



Konvektív instabilitás a klorit-tetrationát rendszerben

Doktori (PhD) értekezés tézisei

Bánsági Tamás

Témavezetők: Dr. Tóth Ágota és Dr. Horváth Dezső

Szegedi Tudományegyetem

Szeged, 2004

1. Bevezetés

Egyes autokatalitikus reakciók lejátszódásakor – nemkevert homogén közegben – a termék- és a reaktánsselegy között megfigyelhető állandó sebességgel terjedő éles határfelület, a sík reakció-diffúzió front, a gravitációs erőter hatására elveszítheti stabilitását. Izoterm körülmények között, ha a frontmenti sűrűségkülönbség pozitív, azaz a termékelegy sűrűsége a nagyobb, a felfelé haladó síkfront megőrzi alakját, mivel ekkor nem lép fel közegmozgás, a rendszer hidrodinamikailag stabil. Fordított esetben, a sűrűségkülönbség keltette konvekció miatt a front destabilizálódik, rajta ujszerű kinövések keletkeznek, cellás szerkezetet eredményezve. Nemizoterm körülmények között mindemellett számolni kell a reakcióhő hatására bekövetkező sűrűségváltozással is, mely az eddig ismert reakciófrontok exotermicitása miatt negatív. A körülményektől függően tehát a hőmérséklet-emelkedés indukálta sűrűségcsökkenés és az összetétel-változás okozta sűrűségkülönbség együtt is befolyásolhatják a frontstabilitást. Ennek megfelelően a közegmozgás miatt fellépő mintázatképződés két formáját különböztetik meg: egyszerű konvekció akkor lép fel, amikor az összetétel-változásból adódó sűrűségkülönbség és a hőmérséklet-emelkedés okozta sűrűségváltozás is negatív, vagy ha ellentétes előjelűek, de a termék- és a reaktánsselegy sűrűsége közti különbség dominál; összetett konvekcióról pedig akkor beszélünk, ha a felszabaduló reakcióhő okozta sűrűségcsökkenés abszolútértéke a nagyobb.

A reakciófront által keltett konvektív instabilitás jelenségének vizsgálata az üvegcsövekben mozgó frontok sebességének és alakjának haladási irány és csőátmérő függésének tanulmányozásával kezdődött az 1980-as években, majd a vékony és széles – a közegmozgást kétdimenziós formában megjelenítő – ún. Hele-Shaw cellában zajló mintázatképződés leírásával folytatódott. A számítógépek gyors fejlődésének következtében az elméleti kutatás üteme jelentős mértékben felgyorsult; a jelenség leírására több modell is született, melyek azonban kísérleti igazolás nélkül maradtak. A kidolgozott elméletek más és más formában kezelték a folyadékáramlást és a rendszerben zajló kémiai reakciót. A közegmozgás figyelembe vételére egyes modellek a Darcy-törvényt, míg mások a Navier–Stokes-egyenletet tartalmzták; a kémiai átalakulás pedig nem, vagy egy kiterjedés nélküli felületként, vagy a reaktáns- és a termékelegy közötti folytonos átmenetként jelent meg a különféle munkákban.

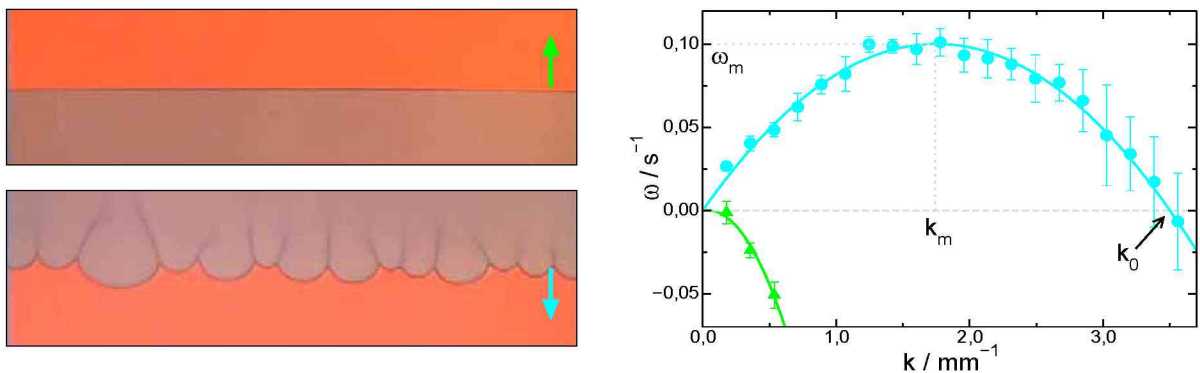
A jelenség kísérleti vizsgálatába bekapcsolódva célunk a savkatalizált klorit-tetrationát front mentén fellépő egyszerű és összetett konvekció kezdeti és hosszútávú szakaszának mennyiségi leírása, valamint ezen keresztül a témában kidolgozott modellek alkalmazhatóságának megállapítása volt. Munkánk során a mintázatképződés karakterisztikájára jellemző mennyiségeket határoztunk meg, változtatva a Hele-Shaw cella orientációját, résvastagságát, szélességét, a környezet hőelvonásának nagyságát, a kiindulási összetételt valamint az autokatalizátor-elvonás mértékét; nyomon követtük a reakciófrontot kísérő hőmérséklet-változást, megmértük a termék- és a reaktánsselegyek izoterm sűrűségkülönb-

