

Földgázipari káros emisszió mérésére, optimalizálására alkalmas műszerek fejlesztése

PhD értekezés

HANYECZ VERONIKA

témavezető:

DR. MOHÁCSI ÁRPÁD, tudományos főmunkatárs
MTA-SZTE Fotoakusztikus Kutatócsoport



**Környezettudományi Doktori Iskola
Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék
Természettudományi és Informatikai Kar
Szegedi Tudományegyetem**

**2013
Szeged**

TARTALOMJEGYZÉK

FONTOSABB RÖVIDÍTÉSEK JEGYZÉKE	4
I. BEVEZETÉS	5
II. IRODALMI ÁTTEKINTÉS	6
II.1. Fotoakusztikus spektroszkópia	6
II.1.1. A fotoakusztikus rendszerek általános felépítése	7
II. 1. 1. 1. <i>Kamra</i>	8
II. 1. 1. 2. <i>Fényforrás</i>	9
II. 1. 1. 3. <i>Mikrofon</i>	10
II. 1. 1. 4. <i>Elektronikai egység</i>	11
II.1.2. A fotoakusztikus jel	12
II.1.3. Több komponens egyidejű meghatározása fotoakusztikus spektroszkópiával	13
II.1.4. A fotoakusztikus spektroszkópia ipari alkalmazhatósága	15
II.2. A gázkromatográfia	17
II.2.1. A kromatográfias meghatározás alapjai	17
II.2.2. A gázkromatográfok általános felépítése	19
II.2.2.1. <i>A gázkromatográfia detektorai</i>	20
II.3. A benzol és a toluol, mint szennyező anyagok	24
II.3.1. Az aromásokra vonatkozó hatósági előírások	24
II.3.2. Az aromások mérésének lehetőségei	25
III.3.3. A földgázszáritó telephelyek, mint potenciális BTEX emisszió források	26
III. CÉLKITŰZÉSEK	30
III.1. Nagy koncentrációban hidrogént tartalmazó gázban metán, vízgőz, szén-dioxid és szén-monoxid koncentrációjának meghatározására alkalmas fotoakusztikus műszer fejlesztése	30
III.2. A földgáz-előkészítési technológiában használt glikolregenerálók benzol és toluol emissziójának meghatározása	31
IV. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK	33
IV.1. Nagy koncentrációban hidrogént tartalmazó gázban metán, vízgőz, szén-dioxid és szén-monoxid koncentrációjának meghatározására alkalmas fotoakusztikus műszer fejlesztése	33
IV.1.1. A tervezés során felmerült, megoldandó problémák	33
IV.1.2. A műszer felépítése	34
IV.1.3. A mérési elv optimalizálása	35
IV.1.4. Kalibráció	39
IV.1.5. Próbamérés	44
Az eredmények tézispontszerű megfogalmazása	45
IV.2. A földgázszáritási technológiában használt glikolregenerálók benzol- és toluolemissziójának meghatározása	46

IV.2.1. Előzetes mérési eredmények	46
IV.2.2. A műszer prototípusa.....	54
IV.2.2.1. A prototípus felépítése	54
IV.2.2.2. A mérés menete	57
IV.2.2.3. A paraméterek optimalizálása	63
IV.2.2.4. A prototípus kalibrációja	64
IV.2.2.5. Terepi mérés	70
Az eredmények tézispontszerű megfogalmazása	72
IV.2.3. A prototípustól a végleges műszerig	73
IV.2.3.1. Új adszorbens	73
IV.2.3.2. A gázmintavétel pontosítása pneumatikus vezérlésű dugattyús pumpa használatával	74
IV.2.3.3. A hőmérsékletfüggés további vizsgálata	79
Az eredmények tézispontszerű megfogalmazása	81
IV.2.4. Az RB-s változat	82
IV.2.4.1. Az RB-s változat felépítése.....	82
IV.2.4.2. A mérés menete	86
IV.2.4.3. Az RB-s műszer kalibrációja.....	89
IV.2.4.4. Terepi mérés	90
IV.2.5. Az emisszió számolása és modellezése	93
Az eredmények tézispontszerű megfogalmazása	96
V. ÖSSZEFOGLALÁS	97
VI. SUMMARY	100
VII. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	103
VIII. IRODALOMJEGYZÉK	104
IX. MELLÉKLET	111

FONTOSABB RÖVIDÍTÉSEK JEGYZÉKE

BTEX	benzol, toluol, etil-benzol, xilol
EG	(mono)etilén-glikol
GC	gázkromatográf(ia)
GLLÉ	glikol-levegő érintkeztető
GMCS	glikolmintacsapda
MDC	legkisebb kimutatható koncentráció
MOL (Nyrt.)	Magyar Olaj- és Gázipari Nyilvánosan Működő Részvénytársaság
MSZ	mágnesszelep
PA	fotoakusztikus
RB-s	robbanásbiztos
TÁSZ	tömegáramlás-szabályozó

I. BEVEZETÉS

A környezet szennyezésért mindannyian felelősek vagyunk, a levegő szennyezettségének például igen nagy részét adják a háztartások, illetve a közlekedés. Azonban vitathatatlan az ipar vezető szerepe, főként, ha a telephelyek környékét vizsgáljuk. Az utóbbi évtizedekben egyre nő az igény a környezetszennyezés visszaszorítására, a környezetvédelemre. Az ipari szereplők is igyekeznek minél többet foglalkozni a kérdéskörrel.

Míg korábban a cél csupán annyi volt, hogy a határértékeknek megfelelően valahogyan kezeljék a keletkezett káros anyagokat, addig napjainkra a környezetpolitika inkább a megelőzés elvét követi, vagyis a határértéket úgy próbálja elérni, hogy nem termel káros anyago(ka)t. Ez a szemlélet az ún. integrált környezetvédelem következménye, vagyis amikor a környezetvédelem gazdasági tevékenységgé válik.

A dolgozatomban bemutatott két projekt ipari partnere a MOL Nyrt. volt, amellyel együttműködve az Optikai és Kvantumelektronikai Tanszéken működő Fotoakusztikus Kutatócsoport már több éve sikeres kutatásokat folytat.

Az egyik esetben egy laboratóriumi kísérlethez kerestek mérőműszert. A kísérlet célja az volt, hogy nem hasznosítható (~hulladék) szénhidrogénekből hasznosíthatót állítsanak elő hidrogénezéssel, természetesen úgy, hogy az eljárás minden szempontból (költség, környezetvédelem) a leghatékonyabb legyen. A folyamat paramétereit változtatva a végtermék összetételét szerették volna nyomon követni. Analízisre gázkromatográf állt rendelkezésükre, de több probléma is volt vele. Egyrészt nem képes folyamatos működésre, másrészt vízgőz kimutatására alkalmatlan.

A másik eset az előzőnél jóval összetettebb. A földgázszáritás során használt glikolregenerálók BTEX (benzol, toluol, etil-benzol, xilol) emisszióját szerették volna meghatározni. Az emisszió nagyban függ a földgázszáritási technológia működési paramétereitől, így a kutatás távlati célja volt, hogy megtaláljuk az optimális paramétereket. Valamint ha az aromásokat követjük a folyamatban, akkor az egész száritási folyamat hatékonyságára is tudunk következtetni.

Dolgozatomban az előbb vázolt feladatokra fejlesztett műszereket mutatom be. A hidrogénezési kísérleti projekt befejeződött, a glikolregenerálók BTEX emissziójával foglalkozó azonban még jelenleg is folyik, így a projekthez kapcsolódó célok megvalósítása még folyamatban van.

II. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

A Fotoakusztikus Kutatócsoport tagjaként a mérési feladatok megoldásakor elsősorban fotoakusztikus spektroszkópián alapuló mérőműszerekben gondolkodtam, ezért elsőként (II.1.) ezt a mérési módszert mutatom be részletesebben, kitérve az iparban való alkalmazhatóságára.

Kőolaj- és földgázipar esetén azonban kikerülhetetlen a kromatográfia, ezen belül is a gázkromatográfia megemlítése, mivel a szabványok által előírt földgáz analízis gázkromatográffal történik [1, 2]. Emellett a bemutatásra kerülő egyik műszerben sikeresen ötvöztem a fotoakusztikus spektroszkópiát a kromatográfiával. A második fejezet tehát a gázkromatográfiával foglalkozik (II.2.).

Végül egy fejezetet (II.3.) szentelek az aromás szénhidrogén vegyületek, elsősorban a benzol és a toluol bemutatására. Itt részletesebben foglalkozom a földgázzárítás/földgáz-előkészítés folyamatával is.

II.1. Fotoakusztikus spektroszkópia

A fotoakusztikus („photoacoustic”, PA) spektroszkópia alapjelensége igen egyszerű: ha egy mintát megfelelő frekvencián modulált (szaggatott) fénnel megvilágítunk, és a minta a fény egy részét elnyeli, akkor a minta a fény („foto”) modulációs frekvenciájának megfelelő frekvenciájú hangot („akusztika”) bocsát ki. A jelenség magyarázata a következő: a minta az adott hullámhosszú fényt elnyeli, majd a fény megszűnése után a többletenergiát hő formájában leadja. A környezetbe leadott hő tágulást, nyomásnövekedést okoz. Mivel a fénybesugárzás és ezáltal a gerjesztés periodikus, ezért az energialeadás és így a nyomásváltozás is periodikus. A periodikus nyomásváltozás (hang) pedig mikrofonnal detektálható.

A jelenséget először A. G. Bell írta le, 1880-ban [3]. Ő szilárd anyagokon figyelte meg a jelenséget. Fényforrásként a napfényt használta, és a fény megszaggatására mechanikus szaggatót (chopper) használt. Az általa megalkotott berendezést „photophone”-nak nevezte el, és a telefon vetélytársának tartotta. Későbbi kísérletei során már gázokat és folyadékokat is vizsgált [4]. Megállapította, hogy az anyagi minőségtől függ, hogy milyen sugárzásra kap jelet. Megalkotta a „spectrophone”-t is, ami egy spektrográf volt, photophone detektorral. Ezzel a spektrumot infravörösben is tudta vizsgálni. Tyndall és Röntgen is a gázok fény hatására történő tágulását vizsgálták [5, 6]. Bell nyomán a fényt

megszaggatták, és ők is hangot detektáltak. Ők le is írták a jelenség magyarázatát (ld. fentebb), amely mind a mai napig helytálló. Tyndall azt is megállapította, hogy a hangmagasság a szaggasztás sebességétől függ. Detektorként mindhárman az emberi fület használták.

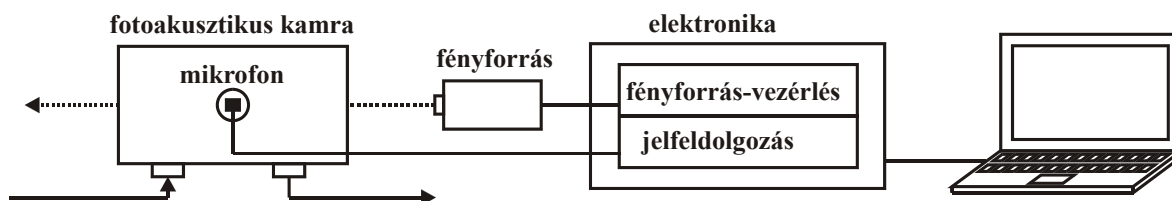
Ezután mintegy 50 évre feledésbe merült a jelenség, mivel a továbblépéshez se megfelelő detektor, se megfelelő fényforrás nem volt. 1938-ban Viegerov közölt egy tanulmányt, amelyben PA gázmérésekről van szó [7]. Fényforrásként feketetest sugárázó használt, detektorként pedig mikrofont. Az igazi áttörést azonban csak a lézerek megjelenése hozta. A lézerek sáv szélessége már elegendően kicsi ahhoz, hogy szelektív méréseket végezhessünk vele, és fénytéljesítményük is stabil. PA mérőrendszer fényforrásként először Kerr és Attwood használt lézert, mégpedig CO és CO₂ lézereket [8]. A '70-es és '80-as években igen nagy érzékenységet értek el gázlézerek alkalmazásával, de főként laboratóriumi körülmények között [9, 10]. Találhatunk példát mobil, terepen használható műszerre is, de ez a műszer egy egész autónyi helyet foglalt el [11].

