

MARKOW-KETTEN ZUR BESCHREIBUNG VON TRANSPORTVORGÄNGEN*

G. SCHMIDT-NAAKE

Technische Universität Dresden, Sektion Chemie

Eingegangen am 10 April 1985

Vorgelegt von Prof. Dr. I. Szebényi

Summary

On the basis of previous publications by us, revised discrete stochastic model of molecular and turbulent diffusion setups are presented for describing the dynamics of mass and heat transport processes, coupled with chemical reaction and adsorption. In this article the versatility of the basic model conception presented by very different examples of only transport processes, the derivation of cell models of a complicated mechanical/biological cleaning process of water with recycling of the mud and the approximation of a diffusion process with variable diffusion coefficients are discussed.

Einführung

Das Diffusionsmodell wird in der physikalischen Chemie und chemischen Verfahrenstechnik zur Erfassung der molekularen und turbulenten Diffusion sowie der Bewegungsvorgänge diskret-disperser Systeme [1] genutzt.

Dispersionsvorgänge beruhen auf dem physikalischen Prozeß der Brownschen Bewegung. Grundlage der Brownschen Bewegung von Teilchen (Moleküle, Partikelkollektive) ist ihre stochastische, unabhängige Bewegung, also ein Prozeß mit Markowschen Eigenschaften. Von Lee und Dukler [2] wird der Zusammenhang zwischen dem physikalischen Diffusionsprozeß und dem entsprechenden stetigen stochastischen Modell ausführlich dargelegt. Das diskrete stochastische Modell der Transportvorgänge führt auf Markow-Ketten. Die stochastische Erfassung von Stoff- und Wärmetransportvorgängen ist eine alternative Modellkonzeption zur infinitesimalen Formulierung des Erhaltungssatzes bezogen auf ein raumfestes Bilanzgebiet. Ein wesentlicher Vorteil stochastischer Modelle ist, daß der resultierende Matrixalgorithmus ohne Nutzung spezieller numerischer Lösungsverfahren auf Rechenanlagen übertragen werden kann.

* Vortrag gehalten am Lehrstuhl für Chemische Technologie, Technische Universität Budapest

Diskretes stochastisches Prozeßmodell zur Beschreibung der Dynamik chemischer Prozesse

Grundlage für die raum- und zeitdiskrete Modellkonzeption ist

1. eine naturwissenschaftlich interpretierbare Zerlegung des Prozeßraumes in Zustandsbereiche (Zellenmodell),
2. eine separate Behandlung von chemischer Reaktion und Transportvorgängen, d. h. in jeder Zelle laufen im Zeitschritt Δt Stoffumwandlungen oder Adsorptionsprozesse ab und nach jedem Zeitschritt erfolgt ein Transportschritt.

Bei der Zerlegung des Bilanzraumes (Zustandsraumes), für den der molekulare oder turbulente Diffusionsprozeß beschrieben werden soll, in Zustandsbereiche (d. h. Zellen verschiedener Volumina) repräsentiert die Molzahl n_i der Teilchen in der Zelle i den Zustand.

$$N(t + \Delta t) = N(t) \cdot P(t, \Delta t) + N^R(t + \Delta t) \quad (1)$$

oder

$$C(t + \Delta t) = C(t) \cdot P(t, \Delta t) + C^R(t + \Delta t) \quad (2)$$

mit

$$P_v(t, \Delta t) = V \cdot P(t, \Delta t) \cdot V^{-1} \quad (3)$$

Zur Approximation der Übergangswahrscheinlichkeitsmatrix $P(t, \Delta t)$ kann eine Lösung der Kolmogorowschen Vorwärts- und Rückwärtsgleichung, die aus Markow-Ketten mit stetiger Zeit resultieren, verwendet werden.

$$P(t, \Delta t) = e^{A\Delta t} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(A \cdot \Delta t)^k}{k!} \quad (4)$$

