

Bibliothek von Simulationsmodellen für Verfahrensprozesse der Galvano- und nasschemischen Oberflächentechnik

Eckart Giebler, Dresden

Einleitung

Eine breite Anwendung dynamischer Verfahrensmodelle zum Entwurf oder Betrieb von Anlagen der Galvano- und Oberflächentechnik (G&OT) findet noch nicht statt. Eine Ursache ist das Fehlen von Rechnerwerkzeugen, die speziell auf die Modellierung und Simulation von Verfahrensprozessen der G&OT zugeschnitten sind. Zwar können allgemeine Simulationswerkzeuge auch zur Darstellung dieser Prozesse verwendet werden; der Aufwand der Modellerstellung ist jedoch mitunter erheblich. Um diese Lücke zu schließen wird am Institut für Automatisierungstechnik der TU Dresden an der Entwicklung einer Simulationsmodellbibliothek von Verfahrensprozessen der G&OT gearbeitet. Dabei sind in der als *ECE-Toolbox* bezeichneten Modellbibliothek eine Reihe von Grundmodellen zusammengestellt, mit denen sich ein großer Teil für die G&OT wesentlicher verfahrenstechnischer Prozesse darstellen lässt. Ziel ist es, den zur Modellerstellung und Simulation nötigen Aufwand wesentlich zu verringern. Das entstehende Rechnerwerkzeug kann somit beitragen, den erhöhten Anforderungen an das Engineering beim Entwurf und Einsatz moderner, innovativer Technologien in der G&OT gerecht zu werden.

Theoretische Modellbildung

Um die Konzentrationsverläufe der in der Prozesslösung einer verfahrenstechnischen Komponente befindlichen Stoffe modellieren zu können, wird eine Volumen- und eine Massebilanz aufgestellt. Für einen Prozess mit Warenbehandlung lautet die

Volumenbilanzgleichung (bei Gültigkeit bestimmter Dichtevoraussetzungen [1]):

$$\frac{dV}{dt} = \dot{V}_{r.in} + \dot{V}_{d.in} - \dot{V}_{r.out} - \dot{V}_{d.out} - \dot{V}_{evap} \quad (1)$$

und die Massebilanz:

$$\frac{dm}{dt} = \dot{m}_{r.in} + \dot{m}_{d.in} - \dot{m}_{r.out} - \dot{m}_{d.out} - \dot{m}_{of} + r \cdot (2)$$

Hierbei wird die Masse eines gelösten Stoffes durch die Masseströme von Zufluss $\dot{m}_{r.in}$, Einschleppung $\dot{m}_{d.in}$, Abfluss $\dot{m}_{r.out}$, Ausschleppung $\dot{m}_{d.out}$ und einem möglichen Überlauf \dot{m}_{of} geändert. Finden chemische Reaktionen statt, kommt es zu Masseänderungen mit der Reaktionsgeschwindigkeit r . Der Zusammenhang zwischen Volumen und der Masse eines gelösten Stoffes wird durch die Konzentrationsdefinition hergestellt:

$$c := \frac{m}{V} \quad (3)$$

Entsprechend ergeben sich die Masseströme in Gl. (2) jeweils aus Konzentration und Volumenstrom.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ergibt sich in Abhängigkeit einer Reihe von Größen. Bei den Verfahrensprozessen der G&OT lassen sich drei Arten von Reaktionen mit folgenden wesentlichen Geschwindigkeitsabhängigkeiten erkennen:

– stromgetriebene Reaktionen:

$$r_{el} = f_{el}(c, I, A, p), \quad (4)$$

– außenstromlose Reaktionen an Oberflächen:

$$r_{ch.A} = f_{ch.A}(c, A, p), \quad (5)$$

– homogene chemische Reaktionen:

$$r_{ch,V} = f_{ch,V}(\underline{c}, V, p). \quad (6)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeiten sind also von den Konzentrationen \underline{c} abhängig. Außerdem hängen an Oberflächen ablaufende Reaktionen von der Fläche A und in der Prozesslösung stattfindende Reaktionen vom Volumen V ab. Der allgemeine Parameter p steht für weitere die Reaktion beeinflussende Größen wie die Temperatur, die hydrodynamischen Verhältnisse etc. Bei den galvanischen Prozessen besteht nach dem FARADAYSchen Gesetz ein Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und elektrischem Strom:

$$r_{el} = \frac{M}{v_e F} I \eta, \quad (7)$$

wobei die Stromausbeute η die Aufteilung des elektrischen Stroms I zwischen gleichzeitig stattfindenden Reaktionen angibt. Die Stromausbeute ist wiederum von den Konzentrationsverhältnissen, der Stromdichte und weiteren Parametern abhängig, sodass sich die Gl. (4) auf eine Stromausbeutefunktion zurückführen lässt:

$$\eta = \eta(\underline{c}, I, A, p). \quad (8)$$

Experimentelle Modellbildung

Im Allgemeinen ist es nicht möglich, ein Modell eines Verfahrensprozesses der G&OT auf rein theoretischem Wege zu gewinnen. Bei Prozessen ohne chemische Reaktionen sind Größen wie Ausschleppung und Verdunstung und u.U. deren Abhängigkeiten zu experimentieren. Finden chemische Reaktionen statt, müssen die Reaktionsgeschwindigkeits- bzw. Stromausbeutefunktionen nach Gln. (4) bis (8) durch entsprechende experimentelle Untersuchungen gefunden werden. Vereinfacht werden können diese Untersuchungen, wenn die prinzipiellen Abhängigkeiten der Geschwindigkeiten bekannt sind. So lassen sich chemische Reaktionen oft mit Potenzansätzen (Reaktion n-ter Ordnung)

beschreiben. Für Stromausbeutefunktionen sind häufig Exponentialfunktionsansätze einsetzbar [2]. Aber auch bei Anwendung entsprechender Funktionsansätze müssen noch die entsprechenden Parameter experimentiert werden. Da der Aufwand zur experimentellen Modellbildung oft erheblich ist, kommt es bei den i.d.R. trägen Verfahrensprozessen der G&OT auf eine effektive Gestaltung der Experimente an. Ein Weg dazu ist, nicht ausschließlich Versuche mit stationären Verhältnissen durchzuführen, sondern Daten aus Prozessgrößenverläufen zu nutzen [1, 2].

Prozesssimulation

Die gewonnenen Modelle lassen sich in unterschiedlicher Weise nutzen. Als Sonderfall können mit den dynamischen Modellen durch Nullsetzen der Differenzialgleichungen (1) bzw. (2) stationäre Verhältnisse berechnet werden. Auf Basis derartiger Berechnungen stationärer Betriebspunkte wird heute i.d.R. die Dimensionierung von Verfahrensprozessen der G&OT vorgenommen. Problematisch ist dabei, dass solche Berechnungen i.A. auf Mittelwerten für Prozessgrößen beruhen. Nicht berücksichtigt werden Schwankungen von Prozessgrößen, wie sie insbesondere bei Batchprozessen, bei Belastungsschwankungen, bei Anfahrvorgängen oder bei Ausfällen auftreten.

Werden die Differenzialgleichungen gelöst, erhält man Zeitverläufe von Prozessgrößen. Erfolgt das Lösen der Gleichungen auf dem Rechner spricht man von einer Simulation. Mit den Ergebnissen von Simulationen verfahrenstechnischer Prozesse lassen sich Problemstellungen, die im Zusammenhang mit der zeitlichen Veränderung von Prozessgrößen stehen, behandeln. Somit ist ein verfahrenstechnischer Entwurf für die ganze Breite von Betriebsszenarien möglich. Unabdingbar ist die Berücksichtigung der Prozessdynamik auch beim Steuerungsentwurf für verfahrenstechnische Prozesse.

Simulationsmodellbibliothek

Zur Durchführung numerischer Simulationen gibt es eine Vielzahl von Rechnerwerkzeugen. Mit allgemeinen Simulationsprogrammen lassen sich praktisch alle als differenzial-algebraische Gleichungen vorliegenden Modelle umsetzen. Der Aufwand zur Erstellung der Simulationsmodelle ist jedoch i.A. erheblich. Verringern lässt sich dieser Aufwand durch Verwenden von Simulationswerkzeugen, die auf bestimmte Anwendungsgebiete zugeschnitten sind. In diesen Werkzeugen sind bereits Modelle vorgefertigt, sodass für das entsprechende Fachgebiet eine effiziente Modellerstellung möglich ist.