A '90-es években a telekommunikációban tömegesen megjelenő diódlézerek új irányt mutattak a fotoakusztikában. Ezek a lézerek jóval egyszerűbb felépítésűek, kisebbek és olcsóbbak is, mint gázlézer társaik. Az élettartamuk is hosszabb, nem igényelnek karbantartást. Egy hátrányuk van: a fénytéljesítményük nagyságrendekkel kisebb, csak néhány 10 mW (a gázlézereknek néhány W). Így ppb-s (parts per billion, „milliárdodrész”) kimutatási határ helyett általában csak ppm-es (parts per million, „milliomodrész”) érhető el, de terepi mérések esetén ez sok esetben elegendő is. Ma már találhatunk cégeket is, akik PA gázelemzőket árulnak [12].

A szegedi Fotoakusztikus Kutatócsoport gáزدetektálással foglalkozik, ezért a továbbiakban a gázanalízisre alkalmazott fotoakusztikus spektroszkópiát mutatom be.

II.1.1. A fotoakusztikus rendszerek általános felépítése

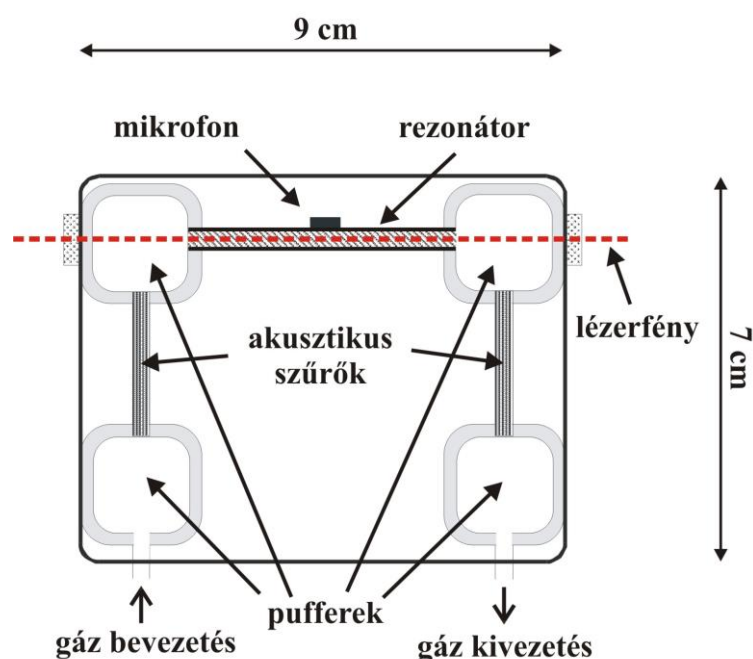
Egy PA rendszer fő elemei a következők: PA kamra, ahol maga a jelenség lejátszódik; modulált fényű fényforrás; detektor, amely a keletkező hangot felfogja (mikrofon); illetve egy elektronikai egység, amely többek között a fényforrást vezérli és a mikrofon által detektált jelet feldolgozza (1. ábra). Az elektronikai egységhez csatlakoztatható a számítógép, amelyen az eredményeket megjeleníthetjük. Ez már nem szerves része a rendszernek.



1. ábra: A fotoakusztikus rendszerek általános felépítése

II. 1. 1. 1. Kamra

Léteznek rezonáns és nem rezonáns módon működő kamrák is. Itt most a kutatócsoportban általánosan használt rezonáns kamrát mutatom be, melynek sematikus rajza a 2. ábrán látható.



2. ábra: A fotoakusztikus kamra sematikus rajza.

A kamrán keresztül a gáz állandóan áramlik. Ezzel jelentősen felgyorsítható a mérendő komponensek falon történő dinamikus adszorpciója és deszorpciója, így a rendszer válaszidejét csökkenthetjük. Az áramlás azonban zajjal is jár. Kb. 500 cm³/perc az a maximális sebesség, amelynél az áramlási zaj még nem befolyásolja a kimutatási határt. Az áramlási és környezeti zajok 3-4 nagyságrenddel nagyobbak, mint a hasznos jel [13]. Az akusztikus zajok kiszűrésére speciális kamra geometriát alkalmazunk. A rezonátorcső hosszát (L) úgy választjuk meg, hogy rezonanciafrekvenciája néhány kHz legyen (a leggyakrabban alkalmazott mikrofon karakterisztikáját figyelembe véve 4-5 kHz) az adott mérendő gázra. Ez azt jelenti, hogy a rezonátorcső hossza a hang hullámhosszának fele ($L=\lambda/2$). (Figyelembe szokták venni az ún. csővég-hosszabbodást is, ami a rezonátorcső és

a puffer határán bekövetkező impedanciaugrás eredménye. Értéke közelíthető a rezonátor átmérőjének 0,3-szeresével.) A puffertérfogatok arra szolgálnak, hogy a rezonátor nyílt rezonátorként viselkedjen. Az akusztikus szűrők $\lambda/4$, vagyis $L/2$ hosszúságúak. Arra szolgálnak, hogy a rezonanciafrekvencia körüli frekvenciatartományba eső környezeti és áramlási zajokat kiszűrjék, azáltal, hogy hosszuk révén ezeket gyengítik. A mikrofon a rezonátorcső közepébe fúrt lyukon keresztül csatlakozik a gáztérhez. A lézerfény antireflexiós réteggel bevont kvarcablakokon keresztül lép be és ki a kamrából. A kamra általában rozsdamentes acélból készül, de vannak olyan speciális esetek, melyeknél más anyagot kell használni [14].

A reprodukálhatóság érdekében a kamra általában temperált és nagyobb hőmérsékletű, mint a környezet (40-50°C). Ezzel a fali adszorpció és deszorpció tovább gyorsítható. Illetve a hangsebesség (ezáltal a rezonanciafrekvencia), valamint a mikrofon érzékenysége is hőmérsékletfüggő.

II. 1. 1. 2. Fényforrás

A fényforrással szemben egyre több és több elvárás jelent meg az évek során. Az egyik legfontosabb a stabil fényteljesítmény. Ez az elvárás már eleve kizárja, hogy a napfény, amellyel több mint 100 éve először demonstrálták a jelenséget, potenciális fényforrás legyen.

Stabil fényteljesítményt biztosítanak a feketetest sugárhók. Emellett azonban számos hátránnyal is rendelkeznek. Széles hullámhossztartományban sugároznak, ami előnyös is lehet, mivel így számos anyagot detektálhatunk velük, azonban a szelektivitás eléréséhez szűrőre van szükség. A fényteljesítményük ugyan stabil, de általában kicsi. Modulálásuk is nehézkes. Ennek ellenére mégis van kereskedelmi forgalomban feketetest sugárhózn alapuló PA mérőberendezés [15].

A fotoakusztika legáltalánosabban használt fényforrásai a lézerek. Ezek stabil fényteljesítményűek, a sáv szélességük keskeny, így szelektív mérést tesznek lehetővé. A nagy teljesítményű gázlézerekkel (CO és CO₂) igen magas (akár sub-ppb-s) érzékenység érhető el [16], ami a közép infravörös tartományban található erős elnyelési vonalaknak is köszönhető, azonban bonyolult felépítésük miatt kompakt műszerekbe nem, vagy csak igen nehézkesen építhetők be.

Az általam fejlesztett műszerekben DFB (distributed feedback, elosztott visszacsatolású) diódlézereket alkalmaztam fényforrásként. Ezeknek a lézereknek az aktív közege félvezető, ami p-n átmenetek révén elektromosan gerjesztett állapotba hozható. A

fotonokat az aktív anyagba került elektronok és protonok sugárzásos rekombinációja kelti. A lézer rezonátora egy, az aktív közegben kialakított optikai rács, mellyel egymódusú működés érhető el a Bragg-feltétel szerint. A lézer hőmérsékletének változtatásával a rácsállandó is változik, így 2-3 nm-es hullámhossztartományon hangolható a lézer (0-30°C, ~0,1 nm/°C).

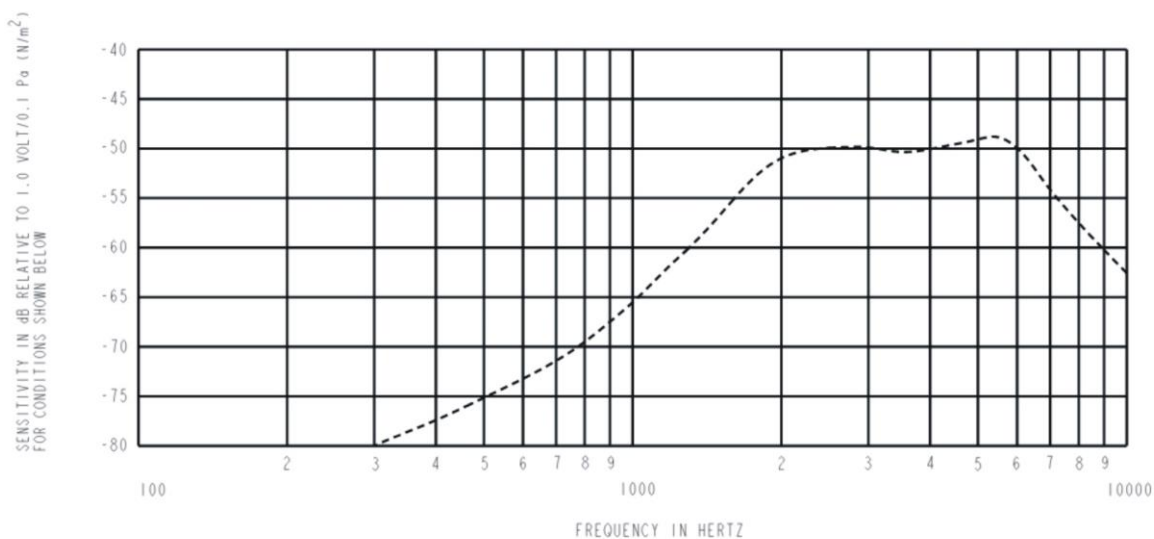
A diódalézerek fényteljesítménye ugyan nagyságrendekkel kisebb, mint a gázlézereké, ennek ellenére kedvelt fényforrások egyszerű felépítésük és költséghatékonyságuk miatt. A velük elérhető hullámhossztartomány azonban csak 0,8-2 μm , ezen belül is leginkább 1,3-1,6 μm , ahol a telekommunikációs célokat szolgáló lézerek tömegével kaphatók. Ezen a közeli infravörös tartományon a molekulák rovibrációs abszorpciós vonalainak felharmonikusai találhatók, melyek nagyságrendekkel gyengébb intenzitásúak, mint akár a néhány mikronos hullámhossztartományban található abszorpciós vonalaik. Az előbb felsorolt okok miatt diódalézeres fotoakusztikus spektroszkópiával általában max. ppm-es érzékenység érhető el, ami azonban sok alkalmazásban elegendő.

PA jel keletkezéséhez modulálni kell a lézerfényt. Ez a legegyszerűbben a lézeráram változtatásával érhető el. Az áram modulált része az AC szint, a modulálatlan része pedig a DC. Az AC és DC egymáshoz való viszonya alapján kétféle moduláció lehetséges. Amplitúdó moduláláskor a DC szint kisebb, mint a lézer nyitóárama, így ilyenkor $DC < AC$. Ekkor gyakorlatilag periodikusan ki-be kapcsolgatjuk a lézert. Hullámhossz-modulációnál $DC > AC$, vagyis ilyenkor csak egy kis árammoduláció van, a lézer folyamatosan be van kapcsolva. Az árammoduláció hatására a lézer periodikusan elhangolódik, optimális esetben egyszer az abszorpciós vonal csúcsára, majd a vonal oldalára. Ezzel a módszerrel az amplitúdó modulált spektrum derivált-spektrumát kapjuk. Ennek a modulációnak a használata előnyös, ha valamilyen állandó háttérjelet szeretnénk kiküszöbölni. Ez a háttérjel adódhat a kamra alkatrészeinek, vagy valamilyen széles abszorpciós sávval rendelkező gázkomponensnek az elnyeléséből.

II. 1. 1. 3. Mikrofon

A mikrofonok a hanghullámot elektronikus jellé alakítják. A fotoakusztikában általánosan alkalmazottak az elektrét mikrofonok. Ezekben egy kondenzátor van, melynek egyik fegyverzete fix felület, míg a másik egy fémréteggel bevont membrán felület, mely a nyomásváltozás hatására mozog. Így a fegyverzetek távolsága a nyomás függvényében változik, ami a kondenzátor kapacitásának változását vonja maga után. A kapacitásváltozás generálja az elektromos jelet.