Dabei erweist sich die endliche Taylor-Formel als geeignete Näherung. In die Intensitätsmatrix mit den Änderungsintensitäten λ_{ii} und den Übergangsintensitäten λ_{ij} gehen die Prozeßparameter, die Anfangs- und Randbedingungen der Problemstellungen ein. Da $1/\lambda_{ij}$ als mittlere Verweilzeit in dem Zustand i betrachtet wird, können in Analogie zu dem space-time-Begriff technischer Reaktoren λ_{ii} und λ_{ij} durch Bilanzierung aller aus Konvention und Diffusion resultierenden Ströme für den Stofftransport nach

$$\lambda_{ii}^C = -\lambda_i^C = -j \frac{\sum \dot{v}_{ij}^K + D \cdot A_{ij}/l_{ij}}{v_i} \quad (5)$$

und für den Wärmetransport nach

$$\lambda_{ii}^T = -\lambda_i^T = \frac{j \sum \dot{v}_{ij}^K + \alpha \cdot A_{ij}/(l_{ij} \cdot \rho c_p)}{v_i} \quad (6)$$

Bei zeitlicher Invarianz der Prozeßparameter \dot{v}_{ij}^K , v_i , α , ρ , c_p , D , A_{ij} und l_{ij} braucht die Intensitätsmatrix nur einmalig berechnet werden (Modelle mit

homogenen Markow-Ketten). Bei zeitlicher Änderung von Prozeßparametern (z. B. nichtkonstante D , v) sind Modelle mit inhomogenen Markow-Ketten zu verwenden, d. h. wiederholte Berechnung der Matrix A .

Im Rahmen dieser Arbeit soll nur auf Transportprozesse eingegangen werden. Auf die Beschreibung diffusionskontrollierter Adsorptionsvorgänge und chemischer Reaktionen mit Hilfe der vorgestellten Basismodellkonzeption wird in [3, 4] eingegangen.

Ermittlung von Zellenmodellen aus experimentellen Verweilzeiten

Chemisch-technologische Systeme lassen sich in vielfältiger Weise als Zellenmodelle darstellen, die aus idealer Vermischung mit dem Verweilzeitverhalten von Mischreaktoren (MR) und Pfropfenströmern (PF) aufgebaut sein können, wobei die Zellen untereinander durch Ströme verbunden sind.

Durch Auswahl geeigneter Strömungsmodelle und ihre Anpassung an die experimentellen Verweilzeitkurven ist es bei Nutzung aller vorhandenen Zusatzinformationen möglich, strömungstechnisch begründete Zellenmodelle aufzustellen. Die Einschränkung der Vielfalt möglicher topologischer Strukturen kann unter folgenden Gesichtspunkten erfolgen:

- Einbeziehung zusätzlicher strömungstechnischer Betrachtungen basierend auf den konstruktiven Eigenheiten der Anlage;
- Zerlegung des Prozeßraumes in Teilabschnitte bei Kenntnis des Verweilzeitverhaltens an Zwischenmeßstellen;
- Beschränkung auf Kaskadenmodelle usw.

Die modellmäßige Erfassung des Verweilzeitverhaltens markierter Teilchen auf Basis von Markow-Ketten erfordert ein mathematisch abgeschlossenes System, d. h. Erweiterung des Zellenmodells durch einen fiktiven Sammelraum $n + 1$ mit der Intensität $\lambda_{n+1} = 0$ und $p_{n+1, n+1} = 1$ (absorbierender Zustand). Die Werte der Verweilzeitverteilungsfunktion entsprechen denen der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der markierten Stoffmenge am Ausgang des Reaktors in der Zelle $n + 1$, d. h.

$$F(t_v) = c_{n+1}(t_v) \quad (7)$$

Für die Verteilungsdichte gilt

$$E(t_v) = f(t_v) = c_n(t_v) \cdot \frac{\dot{V}_{n, n+1}}{V_n} \quad (8)$$

und für die Austrittsintensitätsfunktion gilt

$$A_v(t_v) = \frac{c_n(t_v)}{1 - c_{n+1}(t_v)} \cdot \frac{\dot{V}_{n, n+1}}{V_n} \quad (9)$$

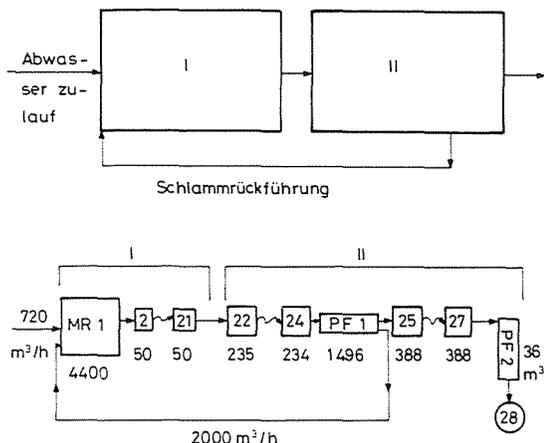


Abb. 1. Zellenmodell der 1. Anlagenstufe einer mechanisch/biologischen Abwasserreinigungsanlage der Zellstoffindustrie. Zelle 28 entspricht dem fiktiven Sammelraum
I = Belebungsbecken, II = Nachklärbecken