ségét, illetve meghatároztuk a konvekciómentes frontsebességeket is.

2. Kísérleti rész

A két párhuzamos plexilapból és a köztük lévő távtartóból álló vékony és széles Hele-Shaw cellában haladó frontról fekete-fehér CCD kamerával 0,40–2,00 másodpercenként készítettünk felvételeket. A mintázatképződés kezdeti tartományának (ld. 1. ábra baloldala) mennyiségi leírásához az egyes képeken számítógépes program segítségével meghatározott frontalakokat gyors Fourier-transzformációval (FFT) elemi módusokra bontottuk, majd ezek amplitúdóinak időbeli változása alapján kiszámítottuk a különböző hullámszámú (k) perturbációk növekedési ütemét (ω) megadva ezáltal az 1. ábra jobboldalán található $(\omega - k)$ diszperziós kapcsolatot. Ennek jellegzetes pontjai a következők: az instabil síkfronton a kezdeti perturbáció legnagyobb mértékben növekvő komponensének megfelelő ω_m maximális növekedési együtthatójú k_m , illetve az időben erősödő perturbációkat tartalmazó instabil és gyengülőket magában foglaló stabil hullámszámtartományt elválasztó k_0 marginális hullámszámú módus. Az egyszerű konvekció okozta mintázatképződés hosszútávú alakulásának mennyiségi leírására a legelőrehaladottabb és a leglemaradottabb frontszegmens haladási irányban mért távolságaként számolt frontamplitúdót, valamint a frontalakok Fourier-felbontásából számítható átlagos cellaszámot használtuk.

A frontot kísérő hőmérséklet-változást a Hele-Shaw cellába merített vas-konstantán termoelemmel, a termék- és a reaktánskegység sűrűségét 10^{-5} g/cm³ pontossággal digitális sűrűségmérővel mértük, a konvekciómentes frontsebességeket pedig az üvegcsövekben haladó frontok időegység alatti elmozdulásaként határoztuk meg.



1. ábra. Az egyszerű konvekció miatti mintázatképződés kezdeti tartománya: a reakciófrontok alakja (baloldal), valamint a fel- (▲) és lefelé (●) haladó frontokhoz tartozó diszperziós görbék (jobboldal). A VHS kamerával készített képek mérete: 4,6×1,1 cm. A piros szín a reaktáns-, a kék a termékelegyenek felel meg.

3. Új tudományos eredmények

- I. *Kimutattuk, hogy a nagyfrekvenciás módusok stabilizációját a diffúzió okozza.* [1, 2]

A Hele-Shaw cella orientációjának és vastagságának változtatása mellett meghatároztuk az egyszerű konvekció okozta mintázatképződésre jellemző maximális növekedési együtthatókat (ω_m) és a hozzájuk tartozó hullámszámokat (k_m), valamint a marginális (k_0) hullámszámokat, továbbá a k_0/k_m hányadosokat. A kísérleti úton nyert adatokat összehasonlítva a különféle modellekből származó megfelelőjünkkel igazolást nyert, hogy a nagyhullámszámú komponensek nem a felületi feszültség, hanem alapvetően a diffúzió miatt stabilizálódnak.

- II. *Megállapítottuk, hogy a folyadékmozgás kezelésére szolgáló Darcy-törvény érvényességi köre 0,6 mm-es cellavastagságig terjed.* [2]

A cellavastagság 0,40–1,04 mm közti változtatásának mintázatképződésre gyakorolt hatását kísérletileg vizsgálva kimutattuk, hogy a közegmozgás modellezésére a Navier–Stokes-egyenlet korlátozások nélkül, míg a pórusos testen keresztüli áramlásra felírt Darcy-törvény csak vékony cellák esetén alkalmazható.

