breaking behavior throughout the process. Based on this, digital analyses for process design become feasible, which contributes to an increase in overall process efficiency.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	i
Abstract	iii
Symbol- und Abkürzungsverzeichnis	viii
1 Motivation	1
1.1 Einleitung	1
1.2 Stand der Forschung	4
1.3 Zielsetzung	8
2 Grundlagen	11
2.1 Klassifizierung der Pasten	11
2.2 Rheologie der Pasten	12
2.3 Zerkleinern und Dispergieren	16
2.3.1 Haftmechanismen und Festigkeit	18
2.3.2 Beanspruchungsmechanismen	19
2.4 Mischprozesse	20
2.4.1 Batchmischer	20
2.4.2 Kontinuierliche Mischer	21
3 Material und Methoden	25
3.1 Batteriekomponenten	25
3.2 Mischmethoden	27
3.2.1 Batch Prozess	27
3.2.2 Extrusionsprozess	28
3.3 Messmethoden	32
3.3.1 Partikelgrößenverteilung	32
3.3.2 Rheologie	34
3.3.3 Elektrodenbeschichtung	34
3.4 Strömungssimulation	36

4	Extruder-Kennwerte und Prozessmodellierung	41
4.1	Stand der Technik	41
4.2	Kompartimentmodell des Extruders	42
4.3	Numerische Bestimmung der Kennwerte einzelner Schneckenelemente . . .	43
4.3.1	Vollgefüllte Schneckenelemente: Ermittlung der Druckkennwerte . .	44
4.3.2	Teilgefüllte Schneckenelemente: Ermittlung der Füllgradkennwerte .	46
4.4	Numerische Charakterisierung der lokalen mechanischen Beanspruchung . .	50
4.4.1	Einfluss des Füllgrads auf die Scherratenverteilung	52
4.4.2	Einfluss der Gestaltung des Kneters auf die Scherratenverteilung . .	53
4.5	Extruder Berechnungsalgorithmus	55
4.6	Digitale Prozessauslegung und Analyse	61
4.7	Schlussfolgerung: Digitaler Zwilling des Extruders	63
5	Prozesscharakterisierung	65
5.1	Einfluss der Schneckengeometrie	65
5.2	Einfluss der Kneteranzahl	71
5.3	Einfluss des Feststoffgehalts	73
5.4	Schlussfolgerung: Prozesscharakterisierung	79
6	Prozess-Scale-Up	81
6.1	Skalierungskriterien und ihre Anwendung	81
6.2	Simulationsgestützte Prozessskalierung	84
6.3	Skalierungseffekte auf die Pastenqualität	89
6.4	Schlussfolgerung: Prozessskalierungsansatz	94
7	Modellierung der Produktqualitätsänderung	95
7.1	Bruch- und Agglomerationsverfahren	95
7.2	Zeitgesteuerte Entwicklung der Dispersion im Batchverfahren	98
7.3	Anwendung der PBE im kontinuierlichen Extrusionsverfahren	105
7.4	Schlussfolgerung: Modellierung der Produktqualität	108
8	Zusammenfassung und Ausblick	109
	Anhang	115
	Literaturverzeichnis	117

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Symbole

$\dot{V}$	Volumenstrom
$\dot{\gamma}$	Scherrate
η	Viskosität
Λ	Förderungskennzahl
ϕ	Füllgrad
ρ	Dichte
τ	Scherspannung
φ	Feststoffanteil
φ_c	kritischen Feststoffanteil
φ_m	Perkulationsgrenze
d_p	SPH-Partikelabstand
D_s	Schneckendurchmesser
x^*	Äquivalentpartikeldurchmesser
x_{50}	Mittlerer Partikeldurchmesser
h	Schnecke-Wand-Abstand
L	Länge der Schnecke bzw. der Schneckenelemente
n	Drehzahl
p	Druck
t	Zeit
u	Geschwindigkeit
x	Partikeldurchmesser

Abkürzungen

AM	Aktives Material
CB	Ruß bzw. Carbon-Black
CDF	Summenverteilung (Cumulative distribution function)
CMC	Carboxymethylcellulose
DI	Dispersionsindex
PBE	Population Balance Equation
PDF	Normalverteilung (Probability density function)
SBR	Styrol-Butadien-Kautschuk
SEI	Spezifischer mechanischer Energieeintrag
SFL	dimensionslose Durchsatz
SPH	Smoothed Particle Hydrodynamics
TSE	Doppelschneckenextruder
TSE-11	Extrude: Thermo Scientific, Energy 11
TSE-16	Extrude: Thermo Scientific, Process 16
TSE-18	Extruder: Coperion, ZSK-18
TSE-24	Extruder: Thermo Scientific, TSE 24 MC

Kapitel 1

Motivation

1.1 Einleitung

Die zunehmende Tendenz zur globalen Elektrifizierung bringt eine deutliche Steigerung des Bedarfs an lokalen Energiespeichern und folglich einen Anstieg der Batterieproduktion weltweit mit sich [1, 2]. Die Innovationen in den Produktionstechnologien sowie der Einsatz neuartiger Materialien tragen wesentlich zur Erfüllung der hohen Energieanforderungen bei und ermöglichen eine agile Anpassung an die stetig wachsenden Marktanforderungen. Zu den zentralen Herausforderungen, die es bei der Weiterentwicklung von Lithium-Ionen-Batterien (LIB) zu verzeichnen gibt, zählen die Materialdegradation, die Betriebstemperatur, die Speicherkapazität sowie die Leistungsabgabe [3]. Viele dieser Punkte lassen sich bereits durch die Batteriefertigung beeinflussen. Außerdem ist es für eine nachhaltige Batterieindustrie entscheidend, eine längere Lebensdauer in Verbindung mit einer höheren Recyclingrate von Batteriematerialien zu realisieren [1, 2].

Insbesondere die Massenproduktion von Batterien gestaltet sich als äußerst herausfordernd, da sie stark empfindlich auf geringfügige Schwankungen in der Herstellung reagieren [2]. Die Produktionslinien für Batteriezellen bestehen in der Regel aus einer Abfolge diverser Prozessschritte, deren Ziel darin besteht, das maximale Potenzial der Batteriekomponenten auszuschöpfen. Die einzelnen Prozessschritte haben somit jeweils spezifische Auswirkungen auf die verschiedenen Qualitätsmerkmale der fertigen Zellen [1, 4].

Das in Abbildung 1.1 dargestellte Flussdiagramm veranschaulicht die herkömmliche Prozesskette in der Zellproduktion. [1, 5]

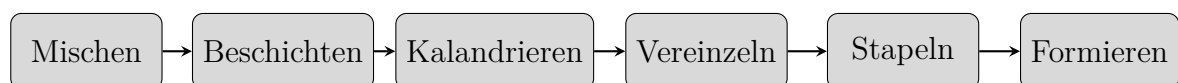


Abbildung 1.1: Übersicht der herkömmlichen Prozessschritte bei der Produktion von Lithium-Ionen-Batterien. Abbildung nach [1, 5].

Der Mischprozess stellt den ersten Schritt der Produktionskette dar und dient der Homogenisierung und gleichzeitigen Dispergierung der einzelnen Batteriekomponenten bzw. Bestandteile. Ziel ist eine gleichmäßige Verteilung aller Bestandteile, insbesondere der Additive. Hier erfolgt außerdem die Vernetzung des Materials mithilfe eines Bindersystems, um die erzeugte Mikrostruktur während des Herstellungsprozesses stabil zu halten. Unter Einsatz eines Lösungsmittels entsteht eine prozessfähige Elektrodenpaste, die im anschließenden Beschichtungsschritt auf den Stromableiter aufgetragen wird, um die Elektrodenfolien herzustellen. Die eingestellte Beschichtungsdicke und Feststoffgehalt beeinflussen dabei die erzielte Energiedichte maßgeblich. Durch Trocknung und Kalandrierung der Elektrodenfolien lassen sich die Porosität und die Schichtdicke der Elektroden einstellen. Die Fertigung der Batteriezellen erfolgt dann durch das Schneiden und Stapeln der fertigen Elektrodenfolien in mehreren Lagen zu einem Verbund. Nach der abschließenden Befüllung findet zum Schluss die Formierung zur Aktivierung der fertigen Batteriezellen statt. [1, 4, 5]

Jeder Prozess in der Kette hat einen wichtigen Einfluss auf die Leistung der fertigen Zellen. Folglich können Änderungen in einem einzelnen Prozessschritt zu großen Schwankungen in der Qualität der Elektroden führen. Batterieproduktionslinien sind daher auf präzise Verarbeitungsmethoden angewiesen, um eine gleichbleibend hohe Batteriequalität zu erreichen. Daher ist es von großem Interesse, die Beziehung zwischen den Prozessparametern und die Qualitätsmerkmale der Zwischenprodukte zu verstehen, um die Produktionslinien zu optimieren. [1, 6]

Li et al.[1] weisen in ihrer Analyse auf die Notwendigkeit der Weiterentwicklung der Prozesskette für die Batteriezellenherstellung hin. Dieser Entwicklungsbedarf ergibt sich aus der kontinuierlichen Entwicklung neuer Materialien. Deren Verarbeitungsverhalten ist in der Regel jedoch noch nicht ausreichend erforscht, um das volle Potenzial dieser Materialien ausschöpfen zu können. Deshalb führten die Autoren eine umfassende Bewertung der einzelnen Prozessschritte bei der Herstellung von Batteriezellen durch. Im Rahmen dieser Analyse identifizierten sie die limitierenden Faktoren in jedem Produktionsschritt und beleuchteten die Korrelation zwischen den Materialeigenschaften und dem Prozess. In der Produktionslinie ist zudem die Qualitätskontrolle als essenzieller Faktor zu berücksichtigen [7]. Zahlreiche kritische Qualitätskontrollpunkte hängen in hohem Maße vom Mischverfahren ab, wobei ihre Messung in der Regel erst nach der Aufbereitung der Pasten möglich ist. Beispiele hierfür sind die Rheologie und die Partikelgrößenverteilung der Elektrodenpasten [1]. Darüber hinaus kann eine minderwertige Paste zu weiteren Produktionsfehlern in der gesamten Produktionslinie führen, indem sie zum Beispiel Beschichtungsfehler und Haftungsprobleme verursacht. Gegenmaßnahmen wie eine strengere Prozessüberwachung oder die Einführung des kontinuierlichen Mischens als Alternative zum Batchverfahren haben sich in diesem Zusammenhang als vorteilhaft erwiesen. Diese

tragen dazu bei, die Ausschussrate am Ende der Produktionslinie zu senken und somit die Betriebskosten zu reduzieren sowie die Betriebszeit zu verbessern. [1]

Das Nassmischen von Batteriekomponenten im Elektrodenherstellungsprozess hat sich in der Industrie als etabliertes Verfahren bewährt [5], jedoch bestehen weiterhin Herausforderungen in Bezug auf die Qualität der Pasten und die Zuverlässigkeit des Verfahrens. Der Mischschritt bei der Batterieherstellung zielt zunächst darauf ab, Agglomerate aufzubrechen und gleichzeitig eine Homogenisierung der Suspension zu ermöglichen. Nichtsdestotrotz besteht Optimierungspotenzial und ein Bedarf zur Erweiterung des Kenntnisstandes bezüglich dieses Prozesses [1]. Verschiedene Autoren [1, 5, 8, 9, 10, 11] haben sich intensiv mit der Relevanz des Mischens für die Endqualität der Batteriezellen befasst und signifikante Pasteneigenschaften identifiziert. Diese sind besonders bei der Optimierung des Prozesses zu berücksichtigen, um einige der genannten Produktionsmängel zu überwinden. Hierbei spielen insbesondere die Rheologie, der Dispersionsgrad und die Benetzbarkeit der Pasten eine entscheidende Rolle.

Die Rheologie der Pasten gilt zunächst als limitierender Faktor für ihre Weiterverarbeitung [5]. Es ist erforderlich, dass die Pasten eine hohe Viskosität bei niedrigen Schergeschwindigkeiten aufweisen, um die Stabilität der Kompositschicht zu erhöhen, und gleichzeitig eine niedrige Viskosität bei hohen Schergeschwindigkeiten, um die Beschichtung zu erleichtern. Darüber hinaus kann die Qualität des Beschichtungsprozesses aufgrund einer unzureichenden Homogenisierung oder Kreuzkontamination der Elektrodenpasten leiden. Dies kann zu einer Beeinträchtigung der Benetzbarkeit der Elektrodenpasten während und nach der Beschichtung mit dem Stromableiter führen, was wiederum eine Delaminierung des Trockenfilms oder Rissbildung beim Trocknen verursachen kann [1]. Die Homogenität der Paste sowie der Dispersionsgrad nimmt zudem Einfluss auf die Energieleistung der Zellen. Um eine optimale Leitfähigkeit zu gewährleisten, ist es essenziell, dass die Leitadditive in den Elektrodenpasten nicht vollständig dispergiert sind. Abbildung 1.2 stellt schematisch diese Problemstellung dar.

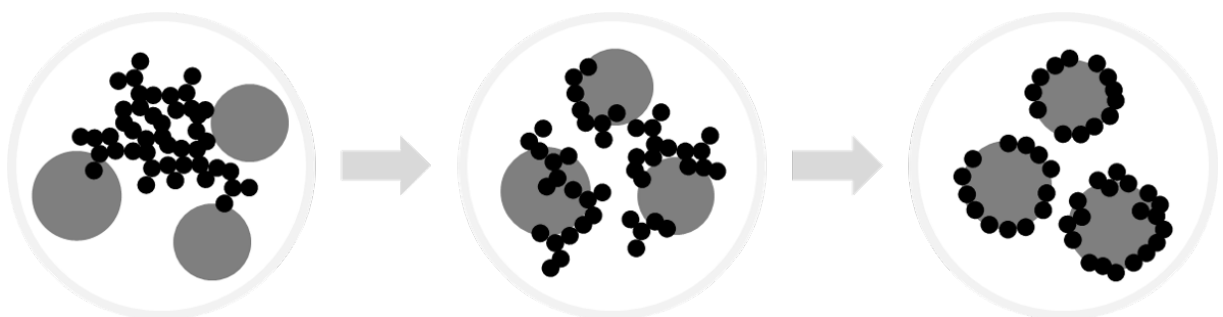


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung der Entwicklung der Dispersionsvorgang bzw. der möglichen Partikelstrukturen im Mischprozess bei der Elektrodenherstellung. Von links nach rechts nimmt der Energieeintrag zu. Darauf folgt der homogenisierte Zustand, dann die Netzwerkbildung durch Dispersion und schließlich die Oberflächenbesichtung durch Feinpartikel. Abbildung nach [10] und [11].

Ein teilweise ausgeflocktes System bildet auf natürliche Weise eine Kette von Additivpartikeln, die die Leitfähigkeit mehr unterstützen als diskret dispergierte Partikel [1]. Auch ein zu hoher Dispersionsgrad kann einen negativen Einfluss auf den Ionentransport in der Batterie haben, wodurch ihre Funktion beeinträchtigt werden kann [12, 10]. Schließlich ist die genaue Charakterisierung und folglich die Prozesssteuerung des Mischschrittes entscheidend für die Batteriefertigung.

Derzeit sind die Prozessabläufe während der Herstellung von Batteriepasten nicht vollständig erforscht. Die Produktionslinien erfordern daher einen hohen Entwicklungsaufwand, um das in den Elektrodenmaterialien enthaltene elektrische Kapazität möglichst vollständig auszuschöpfen. Wie bereits dargelegt, spielt außerdem die Prozessführung eine kritische Rolle in der Qualität der produzierten Pasten. In diesem Kontext bietet eine kontinuierliche Prozessführung bei großen Produktionsmengen viele Vorteile. Diese umfassen flexible Produktionsraten, reduzierte Anlaufzeiten und Produktionsschwankungen sowie eine geringere erforderliche Produktionsfläche und niedrigere Investitionskosten [1]. Die detaillierte Erforschung des Extrusionsverfahrens zur Herstellung von Batteriepasten stellt demnach einen vielversprechenden Ansatz zur kontinuierlichen Herstellung hochwertiger und konsistenter Elektrodenpasten dar. Die Kombination experimenteller Untersuchungen mit Strömungssimulationen erlaubt eine detaillierte Darstellung des Prozesses. Folglich lassen sich agile Strategien zur Prozessauslegung entwickeln, welche die Optimierung der Batteriepastenproduktion im Doppelschneckenextruder ermöglichen.

1.2 Stand der Forschung

Mischungsbedingte Produktionsfehler hängen stark von der Technik, der Ausrüstung, der Intensität, sowie der Dauer des Mischverfahrens ab [1]. Darüber hinaus lassen sich weitere technisch bedingte Fertigungsfehler, wie etwa Beschichtungsinkonsistenz oder -defekte, auf mögliche Inhomogenitäten zurückführen. Diese tragen außerdem zu Problemen bei der Weiterverarbeitung der Elektroden bei und sorgen somit für eine Erhöhung der Produktionsausschüsse bzw. Zelldefekte [5].

Der Einsatz eines Planetenmischers zeigte sich als eine geeignete Technologie für die industrielle Anwendung, wobei die Mischzeit je nach Menge und Qualität im Vergleich zu anderen Mixern verhältnismäßig hoch ausfällt [1]. Im diskontinuierlichen Verfahren spielen die Prozesseinstellung bzw. die Zugabereihenfolge eine entscheidende Rolle auf die Qualität der Elektroden [13]. Takeno et al. [13] weisen darauf hin, dass sich grundlegende Eigenschaften wie die elektrische Leitfähigkeit durch Anpassung der Mischschritte wesentlich verbessern lassen. Die Autoren argumentieren, dass sich durch eine Anpassung der Elektrodenformulierung bzw. der Mischungsreihfolge etwa die Viskosität reduzieren lässt, was wiederum eine leichtere Homogenisierung der Leitadditive begünstigt.

Neben der Formulierung ist auch die Mischintensität für die Dispersion von zentraler Bedeutung. Bockholt et al. [8] evaluierten mehrere Mischstrategien und analysierten anschließend die resultierenden Mikrostrukturen für unterschiedliche Mischintensitäten. Hierbei identifizierten sie Variationen in den resultierenden Netzwerken der Leitadditive und in den Porenverteilungen. Die Autoren diskutieren außerdem, dass eine hohe Mischintensität zur Ausbildung dichter Netzwerke beiträgt, welche förderlich für lokale Kontakte sind, während eine niedrige Mischintensität weitreichende Kontakte begünstigt. Dies entspricht der in Abbildung 1.2 gezeigten Entwicklung der Dispersion. Die Mischintensität und somit die verwendete Anlage nehmen demnach direkt Einfluss auf die spätere Mikrostruktur und Porenverteilung der Elektroden-schicht. Huber et al. [14] erörterten die Auswirkungen der Porengrößenverteilung auf die Schnellladeleistung von Anodenelektroden. Zu diesem Zweck betrachteten sie zwei verschiedene Batch-Mischtechnologien, Dissolver und Planetenmischer, in zwei Prozessvarianten. Jede Prozessvariante hatte einen signifikanten Einfluss auf die resultierenden Eigenschaften. Die Größe der Poren hängt dabei stark von der durch das hochintensive Mischen bedingten Zerkleinerung der Partikel ab [14].

Der Mischprozess stellt demnach einen komplexen Prozessschritt mit einer Vielzahl an Freiheitsgraden dar. Griebel et al. [15] führten eine umfassende Studie durch, um die Auswirkungen des Mischverfahrens auf die Qualitätsschwankungen in den nachgelagerten Schichten zu charakterisieren. Im Rahmen der Studie analysierten sie die Wirkung von Prozessparametern auf die Porosität, die Leitfähigkeit und die Dispersion der Additive. Dabei fokussierten sie sich auf den Feststoffgehalt, die Vormischung der Komponenten und die Prozesszeit bei verschiedenen Anlagen. Die Studien zeigen eindeutig, dass verschiedene Mischer sowie die Prozessführung die Pastenqualität unterschiedlich beeinflussen. Deshalb ist es entscheidend, die Mischwirkung der vorliegenden Anlage genauer zu charakterisieren und dabei Prozess- und Produktkorrelationen zu definieren.

Die Anwendung des Doppelschneckenextruders als kontinuierlichen Mischprozess zur Produktion von Batterieelektroden erweist sich als eine vielversprechende Technologie, insbesondere in einem industriellen Kontext und um Qualitätsschwankungen zu minimieren. Dies motivierte bereits diverse Autoren, sich mit der Übertragbarkeit bzw. Realisierbarkeit des Prozesses auf diese Prozessvariante näher zu befassen. [1, 16, 17, 18]

Im Rahmen ihrer Studie beschreiben Seeba et al. [16] die Herausforderungen beim Einsatz eines extruderbasierten Mischprozesses mit anschließender Direktbeschichtung für verschiedene NMC-basierte Kathodenformulierungen. Kritische Produkteigenschaften wie die Rheologie und die Partikelgrößenverteilung stellten zentrale Herausforderungen dar, insbesondere im Hinblick auf die Homogenität der Mischung und die Tendenz zur Bindermigration. Zur Bewältigung dieser Schwierigkeiten wurde ein mehrstufiges Mischverfahren entwickelt, das aus einer trockenen Vormischung im Batch-Modus, einer anschließenden nassen Vormischung im Knetter zur Granulation sowie einer finalen Extrusion zur Herstel-

lung einer verarbeitungsfähigen Paste bestand. Durch diesen strukturierten Prozessansatz konnte die Homogenität der Kathodenpaste deutlich verbessert und die Bindermigration reduziert werden, was zudem mit einer signifikanten Senkung der Produktionskosten einherging.

Die kontinuierliche Prozessführung erlaubt außerdem eine höhere Flexibilität hinsichtlich des Feststoffgehalts. Grundsätzlich besteht ein großes Interesse daran, den Lösungsmittelverbrauch in der Produktion zu reduzieren, da dieses als Hilfsstoff dient und die Produktionskosten für dessen Regenerierung und Trocknung stark erhöhen [19]. Haarman et al. [17] untersuchten den Einfluss des Feststoffgehalts auf die Prozessführung von NMC-Kathoden im Extruder und stellten dazu einen Zusammenhang zu den Veränderungen in der Dispersion der Leitadditive her. Die Autoren stellen die Vorteile der Durchführung des Prozesses mittels Extrusion in Bezug auf die Flexibilität des Prozessfensters dar. Haarman et al. diskutieren außerdem, dass eine Erhöhung des Feststoffgehalts sich unter Umständen negativ auf die elektrische Leitfähigkeit, die Porosität und wiederum die Lithiumdiffusion in den Zellen auswirken kann. Es besteht jedoch die Möglichkeit, als Gegenmaßnahme eine Anpassung sowohl der Prozessparameter als auch der Schneckenkonfiguration vorzunehmen, um der Einschränkung der Elektrodeneigenschaften entgegenzuwirken. In einer späteren Arbeit führten Haarman et al. [18] eine umfassende Untersuchung zur Beschreibung der Wechselwirkung verschiedener Prozesskombinationen bei der Extrusion von Kathodenpasten durch. In diesem Rahmen erfolgte die Untersuchung verschiedener Prozessauslegungen, wie die Zugabe von trockenem oder gelöstem Binder, sowie der Vergleich zwischen zwei Schneckenkonfigurationen. Die Autoren argumentieren, dass der Volumenstrom einen signifikanteren Einfluss auf die Verweilzeit im Extruder hat, während die Schneckendrehzahl und die Schneckenkonfiguration nur eine marginale Auswirkung aufweisen. Dennoch lassen sich die Auswirkungen der Verweilzeit auf den Prozess durch eine Adaption der Drehzahl partiell kompensieren.

Wie bereits dargelegt, stellt die Qualitätsverfolgung im Kontext der Batterieproduktion, insbesondere beim Mischvorgang, eine signifikante Herausforderung dar. Während bei diskontinuierlichen Verfahren die Qualität der einzelnen Batches unterschiedlich sein kann, ist diese bei kontinuierlichen Anwendungen in der Regel robuster und für weniger Schwankungen anfällig. Otte et al. [20] präsentierten eine Strukturmatrix, welche die Einflüsse der verschiedenen Prozessparameter auf die Qualität der Pasten bei kontinuierlichem Mischen mit Extrudern beleuchtet. Die Analyse ergab, dass die Schneckenkonfiguration und -geometrie, die Geschwindigkeit und der Durchsatz signifikante Auswirkungen auf die Qualität der Pasten haben. Zudem zeigte sich, dass die Viskosität der Pasten sowie deren Partikelgrößenverteilung und Homogenität stark von den Prozessparametern abhängen. Weitere Einflussfaktoren hierfür sind die Formulierung und der Feststoffgehalt der Pasten. Während verschiedene Autoren einzelne Zusammenhänge und Herausforderungen in der

Elektrodenproduktion adressieren, bleibt das Gesamtverständnis der Prozesse aufgrund der Vielzahl an Einflussgrößen bislang unzureichend. Insbesondere die komplexen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Prozessparametern sind noch nicht vollständig erfasst. Aufgrund der eingeschränkten Informationen und Messmöglichkeiten innerhalb des Verfahrensraums werden Extruder grundsätzlich als Blackbox betrachtet. Daher besteht ein erhebliches Interesse daran, die Auswirkungen unterschiedlicher Prozessbedingungen auf das Materialverhalten und die resultierenden Elektrodeneigenschaften vertieft zu untersuchen.

Der Einsatz von Prozesssimulationen erlaubt die digitale Betrachtung des Prozesses sowie eine detaillierte Analyse der Wechselwirkungen zwischen dem Produkt und dem Prozess [21]. Dennoch ist aufgrund der hohen Anzahl an Freiheitsgraden im Extrusionsprozess die Prozessauslegung oft sehr komplex [1, 20, 22, 23]. Hierfür bestehen bereits verschiedene Modelle zur Annäherung bzw. Vorhersage des Prozessverhaltens von Extrudern. Diese nutzen überwiegend einfache Gleichungen zur Beschreibung der komplexen Wechselwirkungen zwischen den Betriebsparametern. Simulationsanwendungen dienen in diesem Zusammenhang der Reduktion des experimentellen Aufwands, um einerseits die Kosten für die Prozessauslegung und -optimierung zu senken und andererseits die Entwicklungszeiten zu minimieren [24]. Einige von diesen Anwendungen sind unter anderem Akro-Co-Twin Screw, Sigma, Polyflow, Morex und Ludovic [25, 24, 26, 27, 28]. Viele dieser Anwendungen eignen sich für die Berechnung von Temperaturprofilen, sowie temperaturbedingten Produktänderungen, Druckverläufen entlang des Prozesses und Approximationen des Füllgrads. Ein weiterer Vorteil der Verwendung dieser Art von Anwendungen liegt in der flexiblen Evaluierung verschiedener Schneckenkonfigurationen und teilweise in der Simulation einzelner Schneckenelemente für eine detailliertere Analyse [24]. Darüber hinaus bieten viele dieser Anwendungen die Möglichkeit, ein Scale-Up zu modellieren, statistische Versuchsplanungen (DOEs) zu erstellen und sicherheitstechnische Prozessgrenzen für verschiedene Prozesskombinationen zu ermitteln. [29].

Die Integration derartiger digitaler Ansätze für die kontinuierliche Batteriepastenherstellung bzw. zur Beschreibung der Dispersion im Extruder ist wenig erforscht. Die komplexe Geometrie und die schnelle Rotation der Teile stellen außerdem eine Herausforderung hinsichtlich der Rechenleistung und Genauigkeit dar. Deshalb ist die genaue Auflösung der Materialverteilung im Extruder derzeit noch schwer umsetzbar und Gegenstand aktueller Forschung [22]. Da Doppelschneckenextruder oft nicht vollständig gefüllte Bereiche aufweisen, ist die numerische Charakterisierung der Strömungszustände in partiell gefüllten Schneckenteilen von hoher Relevanz für eine genauere Prozessauslegung.

1.3 Zielsetzung

Die vorliegende Arbeit untersucht die Prozessauslegung des kontinuierlichen Mischverfahrens zur Herstellung von Elektrodenpaste für die Batterieproduktion. Ziel dabei ist es, eine übergreifende Prozessbeschreibung zu erarbeiten, mit der sich die Auswirkung von Prozessänderungen auf die Produktqualität und insbesondere auf die Dispersion im Doppelschneckenextruder bewerten lässt.

Durch die Kombination von Simulationen und Experimenten lassen sich sowohl die Prozessbedingungen gezielt analysieren als auch das Materialverhalten im Prozess quantifizieren. Abbildung 1.3 gibt hierzu einen Überblick über die verwendeten Ansätze und Methoden.

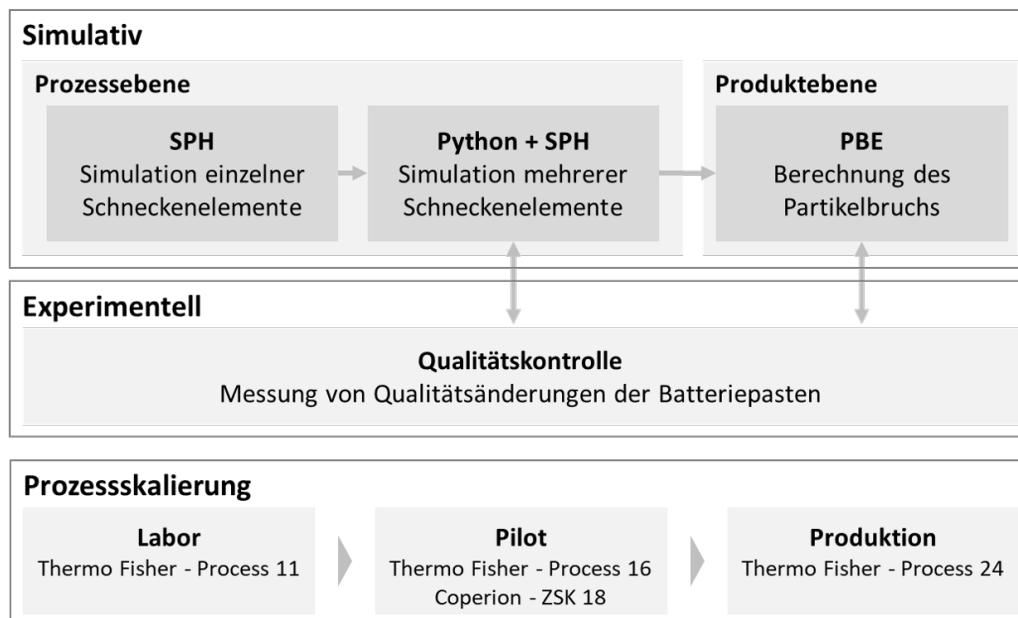


Abbildung 1.3: Unterteilung der Schritte zur Prozessauslegung inklusive schematische Darstellung des Aufbaus des digitalen Zwillings und dessen Implementierung zur angestrebten Prozessentwicklung.

Ein zentraler Bestandteil dieser Arbeit ist dabei die simulationsgestützte Prozessauslegung in Form eines digitalen Zwillings. Die einzelnen Module, die in Abbildung 1.3 dargestellt sind, entsprechen den folgenden Kapiteln dieser Arbeit und dienen der konzeptionellen Umsetzung des gesamten digitalen Zwillings.

Bei den simulativen Methoden findet zunächst eine Unterscheidung zwischen Prozess- und Produktsimulation statt. Auf der Prozessebene ermöglicht die Implementierung numerischer Strömungssimulationen mittels Smoothed Particle Hydrodynamics (SPH) die Ermittlung charakteristischer Kenngrößen der einzelnen Schneckenelemente. Diese kommen anschließend bei der Berechnung (Python+SPH) der Interaktion zwischen mehreren Schneckenelementen zum Einsatz. Auf Produktebene erfolgt die Berechnung der Produktänderung hinsichtlich der Dispersion der Additive mithilfe der Populationsbilanz-

gleichung (PBE), welche die Prozessbedingungen miteinbezieht. Dies ermöglicht es, die Auswirkungen des Prozesses auf die Zerkleinerung von Agglomeraten zu erfassen. Ergänzend zur simulationsgestützten Prozessanalyse erfolgen experimentelle Messungen der Pastenqualität, um die erarbeiteten Erkenntnisse zu verifizieren.

Der digitale Zwilling erlaubt demnach die Überprüfung des Prozessverhaltens unter verschiedenen Betriebszuständen und darauf aufbauend eine gezielte Anpassung des Prozesses. Auf dieser Grundlage sind folgende Forschungsfragen zu untersuchen:

Charakterisierung des Einflusses einzelner und mehrerer Extruderelemente auf die Strömung und die mechanische Belastung im Prozess.

Die Auslegung des Extrusionsprozesses hängt von einer Vielzahl an Prozess- und Materialparametern ab. Die Untersuchung des Einflusses einzelner Prozessparameter auf den Extrusionsprozess ist daher von großer Bedeutung. Besonders bei der Herstellung von Batteriepasten ist eine genaue Bewertung des Einflusses einzelner Prozessparameter auf die Mischeffizienz der Batteriepasten erforderlich, um die Änderungen in der Qualität der Batteriepasten unter Variation der Betriebspunkte gezielt steuern zu können.

Die Schneckenkonfiguration hat einen großen Einfluss auf den Materialtransport und damit auf die Mischeffizienz des Prozesses. Die Vermessung sowie die optische Erfassung des Innenraumes eines Extruders ist ohne Einschränkung der Strömung sehr schwierig. Hierzu lassen sich spezielle Messeinrichtungen anwenden, die jedoch nicht alle Betriebszustände abbilden können. Eine weitere Möglichkeit stellt die numerische Untersuchung dar. Mithilfe von Strömungssimulationen wird hierbei die Materialverteilung im Verfahrensteil berechnet. Zunächst erfolgt die Simulation einzelner Schneckenelemente zur Charakterisierung des geometriebedingten Druckaufbaus sowie des Füllgradverhaltens bei unterschiedlichen Prozessparametern. Anschließend erfolgt eine Untersuchung mehrerer Schneckenabschnitte, um die Wechselwirkung zwischen verschiedenen Anordnungen und Kombinationen von Elementen zu ermitteln. Dies beinhaltet die Ermittlung einer optimalen Schneckenkonfiguration sowie die Identifikation der Prozessgrenzen.

Bestimmung von prozessübergreifender Betriebsparameter

Bei der Extrusion sind zahlreiche prozesstechnische Einstellungen umsetzbar, beispielsweise durch Anpassung der Drehzahl, des Volumenstroms, des Feststoffgehalts und der Schneckenkonfiguration. Diese Parameter haben jedoch unterschiedliche Auswirkungen auf die Produktqualität. Zunächst sind die Durchführbarkeit der Produktion und die Prozessgrenzen zu überprüfen. In diesem Zusammenhang erfolgt eine Untersuchung der Auswirkung der verschiedenen Prozessparameter, die anschließend in Form einer Prozesskarte dargestellt wird. Dies ermöglicht eine gezielte Auslegung des Prozesses bei verschiedenen Prozessführungen.

Evaluation der Skalierbarkeit des Prozesses

Schließlich ist die Skalierbarkeit des Verfahrens zu untersuchen. Dabei ist zu unterscheiden zwischen der Erhöhung des Produktionsdurchsatzes und der Übertragung der Produktqualität auf andere Anlagengrößen. Die Übertragung der Pastenqualität auf einen Extruder setzt ähnliche Strömungsverhältnisse und spezifischen Energieeinträge in den jeweiligen Anlagen voraus.

Qualitätsübertragung von Batchmischer auf Extruder

Während das Mischverfahren im Batch für Batteriepasten in der Industrie bereits eine etablierte Methode darstellt, besteht hinsichtlich des Prozessverständnisses für wechselnde Formulierungen und neuartige Materialien noch Forschungsbedarf. Im Fokus steht daher die Ausarbeitung eines Konzeptes, um den Dispersionsmechanismus zu charakterisieren und Mischzeiten zu evaluieren. Dieser Ansatz zielt darauf ab, die tendenziell langen Anfahrzeiten im Prozess zu verkürzen und somit die gesamte Mischzeit zu reduzieren. Zu diesem Zweck ist es erforderlich, den Bruchmechanismus der leitfähigen Additive im Batchverfahren zu ermitteln, beispielsweise für Graphitanoden. Dies ermöglicht der Verbesserung der Dispersionsqualität und der Optimierung der Prozesszeit. Des Weiteren fungiert die Charakterisierung des Batch-Prozesses als Grundgerüst zur Überführung der Qualitätsparameter des Batch-Mischens auf das kontinuierliche Mischen in Extrudern.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Klassifizierung der Pasten

In der Aufbereitung von Feststoffen in Flüssigkeiten ist der Feststoffanteil maßgeblich für die Prozessauslegung, sowie die Beschreibung der auf die Partikel einwirkenden Kräfte. Beim Prozessieren nimmt zudem die Feststoffkonzentration signifikanten Einfluss auf den Transport, die Stabilität und die Beanspruchung der Partikel. In diesem Zusammenhang werden insbesondere hydrodynamische und interpartikuläre Kräfte ins Medium eingetragen. [30, 31, 32]

Suspensionen und pastöse Medien unterscheiden sich im Wesentlichen durch ihren Feststoffanteil und folglich in ihrer Viskosität. Flüssige Medien haben in der Regel einen geringen bis mittleren Feststoffgehalt und neigen zur Sedimentation. Pastöse Medien sind dickflüssig und weisen einen höheren Feststoffgehalt auf. Aufgrund ihrer Konsistenz behalten sie teilweise ihre Form bei und sind oft nicht mehr frei fließend, sondern eher viskos und formstabil. [30, 31]

Die Klassifizierung von Medien erfolgt in der Regel anhand ihrer Fließeigenschaften, wie etwa die Viskosität, sowie des jeweiligen Feststoffgehalts. Es ist jedoch schwierig, eine allgemeingültige Definition zu finden, da die entsprechenden Übergänge von den Materialeigenschaften abhängen [30, 33, 31, 10]. Eine mögliche Aufteilung ergibt sich nach dem Feststoffanteil φ in der Mischung wie folgt:

Klasse:	← Suspension →			← Slurry →			← Paste →		← Granulate →		
φ	0 %	10 %	20 %	30 %	40 %	50 %	60 %	70 %	80 %	90 %	100 %

- **Suspensionen** sind heterogene Gemische aus einer Flüssigkeit und darin fein verteilter Feststoffe. Die Feststoffkonzentration ist dabei gering und das rheologische Verhalten der kontinuierlichen flüssigen Phase wenig gestört. Suspensionen neigen daher stark zur Sedimentation und Phasentrennung. [33, 31]
- **Slurries** sind Gemische von Feststoffen in Flüssigkeiten, wobei der Feststoffgehalt höher ist als in der Suspension und daher ein pastöses Verhalten aufweist. Der Feststoffgehalt liegt dabei unter einer sogenannten kritischen Feststoffkonzentration φ_c , bei dem nicht newtonsches Fließverhalten auftritt. [33, 31]
- **Pasten** sind Gemische mit hohem Feststoffgehalt, deren Konsistenz nicht mehr als fließfähig, sondern als streichfest zu bezeichnen ist. Der Feststoffanteil in Pasten befindet sich typischerweise über φ_c und unterhalb der Perkulationsgrenze φ_m bzw. die Konzentration, an dem die Partikelkontakte dominieren. [33, 31]
- **Granulate** entstehen, wenn die Feststoffe im Gemisch nicht ausreichend mit Flüssigkeit gesättigt und dadurch nur partiell benetzt sind. Der Feststoffanteil liegt dabei über φ_m . Zudem führt die Einwirkung von beispielsweise Flüssigkeitsbrücken zur Kumulation bzw. Agglomeration des Materials. [33]

Aufgrund der hohen Feststoffkonzentration liegen die Elektrodenpasten in den vorliegenden Untersuchungen im Bereich der dicken Suspensionen bzw. von Slurries bis Pasten (40 - 60 Gew. %). In diesem Kontext muss der Partikelabstand demnach gleich oder kleiner als die durchschnittliche Partikelgröße sein. Dies resultiert in einem erheblichen Einfluss der Partikelkonzentration auf die kontinuierliche Phase, wodurch nicht newtonsche Fließeigenschaften auftreten. Nichtsdestotrotz lässt sich argumentieren, dass die Rheologie der Pasten weiterhin maßgeblich von den hydrodynamischen Wechselwirkungen abhängt [33, 31].

2.2 Rheologie der Pasten

Das Fließverhalten konzentrierter Suspensionen bzw. pastöser Medien umfasst ein breites Spektrum von Phänomenen, die das Fließen des Materials begünstigen oder behindern können [31, 34]. Die Rheologie beschreibt dabei das Verhalten eines Fluids unter dem Einfluss relativer Bewegung innerhalb eines Strömungsfeldes, insbesondere unter Scherbeanspruchung. Zur Veranschaulichung der hierbei relevanten einwirkenden Kräfte ist in Abbildung 2.1 eine schematische Darstellung eines finiten Volumens in einer Scherströmung zwischen zwei Platten ersichtlich.

Die Scherrate $\dot{\gamma}$ gibt die zeitliche Änderung der Deformation durch die Scherung γ wieder. In dem dargestellten Schema entspricht diese beispielsweise der relativen Geschwindigkeit

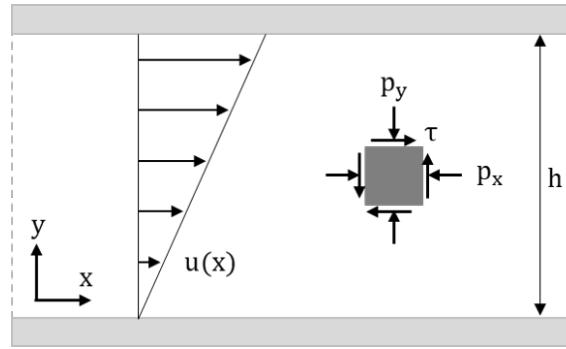


Abbildung 2.1: Zwei dimensional schematische Darstellung der einwirkenden Kräfte (Druck $p_{x,y}$ und Scherspannung τ) auf ein finites Volumen unter einfacher Scherströmung. Abbildung nach [34]

u und dem Abstand h zwischen den Platten. Für ein infinitesimales Volumen gilt demnach, dass der Scherratentensor den Gradienten der Geschwindigkeit entspricht, gemäß:

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{u}{h} = \nabla \vec{u} \quad (2.1)$$

Die Viskosität η eines Fluids ist ein Maß, das den Fließwiderstand bzw. die innere Reibung im Fluid darstellt und folglich die Änderung der Scherspannung τ unter Wirkung einer definierten Scherrate beschreibt. Dies ist definiert durch:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (2.2)$$

Den Zusammenhang zwischen Viskosität und Scherrate bestimmt das Fließverhalten des Fluids. Newtonsche Flüssigkeiten besitzen beispielsweise eine konstante Viskosität, sodass ihr Fließverhalten sich unabhängig von der auf sie ausgeübten Kraft (Scherspannung) verändert. Demnach besteht eine lineare Beziehung zwischen Scherspannung und Schergeschwindigkeit. Hingegen weisen nicht-newtonsche Flüssigkeiten eine variable Viskosität auf, die sich bei unterschiedlichen Krafteinwirkungen modifiziert. Dementsprechend hängt ihr Fließverhalten von der Scherrate ab. Abbildung 2.2 stellt hierzu eine schematische Übersicht des Einflusses der Scherrate $\dot{\gamma}$ auf die dynamische Viskosität η unterschiedlicher rheologischer Materialeigenschaften dar. [34]

Bei der sogenannten Scherverdünnung, auch als Strukturviskosität bezeichnet, nimmt die Viskosität mit zunehmender Scherrate ab. Bei der Scherverdickung, auch als Dilatation bezeichnet, nimmt sie hingegen mit der Scherrate zu. Zudem tritt beispielsweise bei dem sogenannten Bingham-Verhalten der Fließbeginn erst nach Überschreiten einer Grenzschubspannung ein. Darüber hinaus kann die Viskosität in einigen Fällen zusätzlich eine zeitliche Komponente aufweisen. So nimmt beispielsweise bei Thixotropie die Viskosität unter konstanter Scherung mit der Zeit ab, wohingegen sie bei Rheotropie unter konstanter Scherung zunimmt. [34]

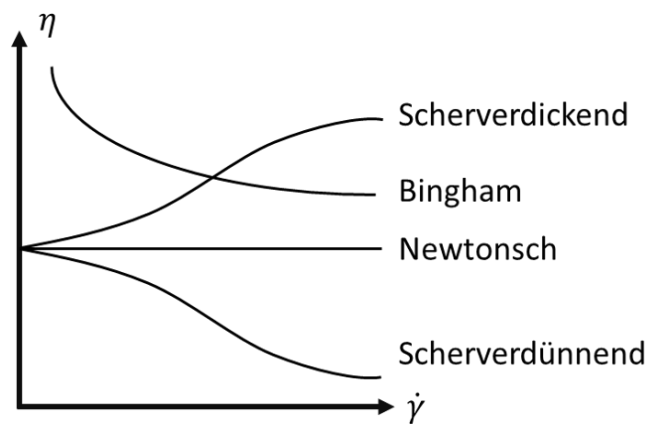


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des Einflusses der Scherrate $\dot{\gamma}$ auf die dynamische Viskosität unterschiedlicher rheologischer Materialeigenschaften. [34]

Die Partikelkonzentration und die materialspezifische Beschaffenheit, wie etwa die Morphologie der Partikel, haben ebenfalls einen signifikanten Einfluss auf das Fließverhalten viskoser Pasten. Diesbezüglich tragen insbesondere die Partikelgröße und die Partikelform maßgeblich zu den unterschiedlichen rheologischen Verhalten der Pasten bei. In polydispersen Systemen hat zusätzlich die Verteilung der Partikelgrößen einen Einfluss auf die Rheologie [31, 30].

Pastöse Medien weisen tendenziell einen Scherverdünnungseffekt auf, d.h. bei niedrigen bis mittleren Scherraten findet eine Verdünnung der Suspensionen statt. [31] Mit zunehmender Scherrate zeigt sich jedoch erst ein newtonsches Plateau, gefolgt von einem Scherverdickungsbereich. Dies ist in Abbildung 2.3a dargestellt. Hierbei spielt der Feststoffgehalt eine kritische Rolle, inwieweit die jeweiligen Effekte ausgeprägt sind. Je niedriger die Feststoffkonzentration ist, desto eher zeigt sich ein newtonsches Fließverhalten. Im Gegensatz dazu nimmt mit steigender Feststoffkonzentration die Viskosität deutlich zu, wodurch gleichzeitig die Schereffekte deutlicher hervortreten. Zudem tritt mit zunehmender Feststoffkonzentration das Plateau bei höheren Viskositätswerten auf, bevor es zum Übergang in den scherverdickenden Bereich kommt. [31, 30] Eine mögliche Erklärung für die Änderung des rheologischen Verhaltens aufgrund des Feststoffgehalts lässt sich durch die verschiedenen physikalischen Wechselwirkungen im Medium beschreiben. Cousset und Ancy [33] geben hierzu eine schematische Übersicht (siehe Anhang A.1) mit einer detaillierten Klassifizierung dieser Interaktionen. Bei niedrigem Feststoffgehalt und niedriger Scherung liegen beispielsweise brownische Molekularbewegungen vor, während mit steigendem Feststoffgehalt kolloidale Effekte auftreten, wie etwa eine Fließgrenze. Mit steigender Scherrate findet in beiden Fällen ein Übergang zu hydrodynamischen Effekten statt. In diesem Bereich tritt durch die Energie-Dissipation erneut newtonsches Verhalten auf. Bei sehr hohen Scherraten kommt es darüber hinaus jedoch häufiger zu Partikelkollisionen. Diese führen wiederum zu einer Erhöhung des Fließwiderstands und somit der Viskosität.

Dieser Effekt fällt ebenfalls bei steigender Feststoffkonzentration verstärkt auf. [33]

Abbildung 2.3b stellt analog die Auswirkungen der Feststoffkonzentration auf die relative Viskosität schematisch dar.

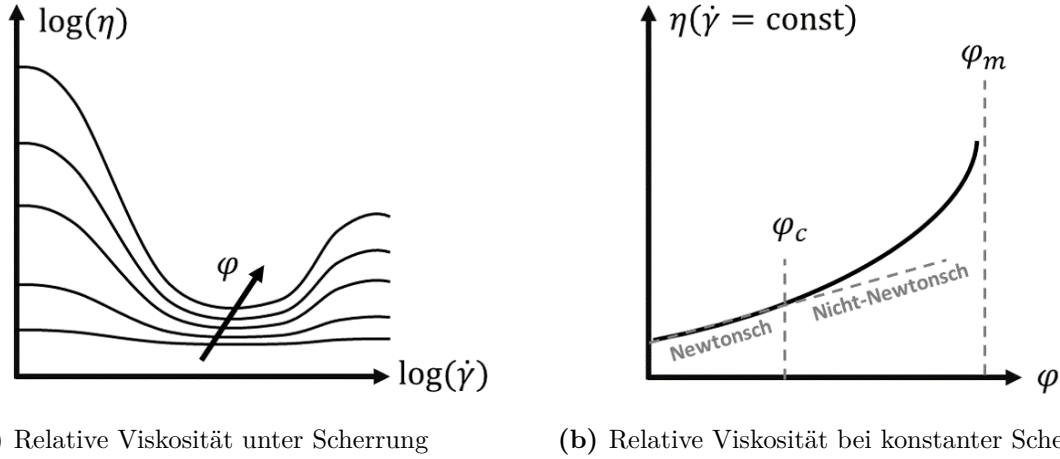


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des Einflusses des Feststoffgehaltes auf den Verlauf der Viskosität (rheologisches Verhalten) einer Suspension unter Scherrung (a). Darstellung der Entwicklung der Viskositätswerte bei konstanter Scherrung mit zunehmendem Feststoffgehalt φ (b). Kennzeichnung der kritischen Feststoffkonzentration φ_c und der Perkulationsgrenze φ_m . Abbildungen nach [31]

Hierbei ist zu erkennen, dass bei konstanter Scherrate die Viskosität der Pasten mit steigender Feststoffkonzentration zunimmt. Zunächst ergibt sich ein annähernd linearer Anstieg der Viskositätswerte bis zu einer kritischen Feststoffkonzentration φ_c . Unterhalb dieses Grenzwertes wird das Fließverhalten überwiegend durch die Rheologie der kontinuierlichen Phase, in der Regel Wasser, bestimmt. Infolge der starken Verdünnung zeigen die Suspensionen daher ein nahezu newtonsches Verhalten. Oberhalb von φ_c steigt die Viskosität mit dem Feststoffgehalt stärker an, bis zu einem oberen Grenzwert (φ_m). In diesem Bereich ist das nicht-newtonsche Verhalten stärker ausgeprägt, weshalb dessen Effekte stetig an Bedeutung gewinnen. Wie in Abschnitt 2.1 beschrieben, lässt sich φ_m durch die Perkulationsgrenze oder theoretisch durch die maximale Packungsdichte beschreiben. Coussot und Ancy [33] beschreiben den Übergang von den sogenannten weichen Suspensionen (φ_c) hin zu harten Suspensionen (φ_m) durch einer Reibungszone. Diese kennzeichnet bei niedrigerer Scherrung den Übergang von kolloidalen Wechselwirkungen zu Reibung zwischen Partikeln mit steigender Feststoffkonzentration. In der Reibungszone gewinnen außerdem die Partikelinteraktionen an Bedeutung. Dabei nimmt die Energiedissipation mit sinkendem Partikeldurchmesser ab, was zu einer Steigerung der Viskosität führt. [33] Die Rheologie erweist sich folglich als ein maßgeblicher Qualitätsparameter für die Kennzeichnung der Stabilität, sowie der Verarbeitbarkeit der Pasten. Zusätzlich fungiert jedoch die rheologische Charakterisierung der Pasten als Mittel zur Beschreibung der auf die Partikel einwirkenden Spannung im Prozess, welche wiederum Einfluss auf die Dispersion der Partikel nimmt.

2.3 Zerkleinern und Dispergieren

Die Dispersion von Feststoffen in einem flüssigen Medium beschreibt die Verteilung der Partikel in einer Flüssigkeit, sowie die Verteilung der einzelnen Komponenten untereinander. Das Dispergieren erfolgt durch verschiedene physikalische Mechanismen wie Benetzung, Deagglomeration und schließlich Stabilisierung. Der Dispergiervorgang setzt sich demnach aus der Verteilung bzw. Homogenisierung des Materials, sowie durch die Zerkleinerung zusammen. Liegen beispielsweise Agglomerate vor, führt die Deagglomeration bzw. der Bruch in kleinere Partikel zu einer besseren Verteilung des Materials. Dies ist in Abbildung 2.4 schematisch dargestellt. Darüber hinaus ist die Konzentration der Feststoffe entscheidend für die Ausprägung der dominierenden Wechselwirkungen, welche die Dispergierung begünstigen oder einschränken können. [33, 10]

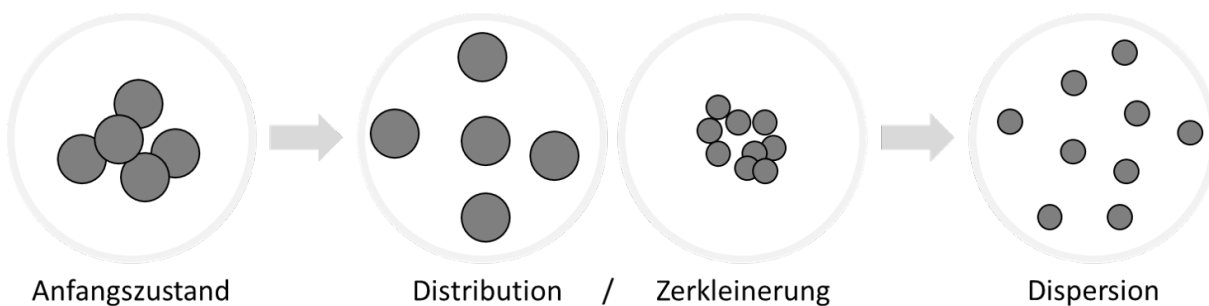


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der bei der Dispersion von Agglomeraten bzw. von zusammenhängenden einzelnen Partikeln wirkenden Mechanismen: Distribution und Zerkleinerung. Abbildung nach [35, 36, 37]

Die Dispergierbarkeit eines Feststoffes in einer Flüssigkeit hängt maßgeblich von seiner Benetzbarkeit ab. Entscheidend hierfür ist die Grenzflächenspannung zwischen Feststoff und Flüssigkeit. Die Benetzungseigenschaften lassen sich durch den Einsatz von Tensiden oder Dispergiermitteln verbessern, indem die Oberflächenspannung herabgesetzt und die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Materialien angepasst werden. [38]

Darüber hinaus beeinflussen auch Faktoren wie Partikelgröße und Oberflächenbeschaffenheit die Dispersion, indem sie die interpartikulären Kräfte zwischen den Partikeln unterschiedlich stark beeinflussen. Der Einfluss von Adhäsionskräften ist vor allem bei fein verteilten Stoffen besonders groß, weshalb diese häufig in Form von Agglomeraten vorliegen. [39] Die Dispersion der Agglomerate erfordert mechanische Energie, um große Cluster (Anhäufung von Agglomerate) in kleinere Agglomerate oder Aggregate aufzubrechen. Durch Rühren mit hoher Geschwindigkeit, Mahlen oder Ultraschallbehandlung lassen sich die Agglomerate auflösen und feiner verteilen. Die Wahl der Methode hängt von der Partikeleigenschaften und der gewünschten Dispergierwirkung ab. [36]

Im Rahmen dieser Arbeit bezeichnet der Begriff Partikel sowohl einzelne Materialkörner als auch Agglomerate und deren Untereinheiten. Dazu gehören Primärpartikel, Aggre-

gate sowie kleine und große Agglomerate und Einzelkörner. Entscheidend ist, dass diese Partikeleinheiten isoliert betrachtet werden können. Eine schematische Darstellung der einzelnen untersuchten Partikelklassen ist in Abbildung 2.5a ersichtlich.