Ein spezieller Simulator für Prozesse der G&OT ist noch nicht verfügbar. Um trotzdem eine effiziente Modellerstellung zu ermöglichen, wird am Institut für Automatisierungstechnik der TU Dresden eine Simulationsmodellbibliothek von Verfahrensprozessen der G&OT entwickelt. Die als *ECE-Toolbox* (Electrochemical Engineering Toolbox) bezeichnete Biblio-

thek ist in der Simulationsumgebung MATLAB/Simulink anwendbar. Ziel ist, mit der Bibliothek möglichst viele im Bereich der G&OT wichtige Verfahrensprozesse vorzufertigen, sodass sich mit der Bibliothek einfach Prozessmodelle erstellen lassen. Es ist allerdings nicht möglich, die Modelle für die unüberschaubare Anzahl spezieller Prozesse der G&OT vorzufertigen. Daher ist die *ECE-Toolbox* als Sammlung von Strukturmodellen konzipiert, die sich durch Parametrieren und Beschreiben von prozessspezifischem Verhalten für die jeweiligen Prozessrealisierungen anpassen lassen.

Um eine begrenzte Anzahl von Grundmodellen zu erhalten, wurden in der G&OT verwendete verfahrenstechnische Komponenten nach folgenden drei Kriterien klassifiziert:

- Betriebsart,
- Warenbehandlung,
- Reaktionsgeschehen.

Wie in Tabelle 1 zu erkennen ist, ergeben

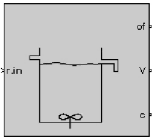
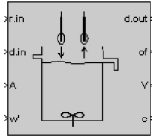
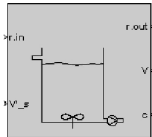
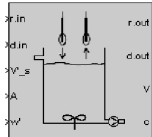
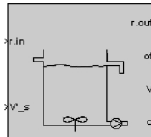
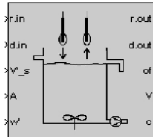
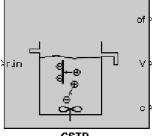
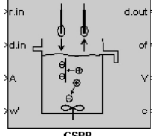
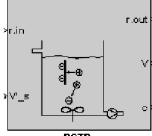
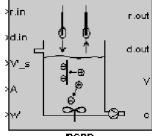
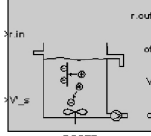
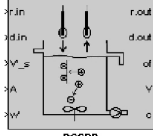
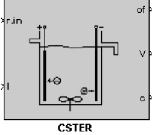
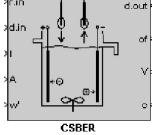
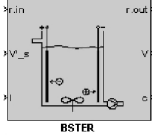
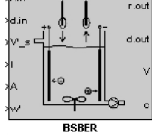
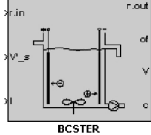
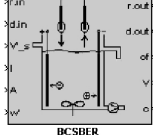
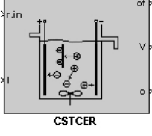
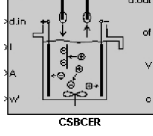
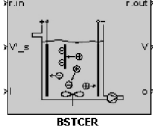
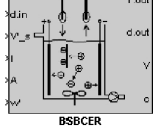
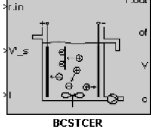
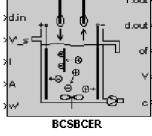
Betriebsart	Überlauf		Abpumpen		Überlauf/Abpumpen	
	ohne	mit	ohne	mit	ohne	mit
Waren- behandlung						
ohne Reaktionen						
chemische Reaktionen						
elektrochemische Reaktionen						
chemische und elektrochemische Reaktionen						

Tabelle 1: Grundmodelle der *ECE-Toolbox*

sich nach dieser Klassifizierung 24 Modelle. Mit diesen Grundmodellen lässt sich ein wesentlicher Teil der in der G&OT wichtigen Verfahrenskomponenten darstellen. So sind die Prozesse mit Warenbehandlung ohne chemische Reaktionen Spülprozesse. Mit den Modellen für Prozesse mit Warenbehandlung und Reaktionen sind Warenbehandlungsprozesse darstellbar. Modelle von Prozessen ohne Warenbehandlung aber mit Reaktionen sind zur Beschreibung von Regenerationsprozessen verwendbar.

Weiterhin sind in der *ECE-Toolbox* bereits einige aus den Grundmodellen abgeleitete Modelle enthalten. So wurden verschiedene typische Spülbadanordnungen (Fließspülen ohne und mit Vortauchen, Spritzspülen) vorgefertigt.