- III. *Megmutattuk, hogy a környezet hőelvonásának növekedésével nő a konvektív instabilitás mértéke.* [2]

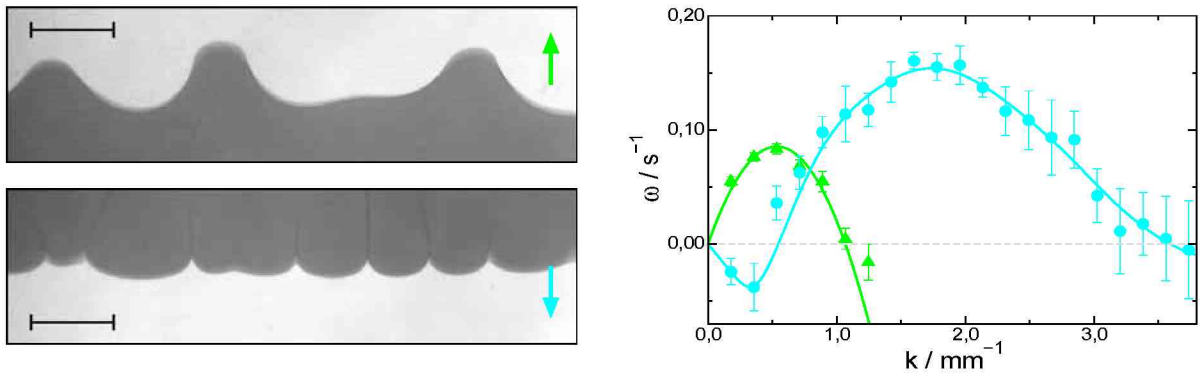
A Hele-Shaw cella egyik falát plexiről alumíniumra cserélve, állandó résvastagság és kiindulási koncentráció mellett növeltük a környezet hőelvonását. Az így meghatározott diszperziós görbék alapján megállapítást nyert, hogy a frontot kísérő hőmérséklet-emelkedés okozta sűrűségcsökkenés eliminálásával az instabilitás fokozódik.

- IV. *Az autokatalizátor-elvonás növelésével a lefelé haladó frontok instabilitása fokozatosan csökken.* [4]

A rendszerhez adott nátrium-hidroxid koncentrációjának növelésével, állandó résvastagság és reaktánskoncentráció mellett, egyre nagyobb mértékben közömbösítve az autokatalizátort, meghatároztuk a lefelé haladó front stabilizációjának módját és ütemét. Eszerint az instabilitás gyengülése a diszperziós görbék jellemző paramétereinek (k_m, k_0, ω_m) monoton csökkenésével jár, azaz a görbék alakja nem változik meg, csak az instabilitás tartománya válik egyre kisebbé.

- V. *Mennyiségileg jellemeztük az összetett konvekció megjelenése miatt destabilizálódó felfelé haladó síkfronton történő mintázatképződést.* [4]

Állandó cellavastagság és reaktánskoncentráció mellett a nátrium-hidroxid koncentrációjának emelése, illetve a kiindulási koncentráció és a résvastagság növelése az összetett konvekció megjelenéséhez vezetett. Ennek következtében a felfelé haladó



2. ábra. Az összetett konvekció okozta kezdeti mintázatképződés és annak mennyiségi leírása. A felső képen a felfelé, az alsó képen a lefelé haladó front látható (a sötét rész a termék-, a világos a reaktánsanyag). A fekete szakasz 5 milliméternek felel meg. A jobboldalon a fel- (▲) és lefelé (●) haladó frontokhoz tartozó diszperziós görbék láthatók.

síkfront destabilizálódott, rajta mintázatképződés indult meg (ld. 2. ábra bal felső kép), melyet az ábra jobboldalán látható parabola alakú diszperziós görbékkel (▲) kvantitatíven jellemeztünk.

VI. *Kvantitatíven jellemeztük a lefelé haladó front összetett konvekció miatti – a korábbiakban megfigyelttől minőségileg eltérő – részleges stabilizációját. [3]*

A reaktánskoncentrációk és a cellavastagság növelésének hatására a felfelé haladó front destabilizációjával párhuzamosan az ellenkező irányban stabilizáció jelent meg, melynek képe és jellegzetes diszperziós görbéje a 2. ábrán (●) található. A bal alsó képhez tartozó növekedési együtthatók a kishullámszámú tartományban nagymértékben lecsökkentek, ami a diszperziós görbe alakjának megváltozásával járt.