Die Zerkleinerung von Agglomeraten lässt sich grundsätzlich auf drei Bruchmechanismen zurückführen: Erosion, Bruch und Zersplitterung [10, 40, 41]. Abbildung 2.5 stellt die verschiedenen Brucharten von Agglomeraten unter mechanischer Beanspruchung schematisch dar. Beim Bruchvorgang treten meist Kombinationen dieser Mechanismen auf, wobei der dominierende Effekt von den Materialeigenschaften sowie der Energieeinleitung abhängt. [10, 42]

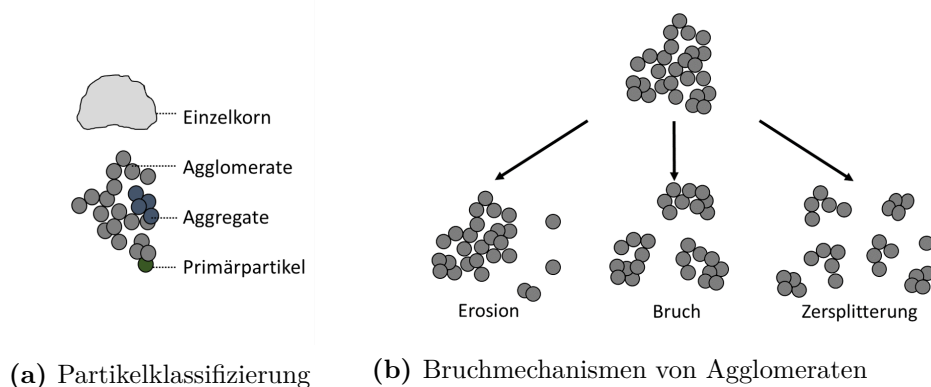


Abbildung 2.5: Abstufung der untersuchten Partikel (a) in die Unterkategorien Einzelkorn, Agglomerat, Aggregat und Primärpartikel. Schematische Darstellung der Bruchmechanismen (b) von Agglomeraten. Unterscheidung zwischen Erosion, Bruch und Zersplitterung. Abbildung nach [10]

Der Prozess der Erosion beschreibt die Abspaltung einzelner, kleinerer Aggregate oder Partikel aus den Oberflächen von Agglomeraten. Demzufolge entstehen zusätzlich zu den bestehenden Agglomeraten eine Vielzahl kleinerer Feinanteil. Der Bruchprozess umfasst hingegen eine gleichmäßige Spaltung der Agglomerate in kleinere Agglomerate, etwa gleicher Größe. Bei einer weiteren Reduktion der Partikelgröße bzw. der Teilung der Agglomerate in Einzelaggregate handelt es sich dann um einen sogenannten Zersplitterungsprozess [10].

Nach der erfolgreichen Dispergierung der Partikel ist es in den meisten Fällen notwendig, die Dispersion zu stabilisieren, um einer Reagglomeration der feinen Partikel entgegenzuwirken. Dies kann beispielsweise durch den Einsatz von Hilfsstoffen wie geladener Partikel zur elektrostatischen Stabilisierung oder Polymeren bzw. Tensiden zur sterischen Stabilisierung erfolgen. [36]

Die Prozessbedingungen, sowie die Materialeigenschaften beeinflussen maßgeblich die Intensität der Dispergier- und Agglomerationsvorgänge. Beim Mischen beispielsweise wirken sich die Partikelkonzentration, Partikelgröße, die Beanspruchung sowie die Art des Mischers auf die Kinetik des Prozesses aus [36]. Demnach ist ihre Charakterisierung für die Prozessauslegung und folglich die Erlangung der erzielten Produktqualität entscheidend.

2.3.1 Haftmechanismen und Festigkeit

Die Festigkeit eines Feststoffes ist eine für ihre Verarbeitbarkeit maßgebliche Eigenschaft. Bei Agglomeraten hängt diese unter anderem von ihrer Porosität, sowie von der Größe ihrer Partikeln ab [40, 39, 43]. Für Dispersionsanwendungen ist demnach die Festigkeit besonders relevant, da diese ein Maß für die erforderliche Kraft bzw. Energie gibt, um gegen die Haftkräfte zwischen den Komponenten entgegenzuwirken. Diese sind durch Van-der-Waals, elektrostatischen Anziehungskraft oder durch mechanische Verzahnung beschrieben [39]. Für Agglomerate ist außerdem die Zugfestigkeit σ_z von ihrer Porosität ε und die Haftkraft F_H abhängig, gemäß [39, 41]:

$$\sigma_z = \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \cdot \frac{F_H}{x_p^2} \quad (2.3)$$

Demzufolge steigt die Zugfestigkeit bei kleiner werdenden agglomeratbildenden Partikeln x_p (Primärpartikel bzw. Aggregate) erheblich. Zugleich hat die Porosität einen Einfluss auf die Anzahl der Kontaktstellen, wodurch die Festigkeit steigt. Darüber hinaus haben kleinere Agglomerate eine eher homogene und kompakte Struktur, während in größeren Agglomeraten heterogene Strukturen auftreten, die als Angriffsstellen für mechanische Belastungen wirken. Grundsätzlich gilt, dass kleinere Partikel eine höhere Festigkeit aufweisen und daher über eine geringere Bruchwahrscheinlichkeit verfügen. [42, 36]

Abbildung 2.6 stellt die beschriebene Abhängigkeit der Festigkeit vom Agglomeratengröße schematisch dar. Hierbei ist die Zunahme der Festigkeit bei einer Abnahme der agglomeratbildenden Partikelgröße x_p ersichtlich. Die Abbildung veranschaulicht außerdem die Wirkung der Scherspannung als prozessspezifischen Beanspruchungsmechanismen auf die verschiedene Partikelgrößen. Diese bestimmt demnach die Zerkleinerung im System. Ist die Beanspruchung im Prozess größer als die Festigkeit der Partikel bzw. der Agglomerate, dann findet eine Zerkleinerung des Materials statt.

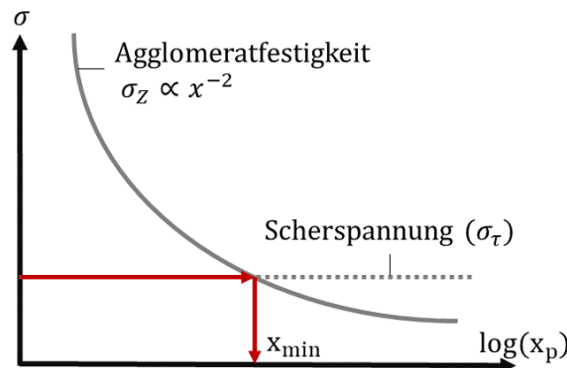


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen der Agglomeratenfestigkeit σ_z der Größe x_p ihrer bildenden Partikeln, sowie Kennzeichnung der durch den Prozess bedingte Spannungsgrößen (Scherspannung σ_τ bzw. τ). Abbildung nach [44]

Auch für größere Partikel, wie beispielsweise Einzelkörner, steigt die Festigkeit des Materials mit abnehmenden Partikelgrößen. Dies ist auf kleine Materialfehler in den Partikeln zurückzuführen, welche das erforderliche Spannungsniveau erhöhen. Zudem ist gleichzeitig der elastische Verformungsanteil bei kleineren Partikeln an der Kontaktfläche niedriger, was die erforderliche Spannung ebenfalls erhöht. [36]

2.3.2 Beanspruchungsmechanismen

Partikel bzw. Agglomeratbruch kann durch verschiedene Mechanismen induziert werden. Für Einzelkörner oder Primärpartikel findet sie grundsätzlich bei Überschreitung der Materialfestigkeit im Prozess statt [40, 36]. Analog für Agglomerate findet sie durch Überwindung der Adhäsionskräfte, wie etwa van der Waals, statt. Nichtsdestotrotz kann der Bruch ebenfalls neben einer einmaligen Belastung auch durch Ermüdung bzw. die Ausübung mehrerer Belastungszyklen auftreten. [36] Die Materialbeanspruchung kann dabei sowohl durch Werkzeuge in der Maschine als auch durch den Einfluss der Strömung erfolgen. Die Art der Beanspruchung wird dabei maßgeblich durch die Maschine bedingt. Eine Übersicht der üblichen Beanspruchungsarten ist in Abbildung 2.7 dargestellt.

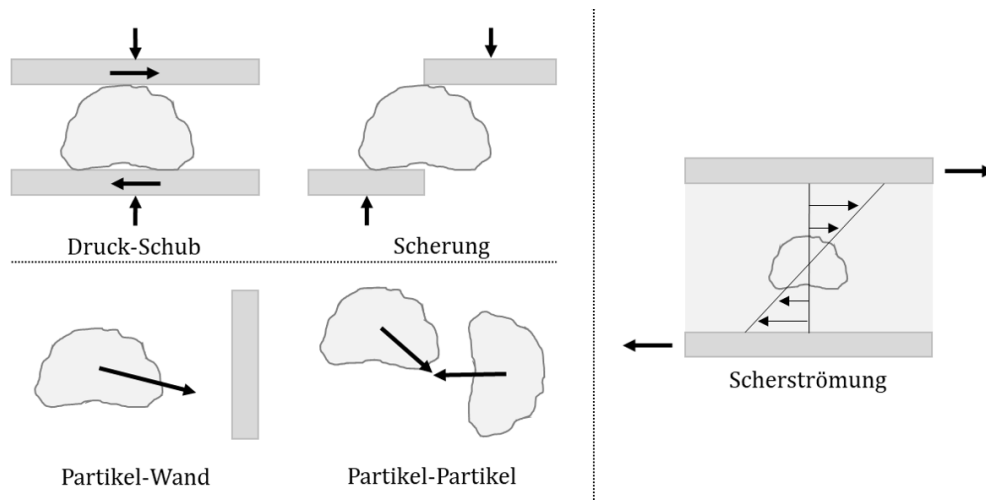


Abbildung 2.7: Übersicht mechanischer Beanspruchungsmechanismen. Links oben: Druck-Schub-Beanspruchung und Scherbeanspruchung; links unten: Prallbeanspruchung zwischen Partikel-Wand und Partikel-Partikel; rechts: Beanspruchung in Scherströmung. Abbildung nach [36].

Die Beanspruchungsmechanismen lassen sich demnach in drei Gruppen unterteilen: Beanspruchung zwischen zwei Werkzeugen, Beanspruchung an einem Werkzeug, etwa durch Interaktion mit der Wand oder anderen Partikeln, und schließlich Beanspruchung durch das Medium in der Scherströmung. In der Regel treten im Prozess eine Kombination dieser Mechanismen auf, die durch die Prozessführung bedingt sind.

2.4 Mischprozesse

Beim Mischen kommt es zu einer Zusammenführung mehrerer Komponenten, die miteinander in Kontakt treten und folglich interagieren. Das Mischprinzip bzw. die Interaktion der Komponenten variiert dabei in Abhängigkeit vom Aggregatzustand der Materialien, wodurch sich unterschiedliche Mischaufgaben ergeben. Die Vermischung kann beispielsweise durch Zwangsbewegung, etwa mittels eines Rührwerkzeugs, oder durch Turbulenz in der Strömung erfolgen. Ziel des Verfahrens ist jedoch in erster Linie die gleichmäßige Verteilung der vorliegenden Substanz und damit die Erreichung einer hohen Mischgüte der Komponenten. [45]

2.4.1 Batchmischer

Ein weiterer zentraler Aspekt ist die Prozessführung. Hierbei ist zwischen kontinuierlichem und diskontinuierlichem Mischen zu unterscheiden. Das diskontinuierliche Mischen dient der gleichmäßigen Verteilung von Komponenten einer vorgegebenen Stoffmenge in einem Behälter. Diese Prozessführung zeichnet sich durch eine genaue Kontrolle der Mischzeit und der Mischintensität aus, um die gewünschte Homogenität der Mischung zu erreichen. Je nach Material und Zielsetzung kommen unterschiedliche Mischtechniken zum Einsatz. Abhängig von der Zusammensetzung der Materialien erfolgt die mechanische Bewegung durch Rührwerke, Knetmaschinen oder Schüttelmaschinen, die die Materialien vermischen [45]. Darüber hinaus nehmen der Rührertyp und folglich die Art der erzeugten Strömung erheblichen Einfluss auf die Mischeffizienz. Abbildung 2.8 zeigt schematisch die Strömungsprofile, die sich bei den herkömmlichen Rührertypen ergeben. [46]

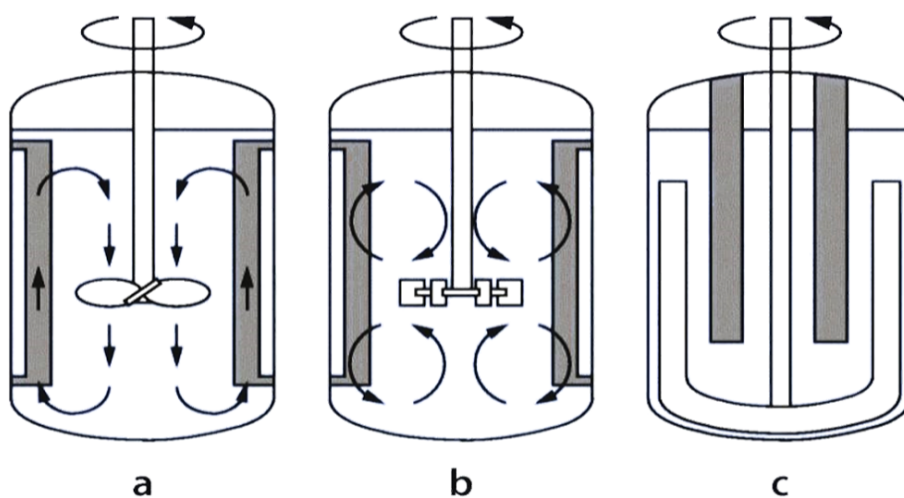


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung einer axialen (a), radialen (b) und tangentialen (c) Strömung im Rührbehälter. Abbildung aus [46]

Axialrührer wie Propellerrührer und Schrägblattrührer fördern das Mischgut entlang der Rührerachse und eignen sich besonders für Flüssigkeiten mit niedriger bis mittlerer Viskosität. Sie dienen zum Mischen, Homogenisieren oder Suspendieren von Partikeln und zeichnen sich durch hohe Umwälzleistungen aus. Radialrührer wie Scheibenrührer oder Dissolverarbeiten arbeiten mit hohen Umfangsgeschwindigkeiten und erzeugen intensive Scherkräfte. Diese Rührer eignen sich besonders für Dispergieraufgaben bzw. für Anwendungen, bei denen eine feine Partikelverteilung erforderlich ist. Anschließend finden Tangentialrührer, wie Ankerrührer, in hochviskosen Medien überwiegend Anwendung. [46, 36, 45, 47]

Für viskose Produkte wie Batteriepasten gibt es verschiedene Mischverfahren, die je nach Viskosität, thermischen Anforderungen und Fertigungszielen zum Einsatz kommen. Die Wahl des Mischverfahrens hängt stark von den Produkteigenschaften ab. Für hochviskose und viskose Materialien eignen sich besonders Planeten- und Knetmischer sowie für mittlere Viskositäten oder spezielle Anwendungen bieten sich Dissolver als Batch Mischer an. [1, 14, 15]

2.4.2 Kontinuierliche Mischer

Neben einer diskontinuierlichen Fahrweise besteht bei einigen Anlagen die Möglichkeit der kontinuierlichen Beschickung und Entleerung des Mixers. Die Wahl eines kontinuierlichen Mixers hängt auch von der Mischauflage und den Produkteigenschaften ab. Dabei zeichnet sich eine kontinuierliche Prozessführung durch die Reduzierung von Stillstandszeiten und die Möglichkeit zur Verarbeitung großer Produktionsmengen aus. [1] Für das kontinuierliche Mischen von viskosen Pasten kommt häufig der Doppelschneckenextruder zum Einsatz. Dabei erfolgt die Materialförderung kontinuierlich durch rotierende Schnecken, die Scherkräfte erzeugen und das Material zerkleinern und homogenisieren. Dieses Verfahren eignet sich daher besonders für die Verarbeitung von Elektrodenpasten für Lithium-Ionen-Batterien. [1, 18] Die Extrusion ist ein weit verbreitetes Fertigungsverfahren, bei dem eine kontinuierliche Beschickung und Verarbeitung der Materialien erfolgt. Diese unterliegen im Verfahrensraum kontinuierlich mechanischen sowie thermischen Behandlungen. In Abhängigkeit des Aufbaus lassen sich Extruder als einwellig, zweiwellig oder mehrwellig klassifizieren. Zudem erlaubt der flexible Aufbau die Integration von Extrudern in ein breites Feld von Einsatzgebieten und Anwendungen. Einwellenextruder eignen sich insbesondere für die Förderung, thermische Behandlung und die Verdichtung von Materialien. Doppelschneckenextruder sowie mehrwellige Extruder weisen zusätzlich eine erhöhte Mischwirkung auf. [22, 37]

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Integration des Doppelschneckenextruders in den Prozess als kontinuierlicher Mischer. Diese bestehen aus zwei gleich oder gegenläufig rotierenden Schnecken, die sowohl das Material transportieren, verdichten als auch ver-

mischen können. Das Kernstück des Apparats bilden folglich die Schnecken, welche einen maßgeblichen Einfluss auf die Materialverteilung im Extruder ausüben. Der Strömungszustand ist zudem von den Prozessparametern abhängig, zu welchen den Volumenstrom $\dot{V}$, die Drehzahl n und die Geometrie D_s der Anlage zählen. Abbildung 2.9 veranschaulicht schematisch diese Zusammenhänge.

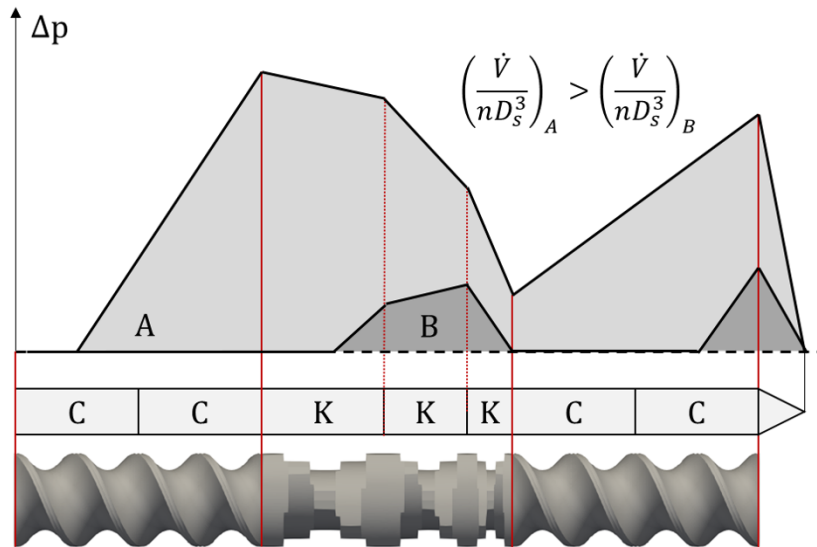


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung des Einflusses verschiedener Prozessparameterkombinationen (SFL) auf der Entwicklung des Druckes (Δp) im Extruder. Vergleich der typischen Druckverteilung zwischen hohen Volumenströmen bzw. niedrigeren Drehzahlen (A) und niedrigen Volumenströmen bzw. hohen Drehzahlen (B). Abbildung nach [22]

Das Diagramm zeigt zunächst, dass die verschiedenen Elemente den Druckverlauf unterschiedlich beeinflussen. Ein Druckgradient Δp entsteht dann, wenn die Schneckenabschnitte vollständig gefüllt sind, und kennzeichnet die Verdichtung bzw. Entspannung des Mediums. Der hellgraue Bereich (A) stellt in diesem Zusammenhang einen langen, vollgefüllten Schneckenabschnitt dar, bei dem der Druckgradient in Abhängigkeit zur Geometrie unterschiedlich ausfällt. Dies ist in der Regel bei hohen Volumenströmen oder niedrigen Drehzahlen zu erwarten. Im Vergleich dazu stellt der dunkle graue Bereich (B) die Entstehung durch Anpassung der Betriebsparameter von partiell befüllten Bereiche ($\Delta p=0$) dar. Diese sind tendenziell bei niedrigeren Volumenströmen oder hohen Drehzahlen zu erwarten.

Die Prozessbeschreibung weist demnach aufgrund der variierenden geometrischen Gestaltungen in Kombination mit einem breiten Feld an Prozessparameterkombinationen eine erhöhte Komplexität auf. Die Implementierung von dimensionslosen Kennzahlen erlaubt in diesem Zusammenhang die Charakterisierung der Effekte einzelner Bestandteile innerhalb des Prozesses.

Extruder Kennzahlen

Die Wirkung der einzelnen Schneckenelemente auf die resultierende Strömung lässt sich durch die jeweiligen Schneckenkennwerte beschreiben. Diese gestatten eine Quantifizierung der Auswirkungen einzelner Elemente auf den Materialtransport sowie die Leistungsaufnahme. Der resultierende Materialfluss innerhalb der Maschine hängt beispielsweise stark von der Wahl der Betriebsparameter und der Schneckenkonfiguration ab [22]. Jedes Schneckenelement wirkt sich aufgrund seiner Geometrie unterschiedlich auf die Fließgeschwindigkeit aus. Die treibenden Kräfte zur Beschreibung des Materialflusses in der Anlage sind grundsätzlich die Zwangsförderung $\dot{V}_{\text{drag}}$ durch die Geometrie und bei Rückstau zusätzlich eine Gegenströmung durch Druckaufbau $\dot{V}_{\text{pressure}}$ in Form von:

$$\dot{V}_{\text{total}} = \dot{V}_{\text{drag}} - \dot{V}_{\text{pressure}} \quad (2.4)$$

Letzteres tritt auf, wenn der Extruderquerschnitt vollständig gefüllt ist. Dies ist in der Regel der Fall, wenn der lokale Strömungswiderstand zu groß wird. Der dimensionslose Durchsatz SFL (Specific feed load) erlaubt die Erfassung von drei zentralen Prozessparameter und dient als Maß zur Beschreibung des angefahrenen Betriebspunktes, gemäß:

$$\dot{V}^* = \frac{\dot{V}}{nD_s^3} = SFL \quad (2.5)$$

SFL beschreibt somit den Materialfluss unter Berücksichtigung des eingestellten Durchsatzes $\dot{V}$ ($\dot{V}_{\text{total}}$) bezogen auf die theoretische Förderkapazität der Maschine, die wiederum vom Extruderschneckendurchmesser D_s und der Drehzahl n abhängt. SFL fungiert demnach als Maß zum Vergleich verschiedener Betriebspunkte. Die Wahl der Betriebsparameter und folglich des Betriebspunktes nimmt somit einen maßgeblichen Einfluss auf die Materialverteilung im Extruder. Infolge der komplexen Geometrie kann der Füllgrad entlang der Extruder-Schnecke lokal stark variieren. Tritt im Extruder lokal ein Druckgradient auf, so lässt sich mithilfe der dimensionslosen Kennzahl für die Druckdifferenz,

$$\Delta p^* = \frac{\Delta p D_s}{\eta n L} \quad (2.6)$$

der Einfluss der Prozessparameter auf den Druckaufbau bzw. -verlust im Prozess quantifizieren. Diese integriert dabei die Elementlänge L und die Viskosität η . Jedes Schneckenelement übt demnach einen anderen Effekt auf den Druckgradient aus. Die Aufzeichnung der dimensionslosen Druckdifferenz gegen den dimensionslosen Durchsatz ermöglicht die Beschreibung der geometrischen Effekte auf den Druckaufbau. [22] Dabei resultiert unter der Annahme einer konstanten Viskosität ein linearer Zusammenhang zwischen beiden Kennzahlen, wie in Abbildung 2.10a dargestellt.

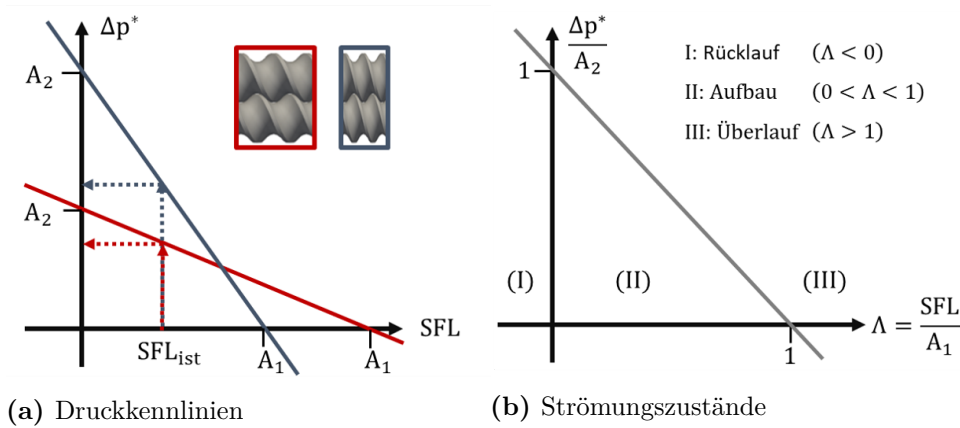


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung der Druckkennlinien (a) für zwei unterschiedliche Schneckenelemente (blau und rot). Kennzeichnung der auftretenden Strömungszustände (b) in Abhängigkeit des Λ -Wertes nach Normierung gemäß Gleichung 2.8. Die Unterteilung erfolgt in drei Bereiche: Rücklauf, Aufbau und Überlauf. Abbildung nach [22]

Die lineare Korrelation des Druckverlustes stellt hierbei die Kennlinie des jeweiligen Elementes dar. Die Kennzahlen der Elemente sind durch A_1 und A_2 gegeben (Achsenschnittpunkten). A_2 gibt die maximale Druckdifferenz an, bei der das Material nicht mehr gefördert werden kann ($\dot{V} = 0$). A_1 entspricht der maximalen Förderkapazität und definiert somit die Grenze, bis zu der ein Element ungestört partiell befüllt sein kann. A_1 beschreibt zudem den Betriebspunkt, bei dem kein Druckverlust in den jeweiligen Elementen auftritt ($\Delta p = 0$). [22] Abbildung 2.10a zeigt außerdem, wie sich unterschiedliche lokale Druckgradienten im Extruder bei einem gegebenen Betriebspunkt (SFL_{ist}) für verschiedene Schneckenelemente ergeben. Dabei lassen sich die entstehende Kennlinie durch Gleichung 2.7 beschreiben.

$$\Delta p^* = A_2 \left(1 - \frac{\dot{V}^*}{A_1} \right) \quad (2.7)$$

Aus dem Verhältnis zwischen den dimensionslosen Durchsatz und A_1 lässt sich die Förderungskennzahl Λ ableiten, gemäß:

$$\Lambda = \frac{\dot{V}}{\dot{V}_{max}} = \frac{\dot{V}^*}{A_1} \quad (2.8)$$

Λ fungiert als Indikator für die Art der Strömung im Extruder. Abbildung 2.10b zeigt hierzu die schematische Unterteilung der Strömungszustände. Bei einem Λ -Wert größer eins ($\Lambda > 1$) kommt es zu einem lokalen Überlauf des Materials im Extruder. Negative Λ -Werte ($\Lambda < 0$) treten demgegenüber lediglich bei einer Rückförderung des Materials im Extruder auf, beispielsweise durch rückfördernde Elemente. Λ -Werte zwischen null und eins (Aufbaubereich) können sowohl im partiellen als auch im vollständig gefüllten Zustand auftreten. In diesem Fall ist der Strömungszustand von den benachbarten Elementen bedingt. [22]

Kapitel 3

Material und Methoden

3.1 Batteriekomponenten

Batterien bestehen aus positiven und negativen Elektroden, die durch einen Separator voneinander getrennt sind. Die elektrische Spannung der einzelnen Batteriezellen ergibt sich aus der Auswahl der Materialien und der Differenz der elektrischen Potenziale der jeweiligen aktiven Materialien der Elektroden. [1]

Bei der Herstellung von Batterien kommen diverse Materialien zum Einsatz, darunter verschiedene Additive, die zur Erhöhung der Batterieleistung, sowie zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit der Komponenten beitragen. [11, 1]

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgt die Untersuchung der Herstellung von wasserbasierten Anodenslurries. Für ihre Aufbereitung kommt in der Regel Graphit als aktives Material (AM) zum Einsatz, dessen Leitfähigkeit durch Zugabe eines leitfähigen Additivs, wie z.B. Ruß (CB), erhöht wird. Binder und Additive sorgen für die Stabilität der Elektrodenmikrostruktur und während der Produktion. Für wässrige Anoden wird häufig Carboxymethylcellulose (CMC) und Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) verwendet. Eine schematische Darstellung der Verteilung dieser Komponenten in der Batterie ist in Abbildung 3.1 dargestellt.

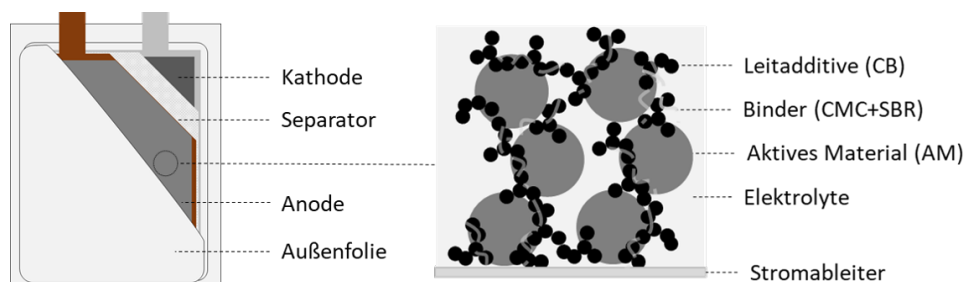
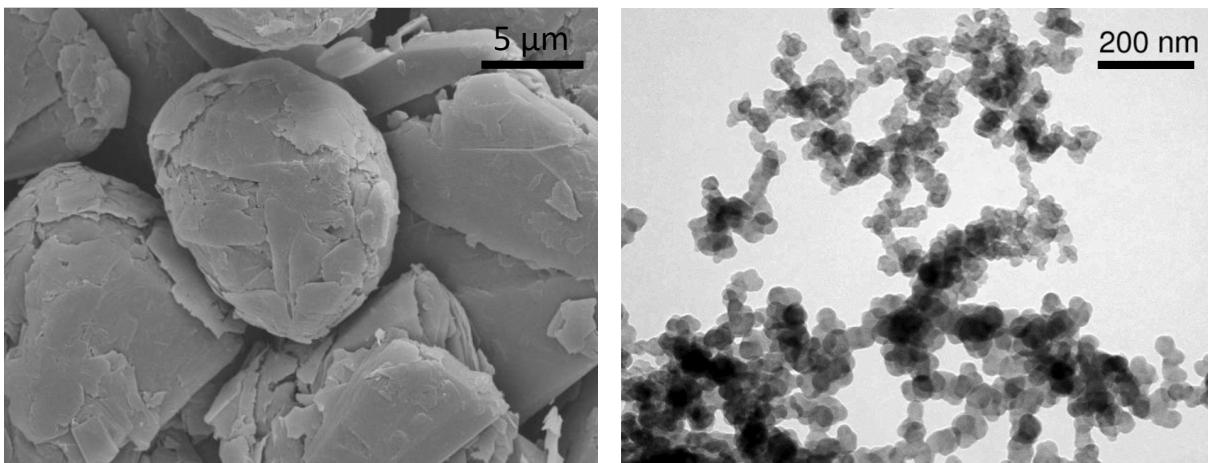


Abbildung 3.1: Übersicht der herkömmlichen Komponenten der Lithium-Ionen-Batterie (Pouch-Zelle) mit schematischer Darstellung der resultierenden Mikrostruktur in der Elektrode. Abbildung nach [1].

Im Rahmen der Untersuchungen diente die Herstellung von wässrigen Anodenslurries mit einem Feststoffgehalt von 43 % als Referenzrezeptur. Die Massenanteile in der Feststofffraktion lagen bei 93,00 Gew.-% Graphit, 1,40 Gew.-% CB, 1,87 Gew.-% CMC und 3,73 Gew.-% SBR. Das verwendete Graphit war dabei Mechano-Cap[®]1P1 (HC Carbon GmbH) mit einer mittleren Partikelgröße von 20-24 μm und eine Feststoffdichte von ca. 2200 kgm^{-3} . Es handelt sich um ein hochreiner, sphärischer Naturgraphit, der speziell für die Anodenproduktion hergestellt wird und eine geringere Neigung zu elektrolytbedingten Nebenreaktionen in der Batterie verspricht [48]. Als leitfähiges Additiv kam Super C65 Leitruß (Nanografi Nano Technology) zum Einsatz. Das Produkt fungiert als Spezialadditiv für LIBs und verspricht eine gesteigerte Effizienz, Systemstabilität und Leistung im Vergleich zu alternativen Rußsorten. Gemäß den Herstellerangaben beträgt die spezifische Oberfläche $62 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ und die Primärpartikelgröße liegt unter 50 nm [49, 50]. In Abbildung 3.2 sind Aufnahmen beider Komponenten dargestellt. Zu erkennen ist dabei der unterschiedliche Größenbereich der beiden Partikelsysteme. Beide Partikelsysteme unterscheiden sich in ihrer Struktur und Funktion.



(a) AM: Mechano-CAP[®]1P1. Aufnahme aus [48] (b) CB: Super-C65. Aufnahme aus [50]

Abbildung 3.2: Mikroskopaufnahmen mittels REM zur Veranschaulichung der Form sowie Struktur des verarbeiteten Graphits (AM) und des Leitadditivs (CB).

Die ausgeflockte Struktur des Leitadditivs CB begünstigt hierbei die Netzwerkbildung. Zusammen mit dem Bindemittel ermöglicht sie den Kontakt zwischen den großen Graphitpartikeln. Als Bindemittel fanden Carboxymethylcellulose-Natriumsalz (Carl Roth) mit einem Substitutionsgrad von 0,75-0,85 [51] und Styrol-Butadien-Kautschuk (Nanografi Nano Technology) [52] Anwendung. [53, 54]

3.2 Mischmethoden

3.2.1 Batch Prozess

Zur Charakterisierung des Mischprozesses erfolgt zunächst die Untersuchung des Dispergierverhaltens der eingesetzten Batteriematerialien im Batch. Das Vorgehen dient als Referenz und ermöglicht somit eine zeitaufgelöste Bestimmung der Änderung des Dispersionsgrades im Prozess. Als Mischwerkzeug kommt ein Dissolver mit einem Durchmesser von $D_{\text{Dissolver}}=50\text{ mm}$ zum Einsatz. Das Strömungsprofil im Rührprozess bei Verwendung eines Dissolvers ist in Abbildung 3.3 schematisch dargestellt.

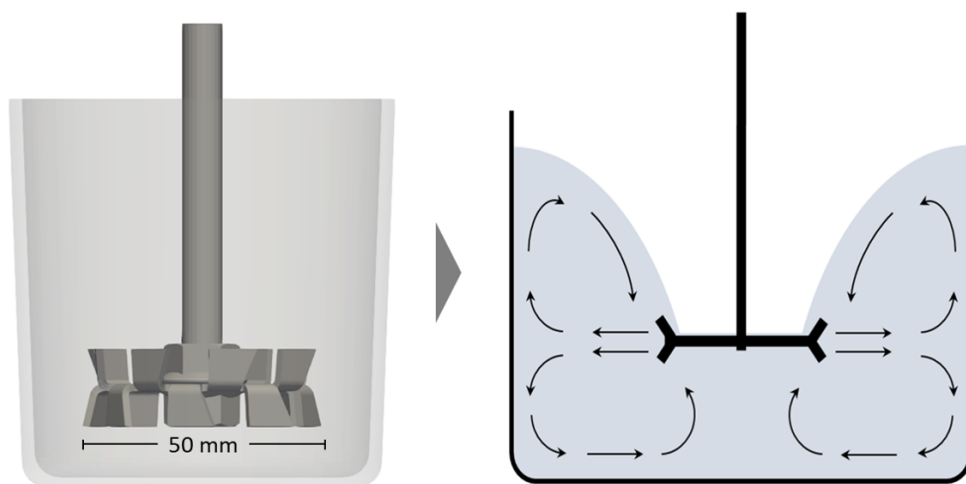


Abbildung 3.3: CAD-Modellansicht zur Veranschaulichung des Versuchsaufbaus für den Batch-Mischprozess mit dem eingesetzten Dissolver als Mischwerkzeug (links) und schematische Darstellung der theoretischen Strömungsprofile (rechts) im Rührprozess bei Verwendung eines Dissolvers. Abbildung nach [44].

Dissolver weisen ein sogenanntes radiales Strömungsprofil auf und bringen durch ihre Geometrie ein hohes Maß an Scherkräften in das Material ein. Die Kombination beider Effekte macht sie deshalb besonders geeignet für Dispergieraufgaben.

Das Mischen der Pasten erfolgt in einem 400ml-Becherglas, in dem der Dissolver mittig angeordnet ist. Die Position des Mischwerkzeugs ist dabei von entscheidender Bedeutung, da diese zu signifikanten Veränderungen der Strömung im Versuchsstand führen können und folglich die Reproduzierbarkeit der Messungen beeinträchtigen. Der Abstand des Dissolvers zum Boden blieb aus diesem Grund konstant bei 1 cm, ebenso betrug die Menge der hergestellten Paste jeweils 200 ml.

3.2.2 Extrusionsprozess

Als Alternative zum Batch-Verfahren bietet das Extrusionsverfahren im Doppelschneckenextruder (TSE) eine kontinuierliche Aufbereitung der Batteriepasten bei flexibler Anpassung der Produktionsmenge. Im Rahmen dieser Arbeiten kamen vier verschiedene Extruder zum Einsatz. Dies ermöglichte unter anderem die Untersuchung des Produktionstransfers auch bei unterschiedlichen Prozessgrößen. Bei den eingesetzten Extrudern handelte es sich um drei baugleiche Extruder der Firma Thermo Fisher Scientific in unterschiedlichen Baugrößen und einen weiteren Extruder der Firma Coperion.

Als Laborextruder diente der Thermo Scientific Energy 11 (TSE-11), an dem ein Großteil der Untersuchungen zur Methodenentwicklung stattgefunden hat. Anschließend erfolgte eine Übertragung der Produktion auf andere Extruder. Für den Pilotmaßstab kamen der Thermo Scientific Process 16 (TSE-16) und für den Produktionsmaßstab ein TSE 24 MC (TSE-24) zum Einsatz. Die Extruder haben einen nominalen Schneckendurchmesser von 11 mm, 16 mm bzw. 24 mm bei gleichen geometrischen Verhältnissen und können jeweils je nach Rezeptur bis etwa 2 kg h^{-1} , 20 kg h^{-1} bzw. 40 kg h^{-1} verarbeiten. Der mögliche Bereich der Schneckendrehzahl liegt zwischen 100 und 1000 rpm. Darüber hinaus erfolgte der Einsatz eines weiteren Extruders (ZSK-18, Coperion) mit einem nominalen Schneckendurchmesser von 18 mm (TSE-18). Dieser weist ein abweichendes geometrisches Verhältnis zum Referenz-Laborextruder auf und ermöglicht ebenfalls die Verarbeitung von bis zu 20 kg h^{-1} im Schneckendrehzahlbereich von 120 bis 1200 rpm. Eine Übersicht über die evaluierten Prozessparameter sowie die Dimensionen der untersuchten Extruder ist in Tabelle 3.1 zusammengestellt.

Extruder	Durchmesser	Spaltmaß	Drehzahl	Durchsatz
-	/ mm	/ mm	/ rpm	/ kg h^{-1}
TSE-11	10,70	0.15	300 - 900	0.4 - 0.8
TSE-16	15,60	0.20	300 - 900	1.2 - 2.4
TSE-24	23,60	0.20	300 - 900	4.0 - 8.0
TSE-18	17,90	0.20	300 - 900	2.0 - 4.0

Tabelle 3.1: Übersicht der untersuchten Extruderskalen und der evaluierten Prozessparameter für die verschiedenen Produktionsgrößen. Angabe der geometrischen Parameter: Schneckendurchmesser und Spaltmaß Schnecke-Wand.

Anlagenaufbau

Die einzelnen Versuchsabläufe erforderten eine kontinuierliche Zugabe der Materialien in den Extruder für deren Verarbeitung. Der Aufbau der verschiedenen Extruder beinhaltete neben der Schneckenkonfiguration ein Dosiersystem, welches die kontinuierliche gravimetrische Zugabe der Elektrodenkomponenten in den Verfahrensraum zur Vermischung und anschließenden Dispergierung ermöglichte. Abbildung 3.4 zeigt hierzu schematisch den Aufbau der eingesetzten Extruder.

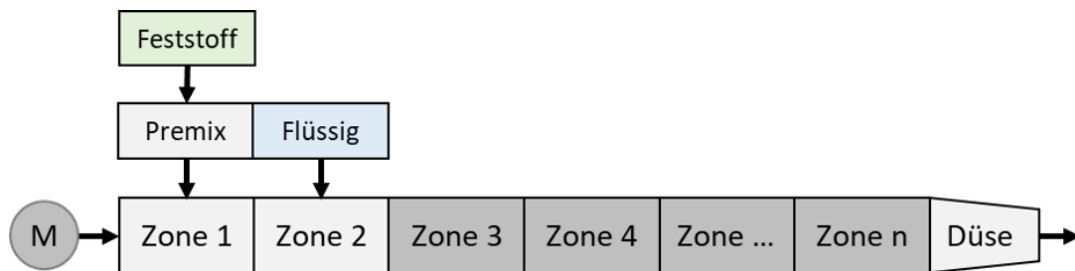


Abbildung 3.4: Darstellung des prinzipiellen Aufbaus eines Extruders mit entsprechender konzeptioneller Aufteilung des Verfahrensraumes in mehrere nachgeschaltete Zonen, sowie Veranschaulichung der Positionierung der Düse am Ende und der Einzugs- bzw. Dosierzone.

Die Extruder lassen sich in eine Reihenschaltung mehrerer Zonen unterteilen, in denen beispielsweise eine Materialentnahme und -zuführung erfolgen kann. Zusätzlich ermöglicht diese Bauweise eine bessere Kontrolle der einzelnen Extrudersektionen, z.B. durch Temperaturregelung oder lokale Entgasung des Produktes. Im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen erfolgt die Materialbeschickung zunächst durch eine Trennung der Anodenpastenkomponenten in Trocken- und Nasskomponenten. Als Trockenmaterial diente eine Vormischung aus Graphit, Ruß und CMC. Zur Homogenisierung der Trockenkomponenten kam dabei der Rhönradmischer (Taufmischer) JEL RRM Mini-II der Firma J. Engelsmann AG, in einem vorgeschalteten Mischschritt, zum Einsatz. Die Zugabe der restlichen Komponenten, also des SBR, erfolgte dann zusammen mit dem Lösungsmittel über eine Pumpe. Die variable Dosierung der verdünnten SBR-Wasserlösung ermöglichte auf diese Weise zusätzlich die Anpassung des Feststoffgehalts im Prozess.

Der Einsatz einer Vormischung war überwiegend im Labormaßstab mit einem Schneckendurchmesser von 11 mm und im Pilotmaßstab mit einem Schneckendurchmesser von 18 mm erforderlich. Diese Maßnahmen sind auf die zur Verfügung stehenden Dosiereinrichtungen sowie die relativ geringen Dosiermengen zurückzuführen, da eine separate Dosierung der einzelnen Komponenten nicht möglich war. Weitere Verfahrensanpassungen sind im Verlauf der weiteren Verfahrensbeschreibungen erläutert. Dennoch erfolgte die Durchführung einzelner Prozessvariationen in einer Studienreihe unter Verwendung identischer Materialien bzw. identischer Aufbereitung der Vormischungen, um starke Schwankungen in der Homogenität der Dosierung zu vermeiden.

Schneckenkonfiguration

Die Schnecken des Extruders dienen zum einen dem Mischen und zum anderen dem Transport des Materials entlang des Extruders. Die Schnecken lassen sich unterschiedlich gestalten, um eine flexible Anpassung an die verschiedenen Prozessanforderungen zu ermöglichen. Die Konfiguration der Schnecke zeichnet sich in der Regel durch einen modularen Aufbau aus, der aus einer Kombination mehrerer einzelner Schneckenelemente besteht. Diese lassen sich nach ihrem Wirkprinzip bzw. ihrer Gestaltung in Förderelemente, Knetelemente und Sonderelemente unterteilen. Die Förderelemente zeichnen sich im Wesentlichen durch ihren spiralförmigen bzw. helixförmigen Verlauf aus, der den Materialtransport entlang des Extruders ermöglicht. Die Knetelemente bestehen im Gegensatz zu den Förderelementen aus Knetscheiben, die versetzt zueinander in Wendelrichtung angeordnet sind, wodurch ein stufenförmiger Verlauf entsteht. Dies ermöglicht den Knetern neben dem Materialtransport auch eine teilweise Rückförderung des Materials, was die Durchmischung begünstigt. Im Rahmen der Untersuchungen kamen im Wesentlichen eine Vielzahl von Förderelementen sowie Knetelemente zum Einsatz, als Sonderelemente fanden hierbei in erster Linie Rückflusselemente bzw. Neutralelemente Anwendung, die im weiteren Verlauf näher beschrieben werden. Eine Übersicht der im Rahmen der Untersuchungen eingesetzten Schneckenelemente ist in den Abbildungen 3.5 für die Laboranlage (Referenz) und in 3.6 für die alternative Pilotanlage dargestellt.

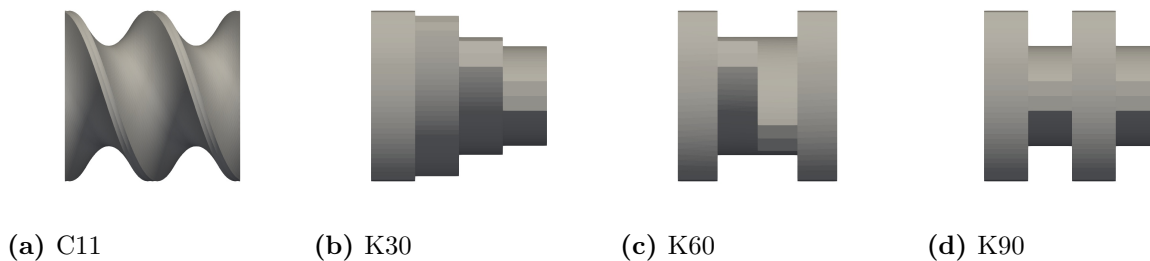


Abbildung 3.5: Übersicht der eingesetzten Schneckenelemente für den Laborextruder mit 11 mm extruder durchmesser (TSE-11). CAD-Modelle für das Förderelement (a) und die Knetelemente (b-d). Diese sind äquivalent zu den baugleichen größeren Extruderskalen mit 16 und 24 mm Extruderdurchmesser.

Bei den untersuchten Schnecken geometrien des Thermo-Fischer-Extruders kam zunächst als Förderelement eine Element (C11) mit einem nominalen Durchmesser von 11 mm und einer Länge von 11 mm ($L/D=1$) zum Einsatz. Die Knetelemente hingegen bestanden aus einem flexiblen Aufbau aus einzelnen Knetscheiben gleicher Länge (2,75 mm), die jeweils um 30, 60 und 90° versetzt zueinander angeordnet sind. Der gleiche geometrische Aufbau findet sich ebenfalls bei den weiteren von Thermo-Fisher untersuchten Extrudern mit größeren Schneckendurchmessern. Eine detaillierte Erläuterung dieser Elemente ist im Kapitel 6 zum Thema Skalierung zu finden.

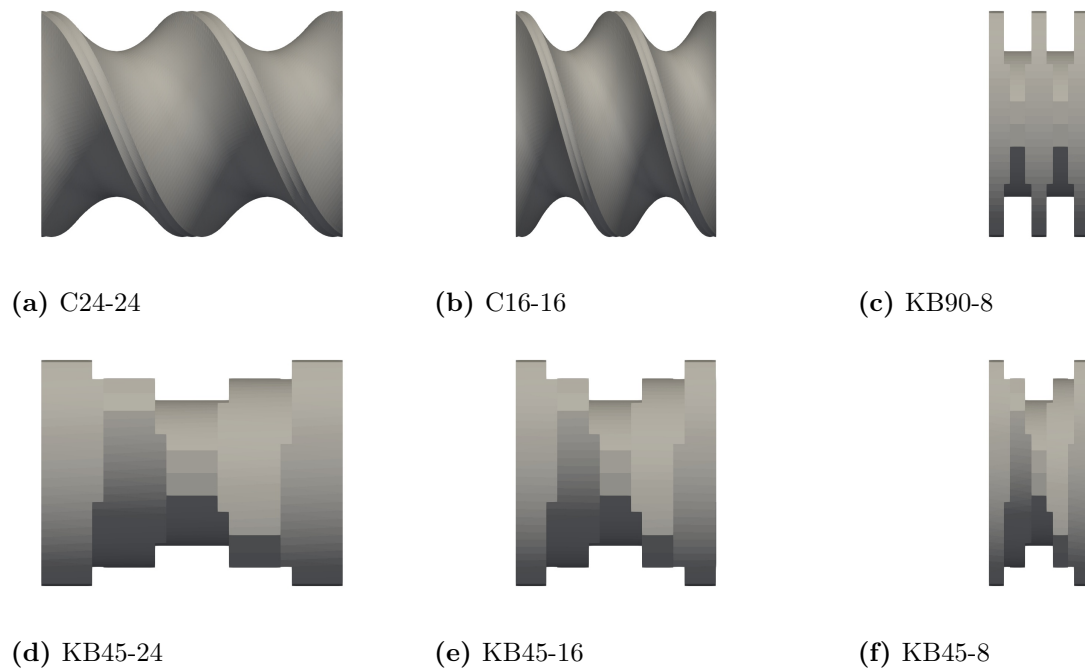


Abbildung 3.6: Übersicht der eingesetzten Schneckenelemente für den Pilotextruder (TSE-18). CAD-Modelle für die Förderer (a-b) und die Knetelemente (c-f).

Für die Schneckengeometrien des Coperion-Extruders (ZSK18) erfolgte zunächst die Implementierung und Charakterisierung von zwei Förderer (C24 und C16) mit jeweils 16 und 24 mm Länge. Die Knetelemente wiederum bestehen aus fest montierten Knetblöcken (KB) mit 45° bzw. 90° zueinander versetzten Knetscheiben. Die einzelnen Knetblöcke unterscheiden sich wiederum in ihrer Länge, wodurch sich unterschiedliche Knetscheibendicken ergeben. Im Rahmen der Untersuchungen kamen Knetblöcke mit einer Länge von 8, 16 und 24 mm zum Einsatz.

3.3 Messmethoden

3.3.1 Partikelgrößenverteilung

Die Analyse der Partikelgrößenverteilung (PGV) einer Paste lässt sich durch diverse etablierte Methoden durchführen. Die Auswahl der Methode ist von den Eigenschaften der Paste, den Bestandteilen und dem erforderlichen Messbereich abhängig. Die Laserbeugung stellt eine der am häufigsten verwendeten Techniken dar. Sie eignet sich insbesondere für feine Partikel und ermöglicht die Analyse eines weiten Größenbereichs von etwa 0,1 bis über 1000 μm . Für die Analyse gröberer Partikel ab einer Größe von etwa 10 μm findet in der Regel die Siebanalyse Anwendung. Die mikroskopische Bildanalyse stellt eine weitere Methode dar, bei der mittels Licht- oder Elektronenmikroskopie eine direkte Beobachtung und Vermessung der Partikel erfolgt. Diese Vorgehensweise erweist sich insbesondere bei unregelmäßig geformten Partikeln als vorteilhaft. Die Sedimentationsanalyse findet Anwendung bei der Analyse feinerer Partikel. Das Absetzverhalten der Partikel in einer Flüssigkeit wird hierbei genutzt, um Rückschlüsse auf die Größenverteilung zu ziehen. [36, 45]

Im Rahmen der vorliegenden Untersuchung kam der LUMiSizer, der Firma LUM GmbH, zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung zum Einsatz. Das Messverfahren beruht dabei auf der Erfassung von Veränderungen der Lichtintensität, während der Sedimentation von Partikeln in einem Zentrifugalfeld. Die vorliegende Methode gestattet die Ermittlung der Partikelgrößenverteilung anhand der Sedimentationsgeschwindigkeiten, siehe Abbildung 3.7.

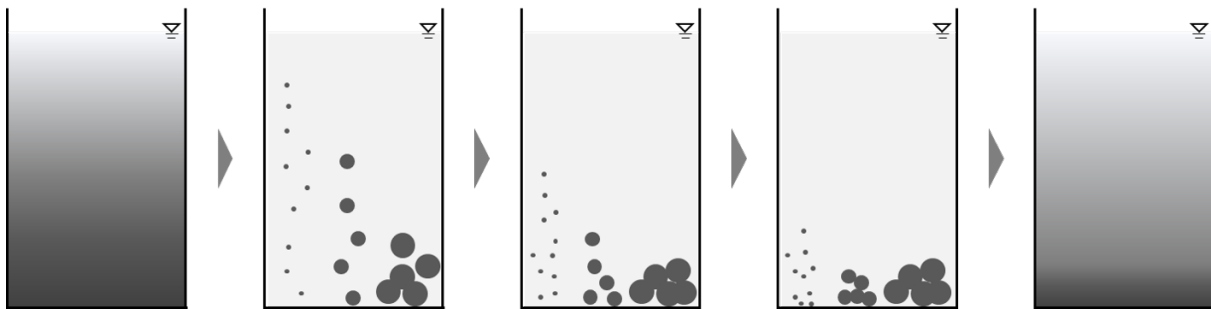


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung des zeitlichen Verlaufs der Sedimentation (von links nach rechts), welche als Hintergrundprinzip zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung dient. Inkrementelle Partikelsedimentation nach [45]

In der Abbildung 3.7 ist schematisch ein zeitlicher Verlauf der Sedimentation dargestellt. Dabei sedimentieren feine Partikel zunächst langsamer, während sich größere und schwerere Partikel schneller absetzen. Daraus ergibt sich ein Konzentrationsgradient entlang der Messstrecke, der sich in der Änderung der Lichtabsorption widerspiegelt. Die Messung erfolgt mithilfe der sogenannten STEP-Technologie, die eine zeitlich und räumlich aufge-

löste Messung der Lichttransmission ermöglicht [55]. Die Umrechnung der Sedimentationsgeschwindigkeit erfolgt gemäß dem Stokeschen Einzelkornsedimentationsgesetz, wodurch eine Korrelation des Partikeldurchmessers bzw. des Äquivalentpartikeldurchmessers x^* resultiert [55, 45], gemäß der Gleichung 3.1:

$$x^* = \sqrt{\frac{18\eta_f}{(\rho_p - \rho_f)\omega^2 t_m} \ln\left(\frac{r_m}{r_0}\right)} \quad (3.1)$$

Die Ermittlung der Partikelgröße erfolgt unter Berücksichtigung der Viskosität der kontinuierlichen Phase η_f , der Dichtedifferenz zwischen den Partikeln ρ_p und dem Fluid ρ_m , der Rotationsgeschwindigkeit während der Messung ω , der gemessenen Sedimentationszeit t_m sowie des Verhältnisses der gemessenen Position der Partikel r_m zu der Anfangsposition r_0 .