Az általam fejlesztett műszerekben Knowles EK 3029 típusú elektrét mikrofonokat használtunk. Érzékenységének frekvenciafüggését a 3. ábra mutatja.



3. ábra: Az EK 23029 típusú mikrofon frekvencia-átviteli görbéje [17].

Érzékenységének maximuma 5000 Hz körül van, ott kb. 40 mV/Pa, de 2500 Hz és 6000 Hz között is eléri a 30 mV/Pa-t. Így célszerű úgy kialakítani a kamrát és a rezonátort, hogy a rezonanciafrekvenciája 5000 Hz körül legyen.

A mikrofon érintkezik a gáztérrel, ezért fontos előre tisztázni, hogy milyen vegyületekkel találkozhat, mivel egyes anyagok tönkreteszhetik.

II. 1. 1. 4. Elektronikai egység

Az egész rendszer irányítását egy komplex elektronikai egység végzi. Elsődleges feladata a mikrofon jelének feldolgozása, és abból a hasznos jel kinyerése, melyet lock-in technika segítségével valósít meg. Emellett számos más feladatot is ellát: a lézert modulálja, hangolja, a gázkezelés részeit (tömegáramlás szabályozó, mágnesszelepek) vezérli, szenzorai segítségével hőmérsékletet/nyomást érzékel és szinten tart. A hasznos jelből előre megadott paraméterek alapján koncentrációkat képes számolni, majd a kapott értékeket különböző kommunikációs csatornákon (RS232/RS485, Modbus, 4-20 mA) keresztül továbbítani tudja. Saját programozási nyelvén írhatóak programok, melyek segítségével az előbb felsorolt feladatokat automatikusan el tudja látni, így ez az egység felelős azért, hogy a megépített rendszer önállóan működjön.

II.1.2. A fotoakusztikus jel

A molekulák fotont elnyelve gerjesztett állapotba kerülnek. A legerjesztődésnek (energialeadásnak) három fő módja lehet:

- 1) lumineszcencia – fénykisugárzás (fluoreszcencia vagy foszforeszcencia)
- 2) ütközéses relaxáció (a molekula a vele ütköző más részecskéknek adja át energiáját, amelyek ezáltal gerjesztett állapotba kerülnek)
- 3) az energia hővé alakul (az ütköző molekulák mozgási energiája nő meg)

Lumineszcencia csak nagy fotonenergia esetén (UV és látható fény) jöhet létre, és kedvez neki az alacsony nyomás. A PA mérések közeli és közép infravörös tartományban történnek, általában légköri nyomáson, így a lumineszcencia, mint legerjesztődési forma kizárható. A fotoakusztikában az általános legerjesztődési forma a hővé alakulás, amire hatással lehet az ütközéses relaxáció [18].

A mikrofonnal detektálható PA jel ($S(V)$) a következő módon adható meg [19]:

$$S = P \cdot M(f) \cdot C(f) \cdot \left(\sum_{i=1}^n \alpha_i \cdot c_i + A_0 \right), \text{ ahol} \quad (1)$$

P : fényteljesítmény (W),

M : a mikrofon érzékenysége (V/Pa),

C : a kamrakonstans (cm $\cdot$ Pa/W),

α_i : az i -edik gázkomponensnek a fényforrás hullámhosszára vonatkozó moláris abszorpciós együtthatója (dm³/mol $\cdot$ cm),

c_i : az i -edik gázkomponens koncentrációja (mol/dm³),

A_0 : háttér abszorpció (1/cm).

A mikrofon érzékenysége és a kamrakonstans is modulációs frekvencia (f) függő. A háttér abszorpció a PA kamra ablakainak és falainak elnyelése.

Amennyiben egy adott alkalmazás során a rezonanciafrekvencia nagymértékben (több 100-több 1000 Hz) változik, úgy az (1) egyenlet frekvenciafüggő részét a következő módon írhatjuk át:

$$M(f) \cdot C(f) = TF(f) \cdot M_0 \cdot C_0, \text{ ahol} \quad (2)$$

TF : átviteli függvény, amely figyelembe veszi a PA jel változását a frekvencia függvényében,

M_0 : a mikrofon érzékenysége egy referenciafrekvencián,

C_0 : a kamrakonstans egy referenciafrekvencián.

Nem-rezonáns módban működő kamrákra (a modulációs frekvencia jóval kisebb, mint a kamra legkisebb rezonanciafrekvenciája) a kamrakonstans a következő módon adható meg [20, 21]:

$$C = \frac{(\gamma - 1) \cdot L \cdot G}{f_0 \cdot V}, \text{ ahol} \quad (3)$$

γ : a gázminta állandó nyomáson és állandó térfogaton vett fajhőjének hányadosa,

L : a rezonátor hossza,

G : a kamra geometriájára jellemző állandó (megfelelő tervezésnél ≈ 1),

f_0 : a modulációs frekvencia,

V : a rezonátor térfogata.

A PA jel fordítottan arányos a frekvenciával és a rezonátor keresztmetszetével (V/L), vagyis a jel nő, ha a modulációs frekvenciát és a keresztmetszetet csökkentjük. Ezzel párhuzamosan azonban a zaj is nő, tehát ezeket a paramétereket csak bizonyos mértékig csökkenthetjük. Van egy optimális frekvencia-keresztmetszet kombináció, amikor a jel/zaj viszony a legnagyobb.

Rezonáns kamrákra, vagyis amikor a fény modulációs frekvenciája megegyezik a kamra egyik sajátfrekvenciájával, a kamrakonstans a jósági tényezővel (Q) bővül:

$$C = Q \cdot \frac{(\gamma - 1) \cdot L \cdot G}{f_0 \cdot V}. \quad (4)$$

A jósági tényező az egy modulációs ciklus alatt fellépő energiaveszteség és az akusztikus rezonátorban tárolt energia hányadosának 2π -szere, mely numerikusan megadható a rezonanciafrekvencia és a rezonanciagörbe félértékszélességének (FWHM) hányadosaként. Magas jósági tényezőjű kamrákban ($Q=1000$) nagy jelerősítést érhetünk el. Azonban ilyenkor a rezonanciagörbe nagyon keskeny, vagyis kis frekvenciaugrások (~ 10 Hz, ami például a gázösszetétel kismértékű változásából adódik) hatására a PA jel gyakorlatilag eltűnik. (Ha a rezonanciafrekvencia 5000 Hz, és $Q=1000$, akkor FWHM 5Hz-nek adódik.) Ezért általában közepes jósági tényezőjű kamrákat használnak, ahol a jósági tényezéből adódó erősítés még elég nagy, de a frekvenciafüggés viszonylag kicsi.

II.1.3. Több komponens egyidejű meghatározása fotoakusztikus spektroszkópiával

A PA rendszerek fejlesztésének több iránya is lehet. Az egyik leggyakoribb, hogy egy komponensre irányul a meghatározás, vagyis egy komponens minél pontosabb, minél

érzékenyebb detektálása a cél. Másik irány lehet, ha a cél több komponens egyidejű, minél pontosabb meghatározása egy gázkeverékben.

Multikomponens meghatározás esetén fontos szempont olyan fényforrás(oka)t találni, amellyel minden célmolekula gerjeszthető, mivel túl sok komponens esetén lehetetlen annyi lézert használni, ahány komponens van. Ennek többek között fizikai gátja is van, több lézer nagyobb helyet foglal, több rezonátor, esetleg több kamra kellene. Illetve az elektronikai egység is véges számú lézer vezérlésére képes.

Schmitt és munkatársai hőszugárzót alkalmaztak fényforrásként szén-dioxid és etilén meghatározására. Ez feketetest sugárzóként működik, aminek előnye, hogy széles hullámhossztartományban sugároz, éppen ezért nagyon sok molekula gerjeszthető vele (mint azt írtam korábban). Azonban számos hátránya is van, például, amit ők is említenek, hogy az etilén számára kiválasztott hullámhosszon gyenge a fénytéljesítménye [22].

Fischer és munkatársai egy Cr:ZnSe szilárdtestlézerral próbálkoztak, mely 2,5 μm körül sugároz. Sub-ppm–ppm kimutatási határokat értek el például szén-dioxidra, szén-monoxidra, metánra, dinitrogén-oxidra, vízgőzre. A módszer talán egyetlen hátránya, hogy a lézer viszonylag nagy helyet foglal, és működéséhez optikai elemek (tükör, prizma...) szükségesek [23].

Erbium-adalékolt üvegszálal lézert használtak Wang és munkatársai vízgőz, acetilén, szén-monoxid és szén-dioxid meghatározásra. A lézer 1520-1610 nm-es hullámhossztartományban hangolható, ahol számos molekulának van elnyelési vonala, így ki tudtak választani olyan hullámhosszakot, ahol keresztérzékenység nélkül nyel el egy-egy komponens. Néhány ppm-es kimutatási határokat értek el [24].

A DFB diódalézerek nagy előnye, hogy kisméretűek, könnyen kezelhetők, viszont keskeny hangolási tartományuk miatt egy lézerral sok esetben csak egy, esetleg két célmolekula gerjeszthető. Besson és munkatársai olyan rendszert fejlesztettek, amely három komponens (metán, vízgőz és hidrogén-klorid) néhány 10 ppb nagyságrendű kimutatására alkalmas és fényforrásként három diódalézert tartalmaz. A párhuzamos koncentráció-meghatározás nem lehetséges, mivel vagy egy rezonátort használtak, amelyen váltakozva ment át a lézerek fénye [25], vagy több rezonátor volt, de ekkor áthallásokat tapasztaltak [26].

Scotoni és munkatársai külső rezonátoros diódalézert alkalmaztak három komponens (ammónia, metán, etilén) szimultán mérésére. A külső rezonátoros diódalézerek szélesebb (40-60 nm) tartományban hangolhatók, így egy lézerral mindhárom molekula gerjeszthető. A nyomás okozta vonalszélesedést elkerülendő 50-150 mbar-on végezték a méréseket, ami

bonyolítja a meghatározást. Emellett az ilyen lézerek eléggé drágák is a DFB lézerekhez képest [27].

A megfelelő lézer kiválasztása mellett fontos a háttérgáz, valamint a komponensek egymásra gyakorolt hatása. A háttérgáz spektroszkópiailag zavaró hatása egy komponens mérésénél is jelentkezhet. Problémásabb lehet, ha a mérendő komponensek zavarják egymás meghatározását, ugyanis ilyenkor úgy kell a keresztteffektust megszüntetni, hogy a komponensek koncentrációját nem változtathatjuk meg, tehát például nem távolíthatjuk el egyik komponenst sem. Abban az esetben, ha a zavaró komponensnek sokkal nagyobb az abszorbanciája, mint a mérendőnek, megoldást jelenthet, ha a mérendő komponenst kiszűrjük a gázelegyből, és a kapott referencia gázban, valamint az eredeti gázban is mérünk [28]. Szintén megoldást jelenthet, ha a mérésre több hullámhosszat választunk ki [29].

II.1.4. A fotoakusztikus spektroszkópia ipari alkalmazhatósága

A konvencionális abszorpciós spektroszkópiai módszerek a fényelnyelést indirekt módon detektálják, vagyis a besugárzó fény intenzitásának csökkenéséből. Ezzel szemben a PA spektroszkópia direkt eljárás, a ténylegesen elnyelt fényt detektálja. Nagy előnye, hogy a fényszórás nem zavarja, mivel ez a jelenség nem változtatja meg a molekulák termikus állapotát. Így sok esetben a gázminta tisztítása, szóró részecskéinek kiszűrése sem szükséges. Emellett széles dinamikus tartománya van és sok nagyságrenden át jellemzi a linearitás [20]. Egyes anyagokra a kimutatási határa akár a sub-ppb tartományt is elérheti. Válaszideje rövid, és a legegyszerűbb esetekben folyamatosan, valós idejű adatokat szolgáltat. Kiemelendő még a rendszerek hosszú távú stabilitása. Egy mérőműszer felépítése viszonylag egyszerű, nem tartalmaz mozgó, gyorsan kopó alkatrészeket sem. Az előbb felsorolt tulajdonságai hasznosak ipari alkalmazásokban is.