Bei der Simulation von Verweilzeitkurven mit Zellenmodellen entspricht eine Stoßmarkierung den folgenden normierten Anfangskonzentrationswahrscheinlichkeiten:

$$c_i(0) = \begin{cases} 1 & \text{für } i = 1 \\ 0 & \text{für } i \neq 1 \end{cases} \quad i = 1, 2, \dots, n+1 \quad (10)$$

In [5] wird durch optimale Anpassung des berechneten an das experimentelle Verweilzeitverhalten ein strömungstechnisch begründbares Zellenmodell für eine mehrstufige Belebtschlammanlage zur Abwasserreinigung der Zellstoffindustrie abgeleitet.

Die wichtigsten Einheiten der mechanisch/biologischen Abwasserreinigungsanlage sind Belebungs- und Nachklärbecken. Die kontinuierliche Schlammrückführung aus dem Nachklärbecken prägt entscheidend das Vermischungsverhalten der Anlage und muß im Modell berücksichtigt werden.

Die Intensitätsmatrix A muß folglich für alle λ_{ii} , $\lambda_{i,i+1}$ und $\lambda_{24,1}$ (vgl. Abb. 1) Werte $\neq 0$ berechnet nach Glchg. (5) aufweisen.

Das im Abb. 1 gezeigte Zellenmodell aus n Mischreaktorzellen ($n = 27$) und m Pfropfenströmzellen ($m = 2$) gibt die wesentlichen Vorstellungen vom Strömungsverhalten, z. B. die gute Durchmischung des Belebungsbeckeninhaltes, die Existenz zweier Zonen unterschiedlicher Strömungsrichtung im

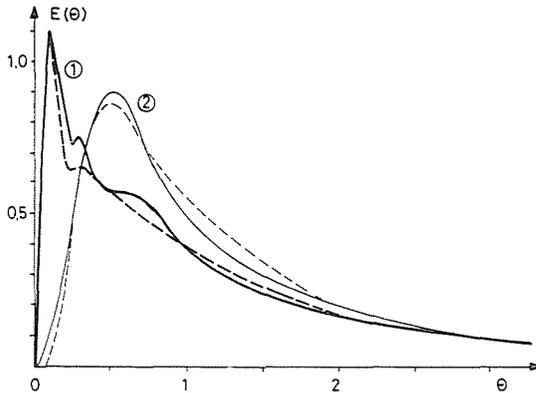


Abb. 2. Experimentelle (—) und berechnete Verweilzeitverteilung (---) am Ausgang des Belebungsbeckens ① und des Nachklärbeckens ②

Nachklärbecken sowie die verstärkte Rückvermischung im Einströmbereich dieses Beckens, in dem ansonsten die Pfropfenströmung überwiegt wieder.

Mit Hilfe des Zellenmodelles konnte der Einfluß charakteristischer Betriebszustände der Anlage (z. B. Änderungen des Rückfluß- und Zuflußvolumenstromes) auf das Verweilzeitverhalten simuliert und experimentell abgesichert werden.

Kaskadenzellenmodelle mit und ohne Rückführung aus Verweilzeitspektren, wie beschrieben, abgeleitet, wurden von uns zur theoretischen Prozeßkontrolle und -optimierung bei der Polyamid- [6] und Polyetheralkoholherstellung [7] angewandt.

Diffusionsprozeß mit konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten

Der vorgestellte Markow-Ketten-Ansatz ist zur Beschreibung molekularer Diffusionsprozesse in analoger Weise nutzbar. Am Beispiel der Fremddiffusion in geschmolzenen Zinn-Zink-Legierungen soll dieses hier demonstriert werden.