Modellerstellung mit der *ECE-Toolbox*

Im Simulator MATLAB/Simulink werden Modelle in Drag-and-Drop-Technik er-

stellt. Das Spezifizieren der Blockmodelle erfolgt durch Parametrieren. So werden in Blockmasken typische Prozessparameter (Verdunstung, Verschleppungsrate etc.) sowie Angaben zur Stöchiometrie chemischer Reaktionen eingetragen. Lediglich die Abhängigkeiten von Reaktionsgeschwindigkeiten bzw. Stromausbeuten (Gln. (4) bis (8)) sind in externen Dateien textuell zu beschreiben.

Um nun das Gesamtmodell eines Verfahrensprozesses zu erstellen, werden alle Einzelkomponenten durch entsprechende Blockmodelle dargestellt. Danach sind zwischen den Einzelblöcken die Prozesslösungsströme nachzubilden. Außerdem sind zur vollständigen Anlagenmodellierung i.A. Steuerungsalgorithmen zu beschreiben.

Beispiel 1: Geschlossener Beizkreislauf

Im Bild 1 ist ein mit der *ECE-Toolbox* erstelltes Modell eines im geschlossenen

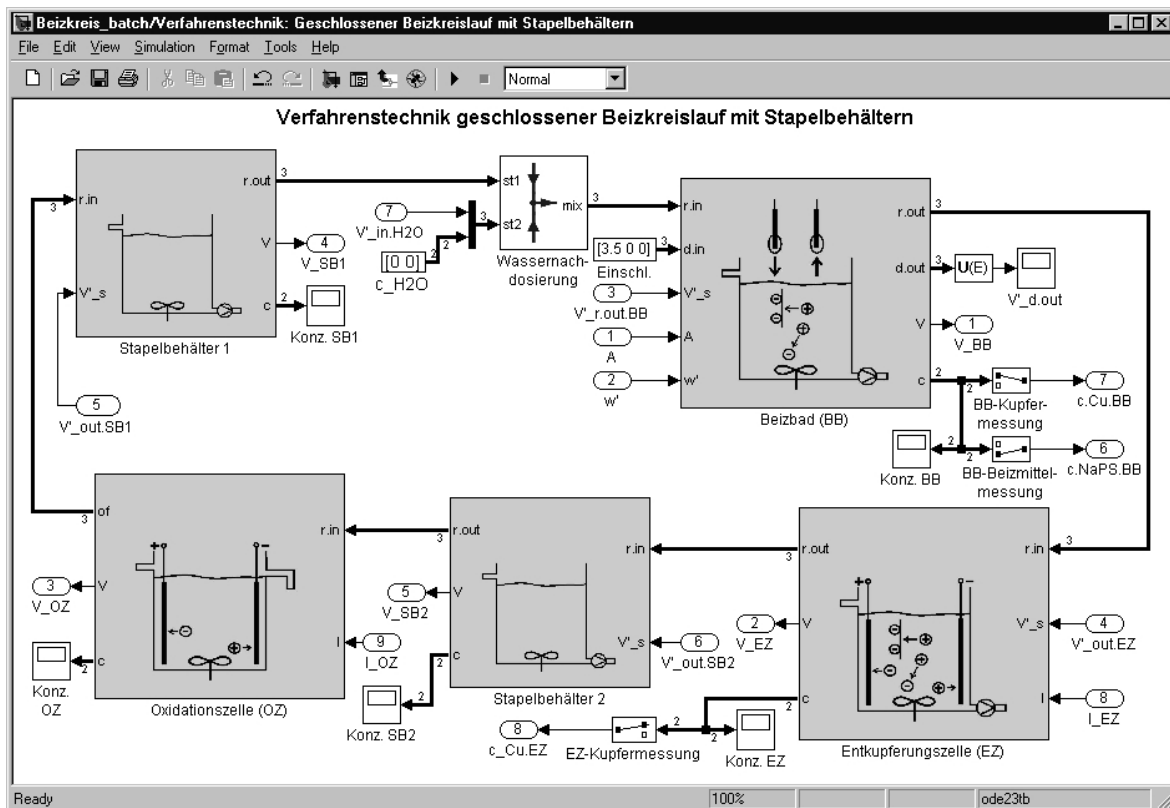


Bild 1: Blockmodell eines geschlossenen Kupferbeizkreislaufs

Kreislauf betriebenen Kupferbeizprozesses dargestellt. Wie zu erkennen ist, sind das Behandlungsbad, die beiden Recyclingzellen und die für den Teilbatchbetrieb nötigen Stapelbehälter mit vorgefertigten Blöcken modelliert. Die Parameter der einzelnen verfahrenstechnischen Komponenten werden über Masken eingegeben. Die Abhängigkeiten der Geschwindigkeiten von chemischen Reaktionen im Beizbad und in der Entkupferungszelle sowie die Stromausbeuteabhängigkeiten in den beiden Regeneratoren (Entkupferungs- und Oxidationszelle) sind in separaten Dateien beschrieben. In einem zweiten, hier nicht dargestellten Modellteil ist die Steuerung für den Beizkreislauf nachgebildet. Mit dem Modell können unterschiedlichste Betriebssituationen simuliert werden. In Bild 2 sind beispielhaft die simulierten Verläufe der Konzentrationen des Beizmittels und des eingelösten Kupfers dargestellt. Nach 50 Betriebsstunden wurde die Badbelastung verändert, wodurch sich für die ungerichtete Beizmittelkonzentration ein neuer Konzentrationsbereich einstellt.