A nem laboratóriumi alkalmazásban használt mérőműszereknél mindig nagy kihívás alkalmazkodni a folyamatosan változó körülményekhez. Fontos előre látni, hogy milyen közegben (gázban) kell a méréseket végezni, mivel előfordulhatnak benne olyan anyagok, melyek a pontos koncentrációmeghatározást zavarják. Ezt okozhatja abszorpciós keresztérzékenység vagy molekuláris relaxáció is. Sok esetben nemcsak a mérendő komponens koncentrációja, hanem a háttérgáz összetétele is változik, ami a rezonanciafrekvencia, ezáltal a mikrofon érzékenysége valamint a kamrakonstans megváltozásához is vezethet. Az irodalomban azonban számos olyan leírást találunk, melyekben megoldották ezeket a problémákat [28-30].

A PA spektroszkópia egyik legnagyobb előnye sok más módszerrel szemben, hogy víz(gőz) tartalmát is lehet vele mérni. Kifejezetten ipari alkalmazásra készült a szegedi csoport egy korábbi műszere, mely trietilén-glikol víztartalmát mérte [31]. A folyadékok víztartalmának mérésére elterjedten alkalmazott Karl-Fisher titrálással szemben egyértelmű előnye, hogy on-line módon alkalmazható. A légkör vízgőztartalmának mérését célzó kutatások pedig egyértelműen mutatják, hogy gázok vízgőztartalmának mérésére kiválóan alkalmas a módszer [32].

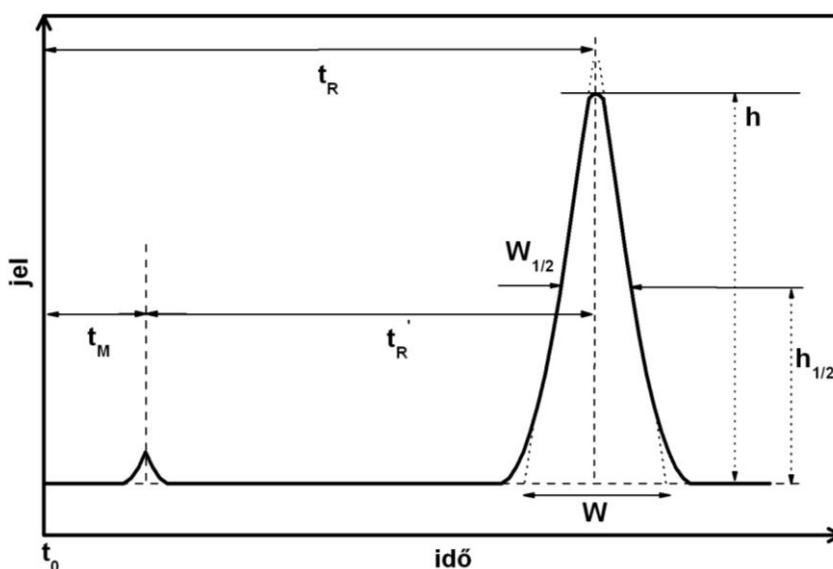
II.2. A gázkromatográfia

Az első figyelemre méltó eredmény kromatográfiás témakörben mintegy 100 éves. Mihail Cvet orosz botanikus növényi pigmenteket választott el ilyen módon. Az adszorpciós ágyon a színes pigmentek szétváltak, innen a név is: „kromato” (szín) + „gráfia” (írni) [33]. A '30-as '40-es években Martin és Synge munkásságának köszönhetően széles körben is megnyílt alkalmazhatóságának lehetősége [34]. Ők munkásságukért 1952-ben Nobel-díjat kaptak. Manapság a kromatográfia az egyik legszélesebb körben alkalmazott analitikai eljárás.

II.2.1. A kromatográfiás meghatározás alapjai

A kromatográfia egy elválasztási módszer, ami a komponensek két, egy álló és egy mozgó (eluens) fázis közötti megoszlásán alapul [35-37]. Azok a komponensek, melyek jobban kötődnek az állófázishoz, hosszabb idő alatt jutnak át a rendszeren, mint amelyek kevésbé; így az állófázist tartalmazó oszlop (vagy sík felület) végére, ahol a mozgófázis a vivőgáz (gázkromatográfia) vagy vivőfolyadék (folyadékkromatográfia), a komponensek időben szétválnak. A megkötődés alapja lehet adszorpció, abszorpció vagy kemisorpció.

Ha az állófázis végére egy detektort helyezünk, és a detektor jelét időben ábrázoljuk, akkor kromatogramot kapunk (4. ábra). A csúcs (görbe) alatti terület arányos a komponens koncentrációjával.



4. ábra: Kromatogram.

A kromatogram legfontosabb jellemzői:

- a minta beadagolásának időpontja (t_0)
- retenciós idő (t_R): A minta beadagolásától a maximális koncentráció detektálásáig eltelt idő.
- holtidő (t_M): az az idő, amíg a minta mindenféle megkötődés nélkül áthalad a kolonnán (oszlopon). Ezt például úgy lehet meghatározni, ha egy oszlopon nem megkötődő komponenst is bejutattunk a mintával együtt.
- redukált retenciós idő (t_R'): A retenciós idő és a holtidő különbsége.
- csúcs magassága (h)
- csúcs talpszélessége (W)
- csúcs magasságának felénél a csúcs szélessége ($W_{1/2}$, FWHM: „Full Width at Half Maximum”)

Ezek segítségével jellemezhető a kromatográfiás elválasztás:

- elméleti tányérszám (N): azt adja meg, hogy a kolonna hosszában hányszor alakul ki egyensúly. Ez csak egy elméleti érték, ugyanis a valóságban az egyensúly soha nem alakul ki teljesen, mégis jól jellemzi az oszlopon történő relatív zónakiszéledést. Kiszámításának módja:

$$N = 16 \left(\frac{t_R}{W} \right)^2 = 5,54 \left(\frac{t_R}{W_{1/2}} \right)^2. \quad (5)$$

Az érték egy adott oszlop teljes hosszában körülbelül állandó egy adott komponensre, de komponensenként különböző.

- elméleti tányérmagasság (H): az a kolonnahosszúság, amelyen kialakul egy egyensúlyi egység. Kiszámításának módja:

$$H = \frac{L}{N}, \text{ ahol} \quad (6)$$

L : a kolonna hossza,

N : elméleti tányérszám.

Az oszlop hatásosságát jellemzi, célszerű, hogy minél kisebb legyen.

- felbontás (R): azt jellemzi, hogy a komponensek mennyire válnak szét az oszlop végére. Kiszámításának módja:

$$R = \frac{t_{R1} - t_{R2}}{\frac{1}{2}(W_1 + W_2)} \quad (7)$$

Analitikai szempontból megfelelő az elválasztás, ha $R \geq 1$.

A kromatogramon kapott csúcsok jó közelítéssel a Gauss-eloszlást követik. A mintát mindig pillanatszerűen kell beadagolni, a kapott kromatogramon sok esetben mégis széles és nem túszerű csúcsokat találunk. Ennek több oka van. Egyrészt ha az állófázis apró szemcsés, akkor a szemcsék között az egyes molekulák által megtett út különböző lesz („sokcsatornás hatás”). Másrészt jelentkezik az ún. longitudinális diffúzió, aminek az a lényege, hogy a minta az oszlop egy adott részére korlátozódik, emiatt nagy a koncentráció gradiens (ahol a minta van, ott nagy a koncentráció, a többi helyen gyakorlatilag 0). A rendszer egyensúlyra, vagyis a koncentráció kiegyenlítésére törekszik, ami a csúcs kiszélesedését okozza. Ugyancsak jelentkeznek örvények, melyek a komponens visszakeveredését idézik elő. Fontos jelenség még az anyagátadási gátlás mind a mozgóból az álló, mind az állóból a mozgó fázisba. Ennek oka az, hogy a mozgó és állófázis között soha nem alakul ki egyensúly, mivel az eluens mindig elmozdul.

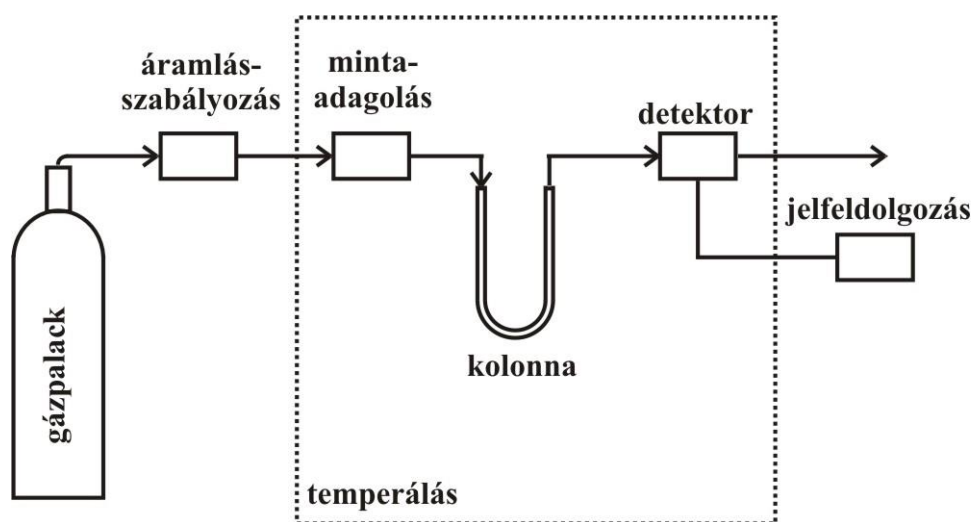
Az optimális eluens térfogatáram az előbb leírt csúcshélesedési effektusok függvénye. A tengelyirányú diffúzió fordítottan arányos vele, vagyis minél nagyobb a térfogatáram, a diffúzió annál kisebb mértékű. Az anyagátadási gátlás annál kisebb, minél nagyobb a tartózkodási idő, vagyis minél kisebb a sebesség. Ezek a hatások egymás ellen dolgoznak, így ha a térfogatáram függvényében az elméleti tányérmagasságot ábrázoljuk, akkor egy minimumgörbét kapunk. Az optimális sebesség a minimumban van.

II.2.2. A gázkromatográfok általános felépítése

A gázkromatográfiában („gas chromatography”, GC) a mozgófázis gáz, amit palackból nyerünk (ld. 5. ábra). A gáz térfogatáramának beállítását egy erre alkalmas egység végzi. A megfelelően beállított gázáramba egy mintaadagoló juttatja a mintát. A minta vagy gáz, vagy illékony folyadék lehet. A mintát ezután a vivőgáz (mozgófázis) a kolonnára mossza. A kolonna végén helyezkedik el a detektor, melyhez kapcsolódik a jelfeldolgozó egység [35-37].

A vivőgáz kiválasztásánál az alkalmazott detektor a döntő befolyásoló tényező, bár a gáz tulajdonságai nagy hatással vannak az elválasztás hatékonyságára is. A hatékonyság azonban egyéb módokon (más töltet, hosszabb kolonna) is növelhető.

A mintaadagolásnál a legfontosabb, hogy a minta pillanatszerűen jusson a gázáramba. Emellett a gázkromatográfiában döntő tényező, hogy ha a minta folyadék, akkor azonnal elpárologjon, és egészen a detektor kivezetéséig gőzfázisban maradjon. A temperálás, többek között, ezért is szükséges.



5. ábra: A gázkromatográfok általános felépítése.

A kromatográfok „szíve” a kromatográfiás oszlop, ahol a szétválasztás történik. Gázkromatográfiában a megosztófázis általában szilárd felületen elhelyezkedő folyadék, néhány esetben szilárd adszorbens. A folyadékot vagy a kolonna falára viszik fel vékony rétegben (kapilláris kolonnák), vagy szilárd hordozóra (töltetes kolonnák). A kapilláris kolonnák néhány tized mm belső átmérőjűek és akár több 10 m hosszúak is lehetnek, így elválasztó-képességük igen nagy. Viszont kis térfogatuk miatt a mintatérfogatnak is extrém kicsinek ($\leq 1 \mu\text{l}$), valamint a detektornak igen érzékenynek kell lennie. A megosztófolyadék megválasztásában a döntő szempont a szétválasztandó komponensek kémiai tulajdonsága, elsősorban polaritása. Követelmény, hogy kicsi legyen a gőznyomása a kolonna hőmérsékletén és ne lépjen reakcióba a komponensekkel. A szétválasztás hatékonyságát növelni lehet, ha a kromatogram felvétele alatt a kolonna hőmérsékletét előre meghatározott módon változtatjuk.