Entsprechend der experimentellen Versuchsanordnung [8] ist das Zellenmodell ein endlicher Zylinder, der aus einem Zinn-Abschnitt der Länge L_1 und einem Zink-Abschnitt der Länge L_2 besteht und in n Zellen gleicher Länge geteilt wird. Voraussetzung ist, daß der Diffusionskoeffizient in jeder Zelle im Zeitschritt Δt konstant bleibt.

Für jeden Zeitschritt muß die Intensitätsmatrix neu berechnet werden (inhomogene Markow-Ketten). Die Konzentrationsverteilung wird mit der

Anfangsverteilung

$$c_{Zn}(x, 0) = \begin{cases} 1 & \text{für } -L_2 \leq x \leq 0 \\ 0 & \text{für } 0 < x \leq L_1 \end{cases} \quad (11)$$

schrittweise nach Glchg. (2) bestimmt.

Der scheinbare Diffusionskoeffizient wird als eine Funktion der Konzentration betrachtet. Durch optimale Anpassung der nach dem diskreten Diffusionsmodell berechneten Konzentrations-Orts-Kurve des Zinks $c_{Zn}(x, t)$ an die experimentell bestimmte Zinkkonzentration in der Versuchsanordnung

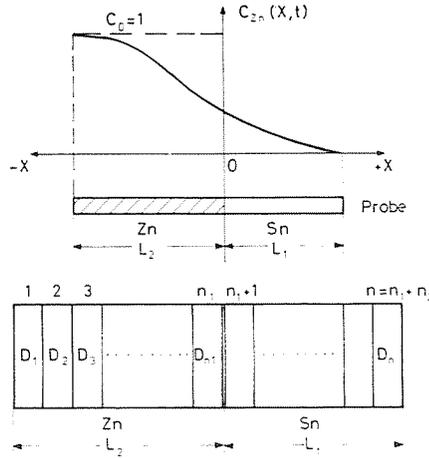


Abb. 3. Zellenmodell zur Versuchsanordnung der Bestimmung der Fremddiffusionsvorgänge in geschmolzenen Zinn-Zink-Legierungen

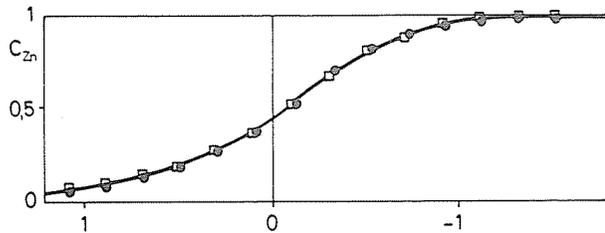


Abb. 4. Konzentrationsverteilung des Zinks
 — experimentell ermittelte $c_{Zn}(x)$ -Kurve [8]

● berechnet mit dem Markow-Ketten-Algorithmus

□ berechnet durch numerische Lösung des II. Fickschen Gesetzes

Versuchsparameter: Temperatur = 520 °C, Versuchsdauer = 90 min, Sn-Abschnitt $L_1 = 1,2$ cm, Zn-Abschnitt $L_2 = 1,8$ cm, Selbstdiffusionskoeffizient von Zn bei $c_{Zn} = 1$: $D_{Zn}^0 = 8 \cdot 10^{-5}$ cm² s⁻¹, Zellenzahl $n = 15$, Zeitschrittweite $\Delta t = 30$ s,

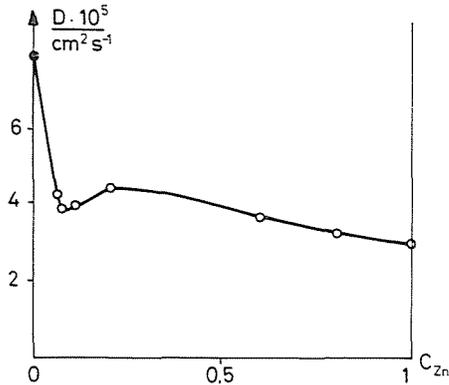


Abb. 5. Aus Markow-Ketten-Algorithmus berechnete Konzentrationsabhängigkeit des scheinbaren Diffusionskoeffizienten ● experimentell ermittelter Selbstdiffusionskoeffizient von Zn
 $D_{Zn}^0 = 8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

[8] (vgl. Abb. 4) können wir die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten $D(c)$ berechnen (vgl. Abb. 5).