Die Methode erfordert demnach die Verdünnung der konzentrierten Pasten, denn eine direkte Messung ist bei hohen Feststoffkonzentrationen der Pasten nicht möglich. Bei der Verdünnung ist jedoch zu beachten, dass eine zu hohe Konzentration zu einer sogenannten Cluster-Sedimentation führen kann. Dabei fällt die Sinkgeschwindigkeit der Partikel mit zunehmender Konzentration der Lösung kleiner als die der Einzelpartikel aus. Im Gegensatz dazu kann eine zu starke Verdünnung zu einer Steigerung der Messfehler, wie etwa Unterbrechungen im Messergebnis aufgrund der reduzierten Probenmenge, führen. Daher ist eine Kalibrierung des Messgeräts für die jeweiligen Stoffsysteme erforderlich. [56, 55, 53, 57, 45]

Die Anwendung der Messmethode auf die hergestellten Pasten bedingt zunächst eine Anpassung des Messskripts an das vorliegende Partikelsystem, das aus Graphit- und Rußpartikeln besteht. Die implementierte Messprozedur basierte auf einem zweistufigen Zentrifugationsansatz, bei dem im ersten Schritt eine Rotationsgeschwindigkeit von 500 rpm für fünf Minuten eingesetzt wurde, welche zur Detektion des Grobanteils der Mischung diente. Die Zeitspanne stellte sich als adäquat heraus, um eine Konvergenz der Transmissionsprofile zu gewährleisten und eine vollständige Abtrennung der ersten Partikelfraktion zu ermöglichen. Nachfolgend erfolgte im zweiten Schritt eine Erhöhung der Drehgeschwindigkeit auf 4000 rpm, um kleinere Agglomerate und Aggregate in den Messküvetten zu erfassen. [53, 57] Die Analyse der Proben umfasste die Messung der Partikelgrößenverteilungen für jede Prozesseinstellung mit Dreifachbestimmung.

3.3.2 Rheologie

Die Bestimmung der rheologischen Eigenschaften der Pasten stellt ein kritisches Qualitätsmerkmal dar, welche die Verarbeitbarkeit in den nachgelagerten Prozessschritten stark beeinflusst. Zu diesem Zweck erfolgt die Offline-Messung des Fließverhaltens der produzierten Pasten mittels eines Scherrheometers. Hierbei fand der CR-Rheometer (CR, engl. Controlled Rate) modell CVO HR NF/C-VOR der Firma Bohlin Instruments GmbH mit einem Platte-Platte-Aufbau Anwendung.

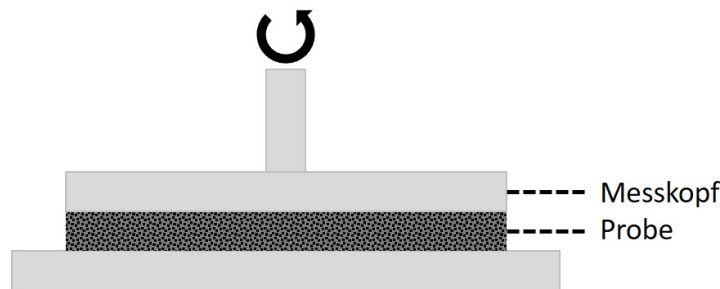


Abbildung 3.8: Grundlegender Aufbau des Platte-Platte-Messsystems eines Rheometers zur Veranschaulichung des Messprinzips

Das Messprinzip beruht auf einem rotierenden System mit zwei parallelen ebenen Platten, von denen eine feststeht und die andere in einem definierten Abstand zur ersten Platte eine Rotationsbewegung auf die Paste überträgt, wodurch eine Scherbeanspruchung entsteht. Dies ist in Abbildung 3.8 schematisch dargestellt. Das Gerät misst die Schubspannung, indem es eine definierte Schergeschwindigkeit auf die Paste ausübt. Die eingestellte Spaltbreite lag bei einem Millimeter und der Durchmesser der rotierenden Platte war 20 mm. Anhand der Messung des zur Aufrechterhaltung der Rotationsbewegung erforderlichen Drehmoments ermittelt das Verfahren die Schubspannung sowie die Viskosität und weitere rheologische Kenngrößen.

3.3.3 Elektrodenbeschichtung

Neben der Charakterisierung der Pastenqualität in pastöser Form fand eine Bewertung der Veränderungen der Elektrodenqualität nach der Direktbeschichtung der Pasten statt, wobei die Analyse der Mikrostruktur mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) und des elektrischen Widerstands als wesentliche Indikatoren für den Erhalt der Qualität dienten. Zu diesem Zweck fand ein automatisches Filmauftragsgerät (PG-1818V) der Firma Thierry GmbH für die Auftragung der Elektrodenpasten auf die Elektrodenfolien Anwendung. Der Beschichtungsspalt betrug dabei $180\text{ }\mu\text{m}$, und die Beschichtungsgeschwindigkeit 10 mm s^{-1} . Die Trocknung erfolgte anschließend bei Raumtemperatur, um die Migrationseffekte des Bindemittels zu verringern.

Elektrische Leitfähigkeit

Die Messung der elektrischen Eigenschaften erfolgte unter Verwendung eines Messsystems zur Elektrodenwiderstandsmessung (RM2610) der Firma HIOKI E.E. an den Elektrodenfolien. Das Messprinzip beruht dabei auf der Messung von Spannungen bei verschiedenen Strömen unter Verwendung von Stiften, die an den Proben angebracht sind. Das Gerät erfasst und quantifiziert die Widerstandseigenschaften der Elektrodenfolien und ermittelt den Verbundschichtwiderstand und den Grenzflächenwiderstand zwischen der Verbundschicht und dem Kollektor.[58] Eine schematische Darstellung des Messprinzips ist in Abbildung 3.9 gegeben.

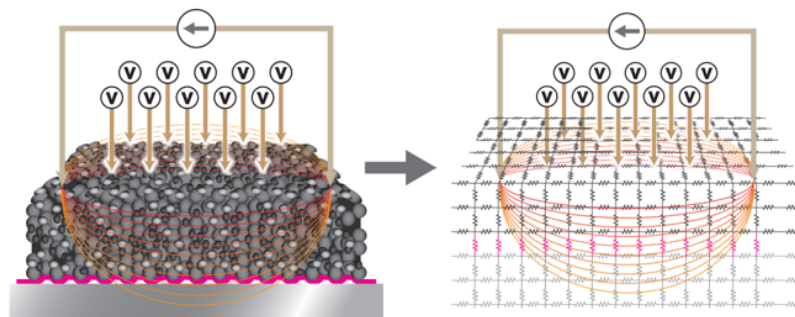


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung zum Messprinzip des verwendeten elektrischen Widerstandsmessgeräts (RM2610). Abbildung aus [59]

Mikrostrukturanalyse

Rasterelektronenmikroskopie (REM) ist eine gängige Methode, da sie eine Visualisierung der Mikrostruktur ermöglicht und somit eine visuelle Darstellung des Dispersionsgrads in den Elektroden erlaubt. Die Methode dient der Identifikation der einzelnen Pastenkomponenten und erlaubt zudem die Analyse der Strukturänderungen nach den diversen Prozessvariationen. Das Messprinzip beruht dabei auf der Erfassung von Elektronenrückstreuung und Röntgenstrahlung, die durch den Einsatz eines fokussierten hochenergetischen Elektronenstrahls an der Oberfläche einer Probe entstehen. Die erfassten Signale dienen der Generierung hochauflösender Bilder, welche die Morphologie und Zusammensetzung der Oberfläche sichtbar machen. [45]

3.4 Strömungssimulation

Mithilfe der numerischen Strömungssimulation (CFD) lassen sich komplexe Vorgänge berechnen und somit Prozessdaten ermitteln, die messtechnisch schwer zu erfassen sind. Je nach Problemstellung bietet die CFD verschiedene Möglichkeiten, physikalische Abläufe numerisch zu lösen. Bei der Strömungssimulation findet eine lokale Verfolgung und zeitliche Auflösung der Geschwindigkeits- und Druckfeldänderungen statt. Darüber hinaus ermöglicht die Anwendung von CFD-Methoden auf Mischprozesse die Analyse der resultierenden Strömungsprofile und die Bestimmung des Einflusses verschiedener Betriebsparameter auf die Mischeffizienz.

CFD-Methoden lassen sich in gitterbasierte und netzfreie Methoden unterteilen, letztere haben Vorteile bei der Simulation komplexer Geometrien. Darunter fällt auch die Methode der Smoothed Particle Hydrodynamics (SPH). Die SPH-Methode erlaubt aufgrund ihrer netzfreien Ausführung eine im Vergleich zu konventionellen gitterbasierte CFD-Methoden unter Umständen nahezu uneingeschränkte Berechnung der Wechselwirkung zwischen Fluiden und dynamischen, komplexen Geometrien. Die Methode basiert auf der Lagrangeschen Formulierung der Kontinuitäts- und Impulserhaltungsgleichungen und verwendet sogenannte SPH-Partikel zur Simulation der Fluidströmung. Dabei handelt es sich um Massenpunkte, die die Informationen einzelner Fluideinheiten enthalten. Eine grafische Darstellung der grundlegenden Diskretisierung im SPH sowie der Berechnungsmethode ist in Abbildung 3.10 zu sehen.

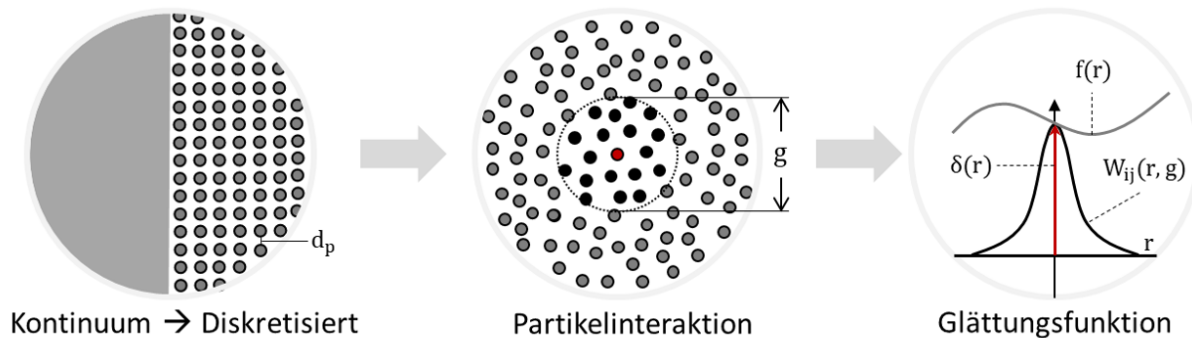


Abbildung 3.10: Veranschaulichung der räumlichen Diskretisierung eines Kontinuums in Massenpunkte (SPH-Partikel) für die Nutzung der SPH-Methode. d_p gibt den Partikelabstand bzw. die Auflösung an. g stellt die Glättungslänge dar, die bei der Berechnung der Partikel-Partikel-Wechselwirkung zum Einsatz kommt.

Die Diskretisierungsmethode erlaubt es beispielsweise, ein definiertes Fluidvolumen in kleine Volumina zu unterteilen, welche sich anschließend mithilfe der Dichte des Materials durch Massenpunkte (SPH-Partikeln) beschreiben lassen. Weitere physikalische Eigenschaften können anschließend diesen Partikeln zugeordnet werden.

Die Berechnung mittels der SPH-Methode basiert auf der Darstellung einer beliebigen stetigen Funktion $f(r)$ unter Verwendung der mathematischen Identität, gemäß [60, 61]:

$$\begin{aligned} f(r) &= \int f(r') \delta(r - r') dr' \\ \langle f(r) \rangle &= \int f(r') W(r - r', g) dr' \end{aligned} \quad (3.2)$$

Dabei steht $f(r')$ für den Wert der Funktion $f(r)$ an der Stelle r' und $\delta(r)$ für die Dirac- bzw. Stoßfunktion. Letztere weist den Wert der Funktion für einen infinitesimal kleinen Bereich aus. Das Ersetzen der Stoßfunktion durch die Kernel- bzw. Glättungsfunktion $W(r, g)$ ermöglicht die Approximation von $f(r)$. Dadurch erfolgt die Wertermittlung nicht punktuell, sondern unter Berücksichtigung einer Glättungslänge g . [61]

Zu den Glättungsfunktionen gehören unter anderem der Gauß-Kernel, der Cubic Spline und die Wendland-Quintic [60]. Sie unterscheiden sich in der Art der Begrenzung des Kernels, wodurch die Effizienz der Anwendung variieren kann. Die Aufgabe des Kernels besteht zunächst darin, mathematisch einen Bereich abzugrenzen, in dem Partikelinteraktionen berechnet wird. Als Glättungsfunktion lassen sich somit eine Vielzahl von Funktionen wählen [61, 60], sofern die folgenden Eigenschaften gegeben sind:

- Positiv und symmetrisch: $W(r - r', g) = W(r' - r, g) \geq 0$
- Einheitlichkeit: $\int W(r - r', g) dr' = 1$
- Konvergenz: $\lim_{g \rightarrow 0} W(r - r', g) = \delta(r - r')$

In SPH ermöglicht die Glättungsfunktion die Berechnung der Partikelinteraktion. Die Gewichtung bzw. die Intensität dieser Interaktion ist somit vom Kernel bedingt.

Abbildung 3.10 stellt ebenfalls schematisch den Einwirkungsbereich eines Kernels unter Angabe der sogenannten Glättungslänge g dar, für eine Referenzpartikel (rot gefärbte Partikel). Partikel, die sich nah an der Referenzpartikel befinden, haben einen stärkeren Einfluss als fernliegende Partikel. Außerhalb der Glättungslänge ist die Interaktion demnach vernachlässigbar. Im Rahmen dieser Arbeit findet aufgrund ihrer Stabilitätseigenschaft der Wendland-Kernel Anwendung [60]:

$$W(r, g) = \frac{21}{16\pi g^3} \left(1 - \frac{|r|}{2g}\right)^4 \cdot \left(1 + 2\frac{|r|}{g}\right) \quad (3.3)$$

Gleichung 3.2 gilt für kontinuierlichen Systeme. Durch Diskretisierung und Einbeziehung der Masse m und Dichte ρ der einzelnen Partikel (i, j) nimmt diese nun folgende Form an:

$$f(r_i) = \sum_{j=1}^n m_j \frac{f_j}{\rho_j} W(r_i - r_j, g), \quad (3.4)$$

Konkret zur Simulation von Fluidströmungen erlaubt die Implementierung der Lagrange-Form der Navier-Stokes-Gleichung die Verfolgung der Bewegung der Massenpunkte und damit die Berechnung der Strömungsänderungen. Aus dem Massenerhaltungssatz ergibt sich nach Anwendung des Diskretisierungsansatzes für SPH-Partikel der folgende Term:

$$\begin{aligned} \frac{d\rho}{dt} &= -\rho \nabla u, \\ \left. \frac{d\rho}{dt} \right|_i &= \rho_i \sum_j \frac{m_j}{\rho_j} u_{ij} \nabla_i W_{ij} \end{aligned} \quad (3.5)$$

Hierbei bezeichnet i die Bezugspartikel und j die Nachbarpartikel innerhalb des Kernels W_{ij} . Die linke Seite der Gleichung steht für den Speicherterm, welche die zeitliche Änderung der Dichte ρ des Fluids an der Stelle a erfasst, beschrieben durch die Masse m und die Relativgeschwindigkeit u_{ij} zwischen den einzelnen Partikeln. Analog zum Massenerhaltungssatz nimmt der Impulserhaltungssatz nach Anwendung des SPH-Diskretisierungsansatzes folgende Form an:

$$\begin{aligned} \frac{du}{dt} &= -\frac{1}{\rho} \nabla p + \Gamma + f_{\text{ext}} \\ \left. \frac{du}{dt} \right|_i &= -\sum_j m_j \frac{(p_i + p_j)}{\rho_i \rho_j} \nabla W_{ij} + \Gamma_i + f_{i,\text{ext}} \end{aligned} \quad (3.6)$$

Dabei bezeichnet p_i bzw. p_j jeweils den lokalen Druck, Γ_i den Dissipationsterm und $f_{i,\text{ext}}$ einen zusätzlichen Term, welcher die zeitliche Änderung der Geschwindigkeit u lokal beeinflusst, wie z.B. Erdbeschleunigung oder andere äußere Kräfte.

Der Dissipationsterm in der Impulserhaltungsgleichung lässt sich durch eine Vielzahl von Modellen berechnen. Eine gängige Methode ist die Einführung eines künstlichen viskosen Terms, der grundsätzlich zur Minderung der numerischen Schwankungen in der Berechnung beiträgt [60]. Die Implementierung des sogenannten Laminar-Viskosen-Terms stellt im Gegensatz zu anderen Ansätzen eine robuste Alternative dar, welche den internen Stress τ_{ij} in der Strömung sowie die kinematische Viskosität ν_0 des Fluids berücksichtigt, gemäß [60]:

$$\Gamma_i = \sum_j m_j \frac{4\nu_0 r_{ij} \nabla W_{ij}}{(\rho_i + \rho_j)(r_{ij}^2 + \eta^2)} u_{ij} + \sum_j m_j \left(\frac{\tau_i + \tau_j}{\rho_i \rho_j} \right) \nabla W_{ij} \quad (3.7)$$

Dabei steht der erste Term auf der rechten Seite für die Dissipation über die Viskosität im laminaren Bereich. Der zweite Term berücksichtigt den turbulenten Anteil mittels Grobstruktursimulation bzw. Large-Eddy-Simulation, die durch das sogenannte SPS-Modell (Sub-Particle-Scale) umgesetzt wird. [60]

Im Rahmen dieser Arbeit fand die frei zugängliche Anwendung DualSPHysics [60] Verwendung. Die Anwendung ermöglicht die Durchführung von Berechnungen in GPU-Karten,

wodurch die Simulation einer größeren Anzahl von SPH-Partikeln erfolgen konnte, ohne eine signifikante Steigerung der Rechenzeit zu verursachen.

Die Kopplung der Massenerhaltungsgleichung mit der Impulserhaltungsgleichung erfolgt in der verwendeten Anwendung über eine Zustandsgleichung. Diese erlaubt unter Angabe der Schallgeschwindigkeit $c_s = \sqrt{\partial p / \partial \rho}$ des Materials, eine Verbindung zwischen der Dichte des Fluids (Massenerhaltung) und dem Druck im Fluid (Impulserhaltung) herzustellen. Dieser Ansatz (eng. weakly compressible approach) lässt eine schwache Kompressibilität des Fluids über der numerischen Schallgeschwindigkeit zu und ist wie folgt definiert,

$$p = \frac{c_s^2 \rho_0}{\varsigma} \left(\left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^\varsigma - 1 \right), \quad (3.8)$$

Die Gleichung gibt die Änderungen des Druckfeldes p durch das Verhältnis der Dichte ρ zur Referenz- bzw. Solldichte ρ_0 an, worin der ς -Index die Stärke des Einflusses der Dichteabweichung auf das Druckfeld angibt. Für die numerischen Berechnungen wurde ein ς -Index von sieben verwendet, da dieser sich in der Regel für Flüssigkeiten, insbesondere Wasser, eignet [60].

Die Wahl der numerischen Schallgeschwindigkeit hat einen starken Einfluss auf die Stabilität der Simulation. Um eine stabile Simulation zu gewährleisten, fand das von Morris et al. [62, 63] vorgeschlagene Kriterium Anwendung:

$$c_s^2 \geq \max \left(\frac{u_0^2}{\delta_\rho}, \frac{u_0 \cdot \nu}{L \cdot \delta_\rho}, \frac{F \cdot L}{\delta_\rho} \right) \quad (3.9)$$

Die Variable $\delta_\rho = \Delta \rho / \rho_0$ gibt dabei die maximal zulässige Schwankung der Dichte an, während u_0 die Fluidgeschwindigkeit, ν die kinematische Viskosität, L eine charakteristische Länge und F eine massebezogene externe Kraft, die auf die Partikel wirkt, bezeichnet. Demnach ist die numerische Schallgeschwindigkeit c_s von der treibenden Kraft in der Strömung abhängig.

Die Schallgeschwindigkeit soll demnach größer als der mithilfe der Gleichung 3.9 errechnete Wert sein. Für die Durchführung der numerischen Berechnungen stellte sich durchgängig die Anwendung eines c_s -Wertes von 40 als geeignet, für die Stabilisierung der Simulationen. Die Wahl der Partikelauflösung hat ebenfalls einen großen Einfluss auf die Genauigkeit der Berechnung. In der Regel gilt, dass eine feinere Auflösung genauere Ergebnisse liefert, jedoch steigt auch der Rechenaufwand. Als Richtwert kam demnach die kleinste Spaltgröße im Extruder zum Einsatz, sodass d_p von 0,15 mm und 0,20 mm zum Einsatz kamen. Sie wurden jedoch für die jeweiligen Studien konstant gehalten. Aufgrund der erforderlichen Rechenzeit musste somit für einzelne Schneckenelemente ein d_p von 0,15 mm und für Schneckenabschnitte ein d_p von 0,20 mm eingehalten werden.

Randbedingung

In DualSPHysics[60] erfolgt die Beschreibung der Geometrie von Festkörpern bzw. der Wand ebenfalls durch SPH-Partikel. Entsprechend basiert die Beschreibung der Partikel-Wand-Wechselwirkung in SPH auf der Bestimmung der Interaktion zwischen Oberflächen- und Fluid-Partikeln. Die Partikelintegration erfolgt zwischen Fluid-Partikel, dabei ist der Integrationskernel für Partikel am Rand unvollständig (siehe Abbildung 3.11), wodurch eine spezielle Behandlung dieser Partikel erforderlich ist. Schließlich unterliegen die Fluid-Partikel, die sich an der Kontaktfläche zwischen Wand und Fluid befinden, einer unvollständigen Beschreibung der Partikelwechselwirkung. Hierbei dient die Anwendung einer sogenannten dynamischen Randbedingung (DBC) oder alternativ einer modifizierten dynamischen Randbedingung (mDBC) als Behandlungsmethode der Wandwechselwirkung [60]. Abbildung 3.11 zeigt eine schematische Darstellung dieser beiden Methoden.

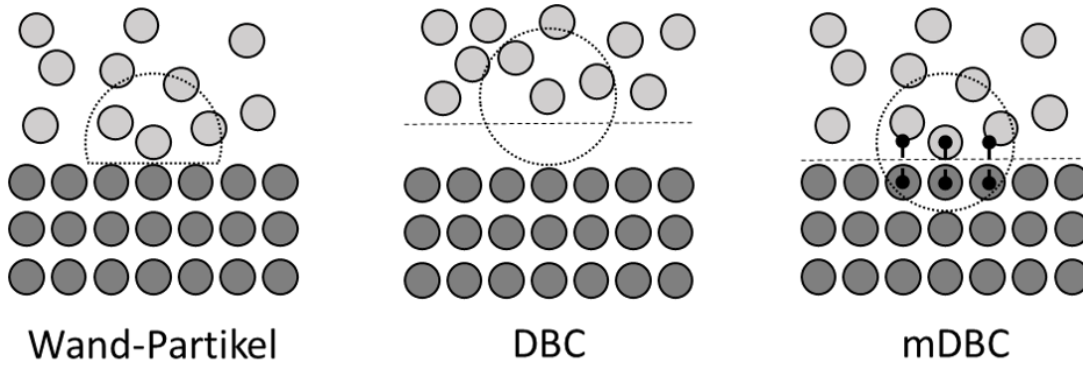


Abbildung 3.11: Schematische Darstellung der Behandlung von Randpartikeln in SPH. Unterscheidung zwischen einer dynamischen Randbedingung (DBC) mit unphysikalischer Spaltbildung und einer modifizierten dynamischen Randbedingung (mDBC) mit virtuellen Partikeln.

In der DBC Randbedingung besitzen die Wandpartikel die gleichen Eigenschaften wie das Fluid. Bei einer Wandbewegung üben die Wandpartikel eine externe Kraft auf die Fluidpartikel aus, was zu einer lokalen Dichteänderung führt. Dies verursacht einen Druckanstieg an der Kontaktfläche, was eine abstoßende Kraft zur Folge hat. Dadurch entsteht ein unphysikalischer Spalt zwischen Wand und Fluid. Die mDBC-Formulierung wiederum löst die Ungenauigkeit der Dichte an der Kontaktfläche durch die Einführung virtueller Partikel, die im Wesentlichen eine Projektion der Wandpartikel in das Fluid ergeben, sodass deren Eigenschaften vom Fluidkernel berücksichtigt werden [60]. mDBC bietet daher eine konsistente Dichteberechnung, was die Stabilität und folglich die Genauigkeit der Berechnung erhöht, insbesondere bei komplexer bewegter Geometrie.

Kapitel 4

Extruder-Kennwerte und Modellierung¹

4.1 Stand der Technik

Doppelschneckenextruder sind aufgrund ihrer Geometrie und ihres komplexen Aufbaus grundsätzlich schwierig zu modellieren [22]. Die Herausforderung besteht insbesondere darin, den Einfluss verschiedener Prozessbedingungen sowie zahlreicher Schneckenelemente auf die Produktqualität zu erfassen. Verschiedene Autoren haben Doppelschneckenextruder auf der Basis dimensionsloser Kennzahlen modelliert, um das Fließverhalten anhand empirischer Korrelationen für verschiedene Prozesskonfigurationen zu berechnen [22, 64, 65, 23, 66]. Mit dieser Methode lassen sich Prozessinformationen wie Füllgrad, Druckgradienten und Antriebsleistung entlang der Extruderschnecke mit einfachen Gleichungen approximieren.

Eitzlmayr et al. [64] fokussierten ihre Analyse auf die Korrelationen zwischen den Prozessparametern und nutzten dazu Extruder-Kennwerte. Die experimentelle Erfassung dieser Kennzahlen setzt spezielle Anlagen für einzelne Elementartypen voraus. Später ersetzten Eitzlmayr et al. [67] und danach Matic et al. [68] die experimentellen Bestimmungen der Elementkennwerte durch den Einsatz von 3D-Strömungssimulationen auf Grundlage der SPH-Methode, um Prozessinformationen für die pharmazeutische Heißschmelzextrusion (HME) für einzelne Schneckenelemente zu erhalten. Die Berechnung erfolgte in diesen Arbeiten durch eine Vereinfachung der Schnecke in Einzelelemente. Ferner erlaubt die Verwendung periodischer Randbedingungen die Simulation einer unendlich langen Schnecke, die aus dem zu untersuchenden Element besteht, auf Grundlage eines kleinen Ausschnitts des Extruders. Dies reduzierte die Simulationszeit und damit die Rechenkosten. In ähnlicher Weise untersuchten Lewandowski et al. [69] die Fördereffizienz einzelner Elemente,

¹Teile dieses Kapitels sind in Meza und Nirschl (2023) [6] veröffentlicht.

ebenfalls für die HME-Anwendung und nutzten eine 3D-FEM-Simulation zur Bestimmung der Schneckenelemente. Die Durchführung der Simulation fand in Polyflow v.15.0 (ANSYS) statt mit anschließender experimenteller Validierung.

Zur Charakterisierung der eingesetzten Elemente, sowie zur Bestimmung ihrer Auswirkungen auf die Produktionsabläufe, findet in dieser Arbeit ebenfalls die Implementierung der SPH-Methode zur Berechnung einzelner Schneckenelemente statt. Das Ziel besteht darin, sowohl einzelne Elemente als auch die Interaktion zwischen ihnen genauer zu untersuchen, um ein besseres Verständnis der Prozessbedingungen zu erlangen.

4.2 Kompartimentmodell des Extruders

Extruderschnecken setzen sich aus mehreren Schneckenelementen zusammen, die spezifische Wirkungen auf die Strömung ausüben. Diese können sich jedoch in Abhängigkeit ihrer Position zusätzlich gegenseitig beeinflussen. In diesem Zusammenhang ist die Implementierung eines Kompartimentmodells von Interesse, mit dem sich lokale Änderungen des Materialflusses verfolgen lassen. Auf Grundlage der einzelnen Kenngrößen der Schneckenelemente ist es möglich, die auftretenden Betriebsbedingungen lokal für die einzelnen Elemente zu bestimmen. Ferner ermöglicht die Reihenschaltung mehrerer Elemente die Bestimmung der Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Elementen. Abbildung 4.1 zeigt eine schematische Darstellung des implementierten Kompartimentmodells für den Extruder.

Das Modell ist auf den Verfahrensraum des Extruders ausgerichtet und dient der Berechnung der in den einzelnen Kompartimenten auftretenden Betriebsdaten sowie deren Zusammenspiel. Hierzu zählen der Druck, der Füllgrad und die Verweilzeit im stationären Zustand. Das Modell durchläuft dabei die einzelnen Schneckenelemente und speichert die berechneten Prozessgrößen. Die Ausführung findet demnach entlang der Schnecke

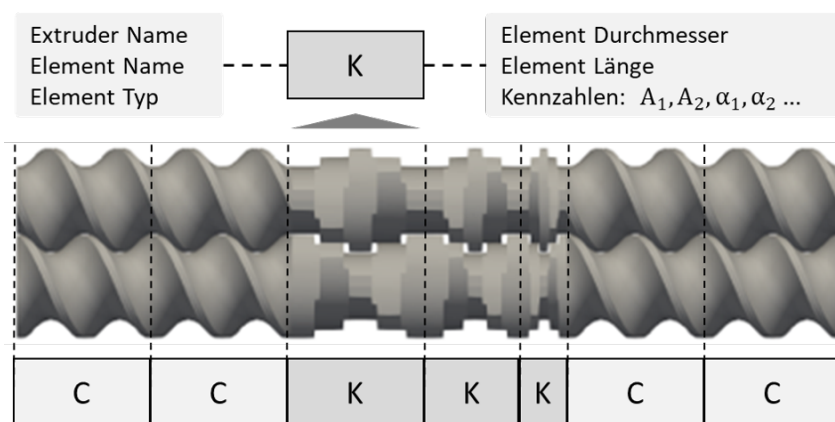


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des implementierten Kompartimentmodells. Vereinfachung der Schneckenkonfiguration auf einzelne Elemente nach Typ und Zuweisung von Kennwerten.

statt, wodurch die Betrachtung in einer Dimension erfolgt (1D-Methode). Dabei ermittelt das Modell ausgehend von den Randbedingungen und Betriebsbedingungen die lokalen Prozesswerten innerhalb des Verfahrensraumes mithilfe der einzelnen charakteristischen Schneckenkennwerte. Als Randbedingungen für den Prozess dienen zunächst die Prozessparameter wie Drehzahl und Durchsatz. Für den Auslass lassen sich die Werte aus dem Prozess bestimmen oder abschätzen, zum Beispiel beim Einsatz einer Düse oder bei der Betrachtung von definierten Extrusionsabschnitten. Die Implementierung des Modells fand in der Programmiersprache Python statt. Dies gestattet die flexible Integration diverser Extrudermodelle, sowie die Addition zusätzlicher Schneckenelemente durch Ergänzung der Kennwerten-Tabellen. Letztere lassen sich sowohl experimentell als auch durch Simulation ermitteln.

4.3 Numerische Bestimmung der Kennwerte einzelner Schneckenelemente

Die einzelnen Elemente einer Schneckenkonfiguration übernehmen jeweils spezifische Aufgaben im Prozess. Aufgrund ihrer verschiedenen Strukturen und Geometrieverhältnisse entstehen unterschiedliche Strömungsverhältnisse. Die Schneckenelemente lassen sich beispielsweise in Förderelemente, Knetelemente und Sonderelemente unterteilen.

Förderelemente eignen sich aufgrund ihrer Wendelgeometrie besonders für den Materialtransport in axialer Richtung. Knetelemente hingegen haben kein durchgehendes Spiralprofil, sondern einen Stufenaufbau, der durch die einzelnen Knetscheiben entsteht. Diese Elemente unterscheiden sich durch den Neigungswinkel zwischen den einzelnen Knetscheiben, wodurch unterschiedliche Strömungswiderstände auftreten. Ein weiterer Faktor ist die Dicke der einzelnen Scheiben, wodurch unterschiedliche Mischeffekte entstehen. Die Sonderelemente weisen in der Regel komplexere Geometrien auf, die gezielt bestimmte Aufgaben im Verfahrensteil übernehmen. [22]

Die Materialverteilung im Verfahrensteil hängt somit wesentlich von der Konfiguration, sowie der Auswahl der Schneckenelemente ab. Daher ist die Ermittlung des Einflusses der einzelnen Elemente auf die Strömung von großer Bedeutung. Mithilfe von Strömungssimulationen lassen sich charakteristische Schneckenkennwerte ermitteln, die das Materialverhalten unter verschiedenen Prozessbedingungen beschreiben.

Wie im Abschnitt 2 aufgeführt, haben die Schneckenelemente unterschiedliche Förder- und Druckaufbaueigenschaften. Für die Auslegung des Extrusionsprozesses ist folglich die Bestimmung des Füllgrades und der Druckkennlinie von großer Bedeutung. Der Druckaufbau im Extruder hängt davon ab, ob ein Element bei den gewählten Betriebsparametern vollständig oder nur teilweise mit Material gefüllt ist. Eine Unterscheidung dieser Betriebsfälle ist daher erforderlich.

4.3.1 Vollgefüllte Schneckenelemente: Ermittlung der Druckkennwerte

Sobald sich der Extruder lokal mit Material füllt, erhöht sich der Strömungswiderstand im Verfahrensteil durch den Materialrückstau, was zu einem Druckanstieg führt. Die einzelnen Elemente wirken sich aufgrund ihrer Geometrie unterschiedlich auf das Druckverhalten im Extruder aus. Die Druckkennlinien beschreiben das Verhalten der einzelnen Schneckenelemente, d.h. wie sich der Druckaufbau bzw. der Druckabbau lokal im Extruder bei einem bestimmten Betriebspunkt oder bei Änderung der einzelnen Prozessparameter verändert. Die Druckkennlinie ist somit für jedes Schneckenelement charakteristisch und ergibt sich aus den Druckkennwerten A_1 und A_2 bzw. A_0 .

Die experimentelle Ermittlung der Kennwerte erfordert spezielle Messeinrichtungen bzw. Aufbauten, die die Druckdifferenz entlang eines gefüllten Schneckenabschnittes erfassen. Eine Alternative bietet die Charakterisierung mittels numerischer Strömungssimulation, welche im Rahmen dieser Arbeit umgesetzt wurde.

Die durchgeführten Simulationen dienen der Berechnung des Einflusses eines eingebrachten Druckverlustes auf den resultierenden lokalen Volumenstrom in den jeweiligen Elementen. Die Variation des Druckverlustes erfolgte durch Anpassung einer externen axialen Beschleunigung a_{axial} , die nach der Gleichung $\Delta p = a_{\text{axial}} \rho L$, den Druckverlust Δp über eine definierte Länge L abbildet. Der entsprechende Simulationsaufbau ist in Abbildung 4.2 schematisch dargestellt.

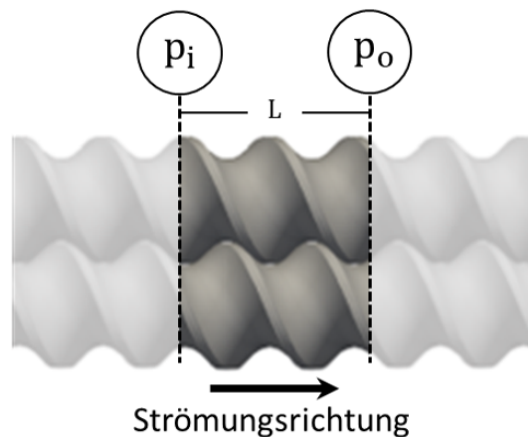
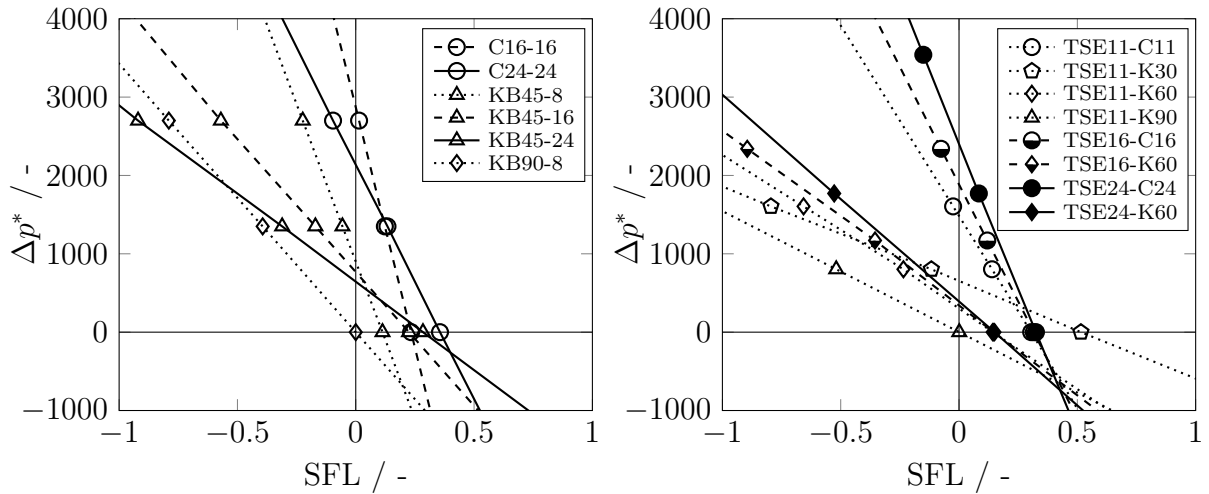


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung des Simulationsaufbaus zur numerischen Untersuchung des Einflusses von Druckänderungen auf den Durchsatz einzelner Schneckenelemente.

Zur Untersuchung des Einflusses einer Druckdifferenz auf die resultierenden Strömungsgeschwindigkeiten in den evaluierten Schneckenelemente fand die Simulation der Einzellemente unter Anwendung von vier verschiedenen axialen Beschleunigungen statt. Sie lauten -400 , -100 , 0 und 100 ms^{-2} , bei denen die Anwendung einer negativen Beschleunigung zur Darstellung des Druckaufbaus und gleichzeitig ein positiver Wert zur Darstellung

des Druckabbaus dient. Die Berechnung des Volumenstroms erfolgte dann mithilfe der ermittelten mittleren Strömungsgeschwindigkeit in axialer Richtung im stationären Zustand bzw. nach zeitlicher Konvergenz der axialen Geschwindigkeit.

Die ermittelten Druckkennlinien der einzelnen Schneckenelemente sind in Abbildung 4.3 dargestellt. Hier sind die Linien im interessierten Bereich zu sehen. Die vollständigen Kennlinien sind im Anhang unter Abbildung A.2 ersichtlich.



(a) Extruder: TSE-18

(b) Extruder: TSE-11, TSE-16 und TSE-24

Abbildung 4.3: Druckkennlinien der untersuchten Schneckenelemente. Abhängigkeit zwischen dem dimensionslosen Druck (Δp^*) und dem Betriebspunkt bzw. der dimensionslosen Förderkapazität (SFL) in den einzelnen Schneckenelementen für verschiedene Extrudergrößen (TSE: 11, 16, 18 und 24 mm).

Die Daten zeigen für alle untersuchten Schneckenelemente einen linearen Zusammenhang zwischen der dimensionslosen Kennzahl für die Druckdifferenz im Extruder (Δp^*) und dem spezifischen Durchsatz (SFL). Die unterschiedlichen Steigungen der Linien charakterisieren die Eigenschaften der einzelnen Schneckenelemente. Jede Druckkennlinie dient der Beschreibung der resultierenden Strömungszustände, die während der Extrusion in Abhängigkeit von den Prozessparametern und der Schneckenkonfiguration auftreten. Diese treten außerdem nur dann auf, wenn die Elemente bzw. Schneckenabschnitte vollständig gefüllt sind.

Die Simulationen fanden zudem unter der Annahme newtonscher Fluide statt, woraus sich die charakteristischen Kennlinien ergeben. Dies gestattet die Anwendung von Gleichung 2.7 zur Beschreibung der Druckkennlinie, wie in Kapitel 2 beschrieben.

Die Steigung der Druckkennlinie, sowie die charakteristischen Schnittpunkte, sind demnach in hohem Maße von der Geometrie des Elements abhängig. Bei gleichen Durchmessern ergibt sich bei längeren Elementen tendenziell eine Verschiebung der Linien zu höheren SFL-Werten, was den Anstieg im Fassungsvermögen des Elements abbildet. Des Weiteren weist die Steigung der Linie bei kürzeren Elementen des gleichen Typs eine größere Neigung auf, was wiederum die Erhöhung des Strömungswiderstands kennzeichnet.

Bei der Betrachtung von Elementen unterschiedlicher Größe, jedoch mit gleichem L/D_s -Verhältnis, wurde ein ähnliches Verhalten festgestellt. Die Steigung der Linien für die größeren Elemente war für Knetter und Förderelemente tendenziell steiler.

Für Werte von SFL größer als A_1 tritt infolge der Überströmung des Schneckenelements ein Druckverlust auf. Bei SFL-Werten zwischen 0 und A_1 baut sich der Druck im Schneckenelement auf. Steigt der Druck über A_2 , ist mit einem Rückstrom zu rechnen. Dies entspricht dann lokal einem negativen SFL-Wert. Die Werte der Achsenschnittpunkte für jedes Schneckenelement konnten durch Interpolation der Daten ermittelt werden. Die entsprechenden Werte für A_1 und A_2 für die untersuchten Elemente sind in Tabelle 4.1a und 4.1b zusammengefasst. In diesem Zusammenhang gilt für das neutrale Element A_0 als Kennwert, der durch die Steigung der Geraden bestimmt ist.

Element	A_1	A_2
C24-24 [64]	0.359	766.5
C24-24 [68]	0.387	2557.3
C16-16	0.234	2860.0
C24-24	0.356	2162.0
KB45-8	0.113	910.0
KB45-16	0.225	808.3
KB45-24	0.284	694.1
KB90-8	$A_0 = -3440.8$	

(a) Extruder: TSE-18.

Element	A_1	A_2
C11-11	0.305	1469.2
K30-11	0.515	639.9
K60-11	0.142	261.9
K90-11	$A_0 = -1946.1$	
C16-16	0.318	1893.6
K60-16	0.146	319.5
C24-24	0.325	2478.2
K60-24	0.150	445.29

(b) Extruder: TSE-11, TSE-16 und TSE-24.

Tabelle 4.1: Übersicht der elementspezifischen Kennwerte zur Beschreibung der Druckkennlinie (Gleichung 2.7) für die untersuchten Schneckenelemente.

4.3.2 Teilgefüllte Schneckenelemente: Ermittlung der Füllgradkennwerte

Der Füllgrad eines Schneckenabschnittes hängt in der Regel vom Durchsatz und der Drehzahl im Extruder ab. Die Geometrie des Bauteils ist dabei ebenfalls von großer Bedeutung, da sie einerseits das zur Verfügung stehende Fassungsvermögen bestimmt und andererseits den Strömungswiderstand unterschiedlich beeinflusst. Um den Einfluss unterschiedlicher Geometrien auf die resultierende Strömung zu ermitteln, kamen numerische Strömungssimulationen zum Einsatz.

Durch die Betrachtung der einzelnen Schneckenelemente war es möglich, unterschiedliche Füllgrade im Simulationsraum vorzugeben. Eine periodische Randbedingung erlaubte dabei dem in axialer Richtung transportierten Fluid wieder in den Simulationsraum einzutreten, um Materialverluste zu verhindern. Alle Berechnungen fanden zudem bei einer

konstanten Drehzahl von 60 rpm statt. Der Füllgrad lag dabei zu Beginn der Simulation jeweils bei 25, 50, 75 und 100 %, d.h. initiale Füllung des freien Volumens mit Fluidpartikeln. Im Anschluss fand die Auswertung der Strömung im stationären Zustand bzw. dann, wenn sich das Material homogen im Raum verteilt hatte und die axiale Geschwindigkeit einen konstanten Wert annahm, statt. Abbildung 4.4 veranschaulicht die entsprechenden Simulationsergebnisse beispielhaft für das Förderelement C24-24.

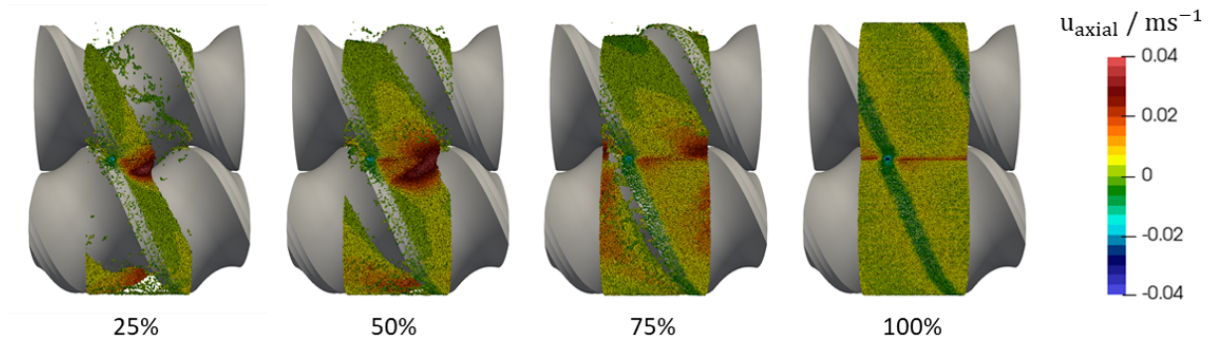


Abbildung 4.4: Darstellung der entstehenden axialen Strömungsgeschwindigkeiten und der Materialverteilung im stationären Zustand für die untersuchten Füllgrade (25, 50, 75 und 100 %) am Beispiel des Förderelements C24-24. Der Füllgrad steigt von links nach rechts an.

Zur Erkennung des stationären Zustands der Simulation dient hierbei die Konvergenz der Geschwindigkeitskomponenten des Fluids in axialer Richtung. Auf diese Weise lassen sich die verschiedenen eingestellten Füllgrade einem Volumenstrom und schließlich einer SFL-Kennzahl zuordnen. Abbildung 4.5 zeigt die dadurch erzielten Füllgradskennlinien, die den Einfluss der Betriebspunkte (SFL) auf den Füllgrad für einzelne Schneckenelemente der untersuchten Extruder beschreiben.

Die ermittelten Füllgradskennlinien veranschaulichen die Auswirkungen der Schneckengeometrie bei verschiedenen Betriebsparametern auf den lokalen Füllgrad im Prozessraum. Hieraus lässt sich eine proportionale Zunahme des Füllgrades bei steigender SFL-Zahl sowie Lambda-Wert ableiten. Der Anstieg der Förderelemente verläuft dabei annähernd linear, wohingegen der Anstieg der Knetblöcke, insbesondere bei kleineren SFL-Werten, deutlich steiler ist. Dieses Verhalten reflektiert zum einen den Rückstau-Effekt der Knetblöcke und zum anderen die im Vergleich zu Förderelementen ungleichmäßige Verteilung des Materials. Ferner ist zu erkennen, dass beim gleichen Betriebspunkt bzw. SFL-Wert zunächst ein kürzeres Element desselben Typs in einem höheren Füllgrad resultiert. Demnach liefern kürzere Elementen einen höheren Strömungswiderstand, wie ebenfalls von Kohlgrüber et al. [22] beschrieben. In diesem Kontext erweist sich die Geometrie und folglich die Breite der Knetscheibe sowie das L/D_s -Verhältnis als entscheidende Variablen zur Beschreibung der Effekte auf dem lokalen Füllgrad. Beim Vergleich von Elementen unterschiedlicher Schneckendurchmesser, die jedoch ein identisches L/D_s -Verhältnis aufweisen, resultieren nahezu identische Füllgradskennlinien.

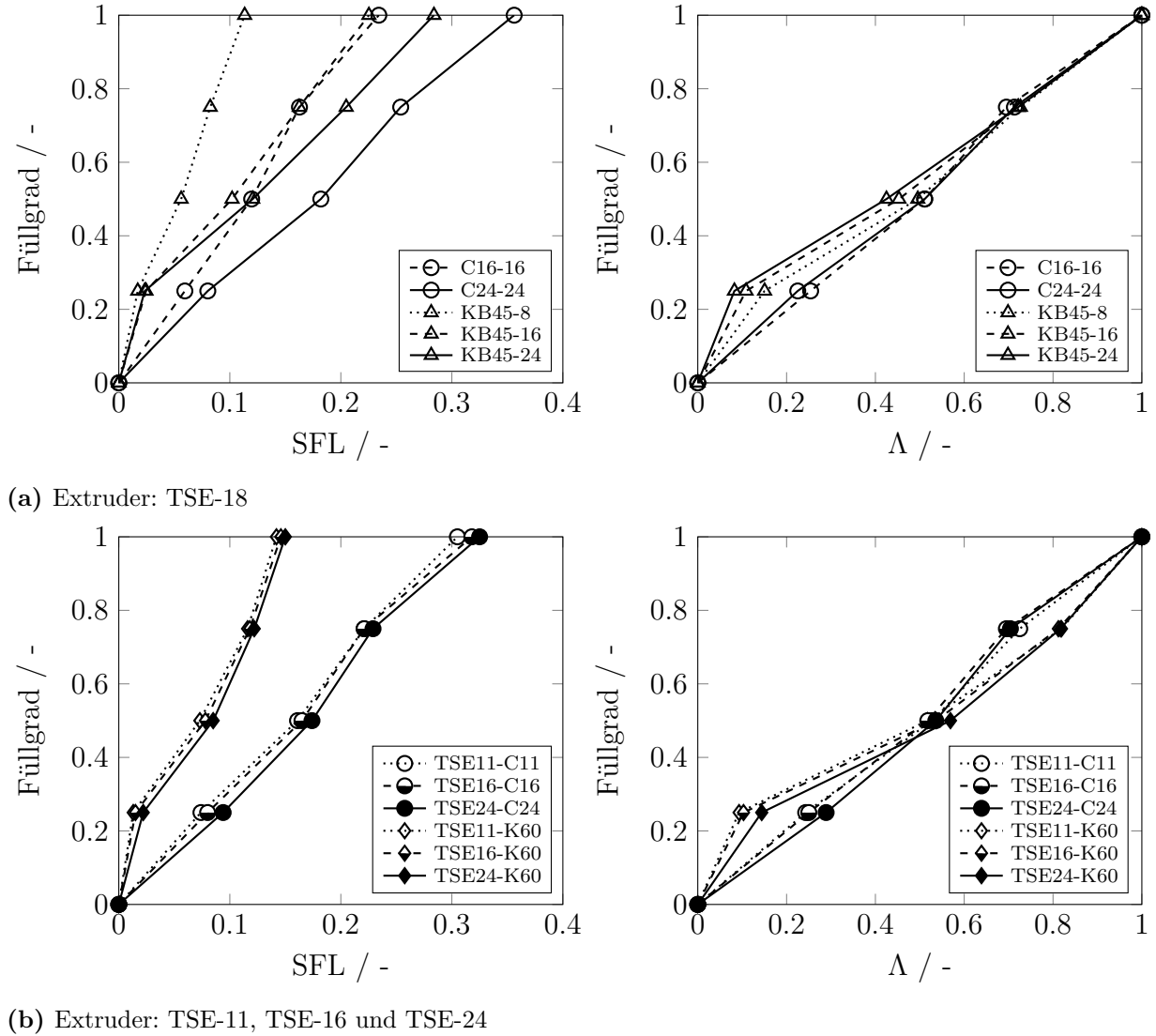


Abbildung 4.5: Korrelation zwischen der Betriebseinstellung (SFL) und dem Füllgrad für die einzelnen untersuchten Schneckenelemente des Extruders (a) ZSK18 (TSE-18) und (b) bei verschiedenen Extrudergrößen (TSE-11, 16, 24 mm). Die Darstellung erfolgt anhand der spezifischen Fördermenge (SFL) und im Vergleich zu den normierten Werten (Lambda).

Der Verlauf des Füllgrads variiert stark zwischen den verschiedenen Geometrien, wodurch sich der SFL-Bereich, in dem die Elemente teilgefüllt sein können, unterscheidet. Eine Möglichkeit zur allgemeinen Beschreibung des Füllgrads bietet daher die Normierung der Profile auf die maximale Förderkapazität der einzelnen Elemente (A_1). Eitzlmayr et al. [67, 63] haben auf dieser Grundlage bereits ein mathematisches Modell zur Beschreibung des Füllverhaltens der einzelnen Elemente eingeführt, gemäß:

$$\Lambda = \phi - a_0(1 - \phi) \cdot (1 - (1 - \phi)^{q_0}) + a_1 \cdot \phi \cdot (1 - \phi^{q_1}) \quad (4.1)$$

Gleichung 4.1 stellt eine Korrelation zwischen Lambda und dem Füllgrad ϕ unter Angabe von vier elementspezifischen Parametern (a_0, q_0, a_1 und q_1) dar. Der Füllgrad soll theoretisch nahezu linear zu Lambda verlaufen. Dennoch, wie bereits dargestellt, verläuft dieser, geometrisch bedingt, bei niedrigen Lambda-Werten nicht linear. Diese Nichtlinearität wird durch das Modell beschrieben. Bei der Auswertung der ermittelten Datenpunkte konnte die Gleichung 4.1 die Verläufe jedoch nicht vollständig wiedergeben. Dies ist auf den steilen Anstieg bei niedrigen Füllgraden zurückzuführen. Aus diesem Grund erfolgte als Alternative die Ermittlung der Füllfunktion mithilfe der Gleichung 4.2, welche den Füllgrad als Funktion des eingesetzten Lambda-Wertes darstellt.

$$\phi = \Lambda - a_0(1 - \Lambda) \cdot (1 - (1 - \Lambda)^{q_0}) + a_1 \cdot \Lambda \cdot (1 - \Lambda^{q_1}) \quad (4.2)$$

Die Fit-Parameter (Füllgradkennwerte) zur Beschreibung der aus der Simulation gewonnenen Füllgradkennlinien sind in Tabelle 4.2 aufgelistet.