A gázkromatográfiában leggyakrabban használt detektorokat részletesebben is tárgyalom.

II.2.2.1. A gázkromatográfia detektorai

A detektorok a komponens koncentrációjával vagy mennyiségével arányos jelet adnak. A jelet valamilyen fizikai vagy kémiai tulajdonság eluenshez képesti változása szolgáltatja. Követelmény velük szemben a kis kimutatási határ, rövid válaszidő, linearitás, stabilitás. Emellett az egyszerű felépítés, költséghatékonyság, könnyű üzemeltethetőség is fontosak.

A detektorok több szempont alapján csoportosíthatóak. A vizsgált komponensre való hatásuk szempontjából lehetnek destruktívák vagy nem destruktívák. A nem destruktívak előnye, hogy mivel átalakulás nélkül halad rajtuk keresztül a gáz, ezért kapcsolt

technológiák alkalmazhatók utánuk. Egy másik szempont alapján a detektorok lehetnek koncentráció- vagy tömegérzékenyek. Az előbbinél a jel a komponens vivőgázbeli koncentrációjával arányos, míg utóbbi esetben a detektorba jutó tömeggel, ami független a koncentrációtól.

Lángionizációs detektor (flame ionization detector, FID)

A lángionizációs detektorban egy hidrogénláng van, amely két elektród között ég [35-37]. Az elektródok egyike általában maga az égő. Az elektródokra akkora feszültséget kapcsolnak, hogy a nem ionizálható eluens (ált. nitrogén vagy argon) átütését épp ne érje el. Ha a kolonnából az eluensen kívül más anyag is a lángtérbe jut és ionizálódik (ez az esetek döntő többségében bekövetkezik), akkor az elektródok között áram fog folyni. Ez az áram arányos az anyagmennyiséggel.

A lángionizációs detektor tipikusan szenet tartalmazó, szerves vegyületek kimutatására alkalmas. Kb. hat nagyságrenden át lineáris, a legkisebb kimutatható anyagmennyiség 10^{-10} - 10^{-12} g/s. Működéséhez hidrogén és oxigén szükséges.

Tömegspektrométer (mass spectrometry, MS)

A tömegspektrometria alapelve a következő: a mérés első lépésében a bekerülő molekulák ionizációja és fragmentációja történik meg leggyakrabban elektronütköztetéssel, majd az ionnyalábok elektromos térrel való felgyorsítása következik. Ezután mágneses térben m/z (tömeg/töltés) alapján az ionnyalábok térben szétválnak, és ezeket detektálják. Eredményként tömegspektrumot kapunk, amely ránézésre olyan, mint egy vonalas optikai spektrum (innen a neve, bár a fizikai tartalma teljesen más), és ugyanúgy anyagi jellemző. Mindezek a folyamatok vákuumban (10^{-6} kPa) játszódnak le [35, 38].

A tömegspektrometria univerzális analitikai módszer, gyakorlatilag minden anyagra jelet ad. Kiválóan alkalmas kvalitatív, minőségi meghatározásra. Kromatográfiával összekapcsolva kitűnően kiegészítik egymást. A kromatográfia elvégzi az anyagok szétválasztását és mennyiségi meghatározását, míg a tömegspektrográf azonosítja a molekulákat.

A kromatográffal való összekapcsolásnál gondot jelent, hogy amíg a kromatografálás atmoszférikus nyomáson, addig a tömegspektrometria vákuumban történik. Emellett zavaró lehet a vivőgáz jelenléte, mivel jelet kelt, ráadásul a molekulák döntő többségét adja. Így sok esetben szükséges a vivőgáz eltávolítása, és ezáltal a minta mérendő komponenseinek feldúsítása.

A GC-MS módszer előnyei tehát az univerzalitás, az, hogy igen bonyolult összetételű mintákra is alkalmazható és a legkisebb kimutatható mennyiség 10^{-12} - 10^{-15} g. Emellett azonban bonyolult felépítésű, és éppen ezért igen drága módszer.

Hővezetőképességi detektor/katarométer (thermal conductivity detector, TCD)

A katarométerek működése azon alapul, hogy a különböző gázok hővezetőképessége különböző [35-37]. Ha egy vezető szálra áramot kapcsolunk, akkor felmelegszik és beáll egy hőmérsékleti egyensúly a környezet és a szál között. Ha más gáz veszi körül, akkor a szál hőmérséklete és ezáltal ellenállása megváltozik, ami mérhető.

Általában van egy referencia- és egy mérőág. A referenciaágra csak a vivőgáz jut, míg a mérőágba az oszlopról lejövő gáz. A referenciaág feladata, hogy a térfogatáram ingadozásokat kompenzálja. Mindkét ágban két-két elektromosan fűtött volfrám vagy platina szál van, melyeket Wheatstone-hídba kapcsolnak. A módszer nagyon érzékeny a térfogatáram megváltozására mellett a hőmérsékletingadozásra is, ezért fontos a pontos temperálás.

A katarométerek voltak a gázkromatográfia legkorábbi detektorai. Egyszerű felépítésűek, olcsók, univerzálisak. Viszont kimutatási határuk csak kb. 10^{-6} g.

A fotoakusztikus spektroszkópia, mint a kromatográfia detektora

A kromatográfiában a PA detektálás nem tartozik az elterjedt módszerek közé, elenyésző számú publikáció foglalkozik ezzel a témával. Egy konkrét példa Zharov és társai munkája, még a '80-as évek elejéről [39]. Ők többek között butanol és xilol izomerek detektálására használták. Munkájukban bemutatták a spektroszkópai detektálás előnyeit, ami lehetővé teszi az izomerek szétválasztását is.

Emellett Bicanic és munkatársai is foglalkoztak ezzel a témával [40]. Ők FID-del hasonlították össze. A két detektor által kapott eredmények megegyeztek, így bebizonyosodott, hogy a PA spektroszkópia alkalmas gázkromatográfias detektálásra.

Egy harmadik publikáció, amely a folyadék szétválasztási technikák lézer alapú, nem fluoreszcens detektálási módjait foglalja össze, szintén említi a fotoakusztikát, de csak mint standard minták megmérésére alkalmazott módszert [41].

Összefoglalásként elmondható, hogy bár a kromatográfiában nem elterjedt a PA detektálás, mégis ígéretesnek tűnik. Működéséhez nem kell speciális gáz (például hidrogén), viszonylag egyszerű felépítésű és a szelektivitás is növelhető vele. Az utóbbi évtizedbeli fejlődésnek köszönhetően pedig nem csupán laboratóriumi körülmények között

alkalmazható. Kimutatási határa (ppm-ppb tartomány) is vetekszik a standard detektálási módszerekével.

II.3. A benzol és a toluol, mint szennyező anyagok

A benzol, etil-benzol, toluol és xilolok, összefoglaló néven BTEX, az aromás szénhidrogének csoportjába tartoznak. Kémiai szerkezetük alapja a benzolgyűrű, melyhez metil- vagy etilcsoport kapcsolódik. A benzolgyűrűt hat szénatom alkotja és telítetlensége ellenére is igen stabil. A BTEX-ek illékonyak, vízben kismértékben oldódnak. Egészségügyi szempontból veszélyesek. Irritatívak, ill. idegrendszer károsítók, emellett a benzol még bizonyítottan karcinogén is (leggyakrabban leukémiát okoz) [42, 43].

A földfelszín közelében és a légkörben természetes forrásból nem fordulnak elő. A vegyiparban fontos alapanyagok, oldószerek; forrásuk a kőolaj. A benzin aromás tartalmának következtében az utak mellett nagyobb koncentrációk mérhetőek a levegőben [44, 45]. Nagy BTEX forrás a földgáz és kőolajipar, ezen belül is a földgáz-előkészítési technológiákban használt glikolregenerálók.

II.3.1. Az aromásokra vonatkozó hatásági előírások

Az EU 2008/50/EK irányelve az aromások közül csak a benzolra határoz meg határértékeket [46]. A kiindulási max. $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ -t kell fokozatosan 0-ra csökkenteni. A VM (Vidékfejlesztési Minisztérium) 4/2011 rendelete órás túréshatárt is megállapít, ez $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [47]. A rendelet egyes légszennyezőkre ún. tervezési irányértéket szab meg. Ez lehet 24 órára és 60 percre vonatkozó; toluolra 200 ill. $600 \mu\text{g}/\text{m}^3$, míg xilolokra 60 ill. $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Ezek, mind az EU-s, mind a magyar határértékek az immisszióra vonatkoznak.

A VM rendelete általános technológiai kibocsátási határértékeket is megszab (ez már emisszióra vonatkozik). A toluolt és a xilolokat a szerves anyagok C osztályába sorolja, ami az jelenti, hogy ha a légszennyező anyag tömegárama meghaladja a 3 kg/h -t akkor a szennyező anyag koncentrációja max. $150 \text{ mg}/\text{m}^3$ lehet (3 kg/h alatt levegőtisztaság-védelmi alapbejelentést kell tenni). Ez a határérték nemcsak egyes szennyezőkre, hanem azok összegére is vonatkozik. Benzolra a tömegáram $0,01 \text{ kg/h}$, míg a határérték $5 \text{ mg}/\text{m}^3$.

Az Egyesült Államokban már 1990-ben meghatározták a Clean Air Act Amendments-ben, hogy egy pontforrás éves kibocsátása a felsorolt veszélyes anyagokra összesen maximum 25 t lehet, és ezen belül egyik konkrét anyag mennyisége sem haladhatja meg a 10 t -t [48].

II.3.2. Az aromások mérésének lehetőségei

BTEX környezeti levegőben való mérésének általános módja az aktív [49-53] vagy passzív [52-56] mintavételezés, majd gázkromatográfiás meghatározás laboratóriumban. Mindkét mintavételezésnél valamilyen adszorbenst, általában aktív szén változatokat (Chromosorb, Charbograph, Charbopack), ritkábban Tenax-ot használnak. Aktív mintavételezés esetén adott térfogatú mintát szívnak át az adszorberen, míg passzív mintavételezésnél a molekuláris diffúzió a hajtóerő. A vett minták feltárásának szintén több módja lehet: vegyszeresen [49-51] vagy termikus deszorpcióval [54, 55]. Az ilyenfajta mintavételezésnek az a nagy előnye, hogy terepre csak magát az adszorbert kell elvinni, sok mintavevő kihelyezhető egy időben. Hátránya, hogy nem szolgáltat valós idejű eredményt és az időfelbontása sem túl jó (néhány óra, akár több nap).

Környezeti levegő mérésére gyakran használatosak a BTEX monitorok, mint a Chrompack CP 7001 [53, 56], vagy airmoBTX 1000 [57]. Ezekben a műszerekben a mintavevő egység (ált. aktív mintavevő) és a gázkromatográf ötvözve van, így valós idejű adatokat szolgáltat. Viszont jóval drágább ilyen műszereket kihelyezni minden egyes mérési pontra. Annál is inkább, mert a gázkromatográfiás résznek általában hőmérséklet kontrolláltnak kell lennie, illetve a detektáláshoz speciális gázra (pl. He vagy H₂) van szükség.

Folyadékban való mérés esetén is igen gyakori a kromatográfiás meghatározás, csak a mintavételezések különbözőek. Benzinben jellemző a közvetlen mintabeadás, mindenféle előkészület nélkül [58, 59], míg vízben való mérésnél a mérendő anyagok gázfázisba való átvitele és a gázfázis mérése jellemző [60-63].

Aromások vízben való mérésére alkalmaztak spektroszkópiai módszereket is. Camou és munkatársai egy olyan eljárást fejlesztettek ki, mellyel 50 ppb a legkisebb kimutatható benzolkoncentráció vízben [64]. Az eljárás alapja az, hogy inert gázt buborékoltatnak át adott térfogatú folyadékmintán („bubbling extraction”) és ezt a gázt mérik UV spektroszkópiával. A módszer jól működik, ha csak benzol van a vízben. Azonban a szelektivitása nem túl jó, ha más aromások is jelen vannak. Ennek javítására továbbfejlesztették a módszert oly módon, hogy a gázfázisba való átvitelt membránon keresztül történő diffúzióval oldották meg [65]. A diffúzió sebessége anyagfüggő, ami megfelelően szelektívvé teheti az eljárást. Hátránya, hogy a diffúzió kisebb felületen történik, ezért a legkisebb kimutatható koncentráció kb. kétszerese az előzőnek.