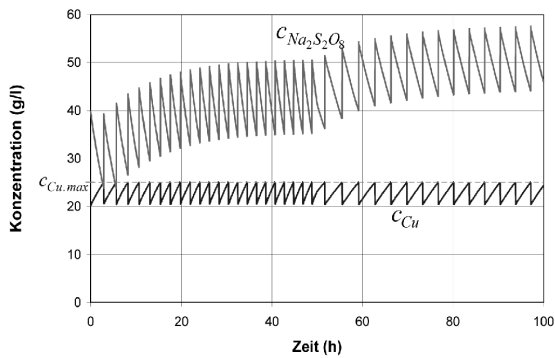


Bild 2: Simulierte Konzentrationsverläufe

Beispiel 2: Kaskadenspüle

Das zweite Beispiel für die Nutzung der *ECE-Toolbox* ist eine dreistufige kontinuierlich betriebene Kaskadenfließspüle. Das Modell kann aus drei Blöcken für im Überlauf betriebene Komponenten mit Warenbehandlung ohne Reaktionen (Block **CSB** in Tabelle 1) zusammengesetzt werden. Da solche Kaskadenspülstufen häufig

genutzte Verfahrenseinheiten sind, wurde das aus den Grundmodellen abgeleitete Modell in Form eines eigenen Blockes in die *ECE-Toolbox* aufgenommen. In Bild 3 ist ein Simulationsmodell mit einem solchen Modellblock einer dreistufigen Kaskadenspüle abgebildet. Mit dem Modell kann verglichen werden, wie sich die Konzentration im letzten Spülbad und somit das Spülkriterium für eine rein durchsatzabhängige oder eine konzentrationsgeregelte Spülwasserdosierung verhält.

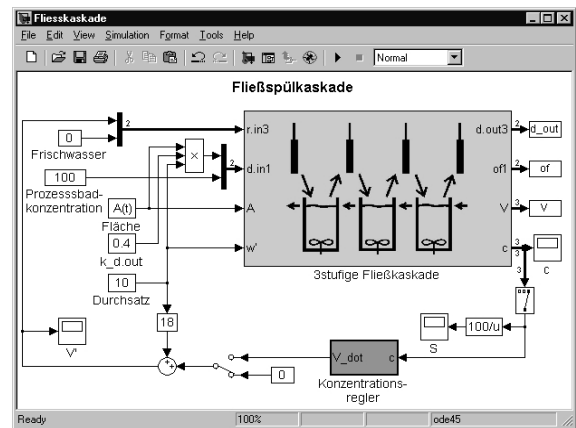


Bild 3: Modell – 3stufige Kaskadenspüle

Das Bild 4 zeigt das Ergebnis einer vergleichenden Simulation. Das Spülssystem ist so ausgelegt, dass bei einer angenommenen Verschleppung das geforderte Spülkriterium von $S = 10000$ mit 20% Sicherheit erfüllt wird. Im Simulationsszenario tritt nun nach 10 Betriebsstunden eine 20%ige höhere Verschleppung auf (z.B. durch geändertes Warenspektrum). Wie in Bild 4 zu erkennen ist, kommt es für den durchsatzgesteuerten Betrieb (d.h. feste Spülwassermenge pro Warenträger) trotz der 20%igen Sicherheit im Spülkriterium zu einer deutlichen Verletzung des geforderten Spülkriteriums. Bemerkenswert ist auch, dass die Unterschreitung des minimalen Spülkriteriums bereits nach relativ kurzer Überlastzeit (ca. 2 Stunden) auftritt. Im Vergleich dazu ist in Bild 4 dargestellt, wie sich das Spülkriterium bei Anwendung einer Konzen-

trationsregelung verhält. In diesem Fall wird die Spülwassermenge z.B. in Abhängigkeit der Leitfähigkeit im letzten Spülbad eingestellt. Es ist zu erkennen, dass es durch die 20 Stunden andauernde erhöhte Verschleppung zu keiner Verletzung des Spülkriteriums kommt.