Element	a_0	q_0	a_1	q_1	R^2
C16-16	5.32	1.83	13.45	0.48	1.00
C24-24	4.27	1.80	11.49	0.44	1.00
KB45-8	1.58	2.36	2256.22	0.0008	0.99
KB45-16	1.49	2.03	3768.49	0.0005	0.99
KB45-24	1.68	1.82	1760.11	0.0011	0.99
C11-11	869.59	0.0002	0.13	7.29	0.99
K60-11	4.63	1.14	10.82	0.38	1.00
C16-16	1.70	2.01	4.40	0.49	0.99
K60-16	4.10	1.22	10.78	0.35	1.00
C24-24	2805.41	0.0003	0.50	5.96	0.99
K24-24	8.11	1.14	12.01	0.65	1.00

Tabelle 4.2: Übersicht der elementspezifischen Kennwerte zur Beschreibung des Füllgrads (Gleichung 4.2) für die untersuchten Schneckenelemente.

4.4 Numerische Charakterisierung der lokalen mechanischen Beanspruchung

Ein wesentlicher Einflussfaktor für Dispersionsanwendungen in Extrudern ist der spezifische mechanische Energieeintrag. Die Charakterisierung der lokalen mechanischen Beanspruchung stellt daher einen vielversprechenden Ansatz zur Untersuchung der Dispergierung im Verfahrensteil dar. Außerdem ist die Quantifizierung der Auswirkungen verschiedener Prozessparameter auf die Mischeffizienz des Verfahrensteils von großem Interesse. Die Mischeffizienz des Extruders beruht auf der Rotation und der Wechselwirkung zwischen den beiden Schnecken. Je nach Schneckenkonfiguration lässt sich die mechanische Beanspruchung und folglich der Dispersionsgrad der Materialien an unterschiedliche Produktanforderungen anpassen. Schließlich führt die komplexe Geometrie der Schneckenelemente dazu, dass die Partikel während der Extrusion in Abhängigkeit von ihrer Position unterschiedliche Geschwindigkeiten annehmen. Die hohen Geschwindigkeiten der Schnecke und die Fördereigenschaften des Extruders führen somit zu unterschiedlichen lokalen Beanspruchungen der Partikel entlang des Extruders. Abbildung 4.6 stellt hierzu beispielhaft einen partiell befüllten Querschnitt des KB45-8 dar, in dem die eintretenden Geschwindigkeiten sowie die resultierende Materialverteilung ersichtlich sind. Hierdurch lässt sich außerdem beobachten, dass das Material zu einer ungleichmäßigen Verteilung im Querschnitt neigt. Diese verteilt sich aufgrund der Rotation vorzugsweise auf eine Hälfte des Querschnitts und zusätzlich durch die Erdbeschleunigung im unteren Bereich des Extruders.

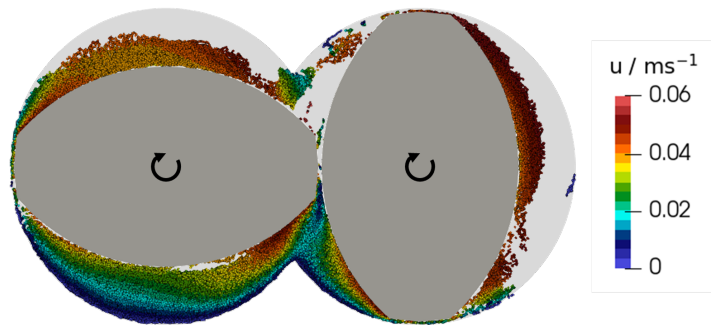


Abbildung 4.6: Querschnittsansicht eines Schneckensegments (KB45-8) bei 60 rpm und 50 % Füllgrad zur Veranschaulichung der Materialverteilung und der auftretenden Geschwindigkeiten im Extruder.

Der Einfluss der Prozessparameter auf den Energieeintrag im kontinuierlichen Prozess stellt aufgrund der Wechselwirkung zwischen den einzelnen Parametern ein komplexes Problem dar. Im Allgemeinen lässt sich die Scherrate im Extruder durch Gleichung 4.3 beschreiben [22].

$$\dot{\gamma} = \frac{\pi D_s n}{h} \quad (4.3)$$

Dabei ergibt sich eine Abhängigkeit der Scherrate $\dot{\gamma}$ vom Schneckendurchmesser D_s , der Drehzahl n und einer Spaltgröße h bzw. der Abstand zwischen der Schnecke und die Wand. Da die Gleichung auf eine konstante Spaltgröße bezogen ist, eignet sie sich beispielsweise insbesondere zur Bestimmung der maximalen und minimalen Scherraten. Diese ergeben sich aus der Anwendung der Gleichung jeweils auf den kleinsten bzw. größten Spalt im Extruder. Eine vollständige Erfassung des gesamten Querschnitts ist jedoch nicht möglich. Ferner ist die Wechselwirkung zwischen Fluid und Schnecken bzw. Fluid und Extruderwand vom Füllgrad des Extruders abhängig. Daher ist eine Unterscheidung zwischen voll- und teilgefüllten Schneckenabschnitten erforderlich.

Die Simulationen dienten hierfür zur Verfolgung der SPH-Partikel und zur Berechnung ihrer Geschwindigkeit und Position über die Zeit. Der Gradient des Geschwindigkeitsfeldes ergibt sich aus der Interpolation des Simulationsbereichs, wie in Abbildung 4.7 dargestellt. Die Bestimmung des Spannungstensors erfolgt dann auf Grundlage des interpolierten Geschwindigkeitsfeldes, um die lokalen Scherraten zu extrahieren, wie bereits beschrieben. Hierfür findet die Open-Source-Software ParaView unter Angabe des implementierten Diskretisierungskernels und der Größe der SPH-Partikeln Anwendung. Die Berechnung des Spannungstensors erfolgt im Anschluss mit einem integrierten Python-Skripts.

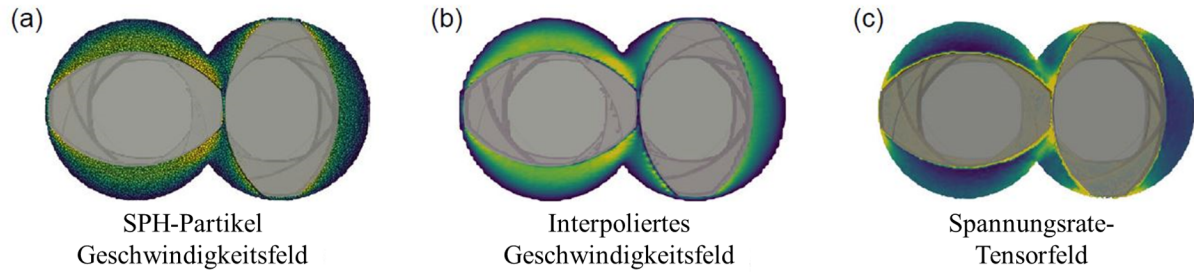


Abbildung 4.7: Auswertungsschritte zur Ermittlung des Spannungstensors aus den vorliegenden SPH-Simulationen. Auf Basis der diskreten SPH-Partikel (a), mit nachfolgender Interpolation des Strömungsfeldes (b) und anschließender Ableitung der lokalen Spannungstensoren (c). Abbildung aus [6]

Die Analyse der lokalen mechanischen Belastung geschieht zunächst durch die weitere Auswertung der simulierten Strömungsprofile. Aus der Berechnung lässt sich die Scherratenverteilung in den einzelnen Schneckenelementen bei verschiedenen Prozesszuständen ableiten. Dabei erfolgte die Bestimmung der lokalen Scherrate $|\dot{\gamma}|$ unter Einbezug der lokalen Geschwindigkeitsgradienten $\nabla \vec{v}$ und dem daraus erhaltenen Spannungstensor ($\dot{\gamma}$), gemäß [6, 60]:

$$\begin{aligned} \dot{\gamma} &= \nabla \vec{v} + \nabla \vec{v}^T \\ |\dot{\gamma}| &= \sqrt{\frac{1}{2} ((tr(\dot{\gamma}))^2 - tr(\dot{\gamma}^2))} \end{aligned} \quad (4.4)$$

4.4.1 Einfluss des Füllgrades auf die Scherratenverteilung

Zunächst erfolgte eine Analyse des Einflusses des Füllgrades auf die lokale Scherrate für verschiedene Schneckenelemente. Abbildung 4.8 zeigt die resultierenden Scherratenverteilungen bei Anpassung des Füllstands im Knetzer zwischen 25, 50, 75 und 100 % Füllgrad, am Beispiel des Schneckenelementes KB45-8. Diese stellen die Anzahl- bzw. Häufigkeitsverteilung der lokalen Scherratenwerte dar, die die einzelnen interpolierten Voxel-Werte beinhalten. Die Volumenelemente (Voxel) sind dabei einheitlich groß und richten sich an die verwendete SPH-Auflösung (d_p). Die Darstellung zeigt somit, wie häufig eine bestimmte Scherrate vorkommt. Alle Simulationen fanden dabei bei einer konstanten Drehzahl von 60 rpm statt.

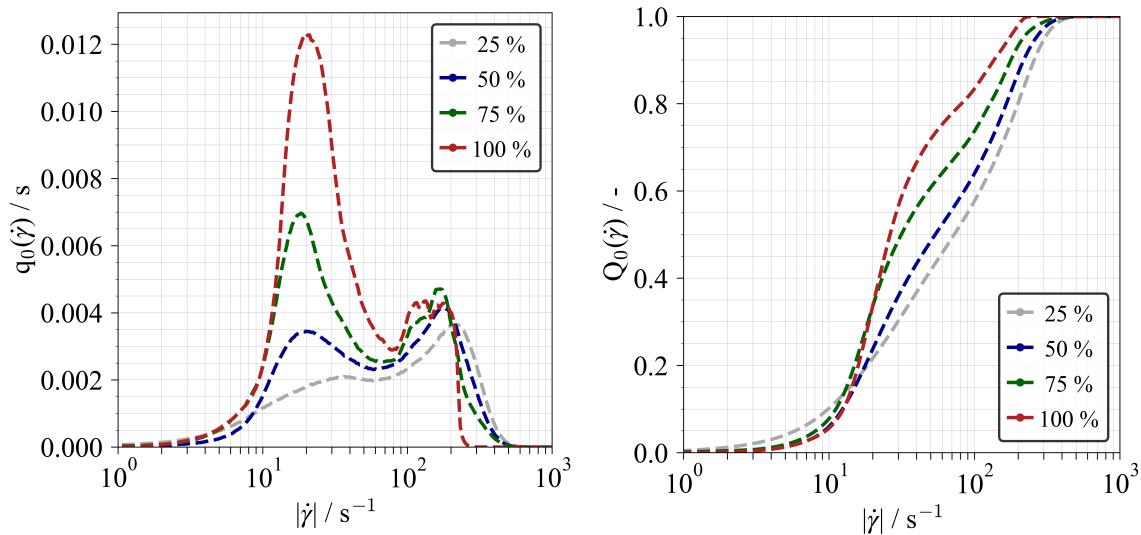


Abbildung 4.8: Einfluss des Füllgrades auf die resultierende Anzahl- bzw. Häufigkeitsverteilung (links) sowie die zugehörige Summenverteilung (rechts) der lokalen Scherratenwerte im Extruder, am Beispiel des Knetblocks KB45-8 (TSE-18). Anpassung des Füllgrades im Knetzer zwischen 25, 50, 75 und 100 %.

Die erhaltenen Verläufe zeigen, dass alle Verteilungsfunktionen einen ähnlichen Scherratenbereich abdecken, jedoch ergibt sich eine Verschiebung des Modalwertes der Häufigkeitsverteilung in Abhängigkeit vom Füllgrad. Der Füllgrad hat somit einen Einfluss darauf, welche Scherratenwerte im Verfahrensteil deutlicher hervortreten. Weiterhin ist zu erkennen, dass höhere Scherraten bei niedrigen Füllgraden verstärkt in Erscheinung treten. Dieses Verhalten ist auf die Materialverteilung im Knetzer zurückzuführen, da aufgrund der Rotationsbewegung in Verbindung mit den geringen Fluidmengen und somit niedrigen Füllgraden die Wechselwirkung zwischen Wand und Schneckenspitze überwiegt. Analog dazu verschiebt sich die Verteilung der Scherraten mit steigendem Füllgrad zu niedrigeren Werten. Bei hohen Füllgraden füllt das Fluid Bereiche des Extruders, in denen ein größerer Abstand zwischen Wand und Schnecke besteht, was zu geringeren Scherraten führt.

4.4.2 Einfluss der Gestaltung des Kneters auf die Scherratenverteilung

Ein weiterer zu berücksichtigender Parameter ist die Geometrie bzw. die Gestaltung der Knetter. Hier lässt sich zwischen dem Einfluss der Größe, der Steigung und der Dicke der Scheiben unterscheiden. Letztere hat einen wesentlichen Einfluss auf die Misch- und Dispergierwirkung des Schneckenelementes [22]. Abbildung 4.9 zeigt die resultierenden Scherratenverteilungen anhand von drei Knetblöcken mit gleichem Durchmesser und Steigung, aber unterschiedlicher Scheibendicke. Hierbei kamen KB45-8, KB45-16 und KB45-24 zum Einsatz. Zusätzlich ist ein Vergleich zwischen dem teilgefüllten Zustand mit 25 % Füllgrad und dem vollgefüllten Zustand der einzelnen Schneckenelemente dargestellt. Alle Simulationen fanden dabei bei einer konstanten Drehzahl von 60 rpm statt.

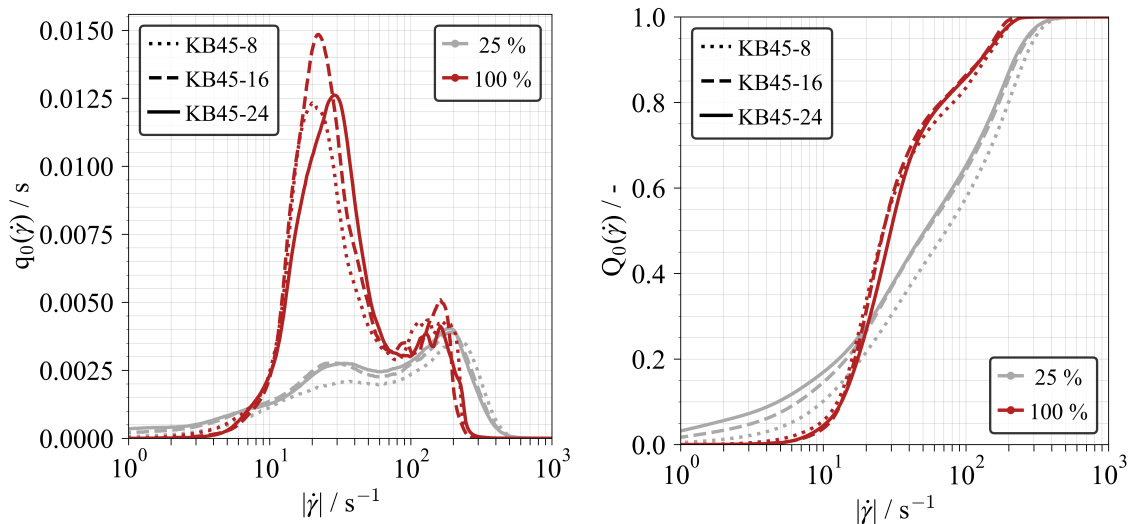


Abbildung 4.9: Einfluss der Knetscheibenbreite auf die resultierende lokale Scherratenverteilung am Beispiel von Knetblöcken mit 45° Neigungswinkel des ZSK18-Extruders im teilgefüllten (25 %) und vollgefüllten (100 %) Zustand. Knetrerlänge zwischen 8, 16 und 24 mm.

Die ermittelten Verläufe zeigen zunächst sehr ähnliche Kurven mit leichten Abweichungen. Im Gegensatz zu den Ergebnissen der vorhergehenden Arbeit [6] zeigte sich in dieser Studie, dass bei partiell gefüllten Knetelementen, dünnere Knetscheiben eine geringfügige Erhöhung der mittlere Scherrate erzeugen. Hierfür kam eine erweiterte Randbedingung (mDBC) zum Einsatz, die die Wechselwirkung mit der Wand genauer beschreibt. Die Breite der Knetscheiben hat prinzipiell Auswirkungen auf die Mischeffizienz sowie auf die Scherwirkung im Knetbereich [22]; grundsätzlich bewirkt eine breitere Knetscheibe aufgrund des entsprechend längeren engen Spaltes zwischen Schnecke und Wand eine höhere Scherwirkung als dünnere Scheiben. [22]. Darüber hinaus ist bei gleichen Prozessbedingungen von einer tendenziell höheren Scherwirkung bei längeren Knetelementen auszugehen, da kürzere Knetelemente aufgrund des relativ höheren Strömungswiderstandes einen

höheren Füllgrad aufweisen als längere Knetelemente.

Ein weiterer Parameter stellt die Größe der Schnecke, also der Schneckendurchmesser, dar. Abbildung 4.10 zeigt einen Vergleich der berechneten Scherratenverteilungen für drei Knetter mit einem Neigungswinkel der Knetscheiben von 60° und unterschiedlichen Schneckendurchmessern von 11, 16 und 24 mm, jeweils für den teilgefüllten Zustand mit 25 % Füllgrad und den vollgefüllten Zustand des Schneckenelementes. Alle Simulationen fanden dabei bei einer konstanten Drehzahl von 60 rpm statt.

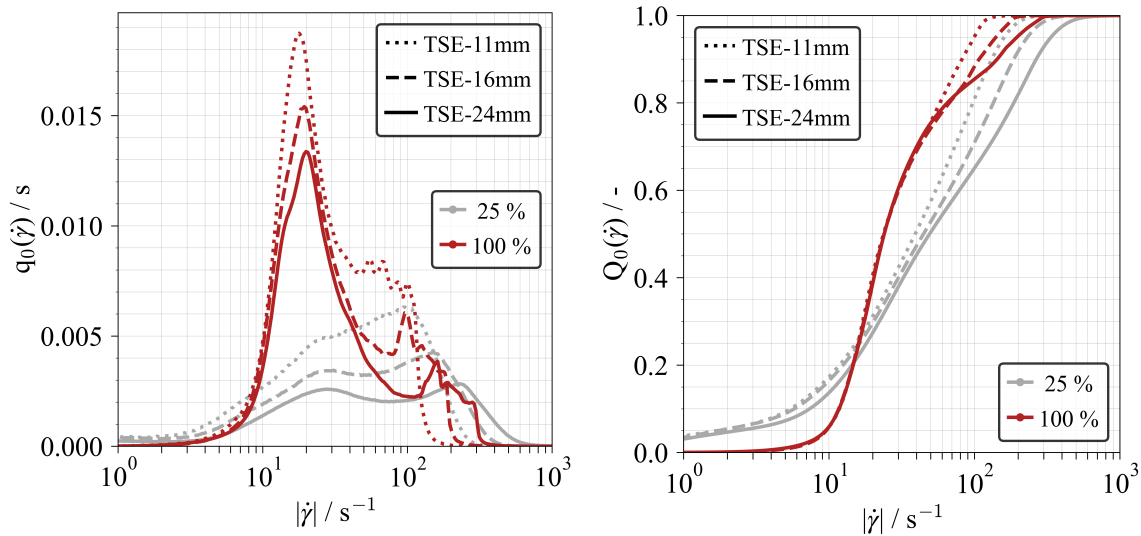


Abbildung 4.10: Einfluss der Größe der Schneckenelemente (Durchmesser) auf die resultierende lokale Scherratenverteilung in baugleichen Extrudern am Beispiel von Knetblöcken mit 60° Neigungswinkel im teilgefüllten (25 %) und vollgefüllten (100 %) Zustand. Vergleich der Schneckendurchmesser zwischen 11, 16 und 24 mm.

Die Verteilungen zeigen eine deutliche Verschiebung der im Extruder auftretenden Scherratenwerte mit zunehmendem Durchmesser zu höheren Werten. Dies spiegelt die in Gleichung 4.3 beschriebene Abhängigkeit wider: Bei größeren Schneckendurchmessern steigt die Tangentialgeschwindigkeit proportional an, wodurch bei gleicher Geometrie bzw. gleichen Spaltmaßen gleichzeitig eine höhere Scherrate zu erwarten ist. Darüber hinaus sind die gleichen Erkenntnisse analog zum Einfluss des Füllgrades auch für verschiedene Schneckendurchmesser ersichtlich. Ferner ist zu erkennen, dass die Verläufe für niedrigere Scherraten bzw. im breiteren Spalt bei vollgefüllten Schnecken kaum Unterschiede aufweisen. Dies liegt an der geometrischen Ähnlichkeit der Elemente, wodurch nahezu gleiche D_s/h -Verhältnisse (Gleichung 4.3) resultieren und folglich die gleichen Scherratenwerte entstehen. Die Ergebnisse unterstreichen demnach, dass SPH insbesondere für die Beschreibung der gesamten Verteilung geeignet ist.

4.5 Extruder Berechnungsalgorithmus

Die Berechnung der lokalen Prozessgrößenänderungen im entwickelten digitalen Zwilling des Extruders (Kompartimenten-Modell) basiert auf der Verfolgung der Prozessgrößen unter Einbezug der bereits beschriebenen Schneckenkennwerte. Hierzu erfolgt eine Diskretisierung der Schneckenkonfiguration, wodurch die Berechnung unter anderem des lokalen Füllgrades und der Druckänderungen unter Berücksichtigung der Strömungszustände stattfindet. Das Modell verwendet dabei die Betriebsparameter sowie die Prozessgrößen der nachgeschalteten Elemente als Randbedingungen. Der implementierte Algorithmus zur Verfolgung von Prozessvariationen entlang der einzelnen Schneckenelemente ist in Abbildung 4.11 dargestellt.

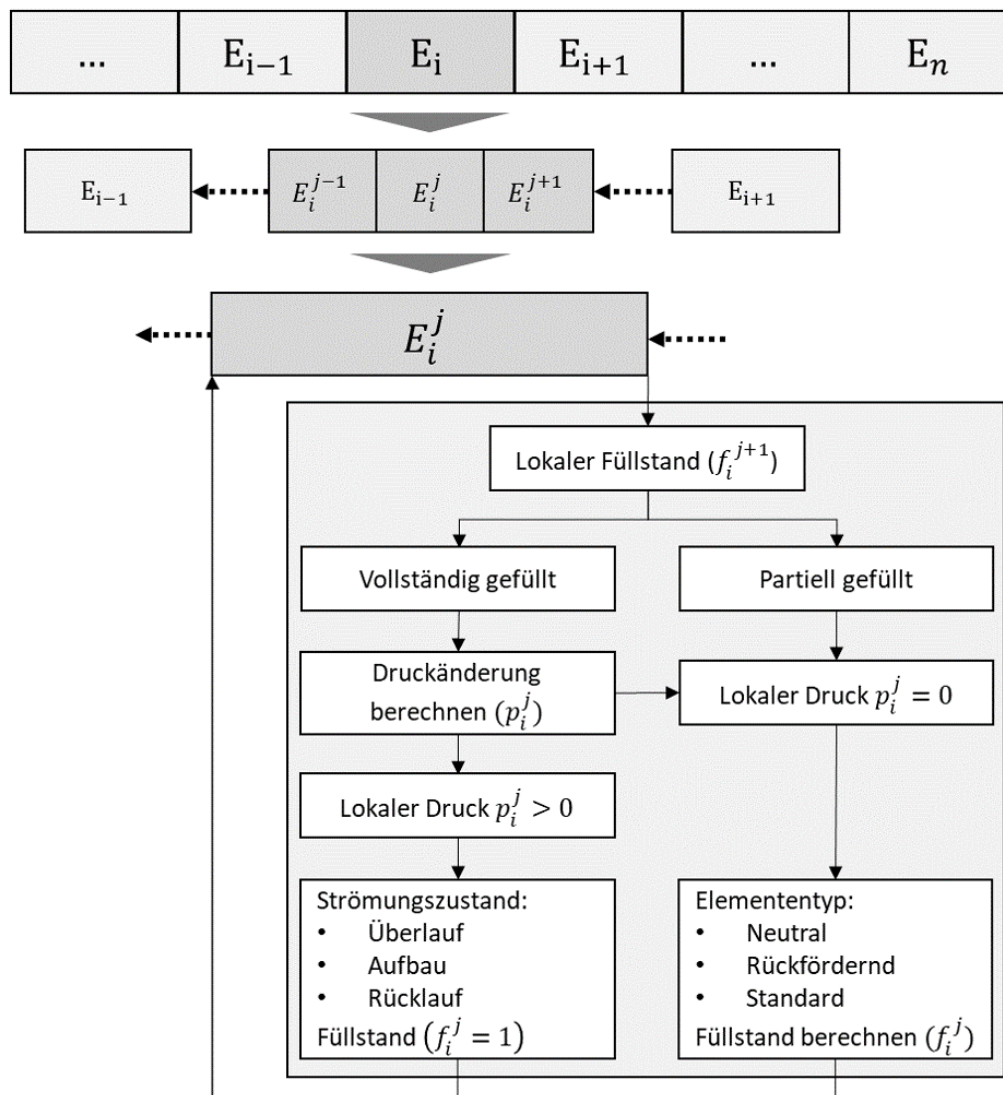


Abbildung 4.11: Darstellung des implementierten Algorithmus zur Berechnung der Prozessgrößen und Verfolgung des Strömungszustandes innerhalb der einzelnen Schneckenelemente.

Als Eingangsparameter dienen zunächst der Name und der Typ des Elements sowie die dazugehörigen Kennwerte für den Füllgrad und den Druck. Diese sind in den bereits vorgestellten Kennwertetabellen zu finden und als Datenbank im Code implementiert.

Die interne Diskretisierung der Elemente (E_i^j) erlaubt ein feineres Gitter und somit eine genauere Verfolgung der Prozessänderungen. Die Diskretisierung der Elemente erfolgt dann anhand der charakteristischen Einheitsgrößen der verschiedenen Geometrien, wie beispielsweise der Scheibendicke bei Knetblöcken. Die Berechnung verläuft anschließend das Diskretisierungsfeld von hinten nach vorne, also entgegen der Fließrichtung. Der Auslaufdruck und der Füllstand im Auslauf gelten dabei als Randbedingungen für die Berechnung und richten sich nach dem nachgeschalteten Prozess.

Der Algorithmus nimmt zunächst den lokalen Füllstand an der Anfangsposition bzw. am Rand (E_i^{j+1}) und unterscheidet, ob das Element an dieser Position vollständig ($f_i^{j+1} = 1$) oder partiell ($f_i^{j+1} < 1$) gefüllt ist. Im Falle einer Partialfüllung des Elements nimmt der lokale relative Druck den Wert 0 ($\Delta p = 0$) an. Anschließend findet die Berechnung des neuen Füllstands statt, der sich dann im Element einstellt. Hierbei ist eine Differenzierung hinsichtlich der Elemententypen Standard- oder förderndes, Neutral- und Rückführelement vorzunehmen, da diese unterschiedliche Füllfunktionen aufweisen. Ist der Extruder jedoch lokal vollständig gefüllt, stellt sich lokal ein Druckgradient im Prozess ($\Delta p \neq 0$) ein, wodurch eine Verdichtung bzw. Entspannung des Material resultiert. In diesem Fall findet die Berechnung des neuen lokalen Drucks mithilfe der charakteristischen Druckkennlinien statt. Auf dieser Grundlage erfolgt eine Unterscheidung der Strömungsart in überlaufend, aufbauend oder rückläufig. Fällt der neue lokale relative Druck dennoch auf null, dann befindet sich das Element nicht mehr vollständig, sondern nur noch partiell gefüllt. Wie bereits erläutert, ist dann die Berechnung des neuen Füllgrades erforderlich. Der Algorithmus führt die Berechnungen auf diese Weise sukzessiv durch, bis das gesamte Diskretisierungsfeld durchlaufen ist.

Lokale mittlere Verweilzeit

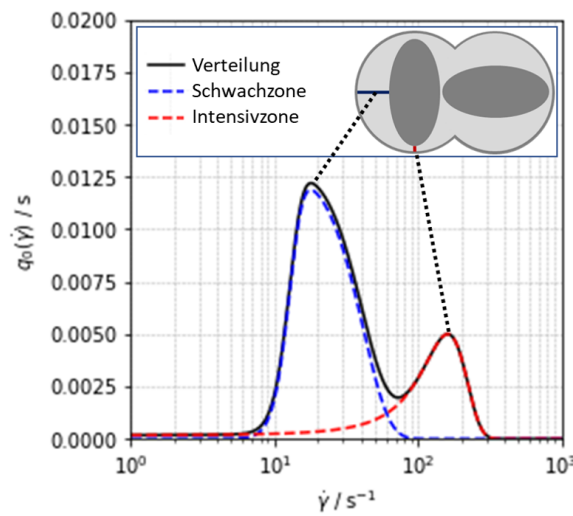
Die Ermittlung der lokalen Verweilzeit basiert auf den berechneten Füllgradwerte über die einzelnen Schneckenelemente gemäß:

$$\tau = \phi \frac{V}{\dot{V}} \quad (4.5)$$

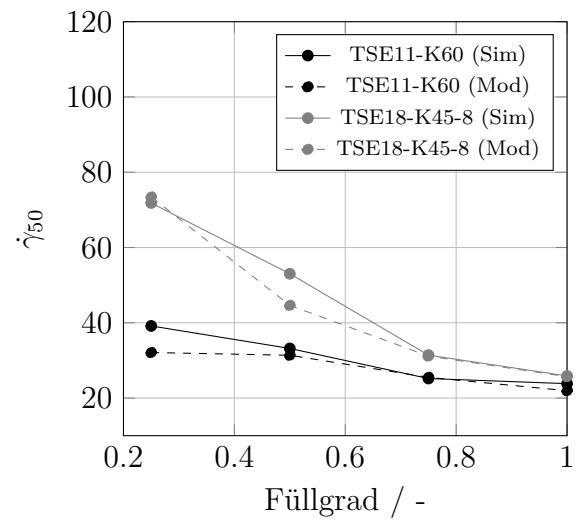
Dabei steht ϕ für den mittleren Füllgrad im Schneckenelement, $\dot{V}$ für den Durchsatz und V für das geometriebedingte freie Volumen bzw. das gesamte Leervolumen des Schneckenelementes. Die lokale Verweilzeit lässt sich somit aus dem Verlauf des Füllgrads ableiten, welcher entlang der Schnecke definiert ist. Daraus resultiert jeweils ein Wert für die lokale Verweilzeit in den einzelnen Schneckenelementen.

Lokale mittlere Scherrate

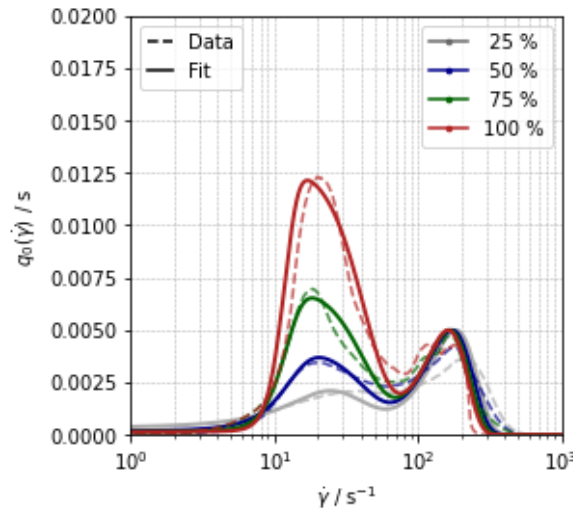
Die Berechnung der lokalen Scherrate im Extruder erfolgt durch Modellierung ihrer Werteverteilung. Wie bereits erläutert, liegt bei der Erfassung aller Scherratenwerte eine bimodale Verteilung vor, die von der Geometrie und den Prozessparametern bedingt ist. Der Modellierungsansatz besteht darin, zwei monomodale Verteilungen zu erzeugen, deren Addition die bimodale Verteilung ergibt. Die Form der Verteilung wurde hierbei an die mittels SPH ermittelten Scherratenverteilungen angepasst. Die Implementierung fand dabei in Python unter Verwendung der sogenannte "*Skewnorm*" Funktion (Gleichung 4.6) zur Berechnung von schiefen Normalverteilungen von Scipy statt [70].



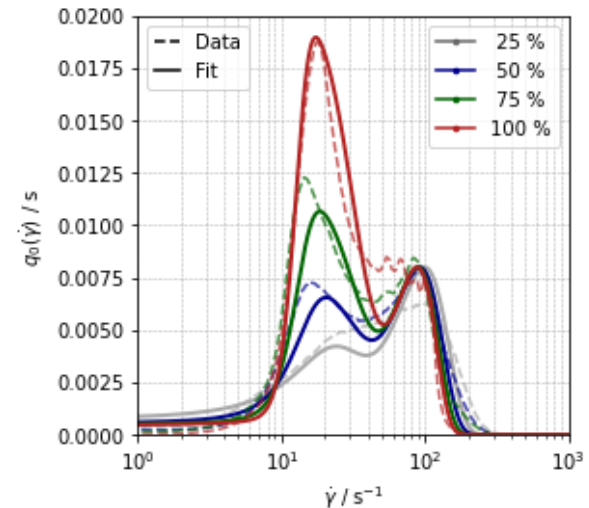
(a) Ansatz



(b) Validierung



(c) TSE: 18 mm - Element: KB45-8



(d) TSE: 11 mm - Element: K60

Abbildung 4.12: Vergleich der mit Scipy angepasste und simulative ermittelte (SPH) Häufigkeitsverteilungen der Scherratenwerte in der Knetzonen. Konzeptbeschreibung (a) anhand eines vollgefüllten Elements. Vergleich (b) der modellierten (Mod) und der simulierten (Sim) Medianwerte $\dot{\gamma}_{50}$. Darstellung (c-d) der angepassten Verläufe (Fit) für jeweils 25, 50, 75 und 100 % Füllgrad.

Abbildung 4.12a veranschaulicht hierzu schematisch die modellierte bimodale Verteilung anhand der jeweiligen Anteile (Blau und Rot) bzw. der beiden Einzelverteilungen. Diese sind geometrisch bedingt und beschreiben jeweils die Schwach- und Intensivzonen im Querschnitt.

Die einzelnen Verteilungen lassen sich zunächst durch die Angabe eines Biaswertes a_{skw} (skewness), der Position a_{loc} (loc) und der Spannweite a_{scl} (scale) beschreiben und resultieren aus dem Produkt der Normalverteilung ($PDF(\dot{\gamma}) = e^{-\dot{\gamma}^2/2}/\sqrt{2\pi}$) und der zugehörigen Summenverteilung (CDF), gemäß [71, 70]:

$$f(\dot{\gamma}, a_{\text{skw}}, a_{\text{loc}}, a_{\text{scl}}) = \frac{2}{a_{\text{scl}}} \cdot PDF\left(\frac{\dot{\gamma} - a_{\text{loc}}}{a_{\text{scl}}}\right) \cdot CDF\left(a_{\text{skw}} \cdot \frac{\dot{\gamma} - a_{\text{loc}}}{a_{\text{scl}}}\right) \quad (4.6)$$

Der Wert von a_{skw} beschreibt die Neigung der Verteilung zu niedrigen bzw. hohen Werten. Diese Angabe ist aufgrund der Auftragung auf eine logarithmisch diskretisierte Achse erforderlich, wodurch eine Verzerrung der Scherratenwerte resultiert. Als zusätzliche Parameter wurde hierbei den Füllgrad mitberücksichtigt, woraus $a_{\text{skw}} = \text{skw} \cdot \phi$ resultiert. a_{loc} beschreibt die Lage des Modalwertes. Dieser lässt sich jeweils aus der Scherratenwerte bei engstem (rechter Modalwert) und weitestem (linker Modalwert) Spalt (Gleichung 4.3) im Extruder, gemäß $a_{\text{loc}} = \text{loc} \cdot \dot{\gamma}(n, h)$, ermitteln. Bei Erhöhung der Drehzahl verschieben sich die Modalwerte zu höheren Scherraten. Um die Form der Verteilung beizubehalten, kompensiert die Integration von n gemäß $a_{\text{scl}} = \text{scl} \cdot n$ die Änderung der Verteilungsbreite. Anschließend erfolgt die Addition der Verteilungen unter Einbeziehung der simulierten Scherratenverteilungen ($\dot{\gamma}_{\text{SPH}}$) und der Normierung der Gesamtverteilung. Hierbei ist zu erkennen, dass sich bei steigendem Füllgrad überwiegend eine Steigerung der Häufigkeitswerte bei niedrigen Scherraten ergibt. Dies deutet darauf hin, dass der Füllgrad ebenfalls einen großen Einfluss auf den Beitrag der Häufigkeitswerte der linken Verteilungsanteil in der Berechnung hat. Um diesem Zusammenhang zu berücksichtigen, fand die Integration von Anpassungswerte SF_1 und SF_2 im Additionsschritt gemäß:

$$\begin{aligned} f_{1,2}(\dot{\gamma}, \phi, n) &= SF_1 \cdot f_1(a_{\text{skw},1}, a_{\text{loc},1}, a_{\text{scl},1}) + SF_2 \cdot f_2(a_{\text{skw},2}, a_{\text{loc},2}, a_{\text{scl},2}) \\ SF_1 &= (1.33 \phi^3 - 1.14 \phi^2 + 0.8 \phi) \cdot \max(\dot{\gamma}_{\text{SPH},1}) / \max(f_1) \\ SF_2 &= \max(\dot{\gamma}_{\text{SPH},2}) / \max(f_2) \end{aligned} \quad (4.7)$$

Dieser Ansatz ermöglicht eine Gewichtung bzw. Anpassung der Höhe der linken Komponente, um eine genauere Wiedergabe der simulierten Verläufe zu erreichen. Der Skalierungsfaktoren SF integrierten außerdem die jeweiligen lokalen Maxima der Verteilungen aus der SPH-Simulation ($\max(\dot{\gamma}_{\text{SPH},i})$), im Verhältnis zum Maximum der modellierten Verteilungen ($\max(f_i)$).

Die entsprechenden Kalibrierungsparameter wurden mithilfe eines Python-Skripts aus den durch die SPH-Simulationen ermittelten Scherratenverteilungen abgeleitet. Zu diesem Zweck fanden die berechneten Scherratenverteilungen bei jeweils 25, 50, 75 und 100 % Füllgrad Anwendung. Abbildung 4.12c und 4.12d zeigen jeweils den Vergleich zwischen den simulierten und den gefitteten Verteilungen. Die daraus berechneten Kalibrierungsparameter sind in der Tabelle 4.3 aufgelistet.

TSE	skw ₁	skw ₂	scl ₁	scl ₂	loc ₁	loc ₂	R ²
TSE-18	10.597	-1.077	24.035	69.162	1.0	0.7	0.949
TSE-11	6.701	-1.598	15.677	44.153	1.5	0.5	0.948

Tabelle 4.3: Übersicht der mit Python erhaltenen Kalibrierungsparameter zur Wiedergabe der lokalen bimodalen Scherratenverteilung im Extruder für TSE-18 (KB45-8) und TSE-11 (K60). Kalibrierte Gleichungen 4.7 und 4.6.

Die ermittelten Kalibrierungsparameter erlauben es dem Modell, die simulierten Scherratenverteilungen mit einer Bestimmtheitsmaßzahl von über 0.94 für beide Extruder zu reproduzieren.

Anschließend diente der Vergleich zwischen den aus den durchgeführten Simulationen berechneten medianen Scherratenwerten und den durch das Modell ermittelten medianen Scherratenwerten für die untersuchten Prozesszustände der Überprüfung der Modellgenauigkeit. Wie in Abbildung 4.12b ersichtlich, zeigt sich eine erhebliche Übereinstimmung zwischen den modellierten und den simulierten Werten, was auf eine valide Datenbasis schließen lässt.

Integration von Spezialelementen

Neben den konventionellen Förder- und Knetelementen kommen Variationen dieser Elemente zum Einsatz, die das Strömungsverhalten gezielt lokal verändern. Die vorgestellten Methoden eignen sich zur Charakterisierung der Strömungsänderung in Fließrichtung. Jedoch ist bei einigen Elementen, wie z.B. den Rückförderelementen, der Fließwiderstand so hoch, dass ihr Fließbeitrag entgegen der Hauptfließrichtung größer ist und somit einen erhöhten Fließwiderstand ausübt. Im gleichen Sinne haben beispielsweise die neutralen Knetelemente keinen Beitrag zum Materialfluss, wodurch die Charakterisierung ihres Strömungswiderstandes von den vor- und nachgeschalteten Elementen abhängt. Abbildung 4.13 illustriert hierzu die simulierten lokalen Füllgrade entsprechend einer Knetzone mit neutralen Elementen und einer Knetzone mit Rückförderelementen, bei drei verschiedenen Massenströmen zwischen 0.4 und 1.2 kg h^{-1} und einer konstanten Drehzahl von 300 rpm . Beide Knetbereiche umfassen jeweils zehn Knetscheiben in der zugehörigen Anordnung mit vor- und nachgeschalteten Förderelementen.

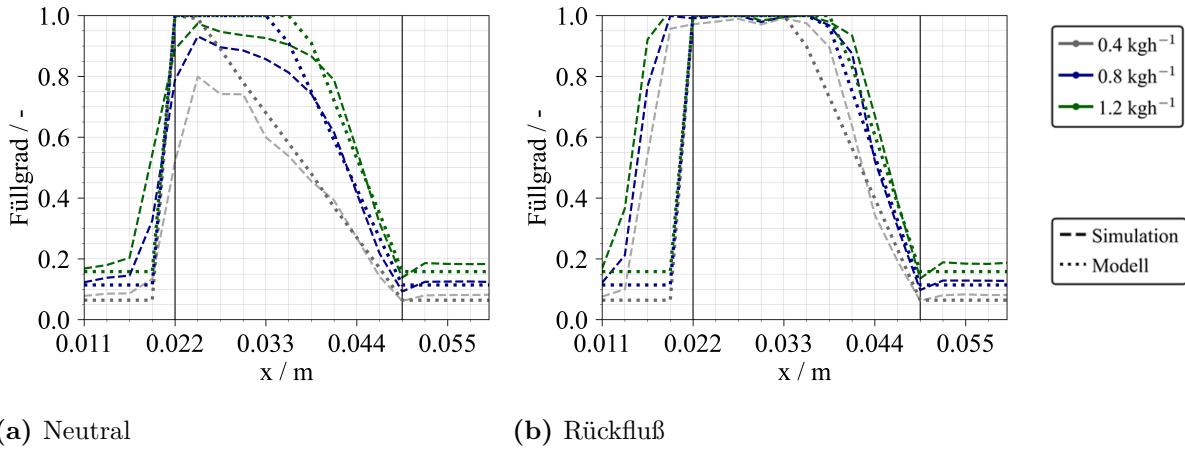


Abbildung 4.13: Vergleich von simulierten und modellierten Rückstauwirkungen bei rückfördernden und neutralen Knetelementen.

Die Auswertung des Füllgrads im 3D-Fall basiert auf der Auszählung der Anzahl der Partikel entlang der Diskretisierungsachse, welche identisch zur beschriebene Diskretisierung im Kompartimentmodell ist. Diese Vorgehensweise ermöglicht eine präzisere Erfassung der resultierenden lokalen Materialverteilung. Die Werte ergeben sich aus der tatsächlichen Anzahl der Partikel in jedem Abschnitt, relativ zur maximal möglichen Partikelanzahl in diesem Abschnitt. Die Ermittlung des Werts gestaltet sich aufgrund der numerischen bedingten räumlichen Verteilung der Partikel als schwierig [63]. Die verwendeten Werte leiten sich aus Testsimulationen bei hohem Volumenstrom und niedriger Drehzahl ab. Ziel dieser Vorgehensweise bestand darin, einen Rückstau in der Simulation zu erzeugen und folglich die lokale maximale Anhäufung von Partikeln sicherzustellen. Für den Laborextruder mit 11 mm Schneckendurchmesser betrug beispielsweise die Anzahl der Partikel, bei einer Auflösung von $d_p = 0.2$ mm, 7482 Partikel/mm.

In der neutralen Konfiguration der Knetzone kommt es zunächst zu einem Rückstau des Fluids, der sich mit zunehmender Knetlänge dem vollen Füllstand annähert. Darüber hinaus lässt sich bei zunehmendem Massenstrom ein schnellerer Anstieg des Füllgrads im Knetter beobachten. Im Vergleich dazu führen rückstauende Elemente erwartungsgemäß zu einer noch ausgeprägteren Füllung der Knetzone. In beiden Fällen ist ein nahezu linearer Abfall des Füllgrades zum Ende der Knetzone hin zu verzeichnen. Der lokale Füllstand im Knetbereich lässt sich demnach über das Rückhaltevermögen des Bauteils durch Bestimmung der Steigung des Füllstandsprofils am Ende des Bauteils modellieren. Daraus lässt sich ein Zusammenhang ableiten, der das Gefälle ($\Delta\phi$) bzw. das Rückhaltevermögen in Abhängigkeit von den Betriebsparametern anhand der *SFL*-Zahl angibt. Zu diesem Zweck kam ein exponentieller Ansatz zur Beschreibung der Füllgradfunktion

$$\Delta\phi = a(1 - e^{-bSFL}), \quad (4.8)$$

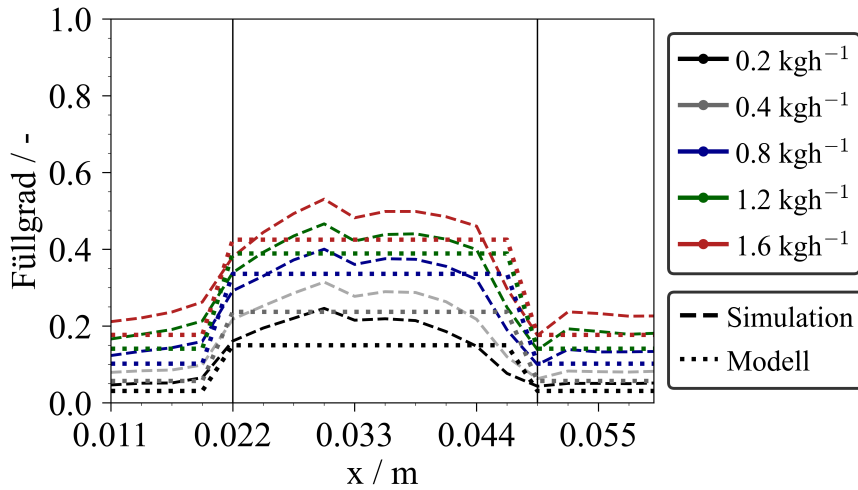
zum Einsatz. Diese Methode erlaubt die Berechnung der lokalen Füllgradsänderung mit einem R^2 -Wert für das neutrale Element (K90) von $R^2 = 0.999$ unter Verwendung von $a = 76.95$ und $b = 48.68$ als Fitparameter und für das Rückflusselement (K60R) ebenfalls einen $R^2 = 0.999$ mit $a = 83.39$ und $b = 93.01$.

4.6 Digitale Prozessauslegung und Analyse

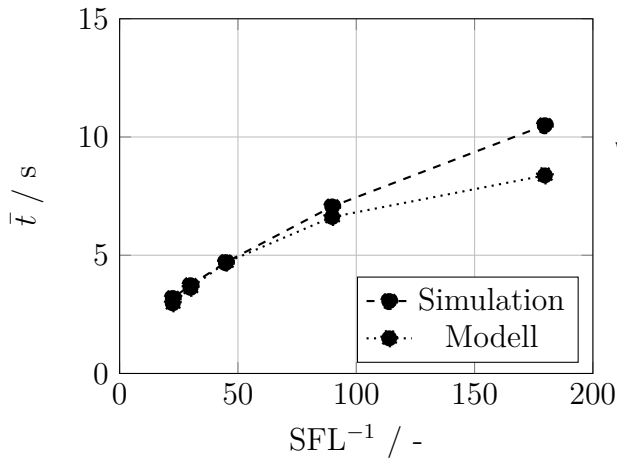
Die digitale Prozessanalyse erlaubt die Untersuchung des Prozessverhaltens in einer digitalen Umgebung und die darauf folgende Optimierung des Prozesses bei gleichzeitiger Reduktion des experimentellen Aufwands. 3D-Strömungssimulationen ermöglichen hierbei eine detaillierte Analyse des Prozesses. Allerdings sind diese in der Regel mit einem hohen Rechenaufwand verbunden. Die Modellierung des Prozesses hingegen erlaubt die Berechnung verschiedener Betriebspunkte mit deutlich geringerem Rechenaufwand. Abbildung 4.14 stellt hierzu einen Vergleich zwischen numerisch berechneten und lokal modellierten Prozessgrößen, wie den Füllgradprofilen, der Verweilzeit und den medianen Scherraten, beispielhaft für einen einfachen Knetabschnitt dar. Dieser besteht aus dem K60-Knetelement mit 10 Knetscheiben und jeweils zwei vor- und nachgeschalteten Förderelementen für den Materialtransport.

Dabei zeigt sich zunächst, dass die simulierten Profile im Vergleich zu den modellierten Profilen eine höhere Auflösung entlang des Schneckenabschnittes aufweisen. Nichtsdestotrotz konnte das implementierte Modell die Simulationen hinsichtlich Materialverteilung verlässlich wiedergeben, siehe Abbildung 4.14a. Die Auswertung des Füllgrads im 3D-Fall basiert ebenfalls auf der Auszählung der Anzahl der Partikel entlang der Diskretisierungsachse, welche identisch zur beschriebene Diskretisierung im Kompartimentmodell ist. Es ist ersichtlich, dass das Modell trotz leichter Abweichungen die Änderung des Füllgrads entlang der Schnecke abbilden kann. Hierbei ist insbesondere zu erkennen, dass beide Methoden die gleiche relative Änderung des Füllgrads wiedergeben.

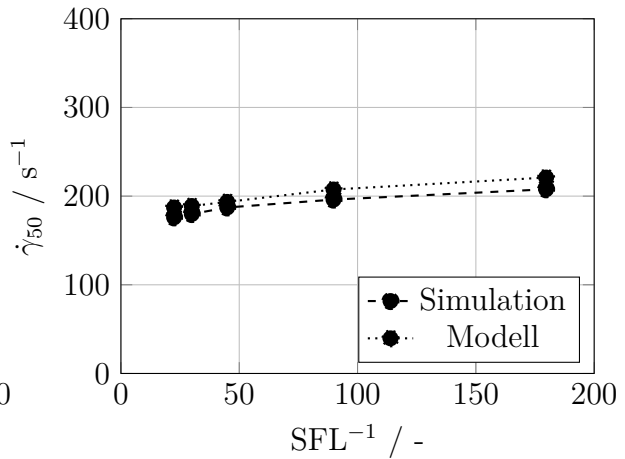
In Ergänzung zum Füllgrad ermöglicht das Modell die Berechnung der lokalen Verweilzeit. Abbildung 4.14b stellt einen Vergleich der simulativ und modellbasiert ermittelten Medianwerte der Verweilzeiten im Knetter für die untersuchten Betriebspunkte dar, unter Angabe der SFL-Zahl. Das Modell verwendet den Durchschnittswert des Füllgrads für die Berechnung in beiden Methoden. Es zeigt sich eine höhere Übereinstimmung der Verweilzeit für niedrigere SFL^{-1} -Werte bzw. höhere Füllgrade. Dies lässt sich auf die Sensibilität der Füllgradbestimmung für niedrigere SFL -Werte zurückführen, bei denen die Steigung der Füllgradskennlinie steiler ist. Darüber hinaus befähigt das Modell den Medianwert der Scherrate lokal im Extruder zu berechnen. Hierbei zeigt sich in Abbildung 4.14c eine konsistente Übereinstimmung zwischen simulierten und modellierten Werten, was auf eine valide Kalibrierung des Modells und folglich auf zuverlässige Prognosen schließen lässt.



(a) lokaler Füllgrad



(b) lokale Verweilzeit



(c) lokale Scherrate

Abbildung 4.14: Vergleich der simulierten und modellierten Prozessgrößen eines Schneckenabschnitts als Referenz zur Auslegung des Extrusionsprozesses. Die Schnecke besteht aus einem Knetzer mit zehn Scheiben, die jeweils um 60° versetzt sind (K60), sowie aus Standard-Förderelementen (C11) für den 11 mm Extruder (TSE-11).

Darauffolgend ermöglicht dieser Ansatz eine detaillierte Analyse des Prozesses sowie die Ableitung von Optimierungsmaßnahmen, um eine maßgeschneiderte Anpassung des Prozesses an die spezifischen Anforderungen von Prozess und Produkt zu gewährleisten. In Bezug auf die Dispersionsaufgaben ist beispielsweise eine längere Verweilzeit und hohe Scherbelastung von besonderer Relevanz, um die Homogenität des Produktes zu begünstigen. Welche Kombination von Prozessparametern die Dispersion unterstützt, lässt sich beispielsweise erst digital ermitteln und im Anschluss experimentell bestätigen. Dadurch lässt sich der experimentelle Aufwand minimieren.

4.7 Schlussfolgerung: Digitaler Zwilling des Extruders

Digitale Anwendungen fungieren als alternative Methoden zur Evaluation von Prozessanpassungen sowie zur Auslegung des Prozesses im digitalen Umfeld. Die vorliegenden Untersuchungen zeigen, dass die Simulation mit SPH eine geeignete Methode zur Charakterisierung von Extrudern darstellt. Des Weiteren erlaubt sie den Ersatz experimenteller Methoden zur Bestimmung der charakteristischen Prozesskorrelationen (Kennwerten) und ermöglicht die einfache Prozessintegration und Bewertung komplexer Geometrien der Schneckenelemente.

Die eingesetzten Methoden demonstrieren die Anwendung von Simulation zur Bestimmung des Druckverlusts sowie des Füllungsverhaltens der Elemente unter variierenden Prozessparametern. Darüber hinaus konnte anhand der Strömungsberechnung eine genauere Quantifizierung der Scherrate für verschiedene geometrische Formen und Prozessparameter erfolgen. Zu den Einflussfaktoren zählen die Drehzahl, der Durchsatz sowie die Scheibendicke und -durchmesser. Dabei ist insbesondere der Einfluss des Füllgrads auf die Scherrate als maßgeblich zu bewerten. Dieser wiederum ist stark von der Kombination der Prozessparameter bzw. den Betriebspunkten und der Auswahl der Schneckenelemente abhängig.

Eine direkte numerische Simulation für die gesamte Schnecke ist äußerst rechenintensiv und damit nicht echtzeitfähig. Das Kompartimentmodell dient daher als Alternative zur aufgelösten Simulation und gestattet eine schnelle Berechnung des Prozesses. Der implementierte Berechnungsalgorithmus (1D-Methode) erlaubt somit die flexible Untersuchung verschiedener Schneckenkonfigurationen unter Berücksichtigung mehrerer Kombinationen von Prozessparametern. Das Kompartimentmodell liefert hierbei zuverlässige Daten zur Berechnung des Füllgrads, der Verweilzeit und der Scherbeanspruchung, für lokale und globale Größen im Verfahrensraum und lassen sich demnach als Ergänzung zu Experimenten oder zur Auslegung des Prozesses anwenden. Die verwendeten Berechnungsmethoden leiten sich aus 3D-Simulationen der einzelnen Elemente ab und führen somit zu einer Minimierung der Berechnungszeit. 3D-Simulationen bieten trotz längerer Berechnungszeiten eine höhere Genauigkeit zur Darstellung der lokalen Prozesseinflüsse.