Vogt és munkatársai is egy UV spektroszkópiás módszert dolgoztak ki, aromások mennyiségének szennyvízben történő meghatározására. A különböző anyagok szétválasztására spektroszkópiai megoldást dolgoztak ki, melynek lényege hogy a spektrumokat úgy veszik fel, hogy a hullámhosszat szinuszosan modulálják. Kimutatási határuk néhány 10 µg/l [66]

A szegedi Fotoakusztikus Kutatócsoport tagjai már korábban is foglalkoztak benzollal és toluollal. Először olyan mérési elrendezést fejlesztettek ki, amellyel 0,3-1 mg/l pontossággal tudtak benzolt és toluolt kimutatni vízben. A folyadékból egy membránon keresztül átdiffundáltak az aromások a gázfázisba és ebben történt a mérés. Az egyensúlyi koncentráció beállításához kb. 40 perc kellett [67]. Később néhány század µg/l kimutatási határt érték el adszorpciós eljárással szintén vízben [68]. A szelektivitás azonban egyik esetben sem volt biztosított.

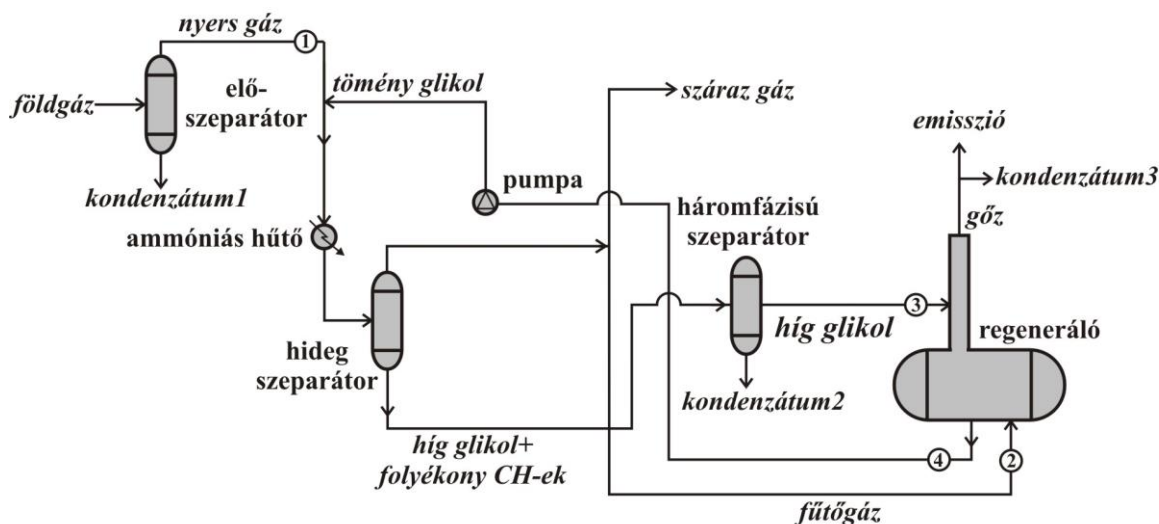
III.3.3. A földgázszerű telephelyek, mint potenciális BTEX emisszió források

A kitermelt földgáz általában a szabványokban előírtnál több vizet tartalmaz, ezért szárító eljárásoknak kell alávetni. A túl sok víz elsősorban technológiai problémákat okozna: a gázszállító csövekben hidrát dugók képződnének, illetve gyorsabban korrodálódnának a csövek [69].

A földgáz szárítására többféle módszer létezik [69, 70], a leggyakoribbak az abszorpció és az adszorpció [71], de megemlíthető még a membrános eljárás [72, 73] is. Abszorpció esetén folyékony szárítószer alkalmaznak, amely az esetek döntő többségében trietilén-glikol, ritkábban di-, esetleg tetraetilén-glikol (rövidítéseik rendre TEG, DEG, TREG). Létezik monoetilén-glikolos (EG) technológia is, melynek célja nem a szárítás, hanem az, hogy a gázt szállítható állapotba hozzák, így az EG csak mint hidratosodást gátló inhibitor van jelen.

Mivel a későbbiekben bemutatott műszerrel egy EG-t alkalmazó telephelyet vizsgáltunk, ezért részletesebben csak a monoetilén-glikolos eljárást mutatom be, a konkrét MOL telephely példáján keresztül (6. ábra). A kutakról érkező nyers földgáz először egy előszeparátorra jut (általában 20 bar nyomás), ahol az adott hőmérsékleten és nyomáson szabad víz és a folyékony szénhidrogének leválnak (kondenzátum1). Következő lépésben az előszeparátorból távozó nedves, nyers gázba tömény glikolt porlasztanak, majd ez a keverék az ammóniás hűtőre jut. Az ammóniás hűtő a gáz harmatpontját -5°C-ra állítja be, és a beporlasztott glikol feladata, hogy megakadályozza az ezen a hőmérsékleten

kicsapódó víz fagyását. A következő lépés a hideg szeparálás (20 bar, -5°C), ahol a szárított gázból leválasztják a folyadék fázist, ami tartalmazza a vizes fázist (híg glikol) valamint a kicsapódó nagyobb szénatomszámú szénhidrogén frakciót. A gáz ezután a gázfeldolgozó technológia következő állomására jut, valamint a glikolregeneráló fűtőgázát szolgáltatja. A folyadékfázis egy hőcserélőn halad keresztül (nincs az ábrán jelölve), ahol felmelegszik $25\text{--}30^{\circ}\text{C}$ -ra, és utána a háromfázisú szeparátorra kerül (~ 4 bar). Itt három fázis válik szét: a vizes (híg glikol) és a folyékony valamint gáz halmazállapotú szénhidrogének. A nyomáscsökkenés miatt gázfázis is keletkezik, de viszonylag kis mennyisége miatt a folyékony szénhidrogénekkel együtt távozik (kondenzátum2). A szeparálóból kilépő híg glikol a regenerálóba kerül, ahol mivel lobbanás- és forráspontja nagyobb, mint a víz forráspontja, ezért gyakorlatilag kiforralják belőle az oldott víz egy részét (a víztartalom 30%-ról 20%-ra csökken). A kiforralt, tömény glikolt visszaforgatják a folyamatba. A gőz a páracsővön keresztül távozik, mely több méter hosszú, így a végére a gőz lehűl, a folyadék egy része (kondenzátum3) kicsapódik, ami a hulladékgyűjtőbe (szloprendszer) kerül, míg a maradék gőz a légkörbe távozik.



6. ábra: A földgáz-előkészítés folyamata a MOL telephelyén. (1-4: a későbbiekben bemutatásra kerülő mérések mintavételi helyeit jelölik. 1: nyers gáz – előszeperator után, de glikolbeporlasztás előtt, 2: száraz gáz – a regeneráló fűtőgázaként, 3: híg glikol – közvetlenül a regeneráló előtt, 4: tömény glikol – közvetlenül a regeneráló után)

A glikolos technológiák egyik nagy problémája a BTEX emisszió. A földgáz természetes módon tartalmaz aromás szénhidrogéneket $\mu\text{g/l}$ - mg/l nagyságrendben [74]. Ezek egy része a kondenzátumokban megjelenik, viszont mivel a glikolban (akár EG, DEG, TEG vagy TREG) nagyon jól oldódnak [74, 75], ezért a víz mellett a BTEX is feldúsul benne. A regenerálás során legnagyobb részük gőzfázisba, és így az atmoszférába kerül, mivel igen illékonyak és vízben kevésbé oldódnak.

A BTEX emisszió csökkentésének szükségessége az utóbbi kb. 20 évben, a környezetvédelem előtérbe kerülésével fogalmazódott meg. Lehetséges megoldás, ha a regenerálás során keletkező gázokat elégetjük, vagy kondenzáljuk [74, 75]. Égetéskor másodlagos problémaként megjelenik az égéstermékek kérdése, míg kondenzálásnál a keletkező folyadék tárolását kell valahogyan megoldani. Ezért gyakorlatilag mindenki inkább a folyamat optimalizálására törekszik, ami nagyon összetett feladat. A cél, hogy minél kevesebb legyen a BTEX emisszió, emellett azonban fontos, hogy a szükséges víztartalom-csökkenés is megtörténjen. Például hiába tudjuk, hogy EG-ben oldódnak legkevésbé az aromások, és ezért a TEG-et helyettesíthetnénk vele, ha azt is tudjuk, hogy kevésbé hatékonyan lehet regenerálni, mivel alacsonyabb hőmérsékleten bomlik el; és illékonyabb is, ami miatt nagyobb a glikol veszteség, amelyet pótolni kell [74].

Az emisszió meghatározására nem létezik standard módszer. A három leggyakrabban alkalmazott eljárás a következő: TCC (**t**otal **c**apture **c**ondensation, „teljes befogásos kondenzáció”), ARL (**a**tmospheric **r**ich/**l**ean glycol sampling, „atmoszférikus híg/tömény glikol mintázás”) és PRL (**p**ressurized **r**ich/**l**ean glycol sampling, „nyomás alatti híg/tömény glikol mintázás”). TCC esetében a regenerálóból távozó gőzt lehűtik és mind a kondenzálódó szénhidrogéneket, mind a vizet, mind a maradék gázt analizálják. Hátránya, hogy nehéz pontosan meghatározni a távozó gőz mennyiségét. ARL és PRL esetében is mindkét glikolt mintázzák, meghatározzák a BTEX koncentrációikat, és tömegáramuk ismeretében a távozó BTEX mennyiségét kiszámolják. A különbség a minták nyomásában van [75, 76].

Az optimalizálásban nagy segítséget jelentenek a szimulációs programok. Vannak kifejezetten erre a célra fejlesztett szoftverek (GRI-GlyCalc, Gas Technology Institute), illetve olyanok is, melyekkel a kőolaj- és földgázipar számos más technológiai lépését is szimulálni lehet (HYSYS, Aspen Technology Inc.; ProMax, Brian Research & Engeneering Inc.).

BTEX emisszió szempontjából (is) leginkább a TEG-es szárítókkal foglalkoznak. A TEG-es technológiában egy érintkeztető van, ahol a nyers gáz felfelé áramlik, és ellenáramban beporlasztják a glikolt. Az adszorpciós oszlop tetején lép ki a szárított gáz, az alján pedig a híg glikol. A glikol egy flash tartályba jut, ahol kilevegőztetik, hogy az elnyelődött szénhidrogének eltávozzanak. Végül a regenerálóba kerül a glikol, majd vissza az érintkeztetőbe. Az emissziót befolyásoló tényezők a modellek alapján: BTEX mennyisége a nyers gázban (ez nem változtatható), glikol keringési sebesség (kisebbel is el

lehet érni a megfelelő harmatpontot, és akkor kevesebb BTEX nyelődik el), érintkeztető hőmérséklete és nyomása, flash tartály paraméterei [75, 77-79].

EG-os technológiákkal elvétve foglalkoznak a szakemberek. Mindössze egy tanulmányt találtam, amely az ilyen típusú technológia modellezésével foglalkozik [80]. Azonban még az általában használt EG-s egységek is más felépítésűek, mint amit korábban bemutatam. A hideg szeparátorban általában három fázis válik szét, a vizes-glikolos folyadék, a folyékony szénhidrogének, valamint a gáz. A tanulmány rávilágít arra, hogy a modellezésekben döntő fontosságú a hidegszeparátorban kialakuló gőz-folyadék-folyadék egyensúly. A legpontosabb szoftvernek a HYSYS bizonyult, a „Glycol” elnevezésű kiegészítő csomag használatával, bár 2,5 kPa-nál kisebb nyomáson hibás eredményt adhat.