VII. *Az egyszerű konvekció okozta mintázatképződés hosszútávú alakulásának kvantitatív jellemzése. [5]*

A frontamplitúdó és az átlagos hullámszám meghatározásán keresztül követtük nyomon az egyszerű konvekció kiváltotta mintázatképződés hosszútávú alakulását különböző reaktánskoncentráció és cellaszélesség mellett. Kimutattuk, hogy kis kiindulási koncentrációk esetén az 1,0–3,0 cm cellaszélesség-tartományban a kezdeti cellaszám-növekedés után a cellaszám monoton csökken egy időben állandó egycellás frontalakot eredményezve. Növekvő reaktánskoncentrációknál ezzel szemben azt tapasztaltuk, hogy a kezdeti cellaszám-növekedést követően a fronton megjelenő befűződéseknek köszönhetően egyre kevésbé alakulnak ki az egy cellából álló frontszerkezetek.

4. Az értekezés témakörében megjelent közlemények

1. D. Horváth, T. Bánsági, Jr., Á. Tóth: Orientation-dependent density fingering in an acidity front, J. Chem. Phys. **117**, 4399 (2002). (IF=3,147; IHSZ¹=7)
2. T. Bánsági, Jr., D. Horváth, Á. Tóth: Convective instability of an acidity front in Hele-Shaw cells, Phys. Rev. E **68**, 026303 (2003). (IF=2,202; IHSZ=4)
3. T. Bánsági, Jr., D. Horváth, Á. Tóth, J. Yang, S. Kalliadasis, A. De Wit: Density fingering of an exothermic autocatalytic reaction, Phys. Rev. E **68**, 055301 (2003). (IF=2,202; IHSZ=1)
4. T. Bánsági, Jr., D. Horváth, Á. Tóth: Multicomponent convection in the chlorite-tetrathionate reaction, Chem. Phys. Lett. **384**, 153 (2004). (IF=2,438; IHSZ=2)
5. T. Bánsági, Jr., D. Horváth, Á. Tóth: Nonlinear interaction in the density fingering of an acidity front, J. Chem. Phys. – megjelenés alatt. (IF=2,950)

5. Előadások és poszterek az értekezés témakörében

1. **T. Bánsági, Jr.**, D. Horváth, Á. Tóth: Convective instability in the chlorite-tetrathionate reaction, ESF Theme School: Methods for Realistic Modelling of Large and Complex Chemical Systems, Odense, D, 2002. (előadás)
2. **T. Bánsági, Jr.**, D. Horváth, Á. Tóth: Convective instability in the chlorite-tetrathionate reaction, ESF Theme School: Methods for Realistic Modelling of Large and Complex Chemical Systems, Odense, D, 2002. (poszter)
3. **Bánsági T.**, Kiss A.: Konvektív instabilitás a klorit-tetrathionát reakcióban, XXV. Kémiai Előadói Napok, Szeged, 2002. (előadás)
4. **T. Bánsági, Jr.**, A. Kiss, D. Horváth, Á. Tóth: Convective instability in the chlorite-tetrathionate reaction, Nonlinear phenomena in chemistry: An ESF RE-ACTOR workshop, Budapest, 2003. (poszter)
5. **T. Bánsági, Jr.**, Horváth, Á. Tóth: Density fingering in an acid-catalyzed reaction, The 2003 Younger European Chemists Conference, ESRF, Grenoble, F, 2003. (poszter)
6. **T. Bánsági, Jr.**, A. Kiss, D. Horváth, Á. Tóth: Convective instabilities in an exothermic acid-catalyzed reaction, Dynamic Days, Palma de Mallorca, E, 2003. (előadás)

¹IHSZ: idegen hivatkozások száma

7. **Bánsági T.:** Konvekció-indukált mintázatok savkatalizált reakcióban, XXVI. Kémiai Előadói Napok, Szeged, 2003. (előadás)
8. **Bánsági T.:** Konvektív instabilitás a klorit-tetrationát rendszerben, Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottság, Balatonalmádi, 2004. (előadás)
9. **T. Bánsági, Jr.,** D. Horváth, Á. Tóth: Nonlinear density fingering in an acidity front, Gordon Research Conference on "Oscillation and Dynamic Instabilities in Chemical Systems", Lewiston, USA, 2004. (poszter)

6. Egyéb poszter

1. **T. Bánsági, Jr.:** Statistical investigation of heavy metals in trees and soils of Szeged, The 3rd International Conference of the Danube-Cris-Mures-Tisa Euroregion "Environment and Health", Petrosani, RO, 2001. (poszter)