Kapitel 5

Prozesscharakterisierung²

Im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen erfolgt eine Analyse des Einflusses unterschiedlicher Auslegungsvarianten auf die Prozesseffizienz und insbesondere auf die Dispersioneffekte. Dies umfasst primär die Gestaltung der Schneckenkonfiguration, die Identifikation von Prozessgrenzen, sowie die Entwicklung von Prozessführungsstrategien.

5.1 Einfluss der Schneckengeometrie

Bei Mischvorgängen hat die Geometrie des Mischwerkzeugs einen wesentlichen Einfluss auf die Homogenität und die Mischeffizienz des Apparates. Im Falle diskontinuierlicher Mischprozesse ist beispielsweise die Art der Strömung oder die Dimensionierung des Mixers von entscheidender Relevanz für die Homogenität der Mischung. Zudem ist der effektive Leistungseintrag im Prozess maßgeblich für die Dispergierung. Analog dazu spielt die Schneckengeometrie in Extrudern eine wichtige Rolle für die verschiedenen Mischaufgaben im Prozess. Wie bereits im Kapitel 2 beschrieben, tragen die einzelnen Schneckenelemente unterschiedliche Effekte zur Gesamtmischeffizienz bei.

Zur Untersuchung des Einflusses der Gestaltung der Knetzonen auf die Dispersion der Komponenten in Batteriepasten erfolgte die Herstellung von Anodenpasten unter Anwendung von drei unterschiedlichen Schneckenkonfigurationen. Die implementierte Knetzone umfasste zehn Knetscheiben, deren Anordnung in einem 30°, 60° oder 90° Versatz zueinander erfolgte. Die Wahl der Scheibenanordnung diente auch dazu, unterschiedliche Strömungswiderstände in die Paste einzubringen. In Abbildung 5.1 sind die untersuchten Schneckenkonfigurationen dargestellt.

Die erste Konfiguration (SC1) dient als Referenz und besteht hauptsächlich aus Knetscheiben mit einem Versatzwinkel von 60°, kombiniert mit drei Scheiben mit einem Versatzwinkel von 30°, um den Übergang in die Knetzone zu erleichtern. Die zweite Konfi-

²Teile dieses Kapitels sind in Meza et al. (2024) [53] veröffentlicht.

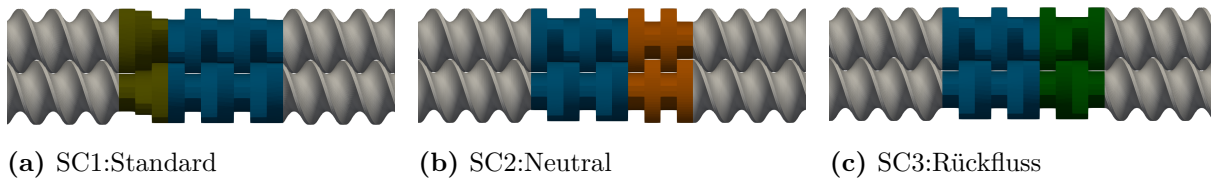


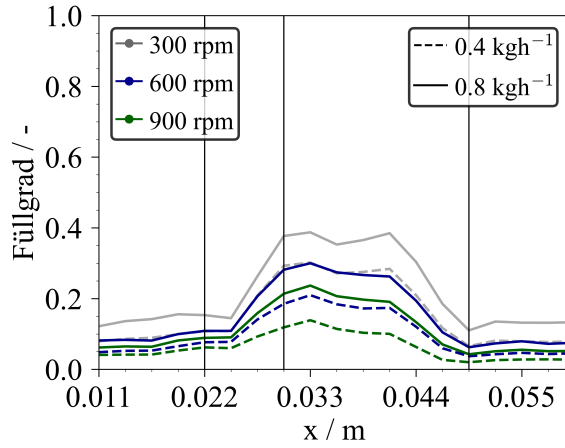
Abbildung 5.1: Übersicht der implementierten Schneckenkonfigurationen zur Erhöhung des Strömungswiderstandes. Standardkonfiguration (a) mit 30° und 60° versetzt angeordneten Scheiben (geringer Widerstand), neutrale Konfiguration (b) mit 60° und 90° versetzt angeordneten Scheiben (mäßiger Widerstand) und Rückflusskonfiguration (c) mit 60° und umgekehrt 60° versetzt angeordneten Scheiben (hoher Widerstand). Farbenetikett: Förderer in Grau, 30° Kneten in Ocker, 60° Kneten in Blau, 90° Kneten in Orange und umgekehrte 60° Kneten in Grün. Abbildung aus [53]

guration (SC2) kombiniert sechs Knetscheiben mit einem Versatzwinkel von 60°, gefolgt von vier Knetscheiben mit einem Versatzwinkel von 90°. Diese Anordnung ist als neutrale Knetzone bekannt und zeichnet sich dadurch aus, dass kein axialer Transport stattfindet, wodurch sich der Strömungswiderstand erhöht. Die dritte Konfiguration besteht aus sechs Scheiben mit einem Versatz von 60° und vier Scheiben mit einem Versatz von 60° in einer rückwärts gerichteten Anordnung. Die rückwärts gerichtete Knetzone sorgt dafür, dass ein hoher Strömungswiderstand auf das Material wirkt. [53]

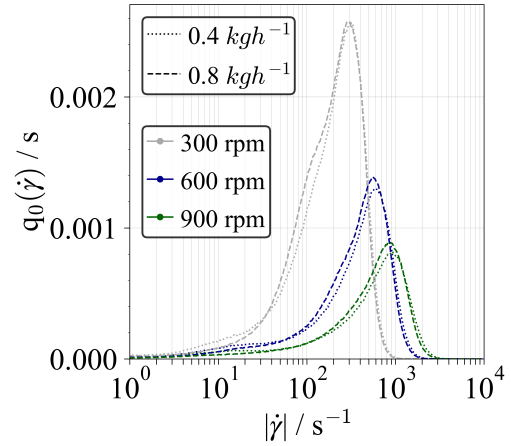
Die Auswahl der Schneckenelemente bzw. ihre Konfiguration ist somit entscheidend zur Intensivierung der Wirkung einzelner Elemente. Basierend auf den durchgeführten Simulationen war es möglich, die Materialverteilung im Extruder zu analysieren. Abbildung 5.2 zeigt dabei die resultierenden axialen Verläufe des Füllgrads für die evaluierten Kneterkonfigurationen, basierend auf den aufgelösten 3D-Simulationen. Die Berechnung erfolgte gemäß der in Kapitel 4 beschriebenen Methoden.

Die ermittelten Profile zeigen signifikante Einflüsse der Schneckenkonfiguration auf das Materialtransportverhalten. Bei der Standardkonfiguration ist der Strömungswiderstand am kleinsten ausgeprägt, was zu einem niedrigeren Füllgrad im Kneten führt. Ein leicht erhöhter Füllungsgrad resultierte durch den Einsatz eines neutralen Knetblocks. Die Implementierung einer rückwärtigen Knetblockanordnung verursacht zudem eine erhöhte lokale Befüllung der Knetstrecke. Dabei findet eine Akkumulation des Materials vor dem Rückwärtsfließelement statt, was zu einer inhomogenen Materialverteilung in der Knetzone führt. Des Weiteren führte generell eine Reduktion der Schneckendrehzahl, sowie eine Erhöhung des Durchsatzes zu einer Steigerung des lokalen Füllgrades bei den untersuchten Schneckenabschnitten. Dieser Zusammenhang gestattet beispielsweise die Steigerung der Materialmenge bei gleichzeitiger Vermeidung übermäßiger Füllgrade, gefolgt von einer Optimierung der Förderkapazität der Schnecke. Dies ist jedoch durch verfahrenstechnische Restriktionen limitiert und beeinflusst zudem die Verweilzeit und die Materialbeanspruchung.

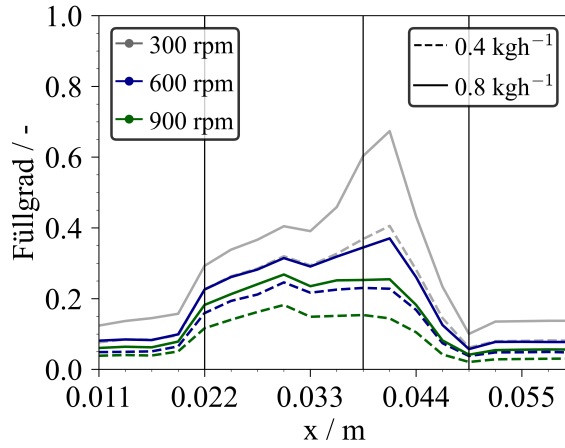
Ein weiterer maßgeblicher Prozessparameter für die Prozessoptimierung stellt die Scher rate dar, welche durch die Geometrie bedingt ist. Wie in Kapitel 4 dargelegt, ist die



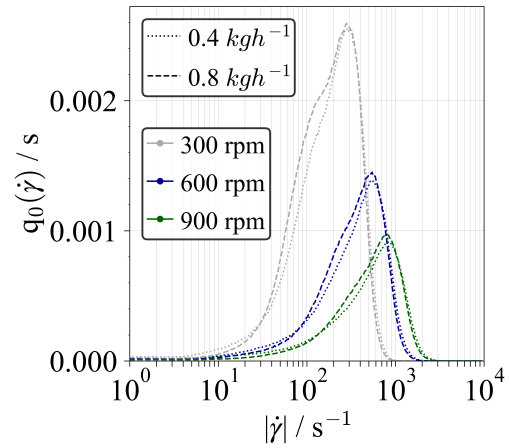
(a) SC1:Standard



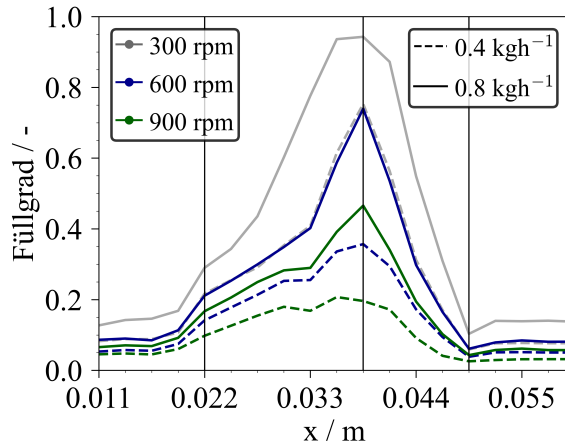
(b) SC1:Standard



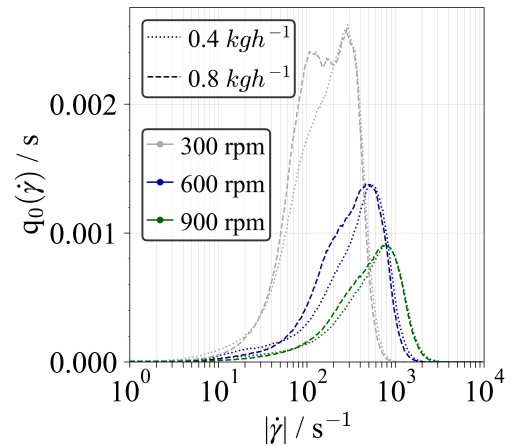
(c) SC2:Neutral



(d) SC2:Neutral



(e) SC3:Rückfluss



(f) SC3:Rückfluss

Abbildung 5.2: Einfluss der Schneckenkonfigurationen auf den Füllgrad der Schnecken (links) sowie auf die anzahlbezogene Scherratenverteilung ($q_0(\dot{\gamma})$) in der Knetzone (rechts). Standardkonfiguration (a-b) mit 30° und 60° versetzt angeordneten Scheiben (geringer Widerstand), neutrale Konfiguration (c-d) mit 60° und 90° versetzt angeordneten Scheiben (mäßiger Widerstand) und Rückflusskonfiguration (e-f) mit 60° und umgekehrt 60° versetzt angeordneten Scheiben (hoher Widerstand).

Scherrate und folglich die Materialbeanspruchung stark vom Füllgrad abhängig. Analog zum Füllgrad veranschaulicht Abbildung 5.2 die im Kneterbereich simulativ ermittelte Scherratenverteilung. Die Darstellung umfasst die lokalen Scherratenwerte pro Sekunde in den Knetern bzw. über 20 Zeitschritte in der Simulation. Dabei ist zu berücksichtigen, dass im Gegensatz zu Kapitel 4 der lokale Füllgrad im Knetbereich axial nicht einheitlich ausfällt. Für die untersuchte Prozesseinstellung resultieren jedoch mediane Füllgrade unterhalb von ca. 50 %, wodurch tendenziell die höheren Scherraten überwiegen.

Der Vergleich der Verteilungen der untersuchten Schneckengeometrien zeigt zunächst ein ähnliches Verhalten hinsichtlich der Variationen der Prozessparameter. Die Steigung der Drehzahl ergibt dabei eine Verschiebung bzw. Erhöhung der Scherratenwerte, welche mit der theoretischen Beziehung $\dot{\gamma} = \pi D_s n/h$ übereinstimmt. Der Einfluss des Massenstroms ist dagegen weniger eindeutig, reflektiert jedoch die Änderungen im Füllgrad. Infolge geringer Massendurchsätze entstehen niedrigere Füllgrade, was aufgrund der vorherrschenden Wechselwirkung zwischen Extruderwand und Schneckenspitze zu einer höheren Beanspruchung führt. Im Gegensatz dazu beginnt das Material bei zunehmendem Massendurchsatz, die größeren Freiräume im Extruderquerschnitt auszufüllen, wodurch eine geringere Scherung des zusätzlichen Materials resultiert. Der Effekt ist bei niedrigeren Drehzahlen deutlicher, da in diesem Bereich die unterschiedlichen Konfigurationen einen höheren Einfluss auf den Füllgrad aufweisen.

Die Charakterisierung der auftretenden Strömungszustände, sowie der daraus resultierenden Scherraten dient der Analyse der durch die Knetergeometrie bedingten Änderungen des Energieeintrags. Produktseitig erfolgt zunächst die Messung der Änderung der Partikelgrößenverteilung für die untersuchten Betriebsbedingungen in den jeweiligen Schneckenkonfigurationen. Die gemessene Partikelgrößenverteilungen sind in Abbildung 5.3 dargestellt. Dabei zeigt sie die Auswirkungen der verschiedenen implementierten Schneckenkonfigurationen auf die Veränderung des Feinanteils der hergestellten Pasten.

Die Messungen zeigen die Bildung einer bimodalen Partikelverteilung in der Paste. Unter der Annahme, dass es zu keinem Bruch des Aktivmaterials kommt, lassen sich die jeweiligen Modalwerte den Komponenten zuordnen. Demnach entspricht der Feinanteil den Agglomeraten und den Aggregaten von Rußpartikeln, während der Grobanteil überwiegend dem Graphit sowie einzelnen großen Rußagglomeraten entspricht. Die Messungen zeigen außerdem, dass bei konstantem Massendurchsatz eine Erhöhung der Schnecken-drehzahl zu einer Erhöhung des Feinanteils im Gemisch und damit zu einer Erhöhung des Zerkleinerungsgrades der Rußagglomerate führt. In Analogie dazu lässt sich aus dem Vergleich der beiden Abbildungen ableiten, dass bei konstanter Drehzahl eine Anpassung des Massenstroms die Dispersion wesentlich beeinflusst. Die Reduktion des Durchsatzes resultierte demnach in einer Steigerung des Feinanteils in der Probe.

Die vorliegende Auswertung ergibt, dass der Effekt der Knetergeometrie entgegen der

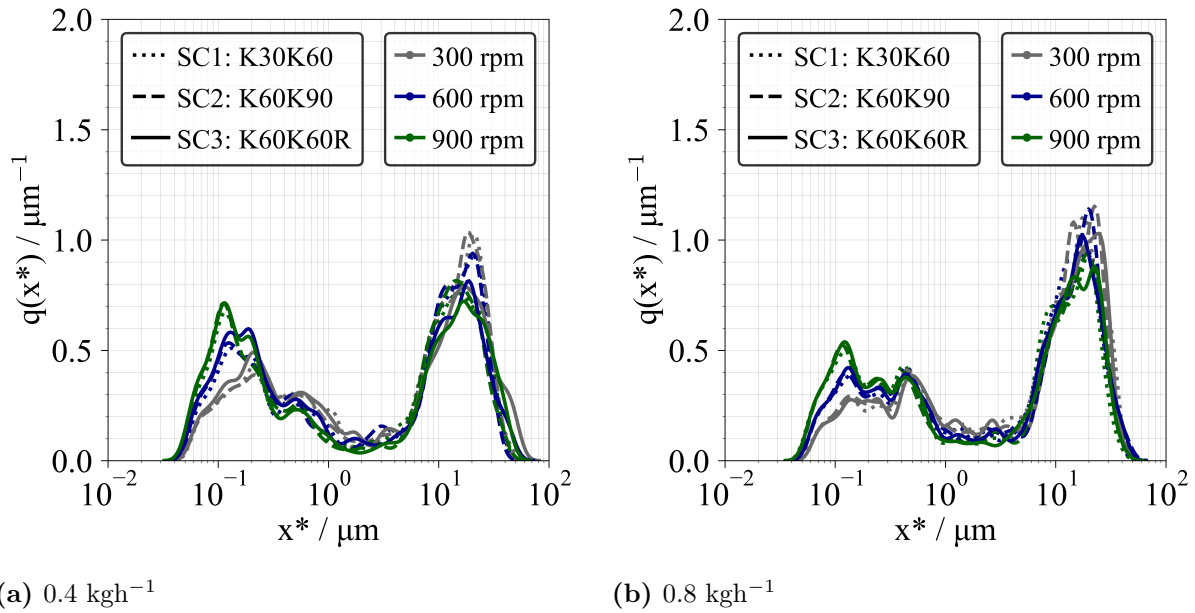


Abbildung 5.3: Einfluss der Schneckenkonfiguration und der Betriebsparameter auf die intensitäts-gewichtete Partikelgrößenverteilung (Äquivalentdurchmesser x^*) der hergestellten Anodenpaste. Standardkonfiguration (SC1), Neutralkonfiguration (SC2) und Rücklaufkonfiguration (SC3). Darstellung der Verläufe bei konstant niedrigem (a) und höherem (b) Massenstrom. [53]

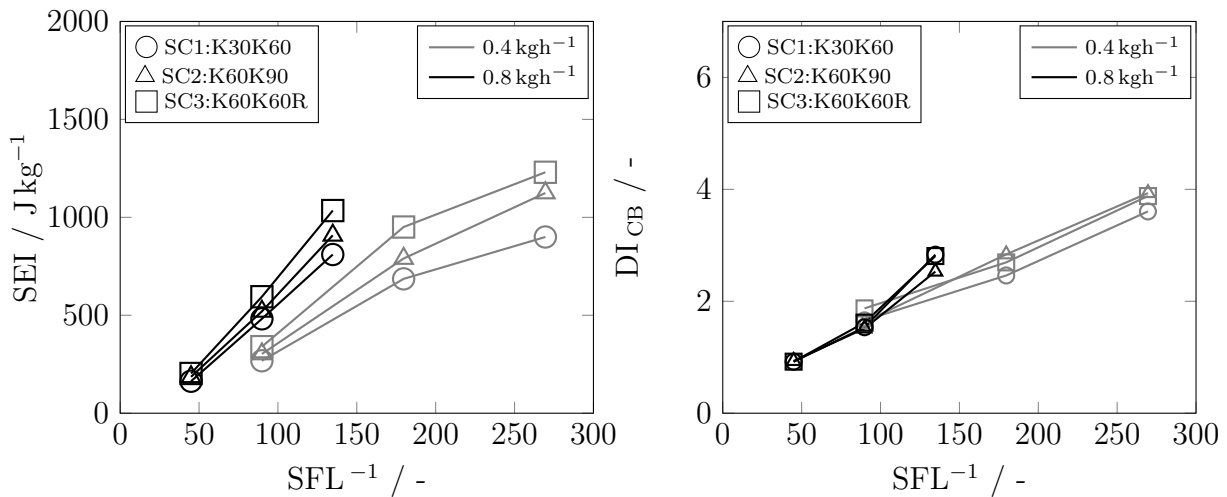
Erwartungen zunächst nicht deutlich ersichtlich ist. Dies deutet gleichzeitig darauf hin, dass die Geometrie nur einen marginalen Einfluss auf die Dispersion der verwendeten Materialien ausübt, obwohl sie einen signifikanten Einfluss auf die Verweilzeit und teilweise auch auf die Scherrate nimmt. Diese Beobachtung lässt sich damit erklären, dass der Anstieg des Energieeintrags für die gewählten Schneckenkonfigurationen nicht stark genug ist, um eindeutige Effekte auf die Zerkleinerung der Agglomerate zu erfassen.

Eine Gesamtbetrachtung der durch die Knetergestaltung hervorgerufenen Effekte auf die Dispersion erfolgt zunächst durch die Ermittlung der Dispersionsindizes (DI_{CB}), gemäß [72]:

$$DI_{CB} = Q(x_{CB}) \frac{x_{CB}}{x_{50,CB}}, \quad (5.1)$$

Dabei beschreibt DI_{CB} den Dispersionsgrad als Quotient aus der Menge des Feinanteil ($Q(x_{CB})$) und dem mittleren Partikeldurchmesser des Feinanteils $x_{50,CB}$. Demnach steigt der DI-Wert mit einer größeren Feinanteilmenge in der Probe sowie mit kleineren entstehenden Feinpartikeln. Abbildung 5.4 zeigt hierzu die berechneten DI-Werte in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen anhand der SFL-Zahl und stellt dabei einen Vergleich zu den erzielten Energieeinträgen her. Diesbezüglich erfolgt die Bestimmung des mechanischen spezifischen Energieeintrags (SEI) in Form von:

$$SEI = \frac{t \eta \dot{\gamma}^2}{\rho}, \quad (5.2)$$



(a) Einfluss Knetergestaltung auf Energieeintrag (b) Einfluss Knetergestaltung auf Dispersionsgrad

Abbildung 5.4: Einfluss der Schneckenkonfiguration auf den mittleren spezifischen Energieeintrag (SEI) im Extruder (a) und ihr Einfluss auf die resultierenden Dispersionsindizes von CB (DI_{CB}) in den hergestellten Pasten (b) in Abhängigkeit von den Betriebsparametern als Funktion des spezifischen Durchsatzes (SFL^{-1}). Standardkonfiguration (SC1), Neutralkonfiguration (SC2) und Rücklaufkonfiguration (SC3).

auf Grundlage der durchgeführten Simulationen. In diesem Zusammenhang steht $\dot{\gamma}$ für den Medianwert der Scherrate, t für die mittlere Verweilzeit, η für die Viskosität und ρ für die Dichte des Fluids. Die Produktparameter für die Simulationen gelten zunächst als konstant und betragen jeweils 1 Pas für die Viskosität und 1500 kg m^{-3} für die Dichte der Pasten.

Dementsprechend umfasst der Energieeintrag die Auswirkungen der Scherrate sowie die Änderung der Verweilzeit in einer Prozessgröße. Die berechneten Werte zeigen zunächst eine Erhöhung des SEI-Wertes mit steigendem SFL^{-1} , was im Wesentlichen auf die Steigung der Scherrate mit der Drehzahl bei konstantem Durchsatz zurückzuführen ist. Darüber hinaus zeigen sich für Schnecken mit Rücklauf- und Neutralkonfiguration aufgrund der relativen Unterschiede im lokalen Füllgrad und der damit verbundenen Erhöhung der Verweilzeit tendenziell etwas höhere SEI-Werte.

Analog zum SEI zeigen die ermittelten Verläufe des Dispersionsindizes DI_{CB} bei den untersuchten Prozessbedingungen stets eine Verbesserung der Dispersion mit steigendem SFL^{-1} , was wiederum die entsprechende Erhöhung des Energieeintrags widerspiegelt. Dennoch weisen die untersuchten Konfigurationen bei den gewählten Prozessparametern eine vergleichbare Wirkung auf die Dispersion auf. In diesem Zusammenhang spielt beispielsweise die Ähnlichkeit der Scherrate eine kritische Rolle, da sie die Kinetik des Zerkleinerungsprozesses maßgeblich beeinflusst. So kann das System beispielsweise bereits nach kurzer Zeit im Gleichgewicht stehen. Hierfür sollen weitere Untersuchungen durchgeführt werden, bei denen die Verweilzeit im Prozess gezielt variiert wird, beispielsweise durch mehrere Knetzonen bei gleicher Konfiguration.

5.2 Einfluss der Kneteranzahl

Neben der Gestaltung spielt auch die Anzahl der Knetzonen eine zentrale Rolle bei der Gesamtbeschreibung der Schneckenkonfiguration. Wie bereits beschrieben, üben einzelne Knetzonen einen erheblichen Einfluss auf die Mischwirkung des Extruders aus. Demzufolge ist bei Einsatz mehrerer Knetzonen ein höherer Beitrag hinsichtlich der Dispersionsqualität, sowie der Prozesseffizienz zu erwarten. Zur Untersuchung des Einflusses der Anzahl der Knetzonen auf die Dispersion der Komponenten in Batteriepasten fand die Herstellung von Anodenpasten mit drei verschiedenen Schneckenkonfigurationen mit jeweils einer, zwei und drei Knetzonen statt. Dabei kam zur besseren Vergleichbarkeit die Konfiguration der Knetzone mit Rückführungselementen (K60K60R) zum Einsatz. Abbildung 5.5 zeigt den Vergleich der gemessenen Partikelgrößenverteilungen und stellt somit die Effekte der unterschiedlichen Kneteranzahl auf die Veränderung des Feinanteils der hergestellten Anodenpasten dar.

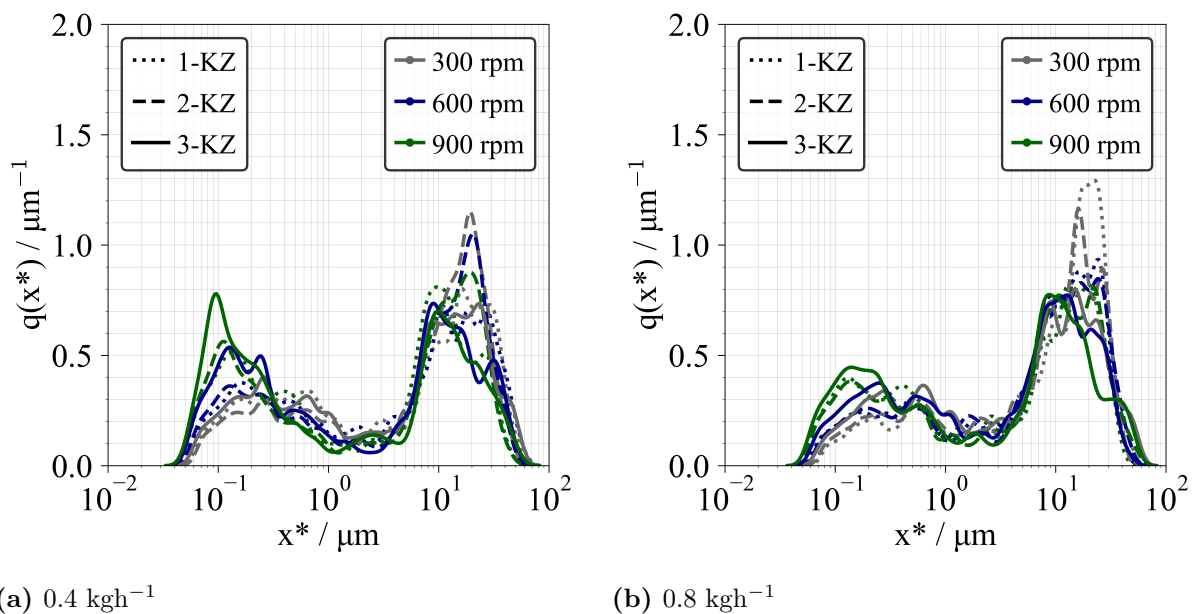
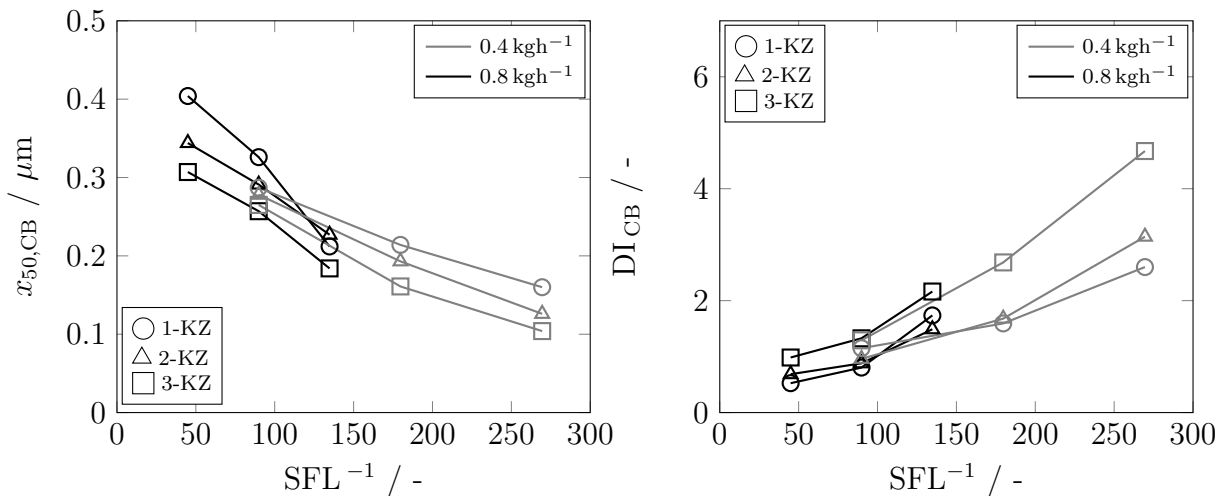


Abbildung 5.5: Einfluss der Kneteranzahl und der Betriebsparameter auf die intensitätsgewichtete Partikelgrößenverteilung (Äquivalentdurchmesser x^*) der hergestellten Anodenpaste für jeweils eine einzelne Knetzone (1KZ), zwei gleiche Knetzonen (2KZ) und drei gleiche Knetzonen (3KZ). Darstellung der Verläufe bei konstant niedrigem (a) und höherem (b) Massenstrom. Der Aufbau der Knetzone entspricht der Ausführung mit Rückflusselement (SC3:K60K60R).

Die Messungen zeigen ebenfalls die Bildung einer bimodalen Partikelverteilung in der Paste. Demnach entspricht der Feinanteil den Agglomeraten und den Aggregaten von Rußpartikeln, während der Grobanteil überwiegend dem Graphit sowie einzelnen großen Rußagglomeraten entspricht. Die Daten weisen zudem keine signifikante Abweichung der bereits beschriebenen Wechselwirkungen der Prozessparameter auf. Im Allgemeinen begünstigt demnach eine Erhöhung der Drehzahl, sowie eine Senkung des Durchsatzes die

Dispersion der Additive. Darüber hinaus ist vor allem im Feinanteil zu erkennen, dass sich die Zerkleinerungseffekte durch den Einsatz weiterer Knetzonen stärker bemerkbar machen. Der Einsatz von drei Knetzonen resultierte bei beiden untersuchten Massenströmen in einem höheren Feinanteil in den Pasten, während nur ein geringer Effekt zwischen einer oder zwei Knetzonen zu verzeichnen ist.

Eine Gesamtbetrachtung der durch die Kneteranzzahl hervorgerufenen Wirkung auf die Dispersion erfolgt zunächst durch die Ermittlung des Medianwertes $x_{50,CB}$ der Partikelgrößenverteilung für die Feinfraktion. Abbildung 5.6a zeigt hierzu die ermittelten $x_{50,CB}$ -Werte in Abhängigkeit der Betriebsparameter anhand des SFL^{-1} -Wertes.



(a) Median Partikeldurchmesser im Feinanteil (b) Einfluss Kneteranzzahl auf Dispersionsgrad

Abbildung 5.6: Einfluss der Kneteranzzahl auf die Partikelzerkleinerung von CB (a) und ihre Auswirkung auf die Dispersionsindizes von CB (b) für drei Schneckenkonfigurationen mit jeweils einer, zwei und drei identischen Knetzonen in Abhängigkeit von der spezifischen Förderrate (SFL^{-1})

Die ermittelten Medianwerte weisen zunächst für alle Konfigurationen mit steigenden SFL^{-1} -Werten eine Abnahme auf, was wiederum für die Zerkleinerung der Partikel mit zunehmendem Energieeintrag spricht. Darüber hinaus lässt sich beobachten, dass die Verwendung mehrerer Knetzonen zu einer Verschiebung der Verläufe auf noch kleinere Partikel führt. Dies weist darauf hin, dass die Verwendung mehrerer Knetzonen den erwarteten Beitrag zur weiteren Zerkleinerung der Partikel leistet. Als Vergleich sind in Abbildung 5.6b die Dispersionsindizes (DI_{CB}) aufgetragen. Hierbei zeigt sich, dass der Einsatz von mehreren Knetern die Dispersion tendenziell unterstützt.

Der Dispersionsindex ist sowohl vom Partikeldurchmesser als auch vom Gesamtanteil an Feinmaterial in der Probe abhängig. Letzteres hängt im Wesentlichen von der Homogenität und der Dosiergenauigkeit ab. Der Einsatz von einer oder zwei Knetzonen führt zunächst zu vergleichbaren Ergebnissen. Jedoch lässt sich argumentieren, dass die erste Zone den größten Beitrag zur Zerkleinerung der größeren Agglomerate leistet, während die zusätzliche Zone eher eine weitere Zerkleinerung des Feinanteils bewirkt. Schließlich gilt,

dass die Wahrscheinlichkeit von Partikelbrüchen mit dem Einsatz mehrerer Knetzonen zunimmt. Dies ist einerseits auf die damit verbundene Zunahme der gesamten Verweilzeit im Prozess und somit des gesamten SEI zurückzuführen und andererseits auf eine bessere Durchmischung. Das Material durchläuft die Knetzone im breiteren Bereich des Kneters schneller, wodurch weitere getrennte Knetzonen für eine bessere Umlagerung des Materials sorgen (siehe Abbildung A.3).

5.3 Einfluss des Feststoffgehalts

Der Feststoffgehalt der Paste ist ein maßgeblicher Materialparameter, der die Verarbeitbarkeit der Pasten sowohl beim Mischen als auch in nachgelagerten Prozessen erheblich beeinflusst. Außerdem nimmt diese Prozessgröße einen wichtigen Einfluss auf die Produktionskosten. In der Regel sorgt eine Erhöhung des Feststoffgehalts für eine Senkung der Energiekosten während der Produktion, insbesondere im Trocknungsschritt [19]. Daher ist sie ein wichtiger Optimierungsparameter in der Prozessentwicklung.

Es gibt dabei verschiedene Prozessführungsstrategien, mit denen sich der Feststoffgehalt im Prozess einstellen lässt. Grundsätzlich ist eine gezielte Steuerung des Feststoffgehalts über das Dosierverhältnis zwischen Feststoffdosierer und Pumpe möglich. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit, mehrere Flüssigkeitsdosierer entlang der Verfahrensstrecke des Extruders anzuschließen, sodass eine stufenweise Anpassung des Feststoffgehalts entlang des Extruders erfolgt.

Die Grenzen der Prozessierungsfenster bzw. Anpassungsmöglichkeiten des Feststoffgehalts ergeben sich aus den Eigenschaften des verwendeten Materials. In diesem Kontext ist zu berücksichtigen, dass in viskosen Medien die Feststoffkonzentration einen signifikanten Einfluss auf die Viskosität der Pasten nimmt und folglich auch auf die mechanische Beanspruchung, die sich auf die Partikel auswirkt. Des Weiteren ist zu beachten, dass die zugrunde liegenden Mechanismen der Kraftübertragung im Medium in hohem Maße vom Sättigungsgrad der Mischung abhängig sind (siehe Tabelle 5.1).

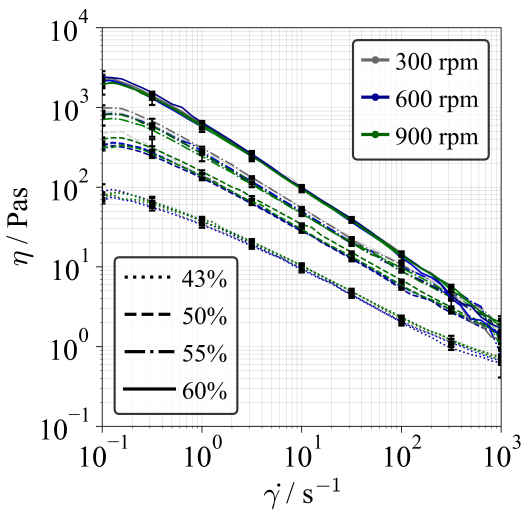
Vorgang	Sättigungsgrad	Besonderheiten
Trockenmischen	$S = 0$	Partikelkontakt
Granulieren	$0 < S < 1$	Flüssigkeitsbrücke
Nassmischen	$S = 1$	Hydrodynamische Effekte

Tabelle 5.1: Unterteilung der Prozessvarianten in Abhängigkeit des Flüssigkeitsanteils bzw. des Sättigungsgrads (S) nach [10]

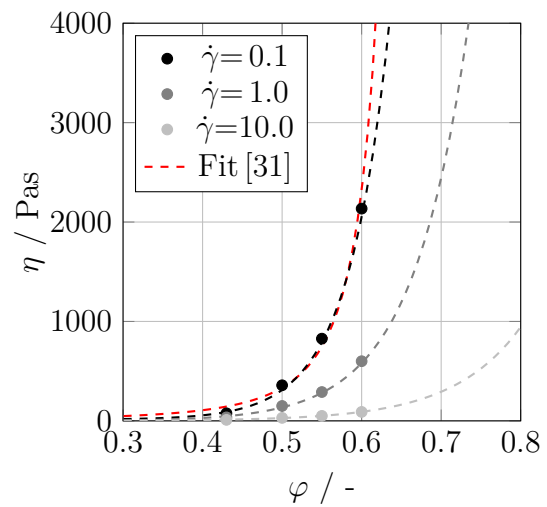
Zur Untersuchung des Einflusses der Feststoffkonzentration auf das Nassmischen und schließlich ihre Einwirkung auf die entstehenden hydrodynamischen Effekte im Extruder,

erfolgt zunächst die Herstellung von Anodenpasten bei vier verschiedenen Feststoffkonzentrationen. Ausgehend von der Referenzformulierung bei 43 % findet die Erhöhung des Feststoffgehalts bis 60 % Massenkonzentration statt. Dabei fand zur besseren Vergleichbarkeit die Konfiguration der Knetzone mit Rückführungselementen (K60K60R) Anwendung.

Basierend auf der Vermessung der Fließeigenschaften der Pasten ließ sich zunächst die Prozessgrenze bzw. die Feststoffkonzentration bestimmen, bei der ein Übergang vom Nassmischen zur Granulierung stattfindet. Abbildung 5.7a zeigt die gemessenen Verläufe der dynamischen Viskosität η in Abhängigkeit der Scherrate $\dot{\gamma}$ für die hergestellten Anodenpasten.



(a) Dynamische Viskosität



(b) Perkulationsgrenze

Abbildung 5.7: Einfluss des Feststoffgehaltes φ auf den Verlauf der dynamischen Viskosität η in Abhängigkeit der ausgeübten Scherrate $\dot{\gamma}$ für die hergestellten Anodenpasten (a). Modellierung der Änderung der Viskosität in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt (b); Aufzeichnung der η -Werte bei konstanten Scherraten von 0,1, 1,0 und 10,0 s^{-1} . Fit nach Krieger und Dougherty [31] von $\eta(\varphi)$ bei $\dot{\gamma}=0.1$.

Die ermittelten Viskositätsverläufe illustrieren demnach das Scherverdünnungsverhalten der Pasten, welches mit zunehmender Feststoffkonzentration in der Paste einen steilen abfallenden Verlauf aufzeigt. Diese Beobachtung impliziert, dass die Pasten bei niedrigeren Scherraten signifikant höhere Unterschiede in der Viskosität aufweisen in Funktion zur Feststoffkonzentration. Trotz hoher Feststoffkonzentrationen bleibt der Einfluss der Prozessparameter wie der Drehzahl auf die Verläufe gering. Abbildung 5.7b veranschaulicht die Viskositätsänderung bei konstanter Scherrate. Hieraus ergibt sich zunächst, dass die Verläufe mit abnehmenden Scherraten steiler ausfallen. Dies reflektiert sowohl die großen Viskositätsunterschiede bei niedrigeren Scherraten als auch deren Senkung bei höheren Scherraten.

Die starke nicht lineare Zunahme der Viskosität bei niedrigen Scherraten deutet auf eine Annäherung an den sogenannten Gelpunkt oder Perkulationsgrenze hin. Der Begriff be-

zeichnet den Übergangspunkt, an dem Vernetzung bzw. Partikelkontakte entstehen und die hydrodynamische Effekte nicht mehr dominieren [33]. Eine detaillierte Beschreibung dieses Phänomens erfordert jedoch weitere rheologische Analysen, etwa durch die Bestimmung der Speicher (G') und des Verlustmoduls (G''). Ein weiterer Einflussfaktor ist durch die Zerkleinerungseffekte der Partikel bedingt, welche eine leichte Veränderung der Perkolationsgrenze bewirken können. Die Entwicklung der Daten lässt sich zunächst durch die Anwendung einer Auswahl von Modellen beschreiben, deren Wahl jedoch vom Bereich der untersuchten Feststoffkonzentration abhängt. In diesem Zusammenhang bietet sich die Anwendung des Viskositätsmodells nach Krieger und Dougherty [33, 31] an,

$$\eta = \eta_0 \left(1 - \frac{\varphi}{\varphi_m}\right)^{-k*\varphi_m}, \quad (5.3)$$

der die Viskosität η in Abhängigkeit von der Viskosität der kontinuierlichen Phase η_0 und dem Verhältnis der Feststoffkonzentration φ zur Konzentration an der Perkolationsgrenze φ_m beschreibt. Der Verlauf ist dann durch den empirischen Parameter k gegeben. Unter Angabe einer oberen Grenze der Feststoffkonzentration an der Perkolationsgrenze von 75 % und eine η_0 von ca. 10 Pas, ergibt sich anhand der Daten ein k -Wert von vier und φ_m von 0.70 bzw. 70 %, der die experimentellen Daten ($\eta(\dot{\gamma} = 0.1)$) mit einem R^2 -Wert von 0,998 erfasst. Eine spätere Untersuchung konnte belegen, dass bereits ab einem Feststoffgehalt von ca. 65 % zur Granulation des Materials kommt und damit die Bildung einer Paste nicht möglich ist.

Neben der Analyse des Fließverhaltens fand die Bestimmung des Einflusses des Feststoffgehalts auf die Dispersionseffizienz statt. Zu diesem Zweck kam für alle Prozesseinstellungen der gleiche Extruderaufbau mit zwei Knetzonen zum Einsatz. Für die Analyse der Pasten erfolgte zusätzlich eine Verdünnung der Proben auf einen einheitlichen Feststoffgehalt von ca. 0.198 %, um eine Behinderung der Sedimentation durch die unterschiedliche Partikelkonzentration zu vermeiden. Dies diente insbesondere der Vergleichbarkeit, da mit zunehmender Partikelkonzentration in der Lösung ein höheres Risiko für eine behinderte Sedimentation auftreten kann [53, 57].

Abbildung 5.8 zeigt den Vergleich der gemessenen Partikelgrößenverteilungen (kumulativen intensitätsgewichteten Verteilungen) nach der Produktion für die untersuchten Feststoffkonzentrationen und stellt somit die Effekte des Feststoffgehalts auf die Veränderung des Feinanteils der hergestellten Anodenpasten dar.

Die kumulative Darstellung ermöglicht eine bessere Veranschaulichung des Ablaufs der Zerkleinerung bei den verschiedenen Einstellungen. Es ist eine Zunahme des Feinanteils der Pasten mit steigendem Feststoffgehalt zu beobachten, was durch eine Verschiebung des Plateaus der Summenverteilung nach oben gekennzeichnet ist. Bei höheren Feststoffkonzentrationen erfolgt bereits bei niedrigen Drehzahlen eine starke Zerkleinerung, die sich anschließend nur noch geringfügig verstärkt und auf ein Maximum des Dispergier-

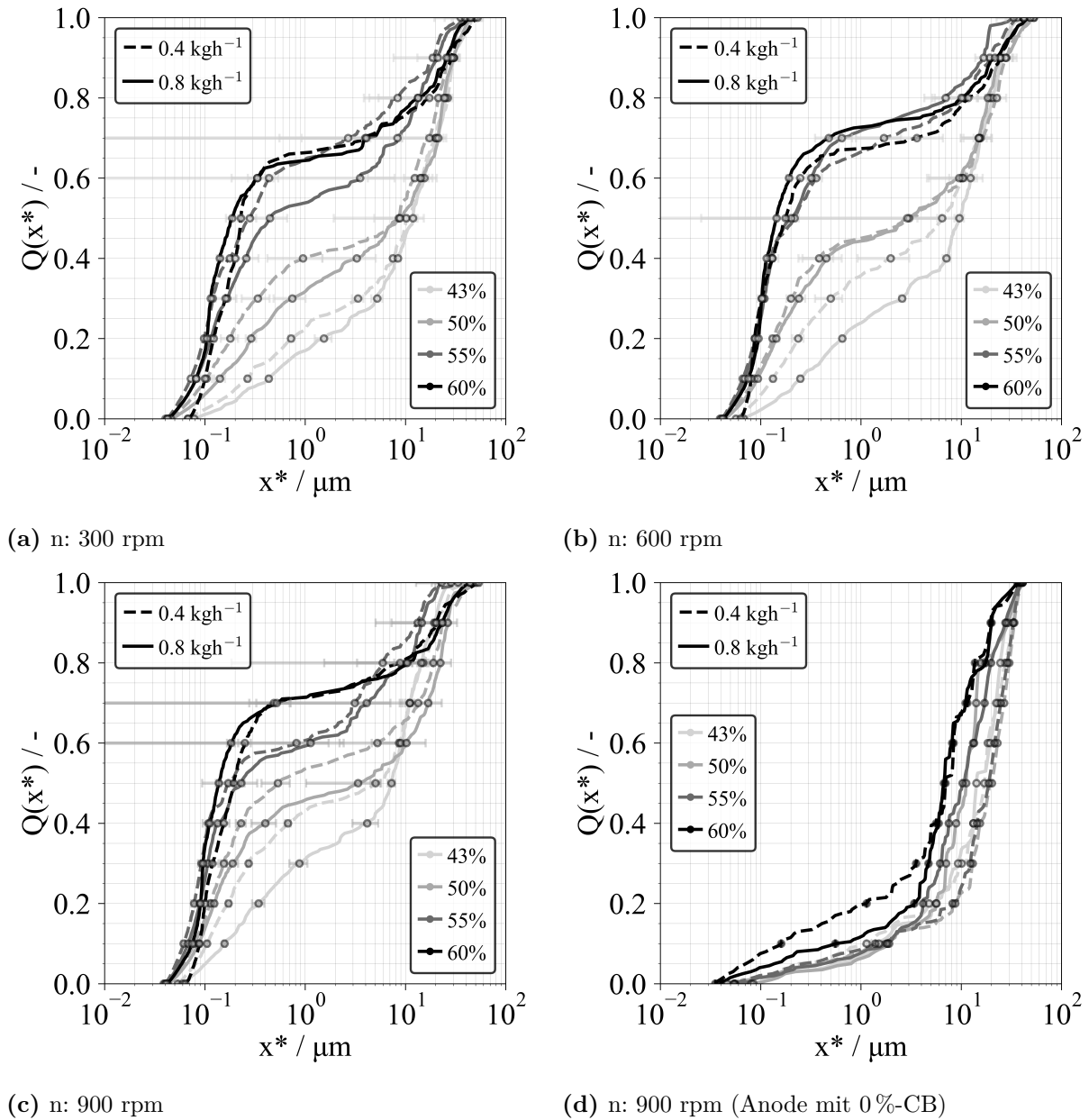


Abbildung 5.8: Einfluss der Feststoffkonzentration auf den Partikelbruch im Hinblick auf Variationen in der Partikelgrößenverteilung. Verteilungsdarstellung als intensitätsgewichtete Summenverteilung $Q(x^*)$. Vergleich zwischen niedrigerem ($0,4 \text{ kgh}^{-1}$) und höherem ($0,8 \text{ kgh}^{-1}$) Durchsatz für Drehzahlen zwischen 300, 600 und 900 rpm (a-c). Analoge Partikelgrößenverteilung (d) für einen äquivalenten Slurry ohne Leitadditive bei hoher Beanspruchung (900 rpm) zur Bestimmung des Bruchverhaltens des Aktivmaterials.

grades hinweist. Weiterhin ist die Wirkung weiterer Prozessparameter deutlich erkennbar. Insbesondere die Massenstromeffekte sind bei niedrigen Feststoffkonzentrationen stärker ausgeprägt. Darüber hinaus nimmt der Feinanteil mit steigender Drehzahl tendenziell zu. Der Anstieg im Feinanteil bei Erhöhung des Feststoffgehalts lässt sich durch die Zunahme der Viskosität begründen, welche lokal teilweise um den Faktor zehn größer sein kann und demzufolge eine deutliche Zunahme des mechanischen Energieeintrags impliziert. Außerdem gewinnt die Interaktion zwischen Partikeln mit steigendem Feststoffgehalt, insbesondere nah an der Perkulationsgrenze, an Bedeutung [33]. Dies bedingt einen zusätzlichen Zerkleinerungseffekt.

Die untersuchte Anodenformulierung setzt sich im Wesentlichen aus zwei Feststoffkomponenten zusammen, nämlich dem aktiven Material in Form von Graphit und dem sogenannten Leitruf-Binder-Partikelsystem. Die Zerkleinerung dient in diesem Fall der Optimierung der Dispersion des Leitrußes, ohne dabei eine übermäßige Belastung oder Bruch des Graphits zu verursachen. Insbesondere bei der erhöhten Feststoffkonzentration und der daraus resultierenden hohen Viskosität, was zu einer signifikanten Steigerung der Spannung auf den Partikeln führt, ist dies von Bedeutung. In diesem Zusammenhang erfolgte eine Untersuchung des Bruchverhaltens von reinem Graphit im Extruder. Die Herstellung von Anodenpaste ohne Leitruf diente hierbei als Referenz, um das Materialverhalten einzeln zu erfassen (siehe Abbildung 5.8d). Anhand der Verteilungen lässt sich erkennen, dass bei den meisten Prozesseinstellungen keine bis kaum Zerkleinerung des Aktivmaterials stattfindet. Nur bei einer sehr hohen Feststoffkonzentration von 60 % zeigte sich eine leichte Tendenz zur Graphitverkleinerung, die außerdem bei den niedrigeren Massenströmen stärker in Erscheinung tritt als bei den höheren. Dieses Verhalten ist ebenfalls auf die Steigerung des Energieeintrags bei niedrigeren Massenströmen zurückzuführen.

Prozesskarte und Betriebsbedingungen

Ziel des Mischprozesses in der Batterieproduktion ist zunächst eine hohe Homogenität bzw. Dispersion der einzelnen Bestandteile zu erzielen. Auf Grundlage der gezeigten Ergebnisse lässt sich ein Diagramm zur Prozessoptimierung erstellen, das Produkt- und Prozesseffekte verknüpft. Die Prozesskarte (Process map) dient der Beschreibung der Änderung der Produktqualität bzw. des Dispersionsgrads (DI_{CB}) im Zusammenhang mit der Auswahl der Prozessparameter (SFL^{-1}) und den daraus resultierenden Betriebsbedingungen bzw. SEI -Werte. Diese ist in Abbildung 5.9 dargestellt.

Die Abbildung zeigt zunächst den Verlauf des Energieeintrags für Prozessparameteränderungen entsprechend der SFL^{-1} -Werte zwischen 45 und 275. Außerdem berücksichtigt diese die Effekte des Feststoffgehalts durch Anpassung des Energieeintrags SEI . Der abgebildete Farbverlauf stellt hierbei die berechnete Verlaufsänderung des SEI bei konstantem Feststoffgehalt dar. Die Berechnung des SEI -Wertes basiert auf Gleichung 5.2 und be-

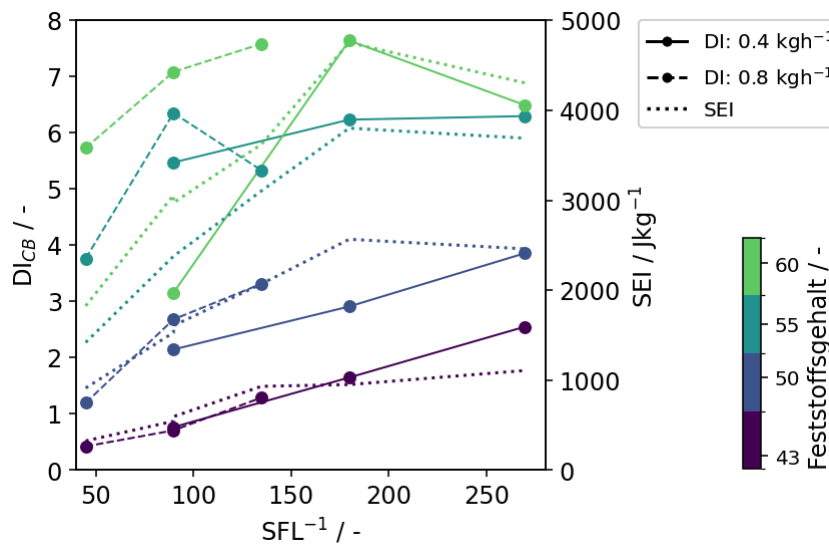


Abbildung 5.9: Darstellung des Zusammenhangs zwischen dem Dispersionsgrad (DI_{CB}) und dem dimensionslosen Durchsatz (SFL^{-1}) sowie den daraus resultierenden Betriebsbedingungen bzw. dem SEI-Wert. Der Farbverlauf steht jeweils für einen konstanten Feststoffgehalt: 43, 50, 55 und 60 %. Unterscheidung zwischen niedrigeren (0.4 kg h^{-1}) und höheren (0.8 kg h^{-1}) Durchsätzen.

zieht hierfür die gemessenen Viskositätswerte der Pasten nach der Produktion mit ein. Die Viskosität wurde dann anhand der mittleren Scherrate für jede Einstellung angepasst. Analog zum SEI zeigt das Diagramm die Auswirkungen des Feststoffgehalts und der Prozesseinstellung auf den Dispersionsgrad von Agglomeraten (DI_{CB}). Der Vergleich der beiden Größen zeigt, dass der durch den Prozess erzielte SEI für die Bestimmung des resultierenden DI_{CB} -Wertes tendenziell geeignet ist. Hierbei zeichnet sich insbesondere bei hohen Feststoffgehalten die Erreichung eines maximalen SEI -Wertes ab, der ebenfalls im Verlauf des DI_{CB} -Wertes wiedergegeben ist. Die Korrelation ist insbesondere bei niedrigeren Feststoffgehalten und Durchsätzen deutlich ausgeprägter. Die Abweichung bei hohen Feststoffgehalten sowie erhöhten Massenströmen lässt sich durch den steileren Viskositätsverlauf in Verbindung mit durchschnittlich niedrigeren Scherraten, welcher die Effekte der Viskosität verstärkt, erklären. Um die Genauigkeit in diesem Bereich nicht zu gefährden, ist die Durchführung von Simulationen mit nicht-newtonschen Modellen anzustreben. Darüber hinaus kommt es in diesem Prozessfenster außerdem zu einer höheren Partikel-Partikel-Interaktion, was wiederum die Zerkleinerung der Agglomerate begünstigen kann. Der SEI bezieht sich auf die Prozesseinflüsse und erfasst nicht die zusätzlichen Effekte durch die Partikelinteraktion. Gleichzeitig sind Feststoffinteraktionen nicht direkt durch die Simulation abgedeckt, was die genaue Beschreibung dieses Prozessbereichs einschränkt.