III. CÉLKITŰZÉSEK

III.1. Nagy koncentrációban hidrogént tartalmazó gázban metán, vízgőz, szén-dioxid és szén-monoxid koncentrációjának meghatározására alkalmas fotoakusztikus műszer fejlesztése

A MOL egyik kísérleti laboratóriumában hulladék, vagyis másra már nem használható folyékony szénhidrogének hidrogénezésével, és ezáltal hasznosítható anyagok előállításával kísérleteznek. A folyamat optimalizálásához a körülményeket (nyomás, hőmérséklet, térfogatáram, katalizátor) változtatják, és a végterméket analizálják. A hidrogénezés első lépésében a telítetlen kötések telítődnek. További hidrogénfelvétel csak úgy lehetséges, ha a szénlánc eltörik. Ha egy C-atom szakad le, akkor metán keletkezik. Amennyiben az eredeti molekula O-atomot is tartalmazott, úgy szén-dioxid és -monoxid, valamint vízgőz keletkezésére is lehetőség van. A cél azonban nem e kis molekulák, hanem cseppfolyós anyag, vagyis nagyobb molekulák létrehozása. A CO, CO₂ és H₂O abszolút hulladékok, semmire nem használhatók, emellett az utóbbi kettő üvegházgáz is. A metán elégethető, de túlságosan hidrogénfogyasztó a keletkezése, így elsősorban gazdasági okokból nem kívánatos előállítása. Az előbb felsorolt melléktermékként keletkező kis molekulák mennyiségének monitorozásával a folyamat optimalizálhatóvá válik. A végtermék gázfázisa 80-95% hidrogént, emellett 0-5% metánt, szén-dioxidot, szén-monoxidot és vízgőzt tartalmaz (valamint valamennyi nagyobb szénatomszámú szénhidrogént is).

Az analízishez gázkromatográfot használnak, amivel több probléma is van. Egyrészt vízgőz kimutatására alkalmatlan a módszer. Másrészt az optimalizáláshoz folyamatos, valós idejű adatokat szolgáltató módszer kellene, aminek a kromatográf nem felel meg. Ezzel a mérés úgy történik, hogy mintát vesznek, azt beadagolják a műszerbe, majd kb. 1 óra múlva megkapják az adatokat. Természetesen a kapott információ nem csak az előbb felsorolt négy komponensre vonatkozik, az analízis teljes körű. Az optimalizáláshoz azonban elég lenne a négy komponensről valós idejű, folyamatos adatokat tudni.

Célul tűztem ki egy olyan műszer kifejlesztését, amely képes hidrogén vivőgázban 0,05 V/V% kimutatási határral metán-, szénmonoxid- és széndioxid-, valamint 0,01 V/V% kimutatási határral vízgőz-koncentrációt meghatározni folyamatos üzemmódban.

III.2. A földgáz-előkészítési technológiában használt glikolregenerálók benzol és toluol emissziójának meghatározása

A MOL szakemberei azzal keresték meg kutatócsoportunkat, hogy egy etilén-glikol regeneráló BTEX emisszióját szeretnék folyamatosan nyomon követni. Ehhez olyan műszerre van szükségük, amely folyamatosan BTEX koncentráció meghatározásra képes, mind gáz, mind folyadék (glikol) mintákban. Az emisszió értéke a glikolokban történő koncentráció és térfogatáram mérésével kiszámolható (ld. 28. oldal, ARL módszer). A többi koncentráció adat, valamint az egyéb működési paraméterek ismeretében a földgáz-előkészítési folyamat optimalizálhatóvá válik.

	nyers gáz	szárított gáz	konden- zátum2	híg glikol	tömény glikol	konden- zátum3
	V/V%	V/V%	g/l	mg/l	mg/l	mg/l
benzol	0,0092 (~320 µg/l)	0,0049 (~145 µg/l)	11,5	300	33,6	39,6
toluol	0,0042 (~175 µg/l)	0,0035 (~145 µg/l)	5,85	85,9	14,6	20,2
etil-benzol	0,0016	<0,001	0,124	0,84	0,21	0,63
m-, p-xilol	0,0019	0,0011	0,462	2,83	0,76	2,72
o-xilol	0,0012	<0,001	0,123	0,91	0,29	1,28
egyéb alkilbenzolok	-	-	-	1,97	1,81	2,12
N₂	0,968	0,933	-	-	-	-
CO₂	2,74	2,82	-	-	-	-
C₁	84,7	85,7	-	-	-	-
C₂	5,29	5,16	-	-	-	-
C₃	3,24	3,02	-	-	-	-
1-C₄	1,00	0,897	-	-	-	-
n-C₄	1,19	0,995	-	-	-	-
i-C₅	0,371	0,228	-	-	-	-
n-C₅	0,297	0,161	-	-	-	-

1. táblázat: Gázkromatográfiás elemzés a vizsgálni kívánt földgáz-előkészítő közegeiről. (Az elnevezések követik a 6. ábra jelöléseit.)

A MOL szakemberei által elvégzett előzetes mérés eredményei (1. táblázat) azt mutatták, hogy a BTEX-ek közül a benzol és a toluol a domináns főképp a glikolokban. Az emisszió a glikolokban mért koncentrációkülönbségből adódik, amely benzol esetén 266,4 mg/l, toluol esetén 71,3 mg/l, míg a xilolokra összesen csupán 2,69 mg/l, ami azt mutatja, hogy az emisszióban is a benzol és a toluol domináns. Emellett környezetvédelmi szempontból is ezek a legproblémásabbak. Ezért a mérendő komponensek számát lecsökkentettük kettőre: benzol és toluol.

Célul tűztem ki egy olyan műszer kifejlesztését, amely képes folyadék és gázmintákban benzol- és toluolkoncentrációt kvázi folyamatosan meghatározni robbanásveszélyes környezetben.

Részcélok:

- a szelektív mérési elv kiválasztása, kipróbálása, a mérés paramétereinek optimalizálása;
- a prototípus elkészítése, kalibrációja és terepi alkalmazhatóságának bizonyítása;
- a prototípus felmerülő problémáinak megoldása;
- emisszió számolása a műszer által szolgáltatott adatok alapján.

IV. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

Az első alfejezetben a hidrogénezési kísérlethez, míg a másodikban a földgáz-előkészítési folyamat benzol és toluol emissziójának méréséhez fejlesztett műszert mutatom be.

IV.1. Nagy koncentrációban hidrogént tartalmazó gázban metán, vízgőz, szén-dioxid és szén-monoxid koncentrációjának meghatározására alkalmas fotoakusztikus műszer fejlesztése

A fejezetben az összes koncentráció, melyet %-ban adok meg térfogatszázalékban (V/V%) értendő.

IV.1.1. A tervezés során felmerült, megoldandó problémák

A mérés 80-95 % hidrogénben történik, így ennek a gázösszetételnek megfelelő kamrát kellett tervezni. A kutatócsoport által rendszerint használt kamrák (2. ábra) nitrogénben, környezeti levegőben vagy földgázban való mérésre optimalizáltak. A hang terjedési sebessége 80-95 % hidrogénben kb. négyszer nagyobb, mint az előbb felsorolt gázokban. A cél azonban az volt, hogy a rezonanciafrekvencia továbbra is 4-5000 Hz körül legyen, mivel itt a legnagyobb a mikrofon érzékenysége (3. ábra).

Négy komponens koncentrációját kellett meghatározni, minél kevesebb számú lézer alkalmazásával. A lézerszám minimalizálásának gyakorlati oka van, a rendelkezésünkre álló elektronikai egység csak két lézert tud vezérelni.

A keresztérzékenységek lehetőségét is számba kellett venni. Jelen esetben várható volt, hogy a vízgőz és a metán abszorpciós vonalai átfednek.

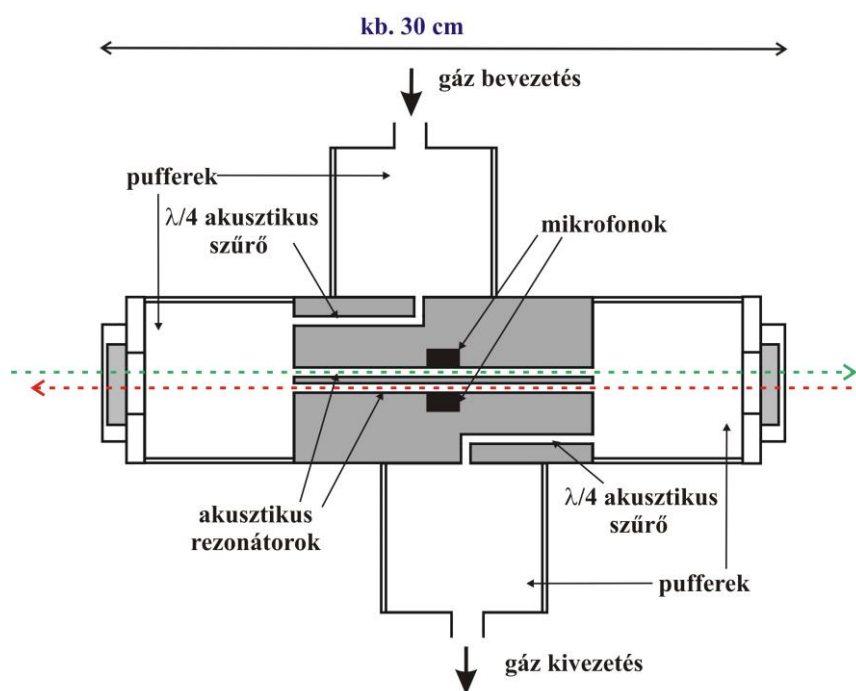
Ismert, hogy a mikrofon érzékenysége és a kamrakonstans is frekvenciafüggő. A rezonanciafrekvencia erősen függ a gázösszetételtől, amely jelen esetben széles tartományban változhatott, így a rezonanciafrekvencia is (akár több 1000 Hz). Vagyis az átviteli függvényt (TF) mindenképpen meg kellett határozni.

A tapasztalat az, hogy a modulációs frekvencia függvényében az azonos hullámhosszhoz rendelhető lézerhőmérséklet kis mértékben változik. Széles frekvenciatartományt feltételezve ezt a jelenséget is számba kellett venni.

IV.1.2. A műszer felépítése

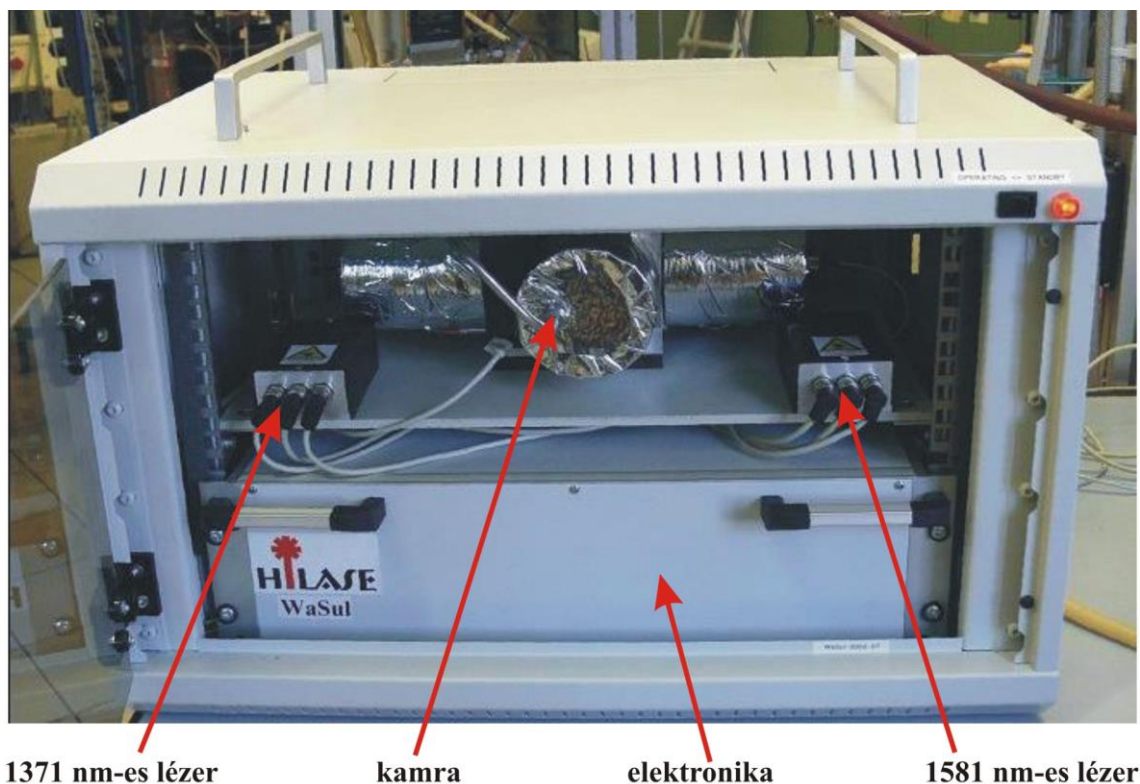
A fejlesztett rendszer felépítése megfelel az általános konstrukciónak (1. ábra), azzal a különbséggel, hogy két fényforrást alkalmaztam. Az egyik diódlézer 1371 nm központi hullámhosszú, 20 mW teljesítményű, vízgőz- és metánmérésre alkalmas (NLK1E5E1AA, NEL Inc.). A másik lézer 1581 nm központi hullámhosszú, 40 mW teljesítményű, szén-monoxid és szén-dioxid mérésre alkalmas (FOL15DCWD-A82-18960-A, Fitel Inc.).