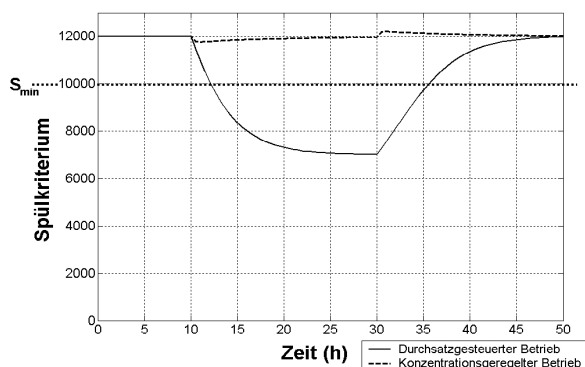


Bild 4: Verlauf des Spülkriteriums bei erhöhter Verschleppung

Zusammenfassung

Die vorgestellte Simulationsmodellbibliothek ist speziell zur Darstellung von Verfahrensprozessen aus dem Bereich der G&OT ausgelegt. Durch Klassifizierung der modellierten Prozesse konnte eine überschaubare Anzahl von Grundmodellen abgeleitet werden. Die vorgefertigten Strukturmodelle der *ECE-Toolbox* lassen sich durch Parametrieren und Beschreiben von Geschwindigkeitsabhängigkeiten chemischer Reaktionen spezifizieren, sodass mit ihnen ein großer Teil der für die G&OT wichtigen Verfahrensprozesse darstellbar ist. Somit können relativ einfach Prozesssimulationen durchgeführt werden, wodurch sich der verfahrens- und automatisierungstechnische Entwurf unterstützen lässt.

Danksagung

Dieser Beitrag ist im Rahmen des vom BMBF geförderten Verbundvorhabens „Umstellung bestehender galvanotechnischer Anlagen auf eine stoffverlustminimierte Prozesstechnik bei gleichzeiti-

ger Kostensenkung“ entstanden. Projektträger ist die Umweltforschung und –technik der DLR. Der Autor dankt für die Unterstützung.

Literatur

- [1] Giebler, E.: Modellbildung und Simulation für die Prozessführung von Verfahrensprozessen der Galvano- und nasschemischen Oberflächentechnik. Diss. TU Dresden. Düsseldorf (VDI-Verlag) 2002 (VDI-Fortschritt-Berichte 952)
- [2] Giebler, E.; Hauser, S.: Elektrochemische Verfahren dynamisch modellieren. Teil 2: Modellbildung am Beispiel einer Entkupferungszelle. *Metalloberfläche* 55 (2001) 4, 29-33

Formelzeichen und Symbole

A	Fläche (m^2)
c	Konzentration ($g\ l^{-1}$)
F	FARADAYSche Konstante
I	Strom (A)
m	Masse (g)
\dot{m}	Massestrom ($g\ h^{-1}$)
M	molare Masse ($g\ mol^{-1}$)
p	Parameter
r	Reaktionsgeschwindigkeit ($g\ h^{-1}$)
V	Volumen (l)
\dot{V}	Volumenstrom ($l\ h^{-1}$)
η	Stromausbeute
ν_e	Elektronenübergangszahl

Indizes

$ch.A$	chemische Reaktion an einer Oberfläche
$ch.V$	chemische Reaktion im Lösungsvolumen
$d.in$	Einschleppung (<i>drag in</i>)
$d.out$	Ausschleppung (<i>drag out</i>)
el	stromgetriebene Reaktion
$evap$	Verdunstung (<i>evaporation</i>)
of	Überlauf (<i>overflow</i>)
$r.in$	Zufluss (<i>rinse in</i>)
$r.out$	Abfluss (<i>rinse out</i>)
$r.out.s$	Abfluss Sollwert (Pumpleistung)