Die Prozesskarte erlaubt somit einen tieferen Einblick in die komplexen Zusammenhänge zwischen Prozess- und Produktgrößen. Sie ermöglicht demnach eine gezielte Einstellung des Mischprozesses unter Berücksichtigung der wesentlichen Prozessfreiheitsgrade.

5.4 Schlussfolgerung: Prozesscharakterisierung

Die Effektivität des Prozesses weist eine starke Abhängigkeit von den Produktionsbedingungen auf. Zur Charakterisierung der Produktionseinflüsse auf die Dispersion erfolgte die Herstellung von Anodenpasten unter verschiedenen Prozessvariationen. Dazu gehören die Änderungen der Schnecken geometrie hinsichtlich Knetergestaltung und -anzahl sowie Anpassungen der Prozessparameter, des Feststoffgehalts bzw. der Dosierungsverhältnisse. Die Schnecken geometrie nimmt signifikanten Einfluss auf die Strömungsbedingungen im Extruder. Die Wahl der Schnecken elemente hat daher einen starken Einfluss auf den Füllgrad und damit insbesondere auf die Verweilzeit sowie teilweise auf die Scherrate. Der aus beiden Prozessgrößen abgeleitete Energieeintrag (SEI) dient als Indikator für den Dispersionsgrad. Sowohl die Steigerung der Drehzahl bei konstanter Durchsatzrate als auch die Reduktion des Volumenstroms bei konstanter Drehzahl erweisen sich als maßgebliche Prozessanpassungen, die die Dispersion begünstigen. Die Abhängigkeit dieser Effekte lässt sich dabei mit dem SFL^{-1} Wert beschreiben. Dieser steht in Korrelation mit dem SEI im Prozess.

Im Vergleich zwischen drei Knetergestaltungen (Standard-, Neutrale- und Rückflusselemente) führte die Nutzung von Rückflusselementen zu einer starken Materialakkumulation im Knetter, was einerseits die Verweilzeit erhöht, andererseits jedoch die mittlere Scherbelastung leicht reduziert. Einen stärkeren Einfluss der Schneckenkonfiguration auf die Dispersion ergab sich durch Variation der Knetteranzahl. Durch die Implementierung mehrerer Knetter ließ sich zunehmend die Partikelgröße des Feinmaterials weiter zerkleinern. Diese Erkenntnisse lassen sich einerseits auf die Erhöhung der Verweilzeit im Extruder bei gleich bleibender Scherbeanspruchung und andererseits auf eine höhere Umlagerung des Materials zurückführen. Dadurch kann mehr Grobanteil in die engen Spalten des Extruders gelangen.

Das Dosierverhältnis bzw. der Feststoffgehalt während der Produktion stellt eine weitere Einflussgröße auf die Dispersionseffizienz dar. Eine Erhöhung des Feststoffgehalts führt zu verstärkter Partikelzerkleinerung infolge erhöhter interpartikulärer Interaktionen, die sich durch den Anstieg der Viskosität nachweisen lassen. Die Zunahme des Feinanteils bzw. des Bruchs von Agglomeraten lässt sich demnach auf die gesteigerte mechanische Energieeintrag (SEI) zurückführen. Die hierzu erarbeitete Prozesskarte zeigt eine hohe Übereinstimmung zwischen SEI und DI_{CB} bei mittleren Feststoffgehalten (unter 50%), bei denen das nicht-newtonsche Verhalten der Pasten weniger ausgeprägt ist als bei höheren Feststoffkonzentrationen. Bei den höheren Konzentrationen sinkt die Genauigkeit der Berechnung bei niedrigeren SFL-Werten, da die hohen Viskositäten bei den niedrigeren Scherraten stärker ausfallen. Dies liegt daran, dass die Berechnung nur die Medianwerte und nicht das gesamte Bandbreite berücksichtigt.

Kapitel 6

Prozess-Scale-Up³

Das kontinuierliche Mischen mit Doppelschneckenextrudern erweist sich als eine vielversprechende Lösung für agile und skalierbare Mischverfahren, da diese Systeme bei unterschiedlichen Produktionsraten arbeiten können. In Anbetracht der Grenzen der Durchflusskapazität von Extrudern kann jedoch ein Übergang zu einer größeren Schneckenlänge erforderlich sein, um höhere Verarbeitungsbereiche zu erreichen. [73, 54]

In Bezug auf die jeweilige Anwendung lassen sich ebenfalls unterschiedliche Scale-up-Ansätze implementieren. Häufig greifen Extruderhersteller daher beispielsweise auf konsistente geometrische Verhältnisse zurück, um deren Einflüsse auf den Prozess zu minimieren und folglich das Scale-up zu vereinfachen. Ferner ist es essenziell, basierend auf der individuellen Anwendung spezifische Scale-up-Faktoren zu definieren, um die Übertragung der Produktqualität sicherzustellen. [74, 29, 75, 54]

6.1 Skalierungskriterien und ihre Anwendung

Eine weit verbreitete Anwendung von Doppelschneckenextrudern stellt die sogenannte Hot-Melt-Extrusion (HME) oder Polymer-Extrusion dar. In diesem Kontext existieren bereits verschiedene Ansätze zur Skalierung der Produktion. In Abhängigkeit der angestrebten Zielvorgabe lassen sich unterschiedliche Modelle und Formeln anwenden. Eine Übersicht verschiedener Ansätze findet sich in Tabelle 6.1 [74]. Ist beispielsweise eine Übertragung unter gleichen volumetrischen Verhältnissen oder bei gleichbleibenden Wärmeübertragungseigenschaften erforderlich, so lassen sich die Zielparameter mit dem entsprechenden Ansatz von den Ursprungsparametern ableiten. Zu den wichtigsten Parametern zählen hierbei der Durchsatz $\dot{V}$, die Drehzahl n , die Schneckenlänge L , Durchmesser D_s und Schnecke-Wand-Abstand h .

³Teile dieses Kapitels sind in Meza et al. (2025) [54] veröffentlicht.

Ansatz	Gleichung
Adiabat	$\dot{V} = \dot{V}_0 \left(\frac{D_s}{D_{s,0}} \right)^3$
Volumetrisch	$\dot{V} = \dot{V}_0 \left(\frac{D_s}{D_{s,0}} \right)^3 \frac{n}{n_0}$
Wärmeübertragung	$\dot{V} = \dot{V}_0 \left(\frac{D_s}{D_{s,0}} \right)^2 \frac{n}{n_0}$
Spez. mech. Energieverbrauch	$\epsilon = \frac{\tau n}{\dot{V}} = const.$
Scherrate	$\dot{\gamma} = \frac{\pi D_s n}{h} = const.$
Scherspannung	$\tau = \eta \dot{\gamma} = const.$
Verweilzeit	$t = f(\phi, L/D_s) = const.$

Tabelle 6.1: Übersicht der verschiedenen Skalierungsansätze für HME in Doppelschneckenextrudern nach Patil et al.[74]

Auf Basis dieser Skalierungsmodelle für HME lassen sich Skalierungsregeln für Dispersionsanwendungen ableiten bzw. identifizieren. So ist beispielsweise die Einführung ähnlicher Scherraten, Verweilzeit oder vergleichbarer Energieeinträge in den Prozess von großer Bedeutung für die Dispersion der Komponenten [76, 35]. Dryer et al. [35] hat die Effekte von Drehzahl, Durchsatz und Füllgrad als wichtige Skalierungsfaktoren für Dispersionsanwendungen im Bruchverhalten experimentell untersucht. Hierfür kamen spezielle schersensitive Partikel zum Einsatz, die bei einer definierten Belastung brechen und somit das Produkt einfärben. Daraus ergab sich zusammen mit der Messung der Verweilzeitverteilung (RTD) die Ermittlung der zeitlichen Spannungsverteilung (RSD).

Der experimentelle Ansatz ermöglicht somit die Bestimmung der durch Scherung induzierten Produktveränderungen und liefert ein Maß für die Dispersionseffizienz auf der Seite des Produkts. Ein weiterer Ansatz stellt die Durchführung von Strömungssimulationen dar, um die lokalen Spannungszustände im Prozess genauer zu bestimmen. Mithilfe von Simulationen ist es möglich, die auftretenden Materialbeanspruchungen zu berechnen. Dies erfordert die Untersuchung des Einflusses einzelner Prozessparameter auf die resultierende Materialbeanspruchung, um die relevanten Skalierungsregeln zu identifizieren. Die Verlagerung der Produktion auf einen größeren Extruder ist in der Regel mit einer gewünschten Steigerung der Produktionsrate verbunden. Bei gleicher Produktzusammensetzung haben sowohl die Drehzahl als auch der Durchsatz einen kritischen Einfluss auf die resultierenden Strömungsprofile [53]. Deshalb stellt die Anwendung des volumetrischen Ansatzes ($SFL_t = SFL_0$) eine erste Maßnahme dar, um vergleichbare Strömungsbedingungen zu erhalten [22, 74, 54]. Gleichung 6.1 ermöglicht die Berechnung des Solldurchsatzes $\dot{V}_t$ auf der Zielanlage ausgehend von einem vorgegebenen Durchsatz $\dot{V}_0$ auf der Ausgangsanlage in Abhängigkeit vom Verhältnis des Zielschneckendurchmessers D_t zum Ausgangsschneckendurchmesser D_0 und der Schneckendrehzahl n_t auf der Zielanlage zur Ausgangsschneckendrehzahl n_0 , gemäß:

$$\dot{V}_t = \dot{V}_0 \frac{D_{s,t}^3}{D_{0,t}^3} \frac{n_t}{n_0}, \quad (6.1)$$

Die resultierende Strömung im Verfahrensteil hängt neben den Prozessparametern auch von der Schneckenkonfiguration bzw. der Gestaltung der Schneckenelemente ab. Aus diesem Grund ist es sinnvoll, die Skalierungsaufgabe zwischen geometrisch gleichen (äquivalent) und geometrisch ähnlichen (alternativ) Schnecken zu unterscheiden. Dabei sind unter äquivalenten Schnecken solche Schneckenanordnungen zu verstehen, deren Elemente und Aufbau (Reihenschaltung) identisch sind und somit das gleiche Größenverhältnis von Länge zu Durchmesser (L/D_s) aufweisen. Im Rahmen dieser Untersuchung fand der Vergleich von drei äquivalenten Schnecken mit jeweils 11, 16 und 24 mm Schneckendurchmesser statt. Im Gegensatz dazu sind alternative Schnecken dadurch charakterisiert, dass die Gestaltung der einzelnen Elemente unterschiedlich ist, sie dennoch einen ähnlichen Aufbau haben. Dies ist beispielsweise bei verschiedenen Anlagenherstellern der Fall. Basierend auf der 11 mm Schneckenkonfiguration kam eine alternative, vergleichbare Konfiguration für einen Extruder mit einem Schneckendurchmesser von 18 mm zum Einsatz. Diese bestand jedoch aus Elementen mit variablem L/D-Verhältnis. Trotz ihrer unterschiedlichen Elemente weisen beide Konfigurationen einen ähnlichen rückfördernden Kneteraufbau auf. Abbildung 6.1 zeigt eine computerunterstützte Aufnahme der beschriebenen Schneckenkonfigurationen. Dabei ist ersichtlich, dass bei äquivalenten Schnecken der gleiche Aufbau realisierbar ist, während dies bei alternativen Schnecken konstruktiv nicht umsetzbar ist. Dennoch sind ähnliche Konfigurationen machbar.

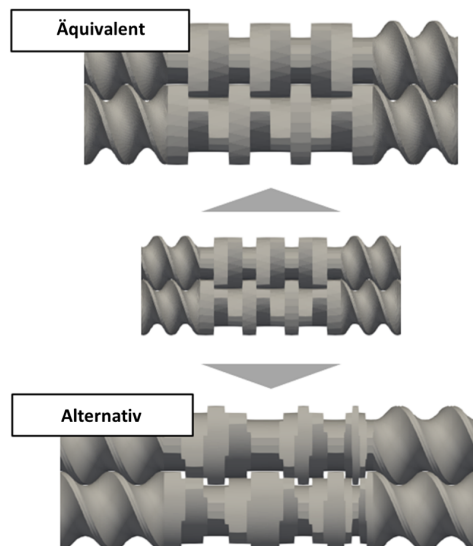


Abbildung 6.1: Computerunterstützte Darstellung der implementierten Schneckenkonfigurationen für die Skalierungsstudie. Unterscheidung zwischen äquivalenten (oben) und alternativen (unten) Schneckenkonfigurationen, ausgehend von einer Referenzschneckenkonfiguration (mitte) des Laborextruders TSE-11. Abbildung aus [54].

6.2 Simulationsgestützte Prozessskalierung

Die untersuchten Schneckenkonfigurationen kombinieren eine Anordnung von Förderelementen und getrennten Knetzonen. Bei den äquivalenten Schnecken erfolgte die Umsetzung der in Kapitel 5 beschriebenen Rückflussanordnung. Sie besteht aus zehn um 60° angeordneten Knetelementen, von denen die letzten vier in entgegengesetzter Drehrichtung ausgerichtet sind, um einen höheren lokalen Füllgrad in der Knetzone zu erreichen. Die alternative Schneckenkonfiguration verfügt über eine ähnliche Anordnung bestehend aus drei Standardknetblöcken mit einem Versatzwinkel von jeweils 45° . Die gewählte Konfiguration setzt sich aus einem 24 mm Knetblock, gefolgt von einem 16 mm Knetblock und anschließend einem 8 mm Knetblock mit Rückflussanordnung zusammen. Diese Verschaltung gewährleistet eine vergleichbare Querschnittslänge und erzeugt gleichzeitig einen Rückhalt des Materials in der Knetzone.

Als Grundlage für die Auswahl der Prozessparameter dienten Versuche im Labormaßstab (TSE11), also dem Extruder mit 11 mm Schneckendurchmesser. Für diesen Maßstab lagen die evaluierten Massenströme bei $0,4$ und $0,8 \text{ kg h}^{-1}$. Anschließend erfolgte mithilfe der Gleichung 6.1 die Bestimmung des Solldurchsatzes in den jeweiligen Zielgrößen. Zur besseren Vergleichbarkeit fand die Anpassung des Durchsatzes bei konstanter Drehzahl in den jeweiligen Anlagen statt, sodass die ausgewerteten Drehzahlen in allen Prozessgrößen jeweils 300, 600 und 900 rpm betragen. Daraus ergab sich ein Skalierungsfaktor für den Durchsatz von etwa 3, 5 und 10. Demnach lagen die Durchsätze für die Pilotmaßstäbe (TSE16 und TSE18) jeweils bei $1,2$ und $2,4 \text{ kg h}^{-1}$ bzw. $2,0$ und $4,0 \text{ kg h}^{-1}$. Analog dazu betrugen die entsprechenden Massenströme für den Extruder im Produktionsmaßstab (TSE24) bei $4,0$ und $8,0 \text{ kg h}^{-1}$. Abbildung 6.2 zeigt einen Ausschnitt aus der durchgeführten Simulation unter Darstellung der entstehenden axialen Strömungsgeschwindigkeiten und die resultierende Materialverteilung für die implementierten Schneckenabschnitte bei äquivalenten Prozessbedingungen (konstanter SFL-Wert von 0,022).

Die Aufnahmen demonstrieren zunächst die Anreicherung des Materials in der Knetzone. Darüber hinaus ist ersichtlich, dass sich der Materialfluss entlang der simulierten Schneckenabschnitte bei gleicher SFL-Zahl ähnlich verhält. Insbesondere bei den äquivalenten Extrudern ergeben sich bei den verwendeten Prozessparametern nahezu identische Strömungsmuster, was auf eine effektive volumetrische Skalierung des Prozesses hinweist.

Auf Grundlage einer simulationsgestützten Bestimmung der lokalen Füllgrade lässt sich eine genauere Analyse der Auswirkungen der weiteren untersuchten Prozessbedingungen durchführen. Die aus den durchgeführten Simulationen abgeleiteten axialen Verläufe des lokalen Füllgrades sind in Abbildung 6.3 dargestellt. Die Berechnungen erfassen die durchschnittliche Anzahl von Partikeln, die in einer Sekunde (20 Zeitschritten) im stationären Zustand durch den Extruderabschnitt strömen. Die Diskretisierung (Δl) der Kneterlänge

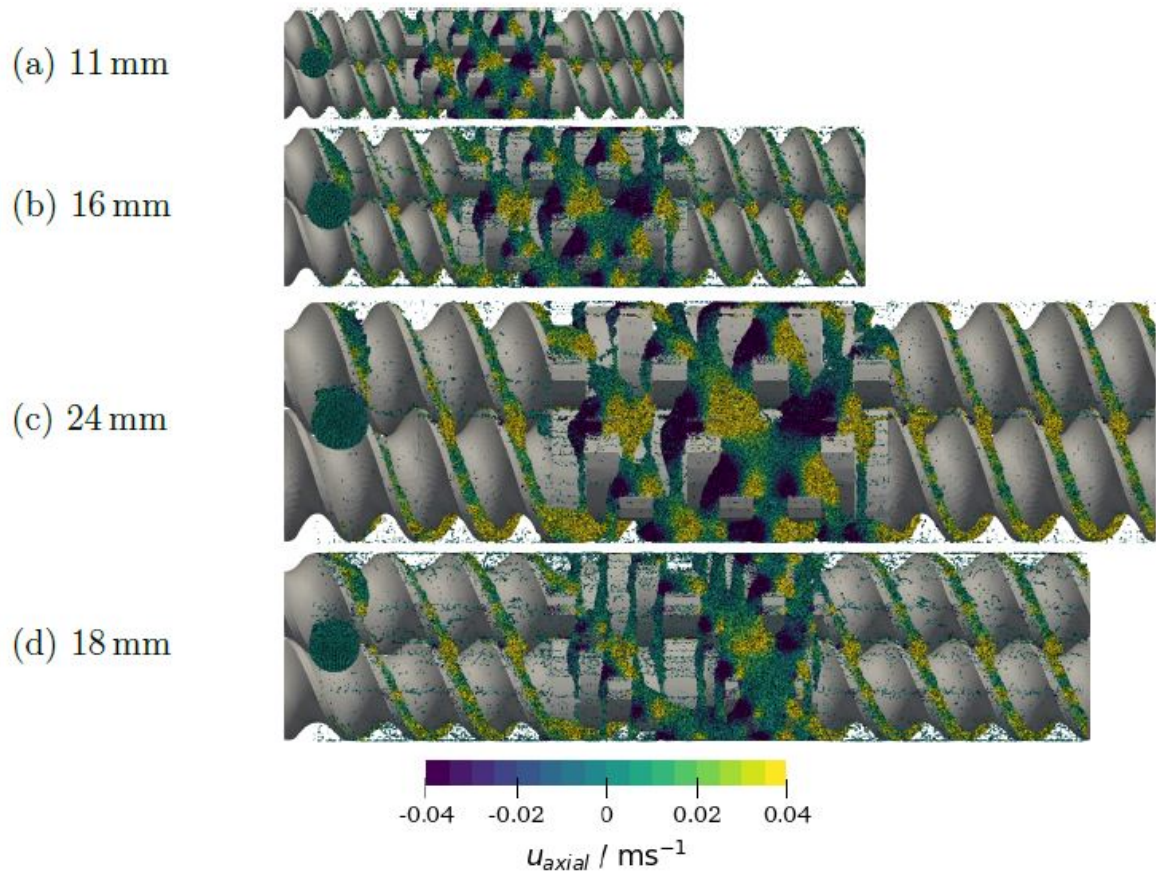


Abbildung 6.2: Darstellung der berechneten axialen Strömungsgeschwindigkeiten (u_{axial}) und der daraus resultierenden Materialverteilung in der untersuchten Knetzone für die verschiedenen Schneckengrößen (11 mm, 16 mm, 24 mm und 18 mm) jeweils bei einer Drehzahl von 300 rpm und einem konstanten SFL von rund 0,022. Abbildung aus [54]

bzw. des Schneckenabschnittes basiert auf der Breite der jeweiligen Knetscheiben. Diese erfasste somit alle Partikel jede $\Delta l = 2,75 \text{ mm}$ für den 11 mm Extruder, $\Delta l = 4,00 \text{ mm}$ für den 16 und 18 mm Extruder und $\Delta l = 6,00 \text{ mm}$ für den 24 mm Extruder. [54]

Die resultierenden Profile zeigen eine Materialanhäufung unmittelbar vor den rückwärts angeordneten Knetscheiben. Dieses Verhalten zeigte sich in allen untersuchten Extrudergrößen und ist auf den höheren Fließwiderstand der verwendeten Geometrie zurückzuführen. Außerdem wirkt sich der Einfluss der Prozessparameter unterschiedlich auf die untersuchte Geometrie aus. Die Auswertung der berechneten lokalen Füllgradwerte zeigte, dass sowohl höhere Durchflussraten als auch eine niedrigere Schneckendrehzahl den Füllgrad erhöhen. Dieser Zusammenhang war bei allen untersuchten Skalen gleich.

Bei der Verwendung äquivalenter Schnecken zeigte sich jedoch, dass der Einsatz einer vergleichbaren SFL-Zahl zu ähnlichen Profilen mit leicht unterschiedlichen lokalen Füllgraden führt. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die evaluierten Skalen ein konstantes Verhältnis zwischen Länge und Durchmesser der Schneckenelemente ($L/D_s = 1$) aufweisen.

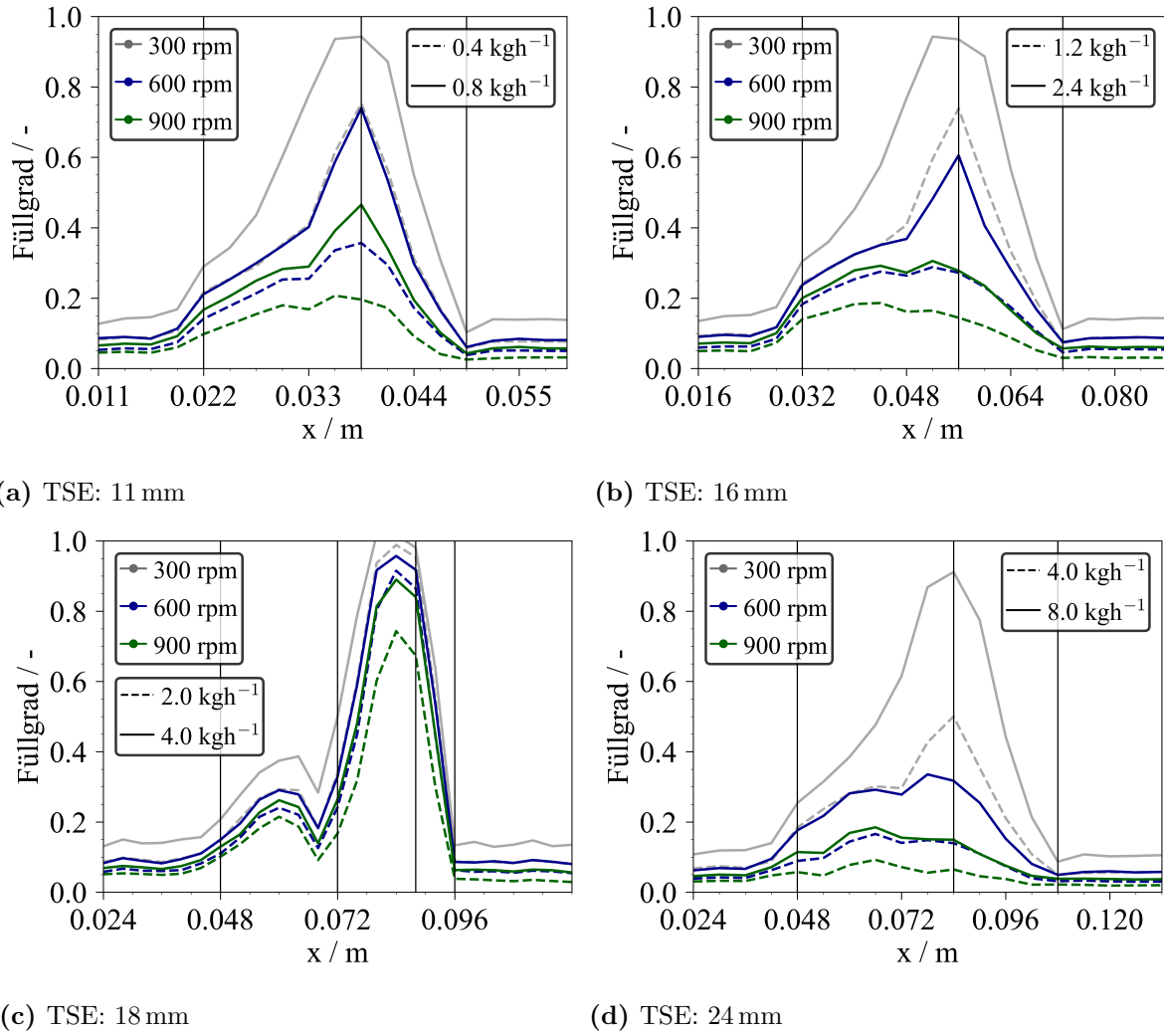


Abbildung 6.3: Einfluss des Schneckendurchmessers und der Prozessparameter auf den lokalen Füllgrad der Schnecke in der Knetzone für 11 mm (a), 16 mm (b), 18 mm (c) und 24 mm (d) Schneckendurchmesser. Abbildung aus [54]

Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung könnte in der unterschiedlichen Dicke der Knetscheiben liegen. Dünnere Knetscheiben führen zu einem höheren Fließwiderstand im Vergleich zu dickeren.[22, 6] Die Simulation zeigt zudem, dass bei niedrigerer Schnecken-drehzahl und damit höheren Füllungsgraden die lokale Materialverteilung im Knetbereich zwischen den Skalen vergleichbar ist. Bei höherer Schnecken-drehzahl bzw. niedrigeren Füllungsgraden tritt hingegen der geometrische Effekt auf den Fließwiderstand stärker hervor. [54]

Die alternative Schnecke zeigte analog zu den anderen eine starke Rückhaltung des Materials im Knetbereich. Im Vergleich zu den anderen Schnecken blieb dieser Effekt jedoch auch bei hohen Drehzahlen erhalten, was auf die vergleichsweise schmalen L/D_s -Verhältnisse der Rückwärtskneter zurückzuführen ist.

Der lokale Füllgrad nimmt maßgeblichen Einfluss auf die Dispersion von Partikeln, da

er sowohl die Materialbeanspruchung als auch die lokale Verweilzeit beeinflusst [54, 53, 22]. Zur Bestimmung der Auswirkung der Schneckengröße auf die Dispersion erfolgte zunächst die Berechnung der lokalen Materialbeanspruchung je Skala auf Basis der Prozesssimulationen. Die Berechnung basiert auf den Geschwindigkeitsgradienten im Fluid, wie im Kapitel 4 beschrieben. Abbildung 6.4 zeigt die daraus erhaltenen lokalen Werte der Scherrate als Häufigkeitsverteilungen für die verschiedenen Prozessparameterkombinationen in den untersuchten Extruderskalen. Die Auswertung der lokalen Scherrate erfolgt nach Erreichen eines stationären Strömungszustandes in den Knetzonen. Dabei stellen die Verteilungen die einzelnen berechneten Werte aus jeweils einer Sekunde (20 Zeitschritte) Simulationszeit dar.

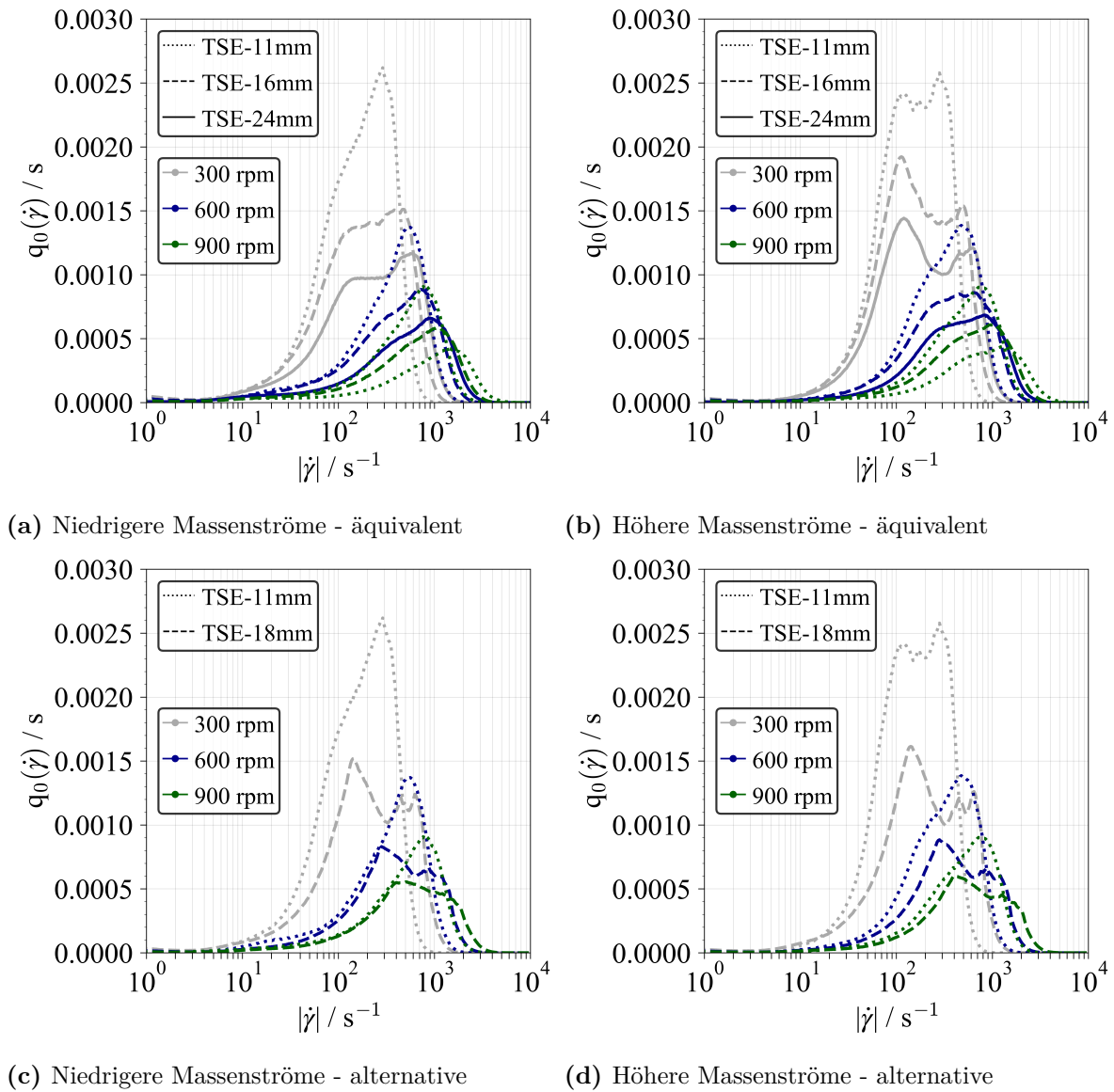


Abbildung 6.4: Einfluss des Schneckendurchmessers und der Prozessparameter auf die lokale Scherratenverteilung in der Knetzone für jeweils 11 mm, 16 mm, 24 mm und 18 mm Schneckendurchmesser-Extruder. Abbildung aus [54]

Die Berechnungen zeigen einen eindeutigen Zusammenhang zwischen der Erhöhung der Schneckendrehzahl und dem Anstieg der Scherrate. Außerdem ergibt sich eine Verschiebung der Verteilungen zu höheren Scherraten mit steigender Schneckengröße. Eine größere Schnecke erzeugt aufgrund ihrer höheren Spitzengeschwindigkeit höhere maximale Scherraten. Die Form der Verteilungen reflektiert zudem die analysierten lokalen Füllgradwerte. Diese ist insbesondere bei den äquivalenten Schnecken zwischen den Skalen konsistent, was die Ähnlichkeit des Fließverhaltens (Füllgrad) zwischen den Extrudern widerspiegelt. Im Gegensatz dazu unterscheiden sich die Verteilungen der alternativen Schnecken deutlich. Im größeren Extruder liegt der Modalwert durchgehend bei niedrigeren Scherraten, was auf die höheren Füllgrade zurückzuführen ist. Generell zeigt sich bei hohen Massenströmen eine leichte Verschiebung der Profile zu niedrigeren Scherratenwerten, da das überschüssige Material eher die breiten Bereiche im Querschnitt ausfüllt, wie in Kapitel 4 beschrieben.

Die simulationsgestützte Gesamtbetrachtung der durch die Skalierung hervorgerufenen Effekte auf die Dispersionseffizienz erfolgt zunächst durch die Berechnungen des spezifischen Energieeintrags (SEI) auf Grundlage der numerisch ermittelten Scherraten. Abbildung 6.5 zeigt die berechneten SEI-Werte in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen anhand der SFL-Zahl für die untersuchten Konfigurationen.

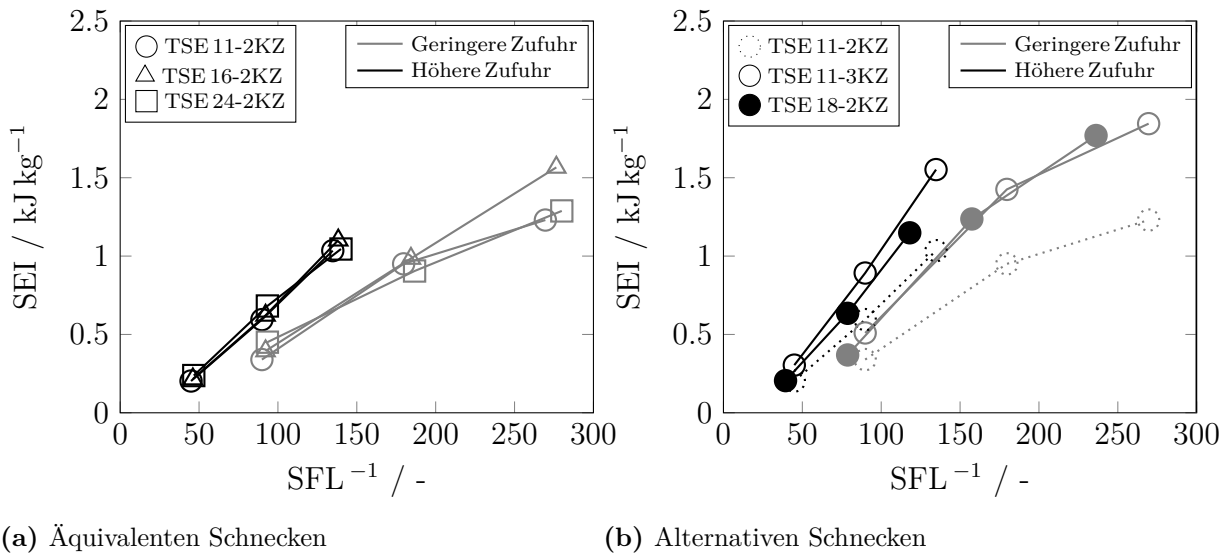


Abbildung 6.5: Zusammenhang zwischen dem durchschnittlichen spezifischen Energieeintrag (SEI) und der spezifischen Fördermenge (SFL) bei äquivalenten (a) und alternativen (b) Schnecken, mit zusätzlichem Einfluss der Anzahl von Knetzonen (KZ). [54]

Der SEI integriert sowohl die Änderungen in den medianen Werten der lokalen Scherrate als auch die mittlere Verweilzeit im Knetbereich ($\text{SEI} = \tau \cdot \eta \cdot \gamma^2 / \rho$). Die Bestimmung der Verweilzeit (τ) erfolgte dabei auf Grundlage des mittleren Füllgrads (ϕ) in der Knetzone gemäß $\tau = \phi (V/\dot{V})$. Die Auswertung zeigt, dass der SEI mit steigendem SFL^{-1} ebenfalls steigt. Für die äquivalenten Schnecken (Abbildung 6.5a) führt die An-

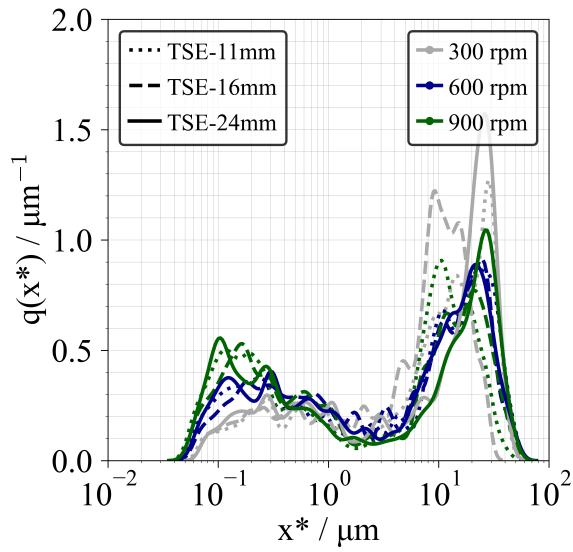
wendung der SFL-Werte als Anpassungsmaßstab für den Massenstrom zu vergleichbaren SEI-Werten. Obwohl die Bandbreite der Scherratenverteilungen durch den unterschiedlichen Durchmesser variiert, sind die Medianwerte im gleichen Bereich. Die geringen Unterschiede im Füllgrad kompensieren diese Abweichung in der Berechnung, sodass integral vergleichbare SEI-Werte in den untersuchten Extrudergrößen resultieren. Im Vergleich dazu erzielten die einzelnen Knetzonen der alternativen Schnecken (siehe Abbildung ref:DXSU_SEI_SFL/alternativ) unterschiedliche SEI-Werte. Auch hier ergaben sich vergleichbare mediane Scherratenwerte. Jedoch führten die längere Verweilzeit aufgrund des höheren Füllgrades in der TSE-18-Schnecke stets zu höheren SEI-Werten. Die Anpassung der Schnecke in Bezug auf die Anzahl der Knetzonen stellt einen Lösungsansatz dar, um diese Abweichung entgegenzuwirken. In der vorliegenden Untersuchung eignet sich beispielsweise die Verwendung von drei Knetzonen im Ausgangsextruder und zwei Knetzonen im Zielextruder, um vergleichbare Energieeinträge in den Extruder zu erzielen. Wie in Kapitel 5 bereits gezeigt, ist der Energieeintrag maßgeblich für die Dispersion der Additive. Bei der Übertragung der Dispersionsqualität ist es daher entscheidend, die gleichen Prozessbedingungen zu gewährleisten, um den gleichen Dispersionsgrad in der Produktion zu erzielen.

6.3 Skalierungseffekte auf die Pastenqualität

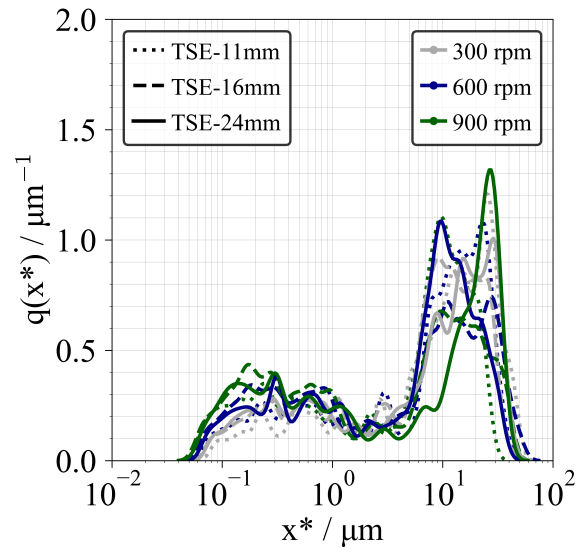
Die Charakterisierung der auftretenden Strömungszustände sowie der daraus resultierenden Scherraten dient der Analyse der durch Skalierung bedingten Änderungen des Energieeintrags. Produktseitig erfolgt zunächst die Messung der Änderung der Partikelgrößenverteilung für die untersuchten Betriebsbedingungen in den jeweiligen Extrudern. Die gemessenen Profile sind in Abbildung 6.8 dargestellt.

Als Erstes erfolgt die Betrachtung der Skalierung zwischen den äquivalenten Schnecken. Bei der Anwendung der gleichen Drehzahl und anschließender Anpassung des Massendurchsatzes auf Basis der SFL-Zahl zeigen die Verteilungen vergleichbare Zerkleinerungseffekte in den Pasten. Die Ergebnisse deuten daher darauf hin, dass die SFL-Zahl ein geeigneter Skalierungsfaktor für Dispersionsanwendungen mit äquivalenten Schnecken ist. Demgegenüber zeigen die ermittelten Verteilungen für alternative Schnecken deutlich stärkere Abweichungen im Feinanteil, was darauf hindeutet, dass eine Skalierung mittels der SFL-Zahl bei alternativen Schnecken nicht ausreichend ist.

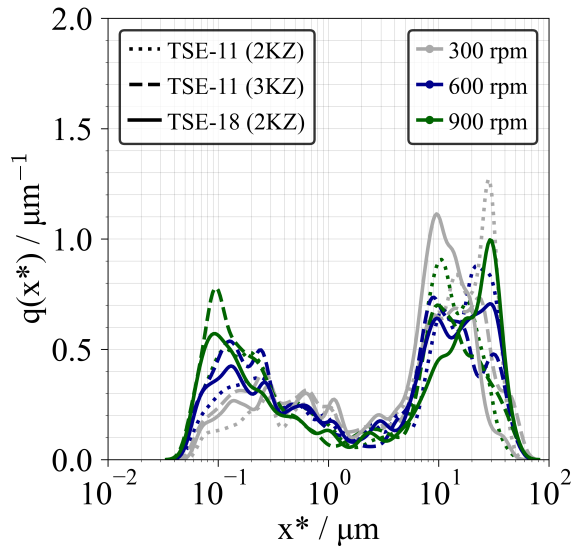
Eine Gesamtbetrachtung der durch die Skalierung hervorgerufenen Effekte auf die Dispersionseffizienz erfolgt analog zu der SEI-Auswertung zunächst durch den Vergleich der Dispersionsindizes (DI_{CB}). Abbildung 6.7 zeigt die berechneten DI_{CB} -Werte in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen anhand der SFL-Zahl und unter Berücksichtigung der durch SEI implementierten Schneckenvarianten.



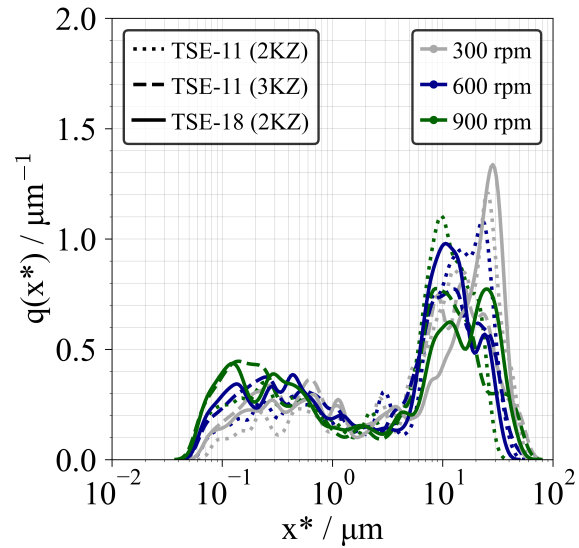
(a) Niedrigere Massenströme - äquivalent



(b) Höhere Massenströme - äquivalent



(c) Niedrigere Massenströme - alternative



(d) Höhere Massenströme - alternative

Abbildung 6.6: Vergleich der gemessenen Partikelgrößenverteilung der produzierten Anodenpasten bei jeweils niedrigerem und höherem Massenstrom, für äquivalente (a-b) und alternative (c-d) Schnecken. Abbildung aus [54]

Die erhaltenen Verläufe des Dispersionsindex DI_{CB} weisen stets eine Verbesserung der Dispersion bei den untersuchten Extrudergrößen mit steigendem SFL^{-1} auf. In diesem Kontext erlaubt der Einsatz eines geringeren Massenstroms oder die Steigerung der Drehzahl eine Zunahme der Dispersion in den Pasten. Diese Effekte lassen sich durch die Beobachtungen des SEI-Wertes (siehe Abbildung 6.5) erklären.

Des Weiteren verdeutlicht der Vergleich der erhaltenen DI_{CB} -Werte für die Äquivalenten-Schnecken (vgl. Abbildung 6.7a), dass ein Scale-up mit einer konstanten SFL-Zahl zwischen den betrachteten Extrudern ausreicht, um ähnliche DI-Werte zu erzielen. Bei einer

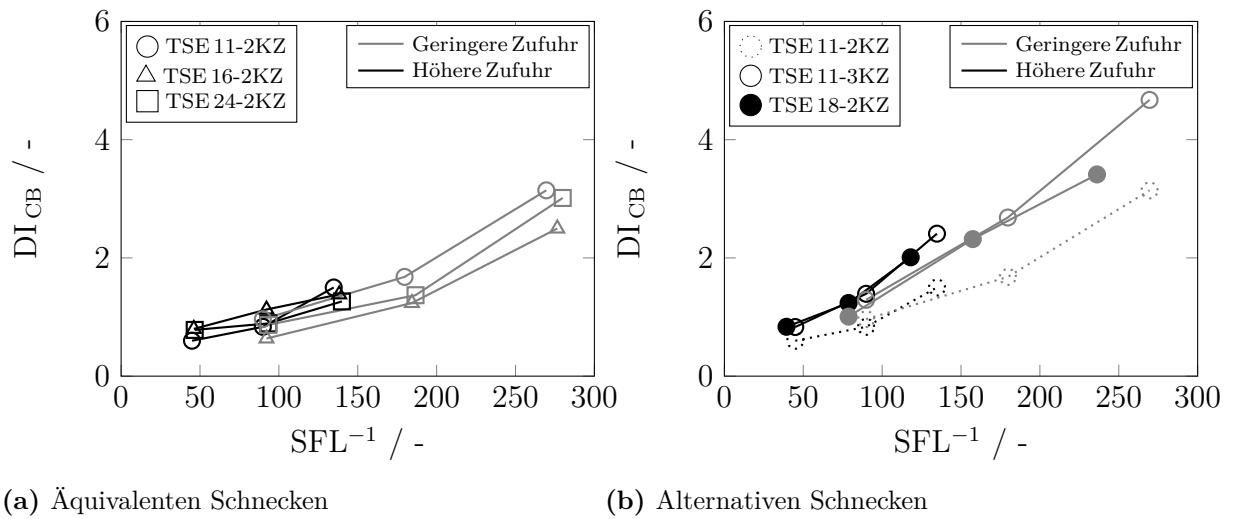


Abbildung 6.7: Zusammenhang zwischen dem Dispersionsgrad des Feinanteils (DI_{CB}) und der spezifischen Fördermenge (SFL) bei äquivalenten (a) und alternativen (b) Schnecken, mit zusätzlichem Einfluss der Anzahl von Knetzonen (KZ). [54]

Skalierung auf einen Extruder, dessen Geometrie jedoch nicht identisch ist, lässt sich diese Aussage hingegen nicht mehr aufrechterhalten. In diesem Fall ist eine weitere Modifikation der Prozessparameter erforderlich oder alternativ eine Anpassung der Schneckenkonfiguration notwendig. In dieser Studie führten die Anpassungen der Anzahl der Knetzonen, also Modifikationen der Schnecken, trotz unterschiedlicher geometrischer Eigenschaften zu ähnlichen durchschnittlichen SEI-Werten. Dies ermöglichte wiederum die Aufrechterhaltung der Beziehung zwischen DI_{CB} und SFL auch für alternative Schnecken.

Die Simulation des Prozesses und die damit verbundene Ermittlung des SEI-Wertes (s.o.) ermöglichen demnach eine systematische Charakterisierung der Prozessbedingungen. Die experimentellen Daten unter Berücksichtigung der simulationsgestützten Skalierungskriterien zeigen, dass sich der SEI als geeignetes Scale-up-Kriterium für die Übertragung der Dispersionsqualität zwischen äquivalenten und alternativen Schneckenkonfigurationen eignet.

Bewertung der Dispersion auf der Elektrode

Die REM-Analyse stellt eine geeignete komplementäre Methode zur Darstellung der effektiven Partikelzerkleinerung bei verschiedenen Prozessvariationen und zur Beurteilung der Übertragbarkeit der Dispersionseffizienz zwischen unterschiedlichen Skalen dar. REM-Aufnahmen ermöglichen hierbei eine qualitative Erfassung des Dispersionsgrads, indem sie die Partikelverteilung räumlich veranschaulichen. Somit erlaubt diese Methode die visuelle Erfassung von Änderungen der Mikrostrukturen infolge unterschiedlicher Prozesseinstellungen. In Abbildung 6.8 sind die mittels REM aufgezeichneten Beschaffenheiten der Dispersion bei den äquivalenten Prozesseinstellungen dargestellt.

Die Aufnahmen zeigen zunächst überwiegend große, glatte Graphitpartikel unterschiedli-

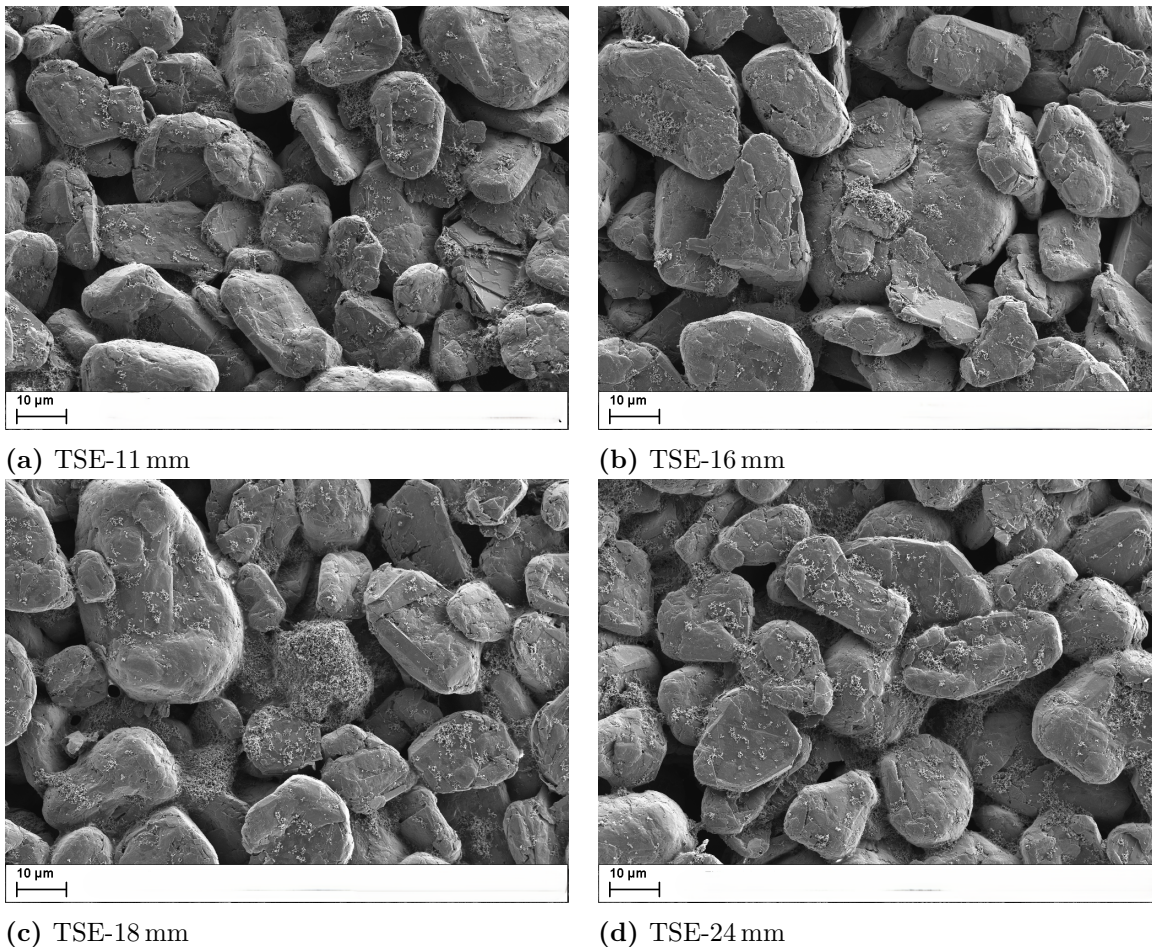


Abbildung 6.8: REM-Aufnahmen der hergestellten Anodenelektroden nach Aufbereitung in den untersuchten Extruderskalen (11 mm, 16 mm, 18 mm und 24 mm Schneckendurchmesser). Die Verarbeitung der Pasten fand dabei unter äquivalenten Produktionsbedingungen bzw. einer konstanten SFL-Zahl von $SFL^{-1} = 270$ statt. Abbildung aus [54]

cher Größe. In den Zwischenräumen und auf der Oberfläche sind fein partikuläre Strukturen erkennbar, die die Rußagglomerate sowie Binder- und Agglomeratgemische darstellen. Dabei zeigt sich qualitativ, dass die räumliche Partikelverteilung bei äquivalenten Prozesseinstellungen, hier für $SFL^{-1} = 270$, vergleichbar ist. Dies ist ein Indikator dafür, dass eine erfolgreiche Übertragung der Dispersionseigenschaften zwischen den Anlagen nach Skalierung mit den beschriebenen Maßnahmen zu erwarten ist.