Die Kompatibilität von diskretem (Matrizenalgorithmus) und stetigem Modell kann hier wie folgt dokumentiert werden. Setzt man die in Abb. 5 mit Hilfe von Markow-Ketten approximierte $D(c)$ -Kurve in das II. Ficksche Gesetz ein, so erhält man nach numerischer Lösung der resultierenden partiellen Differentialgleichung wieder die experimentell ermittelte Konzentrationsverteilung des Zinks in der geschmolzenen Legierung (vgl. Abb. 4).

Schlussfolgerungen

Der vorgestellte Matrizenalgorithmus ist zur Beschreibung von Transportvorgängen ein geeignetes Basismodell. Sehr variabel zur Interpretation von Verweilzeitspektren, insbesondere bei Systemen mit Kreislaufprozessen [5, 6] und bei molekularen Diffusionsprozessen [4, 7] einsetzbar.

Nichtkonstante Prozeßparameter, z. B. konzentrationsabhängige Diffusionskoeffizienten, nichtvolumenbeständige Reaktionen usw., führen zu inhomogenen Markow-Ketten ohne Änderung des Modellalgorithmus.

Symbole

- A_{ij} — Austauschfläche zwischen den Zellen i und j
- c_p — spezifische Wärme
- C — Zeilenvektor der Konzentrationen

C^R	— Zeilenvektor der Konzentrationen nach der Stoffumwandlung
D	— Diffusionskoeffizient
E	— Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion der Verweilzeit
F	— Verweilzeitverteilungsfunktion
l_{ij}	— Abstand zwischen den Zellenmitten der Zellen i und j
L_1	— Länge des Zinn-Abschnitts
L_2	— Länge des Zink-Abschnitts
n	— Zellenzahl
N	— Zeilenvektor der Molzahlen
N^R	— Zeilenvektor der Molzahlen nach der Stoffumwandlung
p_{ij}	— Elemente der Übergangswahrscheinlichkeitsmatrix P
P	— Übergangswahrscheinlichkeitsmatrix
P_v	— Produktmatrix $V \cdot P \cdot V^{-1}$
t	— Zeit
T	— Temperatur
\dot{v}	— Volumenstrom
v_i	— Volumen der Zelle i
\dot{v}_{ij}^k	— konvektive Ströme
V	— Diagonalmatrix der Zellvolumina
x	— Ortskoordinate
α	— Wärmeleitfähigkeit
Δ	— Intervall
λ_{ii}, λ_i	— Änderungsintensität, Diagonalelemente von
λ_i^C	— Änderungsintensitäten für Stofftransport
λ_i^T	— Änderungsintensitäten für Wärmetransport
λ_{ij}	— Übergangsintensität
A	— Intensitätsmatrix
Λ_v	— Austrittsintensitätsfunktion
ρ	— Dichte

Zusammenfassung

Auf der Basis früherer Publikationen von uns wird ein diskretes stochastisches Modell der molekularen und turbulenten Diffusion zur Beschreibung der Dynamik von Stoff- und Wärmetransportprozessen gekoppelt mit chemischer Reaktion und Adsorption vorgestellt. Die Anwendung der Basismodellkonzeption wird an der Ableitung von Zellenmodellen für eine mehrstufige mechanisch/biologische Abwasseranlage mit Schlammrückführung sowie mit der Beschreibung eines Diffusionsprozesses mit nichtkonstanten Diffusionskoeffizienten dokumentiert.

Literatur

1. EBERT, F.; Chem. Ing. Techn. 50, 181 (1978)
2. LEE, L., DUKLER, A. E.; Chem. Engng. Sci. 33, 1169 (1978)
3. SCHMIDT-NAAKE, G., PIPPEL, W.; Chem. Techn. 36, 407 (1984)
4. SCHMIDT-NAAKE, G.; Promotion B 1980, TU Dresden
5. SCHMIDT-NAAKE, G., ENGELMANN, U.; Chem. Techn. 35, 604 (1983)
6. GENEST, H., SCHMIDT-NAAKE, G., PIPPEL, W.; Chem. Techn. 36, 467 (1984)
7. SCHMIDT-NAAKE, G., PIPPEL, W.; Chem. Techn. 36, 411 (1984)
8. LUONG, D. V.; Promotion A 1980, TU Dresden

Doz. Dr. Gudrun SCHMIDT-NAAKE

Technische Universität
Dresden, Sektion Chemie
DDR-8027 Dresden
Mommsenstraße 13