Ferner lassen sich die Dispersionseigenschaften der Pasten quantitativ mittels Messungen der elektrischen Leitfähigkeit der Elektroden analysieren. Der Mischschritt hat einen entscheidenden Einfluss auf den Dispersionsgrad und damit auf die elektrische Leitfähigkeit der Elektroden. Ziel ist es, den elektrischen Widerstand der Elektrodenschichten zu verringern, um damit die elektrische Leitfähigkeit zu erhöhen. Zur Charakterisierung des Einflusses der verschiedenen Skalen auf die elektrische Leitfähigkeit der hergestellten Elektrodenschichten fanden Messungen des Schichtwiderstands statt. Abbildung 6.9 zeigt die erzielten Elektrodenqualitäten sowie die Auswirkungen der SFL auf den resultierenden

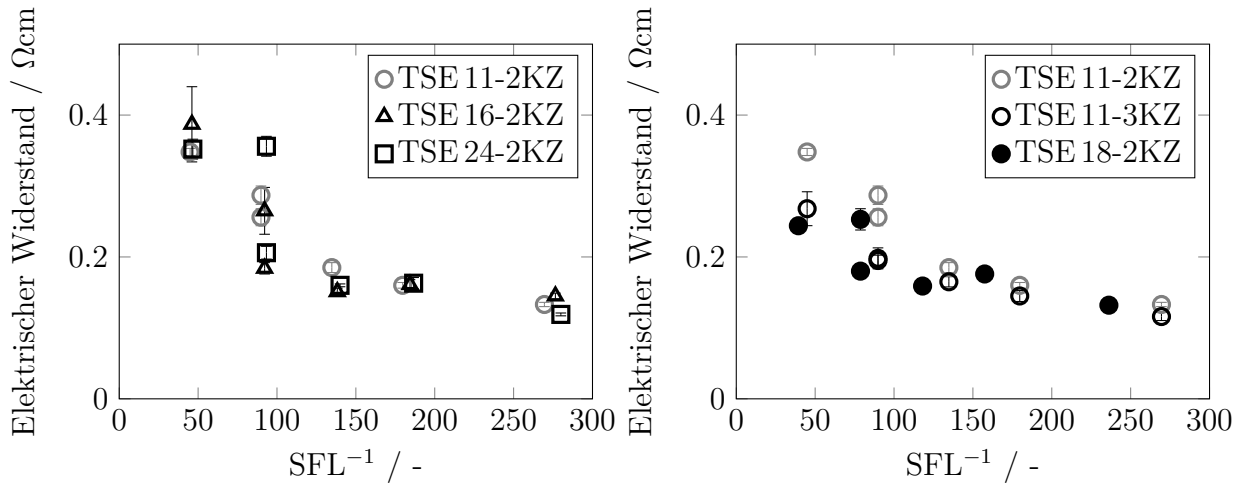


Abbildung 6.9: Einfluss der spezifischen Durchflussrate (SFL) auf den elektrischen Widerstand (volumetrisch) der Elektroden für äquivalente (a) und alternative (b) Schnecken, mit zusätzlichem Einfluss der Anzahl von Knetzonen (KZ). [54]

elektrischen Widerstand (Volumen) für die untersuchten Prozessskalen.

Die vorliegenden Messungen zeigen einen signifikanten Einfluss des Betriebspunkts bzw. der Prozesseinstellung (SFL^{-1}) und der damit aufgetragenen mechanischen Beanspruchung auf die Qualität der Elektrode nach der Beschichtung. Insbesondere bei höheren SFL^{-1} -Werten ist eine Abnahme des elektrischen Widerstands der Elektroden und folglich ein Anstieg der Leitfähigkeit zu beobachten. Des Weiteren zeigen die Datenpunkte für äquivalente Schneckenkonfigurationen insbesondere eine hohe Übereinstimmung, die auf eine vergleichbare elektrische Leistung bei der Skalierung der Produktionsraten basierend auf SFL^{-1} und damit SEI schließen lässt. Darüber hinaus zeigte sich eine Tendenz zur Stabilisierung der elektrischen Widerstandswerte für SFL^{-1} ab 100, was darauf hindeutet, dass bei zunehmendem SFL^{-1} die Vorteile einer verstärkten Dispersion auf die elektrische Leitfähigkeit begrenzt sind. Im Gegensatz dazu ergeben sich bei SFL^{-1} -Werten unter 100 höhere Widerstandswerte und größere Abweichungen. Aus den empirischen Untersuchungen geht hervor, dass niedrigere SFL^{-1} -Werte zu einer heterogeneren Schichtdicke führen, während bei höheren SFL^{-1} -Werten eine gleichmäßigere Schichtdicke resultiert. [54]

Die Untersuchung ergab außerdem, dass das Prozessieren bei geringeren SFL^{-1} -Werten und damit reduzierten Beanspruchungen die Oberflächendefekte der Elektrodenfolien deutlich erhöhten und somit die Qualität beeinträchtigten. Die analysierten Oberflächen zeigten zusätzlich eine raue und weniger homogene Beschaffenheit, die teilweise durch sichtbare Ansammlungen von Rußpartikeln geprägt war. [54]

Die Analyse der Widerstände in Bezug auf die alternativen Schneckenkonfigurationen bestätigt ebenfalls die erfolgreiche Übertragung der Qualität unter Anwendung des SEI-Wertes als Skalierungskriterium. Diese ist durch eine gute Übereinstimmung der elektrischen Widerstände erkennbar, die nach der Anpassung der Schnecke eintreten.

6.4 Schlussfolgerung: Prozessskalierungsansatz

Die gewonnenen Erkenntnisse zeigen, dass eine Steigerung der Produktionsmengen sowie eine Übertragung der Dispersionseffizienz zwischen verschiedenen Extrudern realisierbar ist. Die durchgeführten Untersuchungen verdeutlichen, welche Kriterien für unterschiedliche Szenarien als sinnvoll zu erachten sind und welche Maßnahmen eine Prozessskalierung begünstigen.

Die Übertragung der Dispersionseffizienz auf größere Skalen ist unter der Anpassung des Durchsatzes möglich, sofern ein vergleichbarer SEI-Wert gewährleistet ist. Die Implementierung von Prozesssimulationen ermöglichte hierbei eine detaillierte Analyse des Strömungsverhaltens unter Berücksichtigung der Produktionssteigerung in den verschiedenen Skalen. Bei konstanter spezifischer Förderrate (SFL) zeigten Schnecken mit gleichen geometrischen Verhältnissen trotz unterschiedlicher Scherbeanspruchung ähnliche lokale Füllgrade. Dies war von entscheidender Bedeutung für die Verweilzeit im Extruder und folglich für die Dispersion. Demnach ist eine Prozessskalierung basierend auf dem SFL bei äquivalenten Schnecken durchführbar.

Die Simulationen zeigen schließlich, dass die Schneckengeometrie eine entscheidende Rolle bei der Übertragbarkeit der Produktion zwischen verschiedenen Maßstäben spielt, insbesondere beim Scale-up zwischen alternativen Schneckenkonfigurationen. Hier ist die Anwendung des SFL-Wertes dann möglich, wenn der durch beide Schnecken induzierte integrale SEI vergleichbar ist. Die Modifikation der Schneckenkonfiguration bzw. der Knetzone bietet hier eine Möglichkeit, den durch die Schnecke ausgeübten integralen SEI zwischen alternativen Schneckenkonfigurationen anzugleichen. Der spezifische Energieeintrag erwies sich als entscheidender Kennwert für die Übertragung kritischer Produktqualitäten zwischen verschiedenen Skalen. Dies betrifft insbesondere den Dispersionsgrad in den Pasten und folglich die elektrischen Eigenschaften der fertigen Elektroden.

Kapitel 7

Modellierung der Produktqualitätsänderung⁴

Das Bruch- und Agglomerationsverhalten von Materialien ist von unterschiedlichen Faktoren abhängig und für jedes Material spezifisch. Außerdem ist der Dispersionsvorgang in hohem Maße von den Prozessparametern abhängig. Die Charakterisierung des Bruchverhaltens unter kontrollierten Bedingungen bietet daher einen methodischen Ansatz, um die Übertragbarkeit der Dispergiereffizienz zwischen verschiedenen Mischprozessen zu untersuchen. Eine weit verbreitete Methode zur Dispergierung von Batteriekomponenten bei der Herstellung von Batterieslurries stellt zunächst das Mischen im Batchverfahren dar. Dabei lassen sich die Prozessgrößen gezielt variieren und der Prozess ist in der Regel gut übertragbar auf verschiedene Prozessskalen. Im Labormaßstab kommt überwiegend der Dissolver als Mischwerkzeug zum Einsatz. Dieser eignet sich aufgrund seiner guten Dispergierwirkung, besonders für die Charakterisierung der Verarbeitbarkeit von Materialien und für die Erprobung neuer Formulierungen.

7.1 Bruch- und Agglomerationsverfahren

Zur Charakterisierung des Dispersionsprozesses in Batteriepasten haben sich mehrere Autoren mit der Modellierung des Bruchverhaltens von Rußagglomeraten beim Mischen beschäftigt [42, 78, 79]. Grießl et al. [79] untersuchten die kinetischen Parameter der Dispersion von den Batterieadditiven in einer umfangreichen Studie, um den Einfluss unterschiedlicher Drehzahlen und Rußpartikelkonzentrationen auf die Dispersionseffizienz und damit auf die Batterieeigenschaften zu beschreiben. Anhand der generierten Daten erfolgte anschließend die Modellierung des Dispersionsvorgangs für unterschiedliche Elektrodenrezepturen. Hierzu fand das Modell zur Dispersion von Nanopartikeln nach Schilde et al. [44]

⁴Teile dieses Kapitels sind in Ji et al. (2025) [77] veröffentlicht.

Anwendung, siehe Gleichung 7.1. Das Modell beschreibt die zeitabhängige Änderung des Partikeldurchmesser $x(t)$ anhand der initialen Partikelgröße x_0 und der theoretisch kleinst möglichen Partikelgröße x_{end} bei $(t \rightarrow \infty)$ gemäß:

$$x(t) = x_0 + (x_{\text{end}} - x_0) \frac{t}{t + K} \Rightarrow x(t, u) = x_0 + (au^b - x_0) \frac{t}{t + cu^d} \quad (7.1)$$

Dabei beschreibt der Parameter K die Kinetik des Prozesses. Die beiden Größen K und x_{end} hängen zunächst von der Beanspruchung im Prozess ab [44]. Für die vorliegenden Anwendungen lassen sich diese durch einen Potenzansatz unter Einbeziehung des Drehzahleinflusses bzw. der Umfangsgeschwindigkeit u modellieren [44, 79].

Ein weiterer Modellierungsansatz für die Dispersion stellt die Berechnung mittels der diskreten Populationsbilanzgleichung (dPBE) dar. Dieser ermöglicht die Berechnung der Änderungen in der Partikelgrößen für die gesamte Partikelgrößenverteilung, anhand diskreter Partikelklassen [80, 78, 81]. Die Änderungen ergeben sich aus zwei wesentlichen Prozessen: Der Entstehung von Feinanteilen, beispielsweise durch den Bruch größerer Agglomerate, und der Entstehung von Grobanteil, beispielsweise durch Agglomeration. Für die Agglomeration lässt sich die zeitliche Änderung der Anzahl n der interagierenden Partikel oder Agglomerate (i, j) verfolgen, gemäß:

$$\frac{\partial n_{ij}}{\partial t} = r_A \cdot n_i n_j = \beta_{ij} \alpha_{ij} \cdot n_i n_j \quad (7.2)$$

Dabei beschreiben α die Kollisionseffizienz und β die Kollisionsfrequenz [80, 82]. Die Kollisionseffizienz gibt an, wie effektiv Kollisionen im Verhältnis zu den möglichen Kollisionen sind. Ein α -Wert von 1 bedeutet, dass jede Kollision zu einer Agglomeration führt. Bei α -Werten nahe 0 prallen die Partikel dagegen nach einer Kollision wieder voneinander ab, sodass keine Agglomeration stattfindet. Die Kollisionsfrequenz gibt hingegen an, wie oft Partikelinteraktionen bzw. -kollisionen pro Zeiteinheit stattfinden.

Für die Modellierung der Dispersion ist jedoch die Implementierung des Bruchmechanismus von entscheidender Bedeutung. Als erster Ansatz fungiert hierbei die Beschreibung der Bruchrate r_B unter Anwendung des Potenzansatzes von Pandya und Spielman [83, 84], gemäß:

$$r_B(x) = k_1 \dot{\gamma} \left(\frac{V_p(x)}{V_{p,0}} \right)^{k_2} \quad (7.3)$$

Dadurch ergibt sich ein Zusammenhang zwischen der Bruchrate r_B und der Scherrate $\dot{\gamma}$. Die Bruchrate ist hierbei ebenfalls für jede Partikelklasse durch das Verhältnis zwischen dem Volumen der Partikel V_p und dem Volumen $V_{p,0}$ des theoretisch kleinst möglichen Partikels bzw. Primärpartikels bedingt. k_1 und k_2 sind empirische Konstanten für die Beschreibung der Kinetik.

Die Modellierung der Änderung in der Partikelgröße erfolgt in Rahmen der vorliegenden Untersuchungen durch Bilanzieren aller Bruchprozesse im System auf alle Partikelklassen. Die Populationsbilanzgleichung nimmt dadurch folgende Form an:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = & \frac{1}{2} \int_0^x r_A(x-x',x')n(x-x',t)n(x',t)dx' \\
 & - \int_0^\infty r_A(x,x')n(x',t)dx' \\
 & + \int_x^\infty r_B(x')f_B(x',x)n(x',t)dx' - r_B(x)n(x,t) \\
 & + \frac{\dot{V}}{V_K} n_T(x,t)
 \end{aligned} \tag{7.4}$$

Der linke Term steht für den Speicherterm und erfasst die zeitliche Änderung der Partikelgrößen. Die ersten beiden Terme auf der rechten Seite stehen für die Agglomeration: Der erste beschreibt die Entstehung durch Aggregation kleinerer Agglomerate, der zweite den Verlust durch weitere Aggregation. Die Kinetik ist hierbei durch r_A bzw. das Produkt aus Kollisionseffizienz α und Kollisionsfrequenz β beschrieben. Der dritte Term auf der rechten Seite beschreibt die Entstehung von Partikeln (n) mit einem spezifischen Durchmesser x , die durch den Bruch von größeren Agglomeraten mit einem Durchmesser x' entstehen. Diese berücksichtigt dann die Bruchrate $r_B(x')$ und die Bruchfunktion $f_B(x',x)$ größerer Agglomerate. Die Bruchfunktion gibt dabei an, mit welcher Wahrscheinlichkeit bei Bruch eines Agglomerats der Größe x' ein Fragment der Größe x entsteht. Hierbei wurden die Berechnungen mit der binären Bruchfunktion durchgeführt [85]. Der zweite Term beschreibt analog dazu den entsprechenden Verlustbeitrag für die Partikel der Größe x , die durch Bruch in der Klasse verschwinden. Anschließend lässt sich ein weiterer Term integrieren, der die Änderung der Partikelklassen im offenen System durch Konvektion im Prozess beschreibt. Dieser ist als Transportterm zu bezeichnen und integriert den Volumenstrom $\dot{V}$ im Prozess sowie das gefüllte Volumen V_K in jedes Kompartiment. Eine schematische Darstellung der Implementierung des Transportterms zur Anwendung der PBE am Extruder ist in Abbildung 7.1 zu sehen.

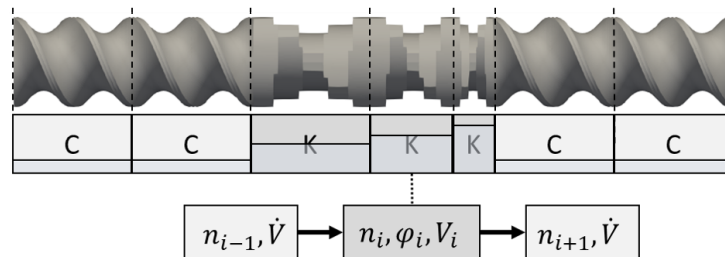


Abbildung 7.1: Schematische Darstellung der Implementierung des Transportterms zur Erweiterung des PBEs für die Kopplung mit dem Kompartimentmodell des Extruders.

Die notwendigen Daten wie Füllgrad, Beanspruchung und Verweilzeit in den einzelnen Kompartiment sind aus dem Kompartimentmodell zu entnehmen. Die Änderung der Partikelanzahl durch Transport $n_{T,i}$ ergibt sich aus der Differenz zwischen Eintritt n_{i-1} und Austritt n_i , gemäß:

$$\frac{\partial n_{T,i}}{\partial t} = \frac{\dot{V}}{V_K} (n_{i-1} - n_i) \quad (7.5)$$

Zur Lösung der Populationsbilanzgleichung ist eine Diskretisierung der relevanten Partikelgrößen erforderlich. Hierbei gibt es mehrere Möglichkeiten, die Diskretisierung durchzuführen. Grundsätzlich resultiert daraus eine Gruppierung der vorliegenden Partikelgrößen in Klassen. Zu den herkömmlichen Methoden zählen die lineare Methode ($x_i = x_0 + i \cdot \Delta x$) und die geometrische Methode ($x_i = x_0 \cdot S^i$). Beide Methoden gehen von einer Primärpartikelgröße x_0 aus und beschreiben die nächsten Werte x_i jeweils mit einer festen Differenz Δx oder mit einer Wachstumsrate S . In dieser Arbeit kam zunächst die geometrische Methode mit einem $S=2$ zum Einsatz, da diese im Vergleich zur linearen Diskretisierung besser für breite Partikelgrößenverteilungen geeignet ist. Die Implementierung erfolgt unter Verwendung des "Cell Average Technique", um die physikalischen Größen und die Stabilität bei der Berechnung zu erhalten. [86]

7.2 Zeitgesteuerte Entwicklung der Dispersion im Batchverfahren

Das Batch-Mischverfahren ist ein zeitgesteuerter Prozess, bei dem längere Mischzeiten die Dispersion der Partikel begünstigen. Die Effizienz des Mischvorgangs hängt jedoch unter anderem vom Energieeintrag, dem Mischwerkzeug, der Größe des Mischbehälters und dem Mischvolumen ab [36, 44]. Diese Prozessparameter wirken sich unterschiedlich auf die Mischwirkung und damit auf die Mischzeit aus. Während des Dispersionsprozesses findet sowohl eine Zerkleinerung als auch eine Agglomeration des Materials statt. Bei zu langen Mischzeiten erreicht die Dispersion üblicherweise ein Gleichgewicht zwischen Bruch und Agglomeration, wodurch die Größe der Partikel bzw. der Agglomerate in Abhängigkeit der zugeführten Energie ein Minimum erreicht. Darüber hinaus lassen sich bei Feststoffgemischen die unterschiedlichen Zerkleinerungseigenschaften der einzelnen Materialien ausnutzen, um beispielsweise gezielt einen Teil der Komponenten zu zerkleinern und gleichzeitig bestimmte Komponenten zu schonen. Die Quantifizierung des zeitlichen Verlaufs des Bruchverhaltens während des Mischens ermöglicht somit eine Aussage darüber, welche Komponenten unter welchen Bedingungen zerkleinert werden.

Zur Charakterisierung der zeitlichen Entwicklung des Dispergierprozesses bei der Herstellung der Batteriepasten fand eine Messung der Partikelgrößenverteilung der Paste in

regelmäßigen Abständen statt. Die Analyse wurde zudem bei verschiedenen Drehzahlen durchgeführt, um den Einfluss dieser Prozessparameter auf die Zerkleinerung ebenfalls zu erfassen. Abbildung 7.2 zeigt die gemessenen Kurvenverläufe bei jeweils 600, 900, 1200 und 1800 rpm. Die Untersuchungen beziehen sich auf Graphitanodenpasten mit Graphit als aktives Material und Hauptbestandteil der Mischung, sowie Carbon Black als Additiv gemäß der in Kapitel 3 beschriebenen Rezeptur.

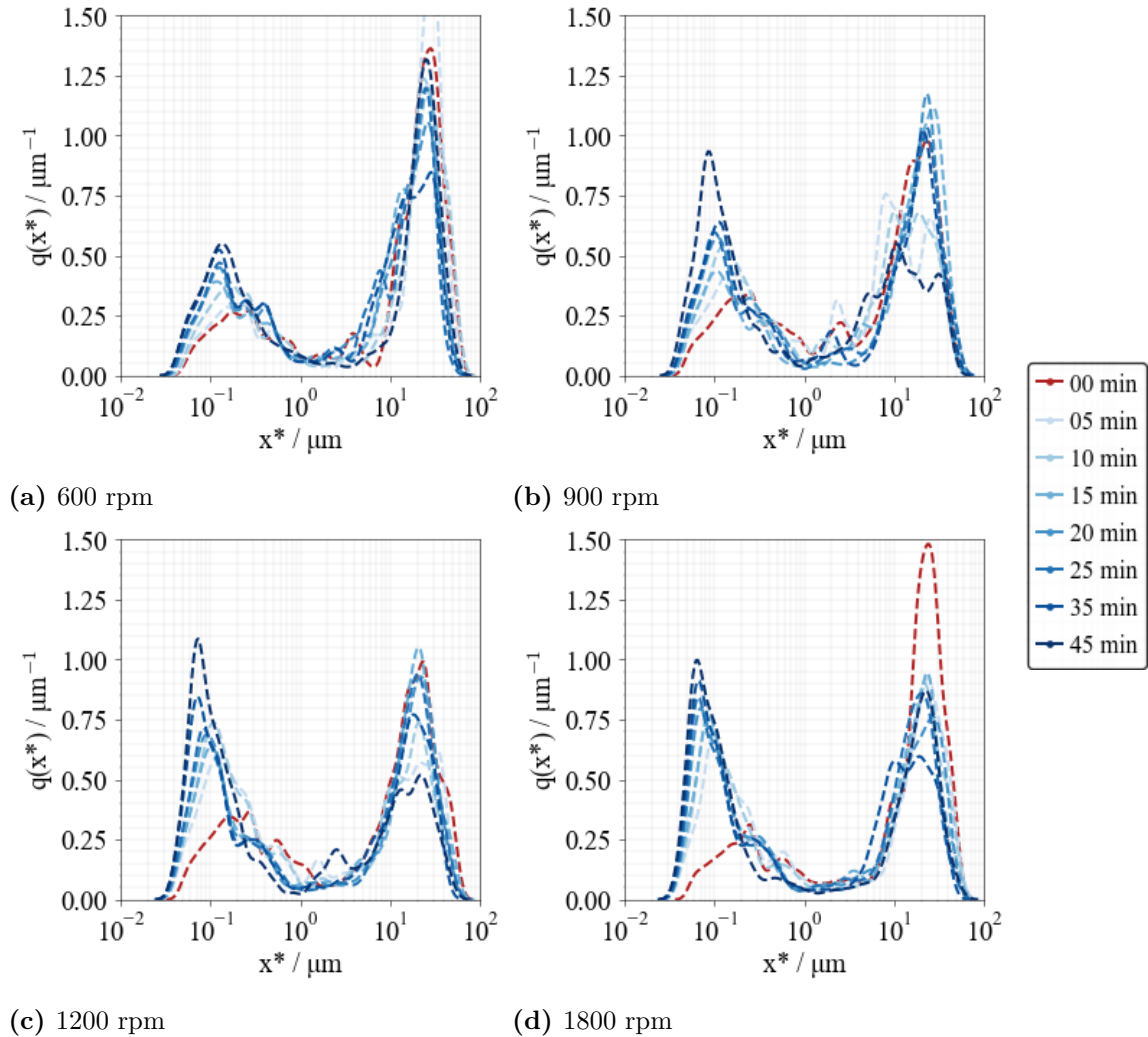


Abbildung 7.2: Zeitliche Änderung der intensitätsgewichteten Partikelgrößenverteilung ($q(x^*)$) für die untersuchten Drehzahlen (600, 900, 1200 und 1800 rpm) im Batchmischprozess mit Dissolver. x^* steht für den äquivalenten Durchmesser.

Zur besseren Vergleichbarkeit der Prozessvariationen fand zunächst eine schrittweise Vor-dispergierung der Einzelkomponenten unter gleichen Prozessbedingungen für die Durchführung der einzelnen Versuche statt. Diese Vorgehensweise ermöglichte die Verarbeitung vergleichbarer Pasten mit annähernd gleicher Pastenqualität. Im ersten Schritt erfolgte dabei die Herstellung einer Binder-Wasser-Lösung als Grundlage für die Verarbeitung der weiteren Komponenten. Die Auflösung des CMC-Binders in Wasser erfolgte nach einer

Mischzeit von mindestens 60 Minuten bei einer Drehzahl von 1200 rpm, gefolgt von der Zugabe des SBR mit einer Nachmischzeit von 5 Minuten bei gleichbleibender Drehzahl. Im Anschluss erfolgte eine sukzessive Zugabe der Leitadditive (CB) und anschließend des Aktivmaterials (Graphit) bei einer konstanten Drehzahl von 600 rpm über insgesamt 15 Minuten, um die Partikel möglichst schonend zu homogenisieren, ohne sie zu stark zu beanspruchen. Die nach Abschluss der Vordispersgierung gemessenen Partikelgrößenverteilungen markieren jeweils die Ausgangsqualität ($t = 0$) der Pasten.

Die Ergebnisse zeigen, dass eine Erhöhung der Drehzahl die Bildung von mehr Feinanteil in den Pasten begünstigt, was durch eine Verschiebung der intensitätsgewichteten Verteilung hin zu kleineren Partikelgrößen gekennzeichnet ist. Daraus lässt sich ableiten, dass die Drehzahl einen starken Einfluss auf die notwendige Dispersionszeit hat. So steigt beispielsweise der Feinanteil bei höheren Drehzahlen in den ersten Minuten deutlich schneller an als bei niedrigeren Drehzahlen. Der Verlauf des Zerkleinerungsprozesses ist somit vom Energieeintrag geprägt. Des Weiteren manifestiert sich eine Beschränkung des Zerkleinerungsgrads hinsichtlich der eingebrachten mechanischen Energie. Hierbei gilt, dass der Partikelbruch die Überschreitung einer kritischen Beanspruchung bedingt, sodass es zum Bruch kommt [44, 42]. In diesem Zusammenhang dient zunächst die Erfassung der zeitlichen Änderung der Partikelgröße im Feinanteil zur Analyse bzw. Veranschaulichung der Wirkung des Energieeintrags auf die Zerkleinerungseffizienz. Abbildung 7.3 zeigt hierzu den zeitlichen Verlauf des Medianwertes des Partikeldurchmessers der Feinfraktion in Abhängigkeit der eingesetzten Drehzahl.

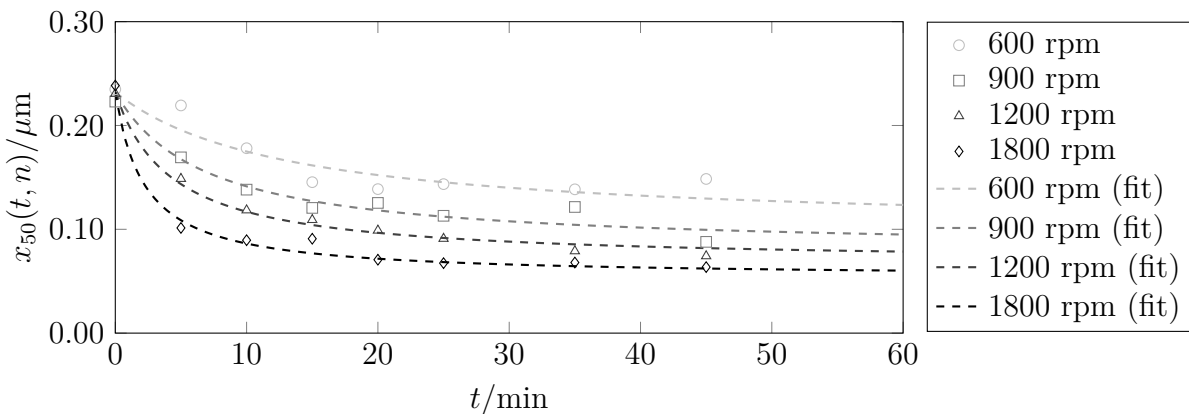


Abbildung 7.3: Zeitlicher Verlauf des Medianwertes der Partikelgröße im Feinanteil für die untersuchten Drehzahlen (600, 900, 1200 und 1800 rpm) im Batchmischprozess mit Dissolver. Fit-Verlauf entspricht Gleichung 7.1 mit den Parametern: $a = 0,1296$, $b = -0,5585$, $c = 27,7102$ und $d = -1,6184$.

Die erhaltenen Verläufe zeigen zunächst die Abnahme des Partikeldurchmessers in der Feinfraktion für alle untersuchten Einstellungen mit der Zeit. Die Abnahme erfolgt dabei in den ersten Minuten mit unterschiedlicher Geschwindigkeit, wobei diese proportional zur Drehzahl ist. Ferner stabilisieren sich die Verläufe mit fortschreitender Zeit bis zum

Erreichen eines Minimums der Partikelgröße. Bei zunehmender Drehzahl entstanden dabei stets kleinere Partikel. Die Prozesskinetik lässt sich hierbei beispielsweise mit der Gleichung 7.1 modellieren. Daraus lassen sich die Materialparameter $a = 0,1296$, $b = -0,5585$, $c = 27,7102$ und $d = -1,6184$ ableiten, woraus sich eine Approximation der experimentellen Daten mit einem R^2 -Wert von 0,971 ergibt. Nichtsdestotrotz weisen die ermittelten Parameter, insbesondere bei höheren Drehzahlen, eine höhere Übereinstimmung auf als bei niedrigen Drehzahlen.

Während sich diese Methode gut für die Berechnung der notwendigen Dispergierzeit im Batch eignet, liefert sie keine Informationen über die Änderung der gesamten Partikelgrößenverteilung. Um dies zu berücksichtigen, bietet sich die Integration der Populationsbilanzgleichung an, die ebenfalls die Modellierung der Veränderung des Produkts unter verschiedenen Betriebszuständen ermöglicht. Zudem sind die dabei verwendeten Modellparameter produktspezifisch, was eine Übertragung auf andere Maschinen erleichtert.

Entscheidend für den Prozess ist demnach der Energieeintrag, welcher durch die Scherrate und die Zeit bedingt ist. Die numerische Untersuchung der durch den Prozess induzierten mechanischen Energieeinträge dient somit der Charakterisierung der Materialbeanspruchung. Die Scherrate ist zudem in hohem Maße von der Drehzahl und der Geometrie abhängig. Die Bestimmung der im Prozess herrschenden Scherrate stellt demnach ein maßgebliches Werkzeug zur Prozessoptimierung dar. Darüber hinaus lassen sich die beobachteten Änderungen im Feinanteil der Pasten durch die im Prozess erzeugte Materialbeanspruchung beschreiben. Strömungssimulationen dienen hierbei zur Berechnung der durch das Dissolver-Mischwerkzeug induzierten mechanischen Energieeinträge. In Analogie zur zuvor beschriebenen Vorgehensweise für den Extrusionsprozess erfolgte zunächst die Bestimmung der Scherratenprofile für den Batchprozess aus den simulierten Strömungsgeschwindigkeiten, wie in Abbildung 7.4 dargestellt.

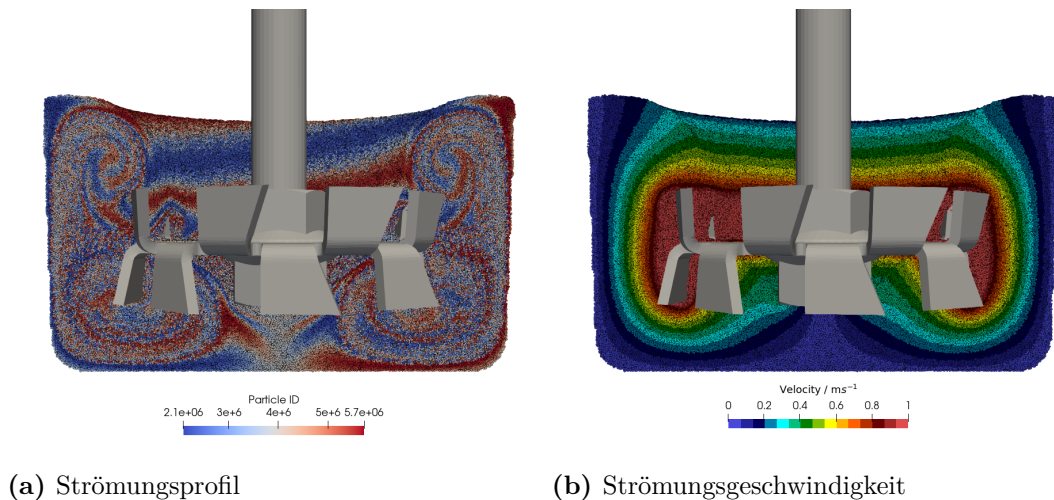


Abbildung 7.4: Darstellung der Strömungsprofile und Schritte zur Bestimmung der lokalen Scherratenverteilung; $n = 600$.

Die Darstellung des berechneten Strömungsprofils zeigt die charakteristischen Strömungslinien einer radialen Strömung. Diese sorgen für eine intensive Durchmischung im Behälter. Analog zum Experiment zeigt sich außerdem in der Simulation ein torusförmiger Wirbel, was auf eine qualitative Übereinstimmung der berechneten Strömung im Batch hindeutet. Die entsprechende Darstellung der Strömungsgeschwindigkeiten zeigt zunächst die unterschiedlichen Geschwindigkeitsbereiche im Behälter. Diese sind in der Nähe des Dissolvers erwartungsgemäß deutlich höher und nehmen mit zunehmendem Abstand zur Behälterwand hin ab. Darüber hinaus konnte durch die Simulation die Bildung einer Totzone unterhalb des Rotors beobachtet werden, welche charakteristisch für diesen Mischeraufbau ist.

Die Berechnung der lokalen Scherratenwerte erfolgt in Analogie zu Kapitel 4 nach Interpolation des Simulationsraums und der darin enthaltenen Partikeln. Abbildung 7.5 stellt hierzu die mittels Simulation ermittelten Scherratenverteilungen dar. Die Darstellung umfasst zunächst die lokalen Scherratenwerte pro Sekunde bzw. über 20 Zeitschritte in der Simulation für vier untersuchte Drehzahlen: 600, 900, 1200 und 1800 rpm. Um die Wechselwirkung zwischen Scherrate und Drehzahl deutlicher zu zeigen, sind die resultierenden Medianwerte der Scherrate als Funktion der Drehzahl ebenfalls aufgetragen.

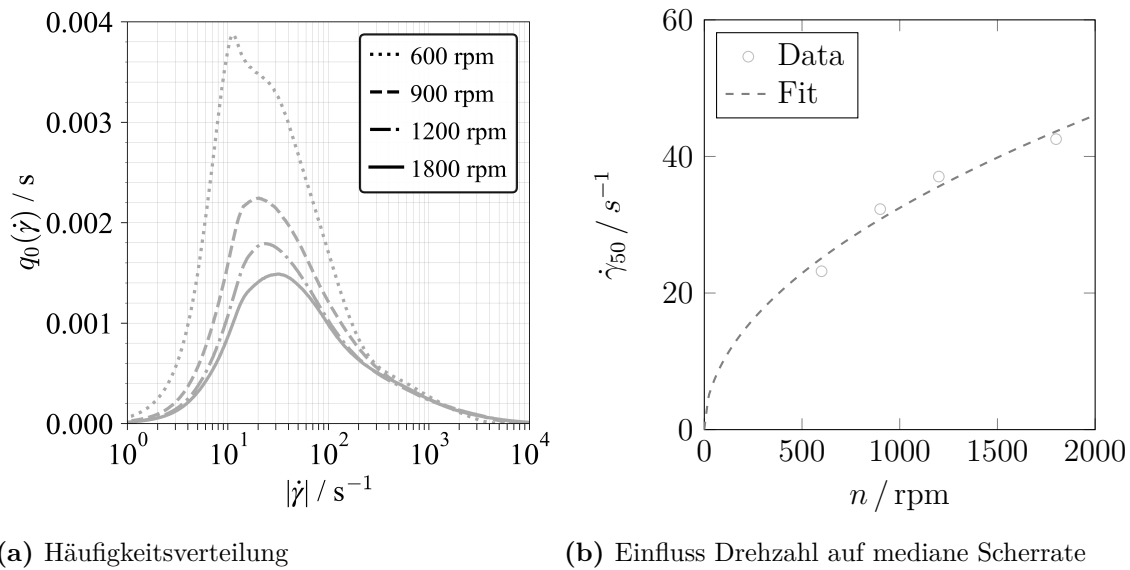


Abbildung 7.5: Einfluss der Drehzahl auf die resultierenden Scherratenwerte im diskontinuierlichen Versuchsaufbau mit Dissolver. Fit mit Potenzansatz ($\dot{\gamma} = k_1 u^{k_2}$).

Die ermittelten Häufigkeitsverteilungen zeigen zunächst, dass die Werte für alle Drehzahlen in einem ähnlichen Bereich liegen. Die Erhöhung der Drehzahl führt zu einer leichten Verschiebung der Werte hin zu höheren Scherraten, was im Wesentlichen eine Steigerung des Energieeintrages widerspiegelt.

Die Korrelation zwischen der Änderung der Drehzahl und der resultierenden Beanspruchung lässt sich durch die Berechnung der Medianwerte der Verteilung approximieren.

Die Änderung in der Scherrate lässt sich vorerst mithilfe eines Potenzansatzes der Form $\dot{\gamma} = k_1 u^{k_2}$ beschreiben. Dabei bezeichnen die Koeffizienten k_1 und k_2 Anpassungsparameter und u die Umfangsgeschwindigkeit des Dissolvers. Dieser Verlauf kennzeichnet die zu erwartenden Änderungen der Produktqualität. Auch im Schilde-Modell ist die Kinetik der Zerkleinerung durch einen Potenzansatz berücksichtigt. Die Medianwerte für die integrale Betrachtung der Scherrate lassen sich bei einem R^2 -Wert von 0.95 durch $k_1 = 19.993$ und $k_2 = 0.504$ beschreiben.

Unter Berücksichtigung der ermittelten Scherratenwerte findet mithilfe der PBE die Berechnung der Änderung der Partikelgrößenverteilung im diskontinuierlichen Verfahren statt. Die ermittelten experimentellen Daten dienen hierbei zur Modellkalibrierung. Dabei kam bereits das in Kapitel 4 beschriebene Kompartimentmodell zum Einsatz. Die Berechnung erfolgte unter der Annahme eines einzelnen Kompartiments, um das Modell als Batch betrachten zu können. Das Kompartiment hatte für die verschiedenen Prozesseinstellungen jeweils eine konstante Scherrate gemäß den Simulationen. Ebenso entsprach die eingestellte Verweilzeit den Experimenten. In Abbildung 7.6 ist der Vergleich zwischen den gemessenen zeitlichen Verläufen der medianen Partikelgröße in der Feinfraktion und den mit der PBE berechneten Werten dargestellt. Bei den Berechnungen blieb die Ausgangsverteilung der Leitadditive (CB) stets unverändert. Diese ist in Abbildung A.4 ersichtlich.

Die mit PBE ermittelten Verläufe zeigen zunächst die gleiche Tendenz wie die experimentellen Daten. Analog zum Experiment reproduziert das Modell die Zerkleinerung der Partikel mit der Zeit. Die Geschwindigkeit dieses Prozesses ist dabei ebenfalls von der Drehzahl abhängig.

Das Modell ist in der Lage, die experimentelle Ergebnisse mit einem R^2 von 0.75 zu berechnen. Bei der Betrachtung der einzelnen Prozesseinstellungen ergibt sich eine deutlich höhere Übereinstimmung bei moderaten bis höheren Drehzahlen. Der R^2 -Wert für die Verläufe ab 900 rpm steigt demnach auf 0.83 an. Die Modellparameter betragen hierbei $\alpha = 0.01$, $\beta = 90.0$, $k_1 = 4.0e-5$ und $k_2 = 0.35$. Die Anpassung erfolgte zunächst manuell anhand von Parameterstudien. Der Einfluss von β blieb dabei unverändert, d.h. der Wert wurde konstant gehalten. Anschließend wurden die Parameter für die Bruchkinetik, k_1 und k_2 , so festgelegt, dass eine starke Zerkleinerung hin zu den gezielten Partikelgrößen (x_{50}) erfolgte. Über die Agglomerationsparameter, α , gelang es schließlich, die Kinetik insbesondere in den ersten Minuten an die experimentellen Daten anzupassen. Dadurch war es möglich, den gesamten RSME (Quadratwurzel des mittleren quadratischen Fehlers) für alle Datenpunkte auf einen Wert von $0.026 \mu m^{-1}$ zu minimieren. Dabei betragen die RSME Werte für die einzelnen Datensätze: $0.035 \mu m^{-1}$ für 600 rpm, $0.027 \mu m^{-1}$ für 900 rpm, $0.018 \mu m^{-1}$ für 1200 rpm und $0.023 \mu m^{-1}$ für 1800 rpm.

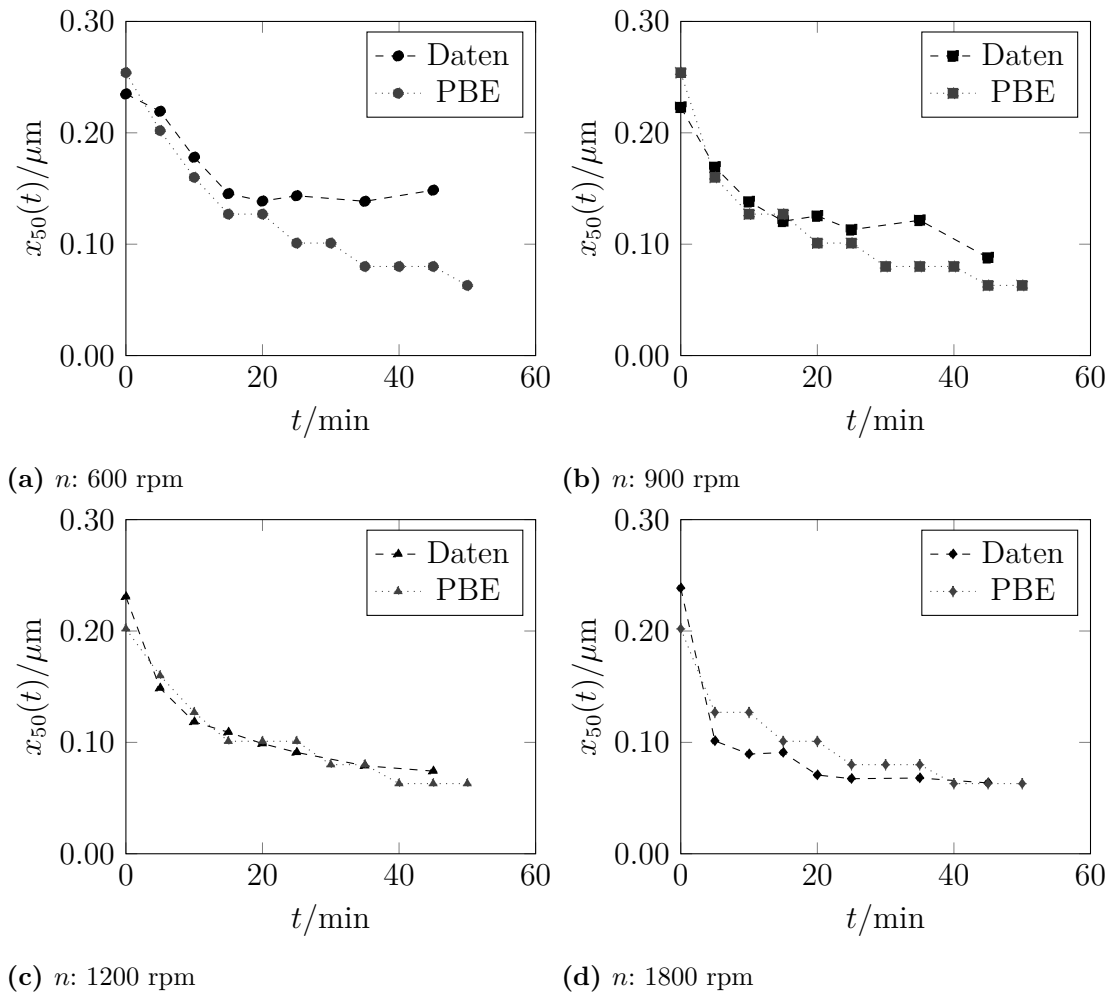


Abbildung 7.6: Zeitlicher Verlauf der Änderung der Medianpartikelgröße im Feinanteil für den Batchprozess (Dissolver) bei verschiedener Drehzahlen (600, 900, 1200 und 1800 rpm). Vergleich zwischen gemessenen (Daten) und modellierten (PBE) Medianwerten.

Die Ergebnisse zeigen demnach eine hohe Übereinstimmung der Messwerte. Eine Steigerung der Genauigkeit des Modells lässt sich beispielsweise durch die Anwendung von Optimierungsalgorithmen zur Ableitung der Fit-Parameter realisieren. Außerdem geht das Modell vorerst von einer idealen Durchmischung und einer integralen Betrachtung der Scherrate aus. Die Simulationen zeigen jedoch, dass im Batch Totzonen entstehen und dass die Beanspruchung nah am Mischwerkzeug höher ist. Daher ist eine Unterteilung des Raums denkbar. Darüberhinaus lassen sich die erzielten RSME-Werte beispielsweise mit einer feineren Diskretisierung der Partikelgrößen senken. Die Umsetzung ist jedoch aufwendig und erfordert mehr Rechenleistung. Nichtsdestotrotz zeigt sich, dass das Modell sich durchaus für die Berechnung zeitlicher Zerkleinerungsprozesse eignet.

7.3 Anwendung der PBE im kontinuierlichen Extrusionsverfahren

Im Gegensatz zur Dispersion im Batch, die stark von der Zeitkomponente abhängt, findet im Extruder aufgrund der kontinuierlichen Prozessführung und der relativ kurzen Verweilzeiten eine momentane, hohe lokale Beanspruchung statt. Dies impliziert, dass während des kontinuierlichen Prozesses durchgängig ein geringer Teil des Produktes einer hohen mechanischen Belastung ausgesetzt ist. Die Partikeldispersion unterliegt zudem stochastischen Einflüssen, sodass die Partikel den Prozessraum teilweise ohne signifikante Veränderungen durchlaufen können.

Wie bereits erörtert, ist die Zerkleinerung im Extruder maßgeblich von den Prozessparametern abhängig. Eine direkte Berechnung ist jedoch aufgrund der komplexen Wechselwirkung zwischen den Prozessgrößen nicht möglich. Die Anwendung der Populationsbilanzgleichung (Gleichung 7.4) stellt hierbei, analog zur Modellierung des Batchprozesses, einen möglichen Ansatz zur Berechnung der Partikelgrößenveränderungen unter Berücksichtigung lokaler Prozessinformationen dar.

Abbildung 7.7 zeigt einen Vergleich der mit dem PBE-Modell berechneten Änderung der Partikelgrößen unter Berücksichtigung der Prozessvariation und der gemessenen Werte. Die verwendeten Methoden sowie die Bruch- und Agglomerationskernel sind hierbei identisch zu denen im Batch. Im Gegensatz zum Batchprozess, bei dem nur ein einzelnes Kompartiment Anwendung findet, erfolgt im kontinuierlichen Fall die Lösung der PBE in den einzelnen geschalteten Kompartiments gemäß Kapitel 4. Dadurch lassen sich die lokalen geometrischen Einflüsse berücksichtigen. Der implementierte Transportterm ermöglicht den Austausch von Partikeln zwischen den Kompartimenten. Die Berechnung der Materialänderung mittels PBE berücksichtigt die errechneten Prozessbedingungen im stationären Zustand. Diese bezieht demnach die lokalen Ergebnisse aus dem Kompartimentmodell, darunter Füllgrad und mediane Scherrate in den einzelnen Kompartiment, zur Lösung der PBE mit ein.

Dargestellt sind die Medianwerte der feinen Fraktion ($x_{50, CB}$) sowohl für die gemessenen als auch die berechneten Verteilungen, in Abhängigkeit zur im Prozess eingestellten SFL-Zahl. Die Berechnungen beziehen sich auf den Einfluss der Knetanzahl, analog zu den in Kapitel 5 aufgeführten Messergebnissen. Dafür kamen ebenfalls drei Schneckenkonfigurationen mit jeweils einem, zwei und drei getrennten Knetbereichen zum Einsatz.

Die mittels des PBE-Ansatzes berechneten Verläufe zeigen in Übereinstimmung mit den experimentellen Daten eine verstärkte Zerkleinerung der Agglomerate mit zunehmenden SFL^{-1} -Werten. Die ermittelten Werte befinden sich dabei im gleichen Wertebereich wie die Messdaten, was die Anwendbarkeit des Modells zur Beschreibung der Agglomeratzerkleinerung unterstreicht.

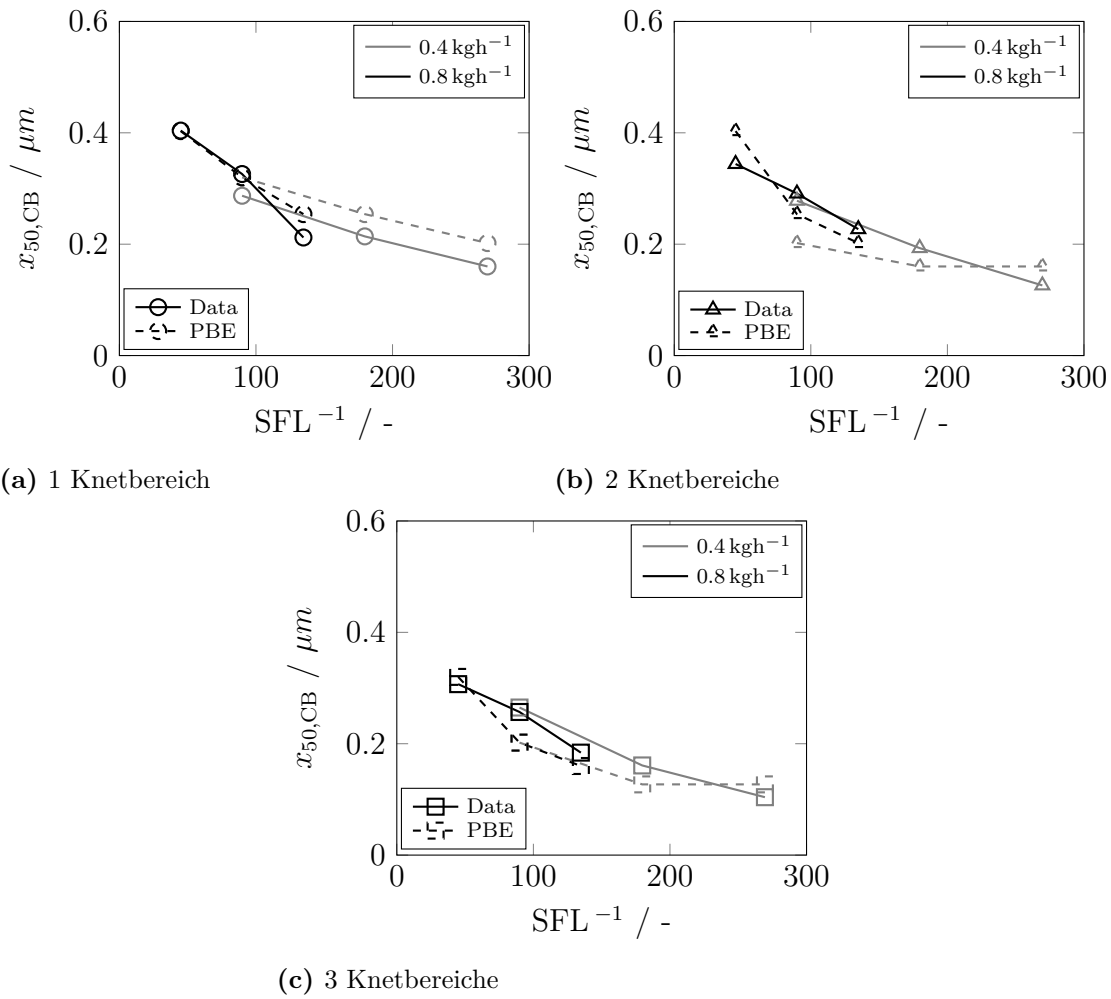


Abbildung 7.7: Vergleich der gemessenen und modellierten (PBE) Medianwerte der Partikelgrößenverteilungen in Abhängigkeit des Betriebspunktes (SFL^{-1}) für drei Schneckenkonfigurationen mit einer, zwei bzw. drei getrennten Knetzonen mit Rückstaeuelementen.

Es zeigt sich, dass die umgesetzte Kopplung der PBE mit dem Kompartimentmodell es gestattet, einen signifikanten Anteil der Messergebnisse ($x_{50,\text{CB}}$ -Werte) zuverlässig zu prognostizieren. Bei einzelnen Betriebspunkten bzw. SFL-Werten treten jedoch marginale Abweichungen auf, die sich weiterhin innerhalb des realistischen Zerkleinerungsbereichs bewegen. Diese Abweichungen lassen sich unter anderem auf die gewählte Diskretisierung der Partikelgrößenverteilung auf Basis eines binären Bruchansatzes zurückführen. Dieser begrenzt die Anzahl möglicher Partikeldurchmesser und beeinträchtigt somit die Modellgenauigkeit. Dementsprechend besteht die Möglichkeit, die Genauigkeit des Modells durch den Einsatz alternativer Diskretisierungsmethoden zur besseren Auflösung der feineren Partikel zu erhöhen.

Das Modell weist jedoch eine allgemeine Robustheit auf und ist in der Lage, die experimentellen Ergebnisse mit einem hohen R^2 von 0.88 mit einem RMSE-Wert von $0.034 \mu\text{m}^{-1}$ zu berechnen. Die eingesetzten PBE-Parameter richteten sich dabei nach den im Batch

kalibrierten Werten. Diese betragen für den Extruder nach der Kalibrierung $\alpha = 0.01$, $\beta = 1.00$, $k_1 = 4.0e - 5$ und $k_2 = 0.30$. Eine Anpassung des Parameters β war hierbei erforderlich, da dieser prozessspezifisch ist.

Basierend auf der Analyse der einzelnen Simulationen zeigt sich außerdem, dass das Modell mit den gewählten Modellparametern insbesondere für eine einzelne Knetzone geeignet ist. Der hier ermittelte R^2 -Wert beläuft sich auf 0.98, mit einem RMSE-Wert von $0.019 \mu m^{-1}$. Bei zwei und drei Knetbereichen ergaben sich im Vergleich etwas niedrigeren R^2 -Werte von jeweils 0.59 und 0.89.

Die Ergebnisse sprechen für die zielführende Kombination der verwendeten Methoden. Der Vorteil ist, dass die Kalibrierung der Prozessgrößen im Batchbetrieb einen geringeren Aufwand als im kontinuierlichen Prozess erfordert. Dabei erhobene Materialparameter ließen sich nahezu identisch auf den Extruder übertragen. Eine Anpassung des Faktors β als Funktion der Prozessparameter, wie etwa der Scherrate, könnte für die Übertragbarkeit dieses Wertes sorgen.

Die Verknüpfung des PBE-Ansatzes mit dem entwickelten digitalen Zwilling des Extruders erwies sich als effektive Methode zur Bestimmung des Zerkleinerungsgrads. Eine potenzielle Maßnahme zur weiteren Optimierung der Modellgenauigkeit stellt die Erweiterung durch zusätzliche Bruchkerns dar, um verbleibende Abweichungen zu minimieren.

7.4 Schlussfolgerung: Modellierung der Produktqualität

Der Einsatz von Modellen zur Berechnung der Auswirkungen von Prozessparameteränderungen auf das Dispersionsverfahren ermöglicht eine verlässliche Vorhersage der Produktqualität. Dies trägt wiederum zur Optimierung der Prozessparameter bei. Die Modelle benötigen dennoch eine Charakterisierung der materialspezifischen Bruch- und Agglomerationskinetiken, um die Zerkleinerungseffekte präziser zu beschreiben.

Der Dispergierungsprozess lässt sich gemäß den vorliegenden Untersuchungen durch die zeitliche Komponente sowie die mechanische Beanspruchung begünstigen. Während die Zerkleinerung im Batchprozess in großem Maße durch die Dauer des Prozesses determiniert ist, besteht im Extruder aufgrund der kurzen Verweilzeiten und des intensiven Mischens eine gewisse Bruchwahrscheinlichkeit. Die bessere Kontrolle der zeitlichen Komponente im Batch kam hierbei zur Ermittlung der Bruch- und Agglomerationsparameter zum Einsatz.

Die Modellierung des Batchprozesses erfolgte einerseits auf empirischer Basis unter Verwendung des Schilde-Modells und anschließend mit dem PBE-Ansatz. Das Schilde-Modell beschreibt die kinetischen Parameter mit Potenzansätzen, die sich anhand von Kalibrierungsexperimenten adaptieren lassen. Im Vergleich zum diskontinuierlichen Prozess ist die Berechnung des Zerkleinerungsgrads im Extrusionsvorgang aufgrund der komplexen Wechselwirkungen der Prozessgrößen und der hohen Anzahl an Freiheitsgraden im Prozessaufbau anspruchsvoller.

Durch Anwendung der Populationsbilanzgleichung lässt sich der Zerkleinerungsgrad von Agglomeraten in der Anodenpaste sowohl für den Batch- als auch für den Extrusionsprozess berechnen. Darüber hinaus hat sich die Kombination des PBE-Ansatzes mit dem entwickelten digitalen Zwillingsmodell des Extruders als zielführend erwiesen, um den Zerkleinerungsgrad im kontinuierlichen Betrieb zu bestimmen. Die Kopplung der PBE mit dem Kompartiment-Ansatz für den Extruder ist demnach in der Lage, das Verhalten der verwendeten Materialien bzw. die Änderung der Produkteigenschaften mit den komplexen Prozessbedingungen sowohl für Batch- als auch für kontinuierliche Prozessführung zu modellieren. Die Ergebnisse zeigen, dass sich die im Batchverfahren kalibrierten Materialparameter auf den Extruder nahezu identisch übertragen lassen. Zur Erhöhung der Genauigkeit des Modells kann der Einsatz von Optimierungsalgorithmen erfolgen, um noch genauere Modellparameter zu ermitteln. Außerdem lassen sich weitere Bruchkernel integrieren, um die beobachteten Abweichungen zu minimieren.

Kapitel 8

Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Prozessauslegung zur kontinuierlichen Herstellung von Batteriepasten in Doppelschneckenextrudern. Sie kombiniert numerische Strömungssimulationen der Anlagen bei verschiedenen Prozessbedingungen zur Beschreibung des Materialverhaltens im Betrieb mit experimentellen Untersuchungen, um die entsprechenden Änderungen der Produktqualität zu erfassen.

Eine quantitative Erfassung der Effekte der Prozessparameter auf die Produktqualität ist nur am Produkt realisierbar. Die Untersuchung der Qualitätsänderungen des Produkts im Betrieb ist nur bedingt bzw. nicht ohne Beeinträchtigung des Produkts möglich. Die systematische Analyse gezielter Prozessvariationen in Kombination mit geeigneten Qualitätskontrollen ermöglichte die Untersuchung des Einflusses von Drehzahl, Volumenstrom und Schneckengeometrie auf die Dispersion der Pasten. Daraus ließen sich Rückschlüsse auf den Einfluss dieser Prozessparameter auf die Qualität der Elektroden ziehen, beispielsweise eine Senkung des elektrischen Widerstands und eine Verbesserung der Homogenität. Ein anschließender Vergleich dieser Qualitätsdaten mit den Simulationen ermöglichte eine Beschreibung der Wechselwirkung zwischen Prozess und Produkt. Als Referenz diente eine Anodenrezeptur mit Graphit als Aktivmaterial, um einzelne Prozessvariationen isoliert und ohne zusätzliche Materialeffekte analysieren zu können.

Die Simulationen dienten hierbei als Grundlage für die Entwicklung eines digitalen Zwillings des Prozesses. Die Durchführung der Strömungssimulationen erfolgte mithilfe der Simulationsmethode Smoothed Particle Hydrodynamics. Diese Methode erlaubte die Berechnung der Materialverteilung und folglich der Verweilzeit und der Beanspruchung modellierter Elektrodenpasten bei variierenden Betriebspunkten. Der entwickelte digitale Zwilling des Prozesses gestattet demnach die Bestimmung der Prozessgrenzen und die systematische Analyse der prozessinduzierten Beanspruchungen.

In diesem Zusammenhang zählen zu den besonderen Aspekten dieser Arbeit die detaillierte Beschreibung des Dispersionsvorgangs von Elektrodenpasten in verschiedenen Anlagen-
größen mit unterschiedlichen Prozessführungen und die Bewertung der Übertragbarkeit
zwischen verschiedenen Prozessskalen.

Modellierung und Charakterisierung des Materialtransports und der mechanischen Beanspruchung im Extrusionsprozess.

Der entwickelte digitale Zwilling integriert drei komplementäre Ansätze zur Abbildung des Prozesses: Eine dreidimensionale Berechnung des Materialflusses in Schneckenabschnitten, die Berechnung einzelner Schneckenelemente zur Ermittlung von Kennwerten und die Modellierung des Prozesses unter Verwendung von Prozesskorrelationen.

Die Implementierung von 3D-Strömungssimulationen ermöglichte dabei eine detaillierte Beschreibung der Interaktion von Material und Anlage, jedoch erfordert diese lange Rechenzeiten für die Berechnung einzelner Betriebspunkte. Daher erwies sich die Einführung eines Kompartimentmodells zur Abbildung des Extrusionsprozesses als zielführend. Diese integriert Prozessfunktionen sowie Kennzahlen der einzelnen Schneckenelemente und gestattet die Berechnung einer Vielzahl von Variationen der Prozessparameter in wenigen Sekunden. Das Kompartimentmodell weist jedoch eine geringere Auflösung und folglich eine geringere Genauigkeit auf als die 3D-Betrachtung.

Bei den durchgeführten Analysen zeigte sich, dass die Simulationen einen Zugang zu schwer messbaren Prozessgrößen ermöglichen, die für die Prozessauslegung von entscheidender Bedeutung sind. Dazu zählen unter anderem der lokale Füllgrad entlang der Schnecke und die Scherrate. Die Charakterisierung der lokalen Scherratenwerte diente der Quantifizierung des mechanischen Energieeintrags im Prozess bei verschiedenen Betriebspunkten und Geometrien. Sowohl die Drehzahl als auch der Füllgrad zeigten sich als maßgebliche Einflussfaktoren für die Scherrate.

Eine Erhöhung der Drehzahl führt zu einer deutlichen Zunahme der Scherratenwerte, bedingt durch die erhöhte Tangentialgeschwindigkeit. Ein ähnliches Verhalten zeigte sich bei der Verwendung eines größeren Schneckendurchmessers, da dieser zu einer Steigerung der Tangentialgeschwindigkeit und somit zu höheren Scherratenwerten führt.

Darüber hinaus führt bei konstanter Drehzahl eine Steigerung des Massenstroms zu einer Verschiebung der Scherratenverteilung hin zu niedrigeren Werten. Grund dafür ist das gekoppelte Füllverhalten der Schneckenabschnitte. Bei Erhöhung des Füllgrads gelangt das Material in die breiteren Stellen des Extruders, wo die Scherwirkung geringer ist. Bei hohen Massenströmen resultiert demnach trotz längerer Verweilzeit eine insgesamt geringere mechanische Beanspruchung des Materials.

Prozessübergreifende Betriebsparameter

Ergänzend zu den Simulationen fanden experimentelle Untersuchungen zur Analyse der Auswirkungen verschiedener Betriebszustände auf die Dispersion von Additiven in Elektrodenpasten statt. Dabei kamen verschiedene Prozessvariationen zum Einsatz. In Bezug auf die Anlage betraf dies insbesondere die Schneckenkonfiguration bzw. die Gestaltung und Anzahl der Knetter. Bei der Prozessführung standen die Betriebsparameter und der Feststoffanteil im Fokus. Die einzelnen Variationen weisen hierbei eine gezielte Auswirkung auf den Energieeintrag (SEI) auf, was zu unterschiedlichen Produktqualitäten führt. Die Auftragung des Dispersionsindex (DI) in Abhängigkeit zu den jeweiligen Betriebspunkten (SFL) erlaubt die Beschreibung des Einflusses von Drehzahl und Durchsatz bei definierter Feststoffkonzentration und Schneckenkonfiguration auf die Zerkleinerung. Dabei fallen alle Messpunkte auf einer Kurve, die durch Interpolation eine kontinuierliche Beschreibung des Prozessverhaltens ermöglicht. Dadurch zeigte sich, dass die Produktion bei hohen SFL^{-1} -Werten die Dispersion begünstigt, beispielsweise durch Erhöhung der Drehzahl oder Verringerung des Feedstroms.

Die Anpassung der Schneckengeometrie diente als konstruktive Maßnahme zur Lenkung der Dispersionseffizienz des Prozesses. Die verschiedenen Knetergeometrien haben insbesondere einen Effekt auf die Materialverteilung bzw. den lokalen Füllgrad im Extruder gezeigt. Für die untersuchten Prozessbedingungen galt demnach, dass Konfigurationen mit einem hohen Rückstauereffekt zwar zu höheren Verweilzeiten führen, jedoch gleichzeitig zu leicht geringeren mittleren Beanspruchung, wodurch sich beide Effekte im Hinblick auf die Zerkleinerung kompensierten. Auch unter Berücksichtigung der eingebrachten mechanischen Energie (SEI) zeigten sich trotz unterschiedlicher Profile ähnliche Werte für den SEI, was sich in vergleichbaren Dispersionsgraden bzw. DI widerspiegelt. Bei unterschiedlicher Anzahl an Knetern hingegen führt die Integration mehrerer Knetzonen zu einer Steigerung der globalen SEI, wodurch sich der Dispersionsgrad signifikant erhöht. Der SEI-Wert eignet sich demnach insbesondere als Indikator für die Dispergierleistung des Prozesses.

Der Feststoffgehalt hat einen erheblichen Effekt auf die Kosten im Trocknungsschritt und stellt daher einen wichtigen Optimierungspunkt für die Batterieproduktion dar. Eine Steigerung des Feststoffgehalts resultiert in höheren Viskositätswerten, was wiederum zu einer Erhöhung des SEIs führt. Folglich begünstigt die Extrusion bei hohen Feststoffgehalten die Zerkleinerung, was wiederum das Verarbeiten hoher Durchsätze ermöglicht.

Ein zentrales Ergebnis dieser Arbeit ist die auf Basis der gewonnenen Erkenntnisse erstellte Prozesskarte, welche das Prozessverhalten und die resultierenden Qualitätsänderungen beschreibt. Die Darstellung gewährleistet eine gezielte Einstellung des Prozesses und erleichtert das Verständnis der komplexen Zusammenhänge zwischen Betriebsparametern und Dispersionseffizienz.

Skalierung der Produktion

Eine Erhöhung der Produktionskapazität ist grundsätzlich durch Anpassung des Feedstroms möglich. Diese ist jedoch durch prozesstechnische Faktoren begrenzt. Auf Basis der durchgeführten Skalierungsversuche ließen sich Skalierungsregeln identifizieren, die den Transfer der Produktqualität ermöglichen. Zur Erhaltung der Dispersionsqualität erweist sich dabei die SEI als geeignetes Skalierungskriterium.

Die Geometrie der verschiedenen Skalen spielt dabei eine maßgebliche Rolle. Sind die Skalen geometrisch identisch, lässt sich eine volumetrische Skalierung mittels der SFL-Zahl als Übertragungskriterium anwenden, sofern die ausgeübte SEI vergleichbar bleibt. Nicht geometrisch identische Schnecken weisen in der Regel unterschiedliche SEI-Werte auf. Durch eine simulationsgestützte Anpassung der Schneckenkonfiguration lassen sich die ausgeübten SEI-Werte jedoch angleichen, sodass eine Übertragbarkeit der Produktqualität möglich ist.

Modellierung der Produktqualität

Die Dispersion von Batterieadditiven ist entscheidend für die Optimierung sowie Maximierung des Leistungspotenzials von Batterien. Die Integration modellbasierter Berechnungen des Bruchverhaltens ermöglicht die Charakterisierung des Einflusses von Prozessparametern auf die Dispersion.

Die Anwendung der Populationsbilanzgleichung ermöglichte die Berechnung der Produktveränderungen sowohl im Batch- als auch im Extrusionsprozess. Während im diskontinuierlichen Prozess insbesondere die Verweilzeit für die Dispersion maßgeblich ist, lassen sich die komplexen Wechselwirkungen im Extrusionsprozess nur schwer vereinfachen.

Eine Kalibrierung des PBEs im Batch erwies sich demnach als zielführend für die Bestimmung der Dispersionsparameter. Im Vergleich zum Extruder lassen sich diese aufgrund der steuerbaren Zeitkomponente leichter an den Prozessparametern zuordnen. Zur Charakterisierung des Energieeintrags der Mischer kamen zunächst Strömungssimulationen zum Einsatz. Anhand dieser und der zeitlichen Dispersionsverläufe war es möglich, die Materialparameter für die Agglomeration und den Bruch der Agglomerate anzupassen und somit die Dispersionskinetik zu beschreiben. Anschließend ließen sich die im Batch ermittelten Parameter nahezu unverändert auf den Extruder übertragen.

Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass die Kombination aus PBE und dem erarbeiteten digitalen Zwilling des Extruders sich zur Vorhersage der Produktqualität eignet. Nichtsdestotrotz ist eine Erweiterung des Modells erforderlich, um die Modellgenauigkeit zusätzlich zu verbessern. Dies kann beispielsweise durch den Einsatz von Algorithmen zur Ableitung der Modellparameter oder durch die Erweiterung der Bruchmodelle erfolgen.

Ausblick

Die durchgeführten Untersuchungen sowie entwickelten Modelle bilden eine Grundlage zur Prozessauslegung des kontinuierlichen Mischverfahrens für die Batterieelektroden, insbesondere im Hinblick auf die Dispersion der Additive. Die Übertragung auf weitere Stoffsysteme, beispielsweise auf Kathoden-Aktivmaterialien und weitere Formulierungen, dient der Erweiterung der dargestellten Modelle und deren Anwendungsbereiche.

Auf Produktionsebene stellt die Analyse der Dosierungsreihenfolge während der Herstellung gemäß den dargestellten Ergebnissen einen weiteren Freiheitsgrad zur Steigerung der Dispersionseffizienz dar. Dabei beeinflussen sowohl die Dosierung der Feststoffkomponenten als auch die schrittweise Zugabe des Lösungsmittels maßgeblich die Konditionierung der Partikel und damit die entstehende Mikrostruktur. Eine erweiterte Studie, die sich auf die Dosierung der einzelnen Komponenten fokussiert, dient der Ergänzung der erarbeiteten Erkenntnisse zur Prozessbeschreibung.

Da sich die erarbeiteten Modelle auf das Nassmischen konzentrieren, ist das rheologische Verhalten der Pasten für eine genauere Auswertung der Simulationsdaten maßgeblich. Die angewendeten Simulationen betrachten in einem ersten Schritt die Pasten vereinfacht als newtonsche Fluide. Dennoch ist insbesondere bei erhöhten Feststoffkonzentrationen die Anwendung nicht newtonscher Modelle von hoher Bedeutung, um die Genauigkeit zu steigern. Auch für höhere Feststoffgehalte, wie etwa bei der Granulation oder Trockenverarbeitung, bietet eine Erweiterung des entwickelten digitalen Zwillings die Möglichkeit, diese Prozesszustände einzubeziehen. Dies kann beispielsweise durch die Berücksichtigung weiterer Prozessgrößen wie Materialdichte und Porosität erfolgen. Insbesondere beim Granulierungs- und Trockenprozess ist es notwendig eine vollständige Befüllung des Extruders zu vermeiden, um Blockaden zu verhindern. Die Umsetzung erfordert dennoch die Anpassung der bestehenden SPH-Anwendung oder die Einführung einer DEM-SPH-Kopplung.

Durch die Erweiterung des Populationsbilanzmodells lässt sich eine präzisere Berechnung von Produktveränderungen im Prozess erreichen. Insbesondere kann die Integration zusätzlicher Bruch- und Agglomerationskernel die Genauigkeit erhöhen und eine flexible Anpassung der entwickelten Modelle an verschiedene Stoffsysteme ermöglichen.

Anhang A

A.1 Dominierende Kräfte in Abhängigkeit von Feststoffgehalt und Scherrate

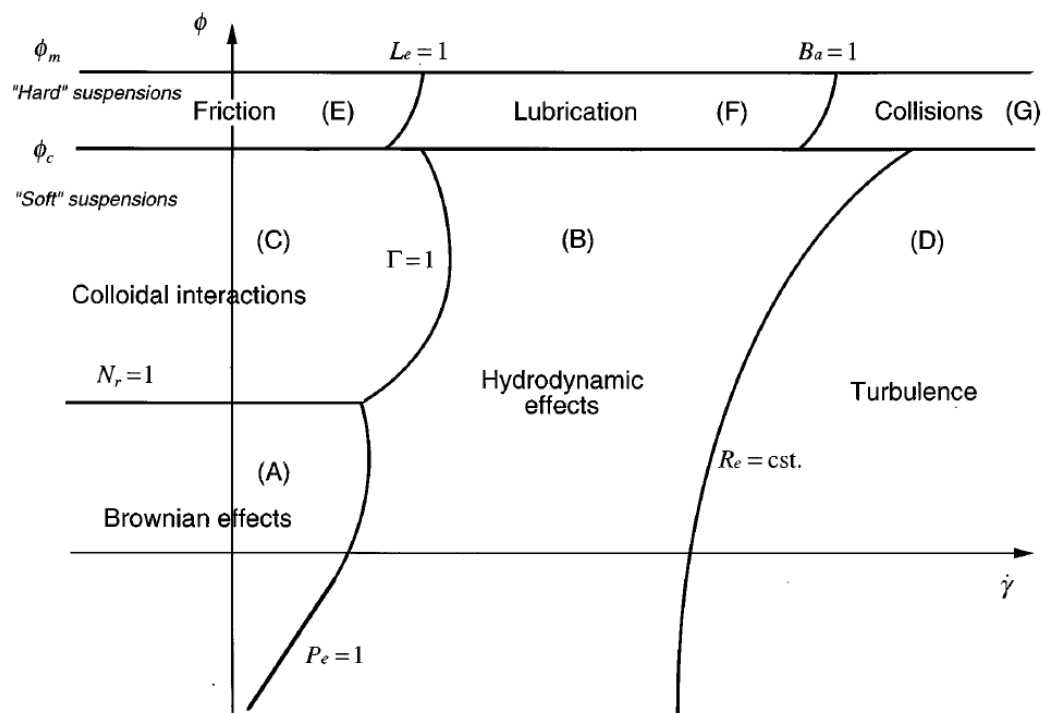
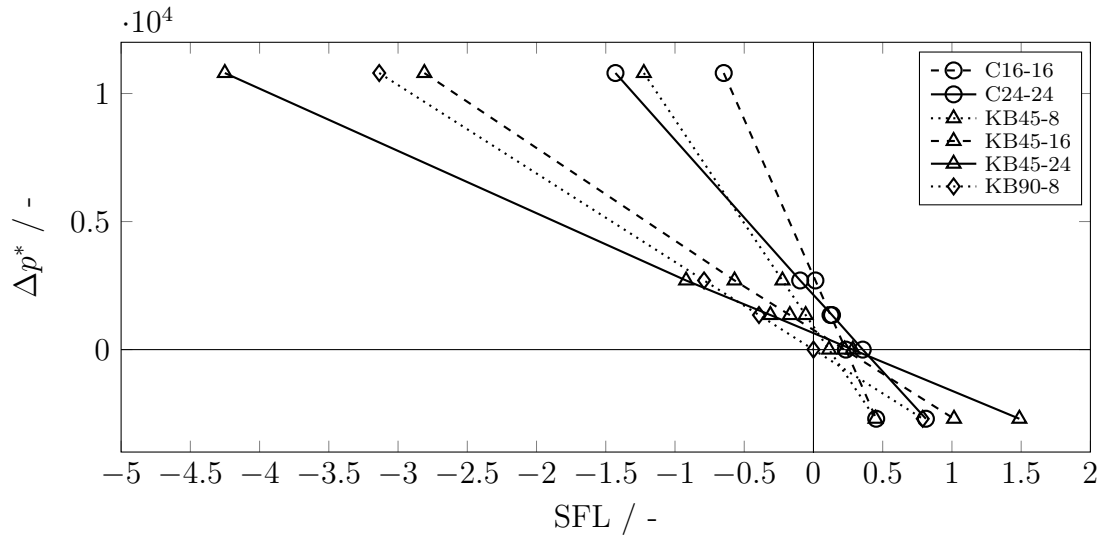
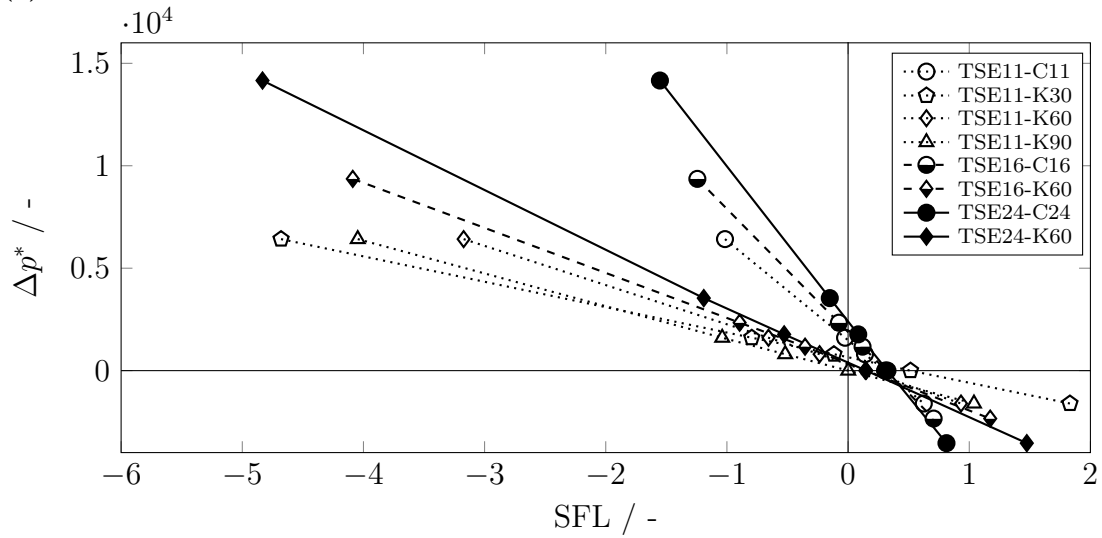


Abbildung A.1: Übersicht der verschiedenen Wechselwirkungen in Abhängigkeit von Scherbeanspruchung und Feststoffgehalt. Abbildung aus [33].

A.2 Simulierte Betriebspunkte individueller Schneckenelemente



(a) Extruder: TSE-18



(b) Extruder: TSE-11, TSE-16 und TSE-24

Abbildung A.2: Druck-Kennlinien der untersuchten Schneckenelemente. Abhängigkeit zwischen dem dimensionslosen Druck (Δp^*) und dem Betriebspunkt bzw. der dimensionslosen Förderkapazität (SFL) in den einzelnen Schneckenelementen für verschiedene Extrudergrößen (TSE: 11, 16, 18 und 24 mm).

A.3 Materialverteilung im teilgefüllten Extruderquerschnitt

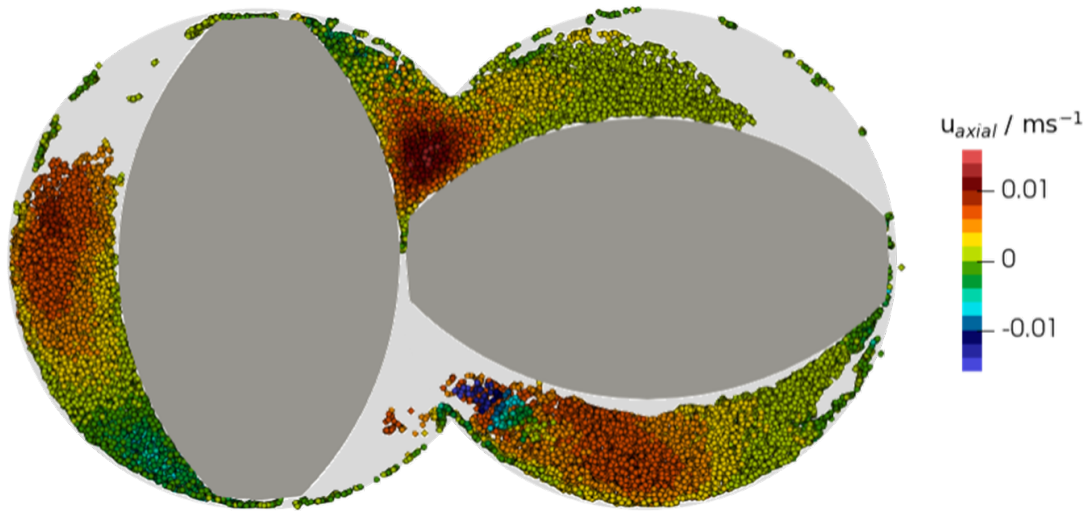


Abbildung A.3: Querschnittsansicht eines Schneckensegments (KB60) bei 60 rpm und 50 % Füllgrad zur Veranschaulichung der auftretenden axialen Geschwindigkeiten im Extruder.

A.4 Eingesetzte Ausgangsverteilung des Feinanteils für PBE

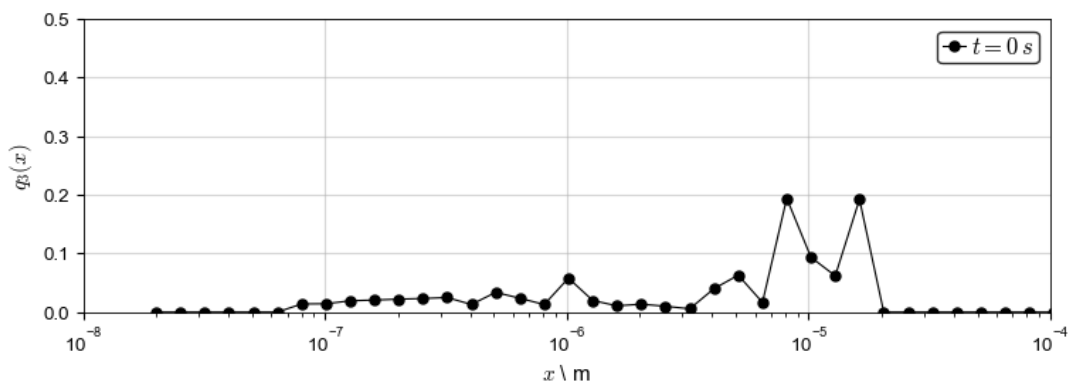


Abbildung A.4: Angewandte Ausgangsverteilung des Leitadditivs (CB) zur Berechnung der Abwicklung der Dispersion mittels PBE im kontinuierlichen und diskontinuierlichen Prozess. Diese wurde als konstante Anfangsbedingung für alle Berechnungen angenommen.

Literatur

- [1] Jianlin Li, James Fleetwood, W. Blake Hawley und William Kays. “From Materials to Cell: State-of-the-Art and Prospective Technologies for Lithium-Ion Battery Electrode Processing”. In: *Chemical Reviews* 122.1 (12. Jan. 2022), S. 903–956. ISSN: 0009-2665, 1520-6890. DOI: 10.1021/acs.chemrev.1c00565.
- [2] Peter M. Attia, Eric Moch und Patrick K. Herring. “Challenges and opportunities for high-quality battery production at scale”. In: *Nature Communications* 16.1 (12. Jan. 2025), S. 611. ISSN: 2041-1723. DOI: 10.1038/s41467-025-55861-7.
- [3] Antti Väyrynen und Justin Salminen. “Lithium ion battery production”. In: *The Journal of Chemical Thermodynamics* 46 (März 2012), S. 80–85. ISSN: 00219614. DOI: 10.1016/j.jct.2011.09.005.
- [4] Reiner Korthauer, Hrsg. *Lithium-Ion Batteries: Basics and Applications*. 1st ed. 2018. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg : Imprint: Springer, 2018. 1 S. ISBN: 9783662530719.
- [5] W. Blake Hawley und Jianlin Li. “Electrode manufacturing for lithium-ion batteries—Analysis of current and next generation processing”. In: *Journal of Energy Storage* 25 (Okt. 2019), S. 100862. ISSN: 2352152X. DOI: 10.1016/j.est.2019.100862.
- [6] Juan Fernando Meza Gonzalez und Hermann Nirschl. “Numerical Investigation of the Local Shear Rate in a Twin-Screw Extruder for the Continuous Processing of Li-Ion Battery Electrode Slurries”. In: *Energy Technology* 11.6 (Juni 2023), S. 2201517. ISSN: 2194-4288, 2194-4296. DOI: 10.1002/ente.202201517.
- [7] Joscha Schnell und Gunther Reinhart. “Quality Management for Battery Production: A Quality Gate Concept”. In: *Procedia CIRP* 57 (2016), S. 568–573. ISSN: 22128271. DOI: 10.1016/j.procir.2016.11.098.
- [8] Henrike Bockholt, Maira Indrikova, Andreas Netz, Frederik Golks und Arno Kwade. “The interaction of consecutive process steps in the manufacturing of lithium-ion battery electrodes with regard to structural and electrochemical properties”. In: *Journal of Power Sources* 325 (Sep. 2016), S. 140–151. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.05.127.

- [9] He Liu, Xinbing Cheng, Yan Chong, Hong Yuan, Jia-Qi Huang und Qiang Zhang. “Advanced electrode processing of lithium ion batteries: A review of powder technology in battery fabrication”. In: *Particuology* 57 (Aug. 2021), S. 56–71. ISSN: 16742001. DOI: 10.1016/j.partic.2020.12.003.
- [10] Valentin Wenzel, Hermann Nirschl und Dorit Nötzel. “Challenges in Lithium-Ion-Battery Slurry Preparation and Potential of Modifying Electrode Structures by Different Mixing Processes”. In: *Energy Technology* 3.7 (Juli 2015), S. 692–698. ISSN: 2194-4288, 2194-4296. DOI: 10.1002/ente.201402218.
- [11] Jake Entwistle, Ruihuan Ge, Kunal Pardikar, Rachel Smith und Denis Cumming. “Carbon binder domain networks and electrical conductivity in lithium-ion battery electrodes: A critical review”. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 166 (Sep. 2022), S. 112624. ISSN: 13640321. DOI: 10.1016/j.rser.2022.112624.
- [12] Marcel Weber, Jessica Gerstenberg und Arno Kwade. “Impact of CB dispersion on the performance of lithium-ion battery cathodes”. In: *Journal of Energy Storage* 99 (Okt. 2024), S. 113244. ISSN: 2352152X. DOI: 10.1016/j.est.2024.113244.
- [13] Mitsuhiro Takeno, Seiji Katakura, Kohei Miyazaki, Takeshi Abe und Tomokazu Fukutsuka. “Relation between Mixing Processes and Properties of Lithium-ion Battery Electrode-slurry”. In: *Electrochemistry* 89.6 (5. Nov. 2021), S. 585–589. ISSN: 1344-3542, 2186-2451. DOI: 10.5796/electrochemistry.21-00076.
- [14] Korbinian Huber, Alexander Adam, Desiree Griebel und Arno Kwade. “Understanding slurry mixing effects on the fast charging capability of lithium-ion battery cells: Methodology and case study”. In: *Journal of Power Sources* 536 (Juli 2022), S. 231455. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2022.231455.
- [15] Desiree Griebel, Alexander Adam, Korbinian Huber und Arno Kwade. “Effect of the Slurry Mixing Process on the Structural Properties of the Anode and the Resulting Fast-Charging Performance of the Lithium-Ion Battery Cell”. In: *Journal of The Electrochemical Society* 169.2 (1. Feb. 2022), S. 020531. ISSN: 0013-4651, 1945-7111. DOI: 10.1149/1945-7111/ac4cdb.
- [16] J. Seeba, S. Reuber, C. Heubner, A. Müller-Köhn, M. Wolter und A. Michaelis. “Extrusion-based fabrication of electrodes for high-energy Li-ion batteries”. In: *Chemical Engineering Journal* 402 (Dez. 2020), S. 125551. ISSN: 13858947. DOI: 10.1016/j.cej.2020.125551.
- [17] Matthias Haarmann, Wolfgang Haselrieder und Arno Kwade. “Extrusion-Based Processing of Cathodes: Influence of Solid Content on Suspension and Electrode Properties”. In: *Energy Technology* 8.2 (Feb. 2020), S. 1801169. ISSN: 2194-4288, 2194-4296. DOI: 10.1002/ente.201801169.

-
- [18] Matthias Haarmann, Desiree Griebel und Arno Kwade. “Continuous Processing of Cathode Slurry by Extrusion for Lithium-Ion Batteries”. In: *Energy Technology* 9.10 (Okt. 2021), S. 2100250. ISSN: 2194-4288, 2194-4296. DOI: 10.1002/ente.202100250.
- [19] Jan-Hinnerk Schünemann, Henning Dreger, Henrike Bockholt und Arno Kwade. “Smart Electrode Processing for Battery Cost Reduction”. In: *ECS Transactions* 73.1 (30. Aug. 2016), S. 153–159. ISSN: 1938-5862, 1938-6737. DOI: 10.1149/07301.0153ecst.
- [20] Simon Otte, Nik Nur Atikah Mohamad Sufian, Sebastian Schabel und Jürgen Fleischer. “Identification of Relevant Parameters for Traceability in the Continuous Mixing Process in Battery Cell Production”. In: *Energy Technology* 12.7 (Juli 2024), S. 2400493. ISSN: 2194-4288, 2194-4296. DOI: 10.1002/ente.202400493.
- [21] Elizabeth Marden Marshall und André Bakker. “Computational Fluid Mixing”. In: *Handbook of Industrial Mixing*. Hrsg. von Edward L. Paul, Victor A. Atiemo-Obeng und Suzanne M. Kresta. 1. Aufl. Wiley, 14. Nov. 2003, S. 257–343. ISBN: 9780471269199 9780471451457. DOI: 10.1002/0471451452.ch5.
- [22] Klemens Kohlgrüber, Hrsg. *Co-rotating twin-screw extruders: fundamentals*. Munich: Hanser Publishers, 2020. 412 S. ISBN: 9781569907481 9781569907474.
- [23] A. Durin, P. De Micheli, H.-C. Nguyen, C. David, R. Valette und B. Vergnes. “Comparison between 1D and 3D Approaches for Twin-Screw Extrusion Simulation”. In: *International Polymer Processing* 29.5 (30. Nov. 2014), S. 641–648. ISSN: 2195-8602, 0930-777X. DOI: 10.3139/217.2951.
- [24] Jennifer Markarian. “Compounders look to simulation software for savings in time and costs”. In: *Plastics, Additives and Compounding* 7.2 (März 2005), S. 34–37. ISSN: 1464391X. DOI: 10.1016/S1464-391X(05)00360-0.
- [25] “Twin screw extruder simulation programs - what can they offer?” In: *Plastics, Additives and Compounding* 4.2 (Feb. 2002), S. 22–26. ISSN: 1464391X. DOI: 10.1016/S1464-391X(02)80053-8.
- [26] R. Valette, B. Vergnes und T. Coupez. “Multiscale simulation of mixing processes using 3D-parallel, fluid-structure interaction techniques”. In: *International Journal of Material Forming* 1 (S1 Apr. 2008), S. 1131–1134. ISSN: 1960-6206, 1960-6214. DOI: 10.1007/s12289-008-0179-9.
- [27] B. Vergnes, G. Della Valle und L. Delamare. “A global computer software for polymer flows in corotating twin screw extruders”. In: *Polymer Engineering & Science* 38.11 (Nov. 1998), S. 1781–1792. ISSN: 0032-3888, 1548-2634. DOI: 10.1002/pen.10348.

- [28] H. Potente, M. Bastian und J. Flecke. “Design of a compounding extruder by means of the SIGMA simulation software”. In: *Advances in Polymer Technology* 18.2 (1999), S. 147–170. ISSN: 0730-6679, 1098-2329. DOI: 10.1002/(SICI)1098-2329(199922)18:2<147::AID-ADV5>3.0.CO;2-X.
- [29] Andrzej Nastaj und Krzysztof Wilczyński. “Optimization and Scale-Up for Polymer Extrusion”. In: *Polymers* 13.10 (12. Mai 2021), S. 1547. ISSN: 2073-4360. DOI: 10.3390/polym13101547.
- [30] Christopher Ness, Ryohei Seto und Romain Mari. “The Physics of Dense Suspensions”. In: *Annual Review of Condensed Matter Physics* 13.1 (10. März 2022), S. 97–117. ISSN: 1947-5454, 1947-5462. DOI: 10.1146/annurev-conmatphys-031620-105938.
- [31] Jonathan J. Stickel und Robert L. Powell. “Fluid Mechanics And Rheology Of Dense Suspensions”. In: *Annual Review of Fluid Mechanics* 37.1 (1. Jan. 2005), S. 129–149. ISSN: 0066-4189, 1545-4479. DOI: 10.1146/annurev.fluid.36.050802.122132.
- [32] C. A. Shook und M. C. Roco. *Slurry flow: principles and practice*. Butterworth-Heinemann series in chemical engineering. Boston: Butterworth-Heinemann, 1991. 1 S. ISBN: 9780750691109 9781483292205.
- [33] P. Coussot und C. Ancey. “Rheophysical classification of concentrated suspensions and granular pastes”. In: *Physical Review E* 59.4 (1. Apr. 1999), S. 4445–4457. ISSN: 1063-651X, 1095-3787. DOI: 10.1103/PhysRevE.59.4445.
- [34] Fridtjov Irgens und Fridtjov Irgens. *Rheology and non-Newtonian fluids*. Cham: Springer, 2014. ISBN: 9783319010533.
- [35] Ben Dryer, Graeme Fukuda, Jake Webb, Kyle Montemayor, David I. Bigio, Paul Andersen und Mark Wetzal. “Comparison of scale-up methods for dispersive mixing in twin-screw extruders”. In: *Polymer Engineering & Science* 57.3 (März 2017), S. 345–354. ISSN: 0032-3888, 1548-2634. DOI: 10.1002/pen.24439.
- [36] Matthias Bohnet. *Mechanische Verfahrenstechnik*. 1st ed. Somerset: John Wiley & Sons, Incorporated, 2012. 1 S. ISBN: 9783527310999 9783527663590.
- [37] David B. Todd. “Mixing of Highly Viscous Fluids, Polymers, and Pastes”. In: *Handbook of Industrial Mixing*. Hrsg. von Edward L. Paul, Victor A. Atiemo-Obeng und Suzanne M. Kresta. 1. Aufl. Wiley, 14. Nov. 2003, S. 987–1025. ISBN: 9780471269199. DOI: 10.1002/0471451452.ch16.
- [38] G.D. Parfitt. “The dispersion of powders in liquids — an introduction”. In: *Powder Technology* 17.2 (Juli 1977), S. 157–162. ISSN: 00325910. DOI: 10.1016/0032-5910(77)80040-5.

-
- [39] Hans Rumpf. “Die Wissenschaft des Agglomerierens”. In: *Chemie Ingenieur Technik* 46.1 (Jan. 1974), S. 1–11. ISSN: 0009-286X, 1522-2640. DOI: 10.1002/cite.330460102.
- [40] H. C. H. Rumpf. “Zur Theorie der Zugfestigkeit von Agglomeraten bei Kraftübertragung an Kontaktpunkten”. In: *Chemie Ingenieur Technik* 42.8 (Apr. 1970), S. 538–540. ISSN: 0009-286X, 1522-2640. DOI: 10.1002/cite.330420806.
- [41] H. Potente, K. Kretschmer und J. Flecke. “A physical-mathematical model for the dispersion process in continuous mixers”. In: *Polymer Engineering & Science* 42.1 (Jan. 2002), S. 19–32. ISSN: 0032-3888, 1548-2634. DOI: 10.1002/pen.10925.
- [42] Ermek Asylbekov, Robin Trunk, Mathias J. Krause und Hermann Nirschl. “Microscale Discrete Element Method Simulation of the Carbon Black Aggregate Fracture Behavior in a Simple Shear Flow”. In: *Energy Technology* 9.6 (Juni 2021), S. 2000850. ISSN: 2194-4288, 2194-4296. DOI: 10.1002/ente.202000850.
- [43] Dafni G Bika, Michael Gentzler und James N Michaels. “Mechanical properties of agglomerates”. In: *Powder Technology* 117.1 (Juni 2001), S. 98–112. ISSN: 00325910. DOI: 10.1016/S0032-5910(01)00318-7.
- [44] Carsten Schilde, Ingo Kampen und Arno Kwade. “Dispersion kinetics of nano-sized particles for different dispersing machines”. In: *Chemical Engineering Science* 65.11 (Juni 2010), S. 3518–3527. ISSN: 00092509. DOI: 10.1016/j.ces.2010.02.043.
- [45] Matthias Stieß. *Mechanische Verfahrenstechnik - Partikeltechnologie 1*. Springer-Lehrbuch. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2009. ISBN: 9783540325512 9783540325529. DOI: 10.1007/978/3-540-32552-9.
- [46] Arno Behr, David W. Agar, Jakob Jörissen und Andreas J. Vorholt. “Mechanische Verfahren”. In: *Einführung in die Technische Chemie*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2016, S. 109–120. ISBN: 9783662528556 9783662528563. DOI: 10.1007/978-3-662-52856-3_9.
- [47] Ramesh R. Hemrajani und Gary B. Tatterson. “Mechanically Stirred Vessels”. In: *Handbook of Industrial Mixing*. Hrsg. von Edward L. Paul, Victor A. Atiemo-Obeng und Suzanne M. Kresta. 1. Aufl. Wiley, 14. Nov. 2003, S. 345–390. ISBN: 9780471269199. DOI: 10.1002/0471451452.ch6.
- [48] *MECHANO CAP 1P1 - H.C. CARBON GmbH*. 5. Aug. 2022. URL: <https://hc-carbon.de/mechano-cap-1p1/> (besucht am 13.06.2025).
- [49] *C-ENERGY SUPER C65 Conductive Carbon Black*. Nanografi Advanced Materials. URL: <https://shop.nanografi.com/battery-equipment/c-nergy-super-c65-conductive-carbon-black/> (besucht am 13.06.2025).

- [50] Michael E. Spahr, Dietrich Goers, Antonio Leone, Salvatore Stallone und Eusebiu Grivei. “Development of carbon conductive additives for advanced lithium ion batteries”. In: *Journal of Power Sources* 196.7 (1. Apr. 2011), S. 3404–3413. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.07.002.
- [51] *Carboxymethylcellulose Natriumsalz, CAS No. 9004-32-4, Carl ROTH - Deutschland*. URL: <https://www.carlroth.com/de/de/von-a-bis-z/carboxymethylcellulose-natriumsalz/p/3333.2> (besucht am 13.06.2025).
- [52] *Styrene-Butadiene Rubber (SBR) Binder for Li-ion Battery Anode Materials*. Nanografi Advanced Materials. URL: <https://shop.nanografi.com/battery-equipment/styrene-butadiene-rubber-sbr-binder-for-li-ion-battery-anode-materials/> (besucht am 13.06.2025).
- [53] Juan Fernando Meza Gonzalez, Hermann Nirschl und Frank Rhein. “Continuous Anode Slurry Production in Twin-Screw Extruders: Effects of the Process Setup on the Dispersion”. In: *Batteries* 10.5 (24. Apr. 2024), S. 145. ISSN: 2313-0105. DOI: 10.3390/batteries10050145.
- [54] Juan Fernando Meza Gonzalez, Annika Völp, Hermann Nirschl und Frank Rhein. “A Scale-Up Study on the Continuous Production of Battery Slurry in Twin-Screw Extruders Based on Flow Behavior and Material Dispersion”. In: *Energy Technology* 14.3 (März 2026), e202501872. ISSN: 2194-4288, 2194-4296. DOI: 10.1002/ente.202501872.
- [55] Torsten Detloff, Titus Sobisch und Dietmar Lerche. “Particle Size Distribution by Space or Time Dependent Extinction Profiles obtained by Analytical Centrifugation”. In: *Particle & Particle Systems Characterization* 23.2 (Aug. 2006), S. 184–187. ISSN: 0934-0866, 1521-4117. DOI: 10.1002/ppsc.200601028.
- [56] D. Lerche. “Dispersion Stability and Particle Characterization by Sedimentation Kinetics in a Centrifugal Field”. In: *Journal of Dispersion Science and Technology* 23.5 (11. Jan. 2002), S. 699–709. ISSN: 0193-2691, 1532-2351. DOI: 10.1081/DIS-120015373.
- [57] Tolga Yildiz, Patrick Wiechers, Hermann Nirschl und Marco Gleiß. “Direct recycling of carbon black and graphite from an aqueous anode slurry of lithium-ion batteries by centrifugal fractionation”. In: *Next Energy* 2 (Jan. 2024), S. 100082. ISSN: 2949821X. DOI: 10.1016/j.nxener.2023.100082.
- [58] M. J. Lain, G. Apachitei, D.-E. Dogaru, W. D. Widanage, J. Marco und M. Copley. “Measurement of anisotropic volumetric resistivity in lithium ion electrodes”. In: *RSC Advances* 13.47 (2023), S. 33437–33445. ISSN: 2046-2069. DOI: 10.1039/D3RA06412C.

-
- [59] Nobuhisa Handa. *Electrode Resistance Measurement System RM2610*. URL: <https://www.hioki.com/global/download/31474> (besucht am 19.08.2025).
- [60] J. M. Domínguez, G. Fourtakas, C. Altomare, R. B. Canelas, A. Tafuni, O. García-Feal, I. Martínez-Estévez, A. Mokos, R. Vacondio, A. J. C. Crespo, B. D. Rogers, P. K. Stansby und M. Gómez-Gesteira. “DualSPHysics: from fluid dynamics to multiphysics problems”. In: *Computational Particle Mechanics* 9.5 (Sep. 2022), S. 867–895. ISSN: 2196-4378, 2196-4386. DOI: 10.1007/s40571-021-00404-2.
- [61] Carlos Alberto Dutra Fraga Filho. *Smoothed particle hydrodynamics: fundamentals and basic applications in continuum mechanics*. Cham: Springer, 2019. 147 S. ISBN: 9783030007720.
- [62] Joseph P. Morris, Patrick J. Fox und Yi Zhu. “Modeling Low Reynolds Number Incompressible Flows Using SPH”. In: *Journal of Computational Physics* 136.1 (Sep. 1997), S. 214–226. ISSN: 00219991. DOI: 10.1006/jcph.1997.5776.
- [63] Andreas Eitzlmayr, Josip Matić und Johannes Khinast. “Analysis of flow and mixing in screw elements of corotating twin-screw extruders via SPH”. In: *AIChE Journal* 63.6 (Juni 2017), S. 2451–2463. ISSN: 0001-1541, 1547-5905. DOI: 10.1002/aic.15607.
- [64] Andreas Eitzlmayr, Johannes Khinast, Gudrun Hörl, Gerold Koscher, Gavin Reynolds, Zhenyu Huang, Jonathan Booth und Philip Shering. “Experimental characterization and modeling of twin-screw extruder elements for pharmaceutical hot melt extrusion”. In: *AIChE Journal* 59.11 (Nov. 2013), S. 4440–4450. ISSN: 0001-1541, 1547-5905. DOI: 10.1002/aic.14184.
- [65] Andreas Eitzlmayr, Gerold Koscher, Gavin Reynolds, Zhenyu Huang, Jonathan Booth, Philip Shering und Johannes Khinast. “Mechanistic modeling of modular co-rotating twin-screw extruders”. In: *International Journal of Pharmaceutics* 474.1 (Okt. 2014), S. 157–176. ISSN: 03785173. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2014.08.005.
- [66] Vincent Kimmel, Lorena Gräfe, Luca Grieser, Alexey Lips, Robert Hennig, Judith Winck und Markus Thommes. “Modeling Shear-Thinning Flow in Twin-Screw Extrusion Processes”. In: *Pharmaceutics* 17.3 (9. März 2025), S. 353. ISSN: 1999-4923. DOI: 10.3390/pharmaceutics17030353.
- [67] Andreas Eitzlmayr und Johannes Khinast. “Co-rotating twin-screw extruders: Detailed analysis of conveying elements based on smoothed particle hydrodynamics. Part 1: Hydrodynamics”. In: *Chemical Engineering Science* 134 (Sep. 2015), S. 861–879. ISSN: 00092509. DOI: 10.1016/j.ces.2015.04.055.

- [68] Josip Matić, Andreas Witschnigg, Michaela Zagler, Simone Eder und Johannes Khinast. “A novel in silico scale-up approach for hot melt extrusion processes”. In: *Chemical Engineering Science* 204 (Aug. 2019), S. 257–269. ISSN: 00092509. DOI: 10.1016/j.ces.2019.04.016.
- [69] Adrian Lewandowski, Krzysztof J. Wilczyński, Andrzej Nastaj und Krzysztof Wilczyński. “A composite model for an intermeshing counter-rotating twin-screw extruder and its experimental verification”. In: *Polymer Engineering & Science* 55.12 (Dez. 2015), S. 2838–2848. ISSN: 0032-3888, 1548-2634. DOI: 10.1002/pen.24175.
- [70] *scipy.stats.skewnorm* — *SciPy v1.16.0 Manual*. URL: <https://docs.scipy.org/doc/scipy/reference/generated/scipy.stats.skewnorm.html> (besucht am 17.07.2025).
- [71] Adelchi Azzalini. “The Skew-normal Distribution and Related Multivariate Families*”. In: *Scandinavian Journal of Statistics* 32.2 (Juni 2005), S. 159–188. ISSN: 0303-6898, 1467-9469. DOI: 10.1111/j.1467-9469.2005.00426.x.
- [72] Marcel Weber, Julian K. Mayer und Arno Kwade. “The Carbon Black Dispersion Index DI_{CB} : A Novel Approach Describing the Dispersion Progress of Carbon Black Containing Battery Slurries”. In: *Energy Technology* 11.5 (Mai 2023), S. 2201299. ISSN: 2194-4288, 2194-4296. DOI: 10.1002/ente.202201299.
- [73] Klemens Kohlgrüber, Hrsg. *Co-rotating twin-screw extruders: applications*. Hanser eLibrary. Munich: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2021. 1 S. ISBN: 9781569907825.
- [74] Hemlata Patil, Sateesh Kumar Vemula, Sagar Narala, Preethi Lakkala, Siva Ram Munnangi, Nagarjuna Narala, Miguel O. Jara, Robert O. Williams, Hibreniguss Terefe und Michael A. Repka. “Hot-Melt Extrusion: from Theory to Application in Pharmaceutical Formulation—Where Are We Now?” In: *AAPS PharmSciTech* 25.2 (14. Feb. 2024), S. 37. ISSN: 1530-9932. DOI: 10.1208/s12249-024-02749-2.
- [75] Jens Wesholowski, Kevin Hoppe, Kathrin Nickel, Christian Muehlenfeld und Markus Thommes. “Scale-Up of pharmaceutical Hot-Melt-Extrusion: Process optimization and transfer”. In: *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* 142 (Sep. 2019), S. 396–404. ISSN: 09396411. DOI: 10.1016/j.ejpb.2019.07.009.
- [76] Enno E. Agur. “Extruder scale-up in a corotating twin-screw extrusion compounding process”. In: *Advances in Polymer Technology* 6.2 (Juni 1986), S. 225–231. ISSN: 0730-6679, 1098-2329. DOI: 10.1002/adv.1986.060060208.

-
- [77] Haoran Ji, Lena Fuhrmann, Juan Fernando Meza Gonzalez und Frank Rhein. “Optimization-based framework for kernel parameter identification in multi-material population balance models”. In: *Digital Chemical Engineering* (Okt. 2025), S. 100272. ISSN: 27725081. DOI: 10.1016/j.dche.2025.100272.
- [78] Ermek Asylbekov, Julian Mayer, Hermann Nirschl und Arno Kwade. “Modeling of Carbon Black Fragmentation During High-Intensity Dry Mixing Using the Population Balance Equation and the Discrete Element Method”. In: *Energy Technology* 11.5 (Mai 2023), S. 2200867. ISSN: 2194-4288, 2194-4296. DOI: 10.1002/ente.202200867.
- [79] Desiree Griebel, Korbinian Huber, Raphael Scherbauer und Arno Kwade. “Dispersion kinetics of carbon black for the application in lithium-ion batteries”. In: *Advanced Powder Technology* 32.7 (Juli 2021), S. 2280–2288. ISSN: 09218831. DOI: 10.1016/j.appt.2021.05.003.
- [80] Frank Rhein, Hermann Nirschl und Ralf Kaegi. “Separation of Microplastic Particles from Sewage Sludge Extracts Using Magnetic Seeded Filtration”. In: *Water Research X* 17 (Dez. 2022), S. 100155. ISSN: 25899147. DOI: 10.1016/j.wroa.2022.100155.
- [81] Ricardo I. Jeldres, Phillip D. Fawell und Brendan J. Florio. “Population balance modelling to describe the particle aggregation process: A review”. In: *Powder Technology* 326 (Feb. 2018), S. 190–207. ISSN: 00325910. DOI: 10.1016/j.powtec.2017.12.033.
- [82] Menachem Elimelech, Hrsg. *Particle deposition and aggregation: measurement, modelling, and simulation*. Pbk. ed. Colloid and surface engineering series. Oxford [England Boston: Butterworth-Heinemann, 1998. 441 S. ISBN: 9780080513577 9781591242901 9780750670241.
- [83] J.D Pandya und L.A Spielman. “Floc breakage in agitated suspensions: Theory and data processing strategy”. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 90.2 (Dez. 1982), S. 517–531. ISSN: 00219797. DOI: 10.1016/0021-9797(82)90317-4.
- [84] J.D. Pandya und L.A. Spielman. “Floc breakage in agitated suspensions: Effect of agitation rate”. In: *Chemical Engineering Science* 38.12 (1983), S. 1983–1992. ISSN: 00092509. DOI: 10.1016/0009-2509(83)80102-X.
- [85] R.B. Diemer und J.H. Olson. “A moment methodology for coagulation and breakage problems: Part 3—generalized daughter distribution functions”. In: *Chemical Engineering Science* 57.19 (Okt. 2002), S. 4187–4198. ISSN: 00092509. DOI: 10.1016/S0009-2509(02)00366-4.

- [86] Jitendra Kumar, Mirko Peglow, Gerald Warnecke und Stefan Heinrich. “An efficient numerical technique for solving population balance equation involving aggregation, breakage, growth and nucleation”. In: *Powder Technology* 182.1 (Feb. 2008), S. 81–104. ISSN: 00325910. DOI: 10.1016/j.powtec.2007.05.028.