Az alkalmazott PA kamrát a 7. ábra mutatja. Méreteit tekintve kb. 30×20×7 cm-es, a rezonátorcsövek hossza 12,6 cm, átmérőjük 4 mm. Rozsdamentes acélból készült. Mérési tapasztalatok alapján (két hónap időtartamú, folyamatos kísérleti laboratóriumi használat után az azonos koncentrációkra kapott jelek >10%-kal csökkentek) később a mikrofonokat 30 µm vastagságú rozsdamentes acélmembránnal zártam el a kamra belső terétől, így akadályozva meg, hogy a gázeleggyel, amely bediffundálva a műanyag membránba károsítja azt, közvetlenül érintkezzen. A kamra egy 50 W-os fűtőpatronnal fűthető, hőmérsékletét 50°C-ra stabilizáltam. Hőszigetelését 1 cm vastagságú habszivaccsal oldottam meg.



7. ábra: A műszerben használt fotoakusztikus kamra sematikus rajza. A piros és zöld szaggatott vonalak a lézernyalábok útját jelölik.

A 8. ábrán a műszer fényképét láthatjuk. Egy standard 19" 7U rack szekrénybe építettem be a műszert.

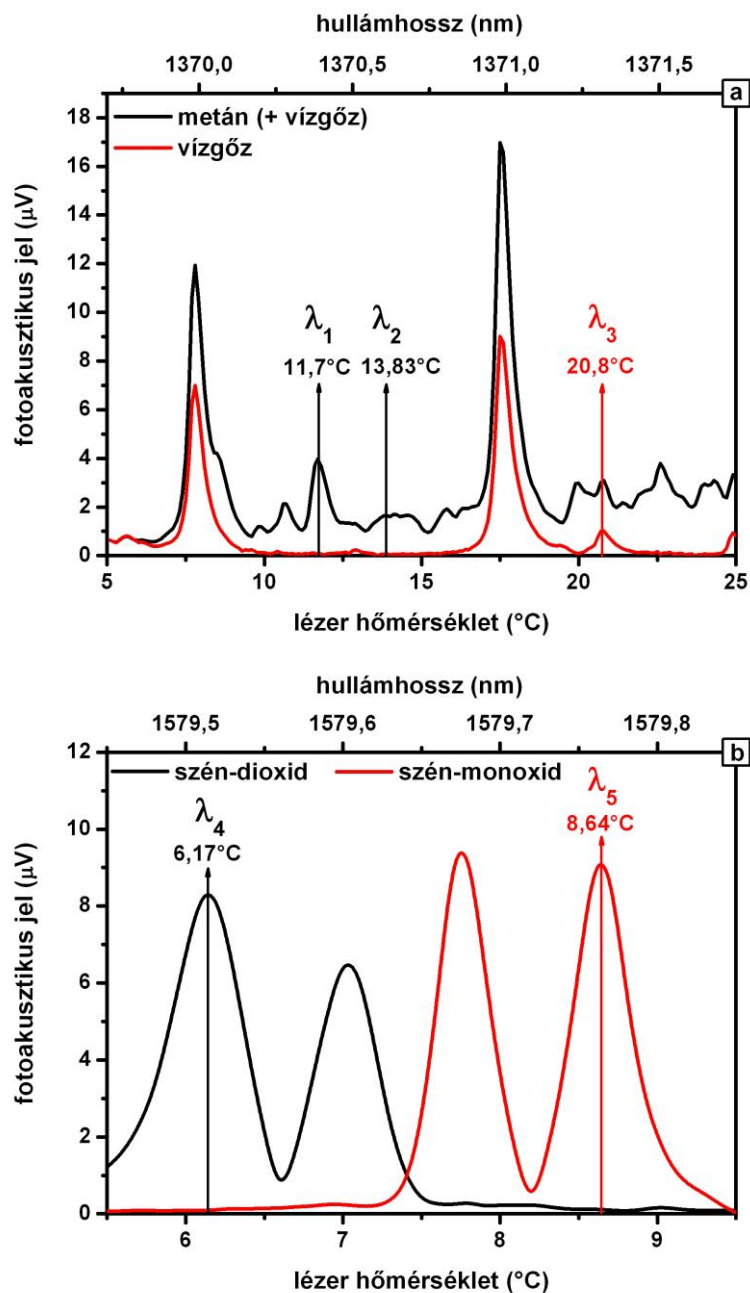


8. ábra: A rack szekrénybe beépített műszer a fontosabb alkatrészek feltüntetésével.

IV.1.3. A mérési elv optimalizálása

Első lépésként a mérési hullámhosszakat határoztam meg, a hangolást a lézerhőmérséklet változtatásával végeztem, Peltier-elem segítségével. Az 1371 nm központi hullámhosszú lézer esetében (9.a ábra) amplitúdómodulációt alkalmaztam. A vízgőz spektrumot hidrogén áramoltatása mellett vettem fel. A vízgőznek a lézer hangolási tartományában erős abszorpciós vonalai vannak, így a kamra és a csövek falán még a kiszáritás előtt jelen lévő vízből származó vízgőznél többet nem kellett a kamrába juttatni. A metán spektrumot 5 % metán jelenlétében, szintén hidrogén vívőgázban vettem fel. A vízgőz abszorpciós vonalak ebben a spektrumban is megjelentek. A nagyobb szénatomszámú szénhidrogén (C_{2+}) frakció elnyelése háttérszint eltolásként jelenik meg ezen a hullámhossztartományon, mivel a nagy molekulák abszorpciós vonalai kiszélesedve széles abszorpciós sávokat alkotnak. Mint azt az irodalmi áttekintésben írtam, az állandó háttér abszorpció hatása kiküszöbölhető lenne hullámhossz-moduláció alkalmazásával, azonban ez jelen esetben nagyon zsúfolttá tenné a spektrumot (megkétszereződne a csúcsok száma) és elveszne a lehetőség, hogy a C_{2+} frakció koncentrációját megbecsüljük. A szén-monoxid és -dioxid spektrumokat (9.b ábra) szintén külön 5-5 % CO ill. CO_2 jelenlétében, hidrogén vívőgázban vettem fel az 1581 nm központi hullámhosszú lézerrel,

hullámhossz-moduláció alkalmazásával. A felső tengelyeken a HITRAN adatbázis alapján beazonosított hullámhossztartományt tüntettem fel [81].

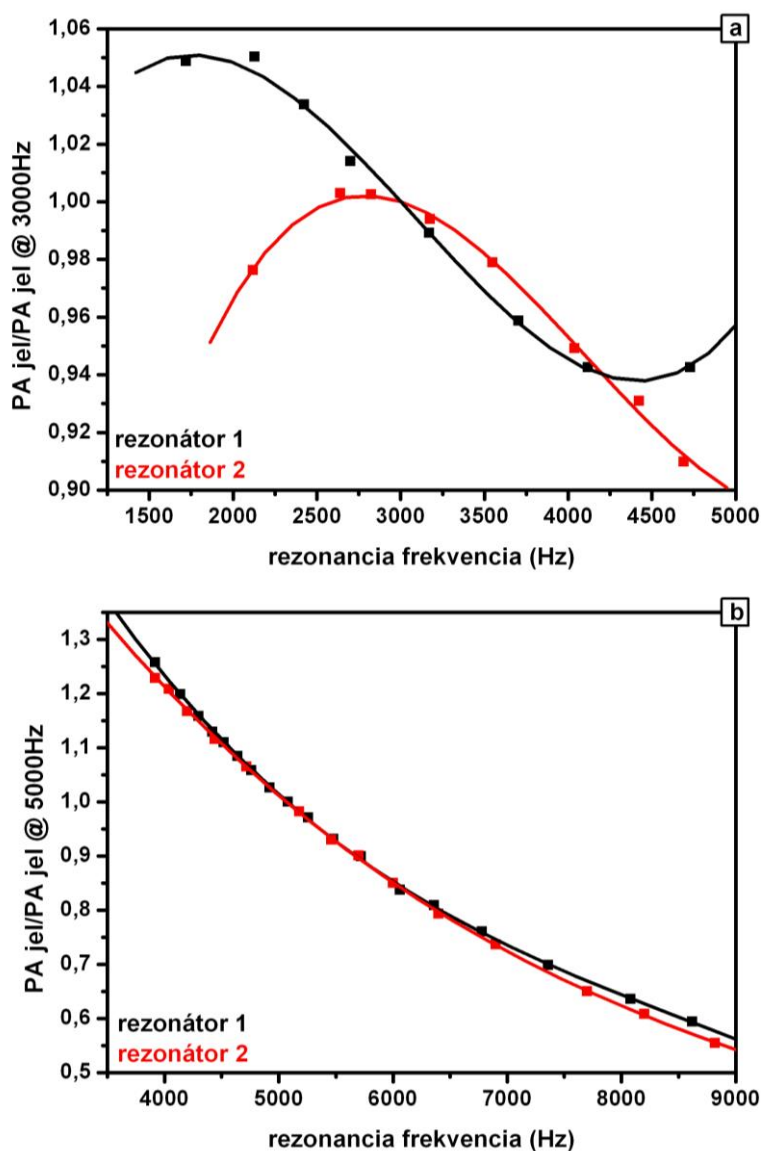


9. ábra: A spektrumok a kiválasztott hullámhosszakkal, *a*: 1371 nm központi hullámhosszú lézer esetén, *b*: 1581 nm központi hullámhosszú lézer esetén.

A vízgőz koncentrációjának mérésére a λ_3 hullámhosszat választottam ki. Látható, hogy két sokkal erősebb abszorpciós vonala is van a vízgőznek ezen a hullámhossztartományon, azonban tudva a méréstartományt (akár 1 % vízgőz is jelen lehet), a túlvezérlés elkerülésére ezt a gyengébb abszorpciós vonalat választottam. A metán koncentrációját a λ_1 hullámhosszon mért PA jelekből, a λ_2 hullámhosszon mért PA jellel

való korrekció után számoltam. A λ_2 hullámhosszon való mérés a C_2+ , valamint a metán és vízgőz keresztérzékenységének kiküszöbölésére szolgált. A szén-dioxid mérésére λ_4 , szén-monoxidra λ_5 hullámhosszakot választottam.

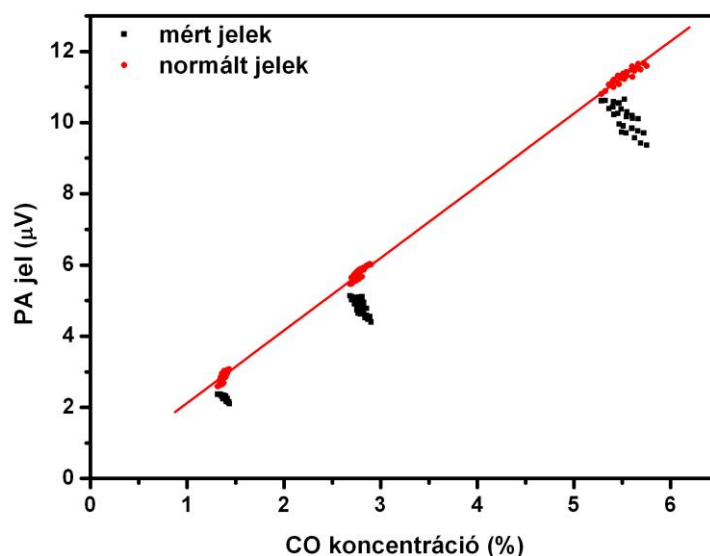
A rezonátorok átviteli függvényét (TF a (2) egyenletben) meghatároztam a következőkben leírt módon. Állandó hangforrást hoztam létre a kamrán belül úgy, hogy a lézer(ek) fényét a rezonátor(ok) falára irányítottam. A lézer(ek)e)t olyan hullámhosszra hangoltam, ahol egyik gázkomponensnek sincs elnyelése. Különböző rezonanciafrekvenciák, azaz különböző hidrogén-metán keverékek (hidrogéntartalom: 50-100 %) mellett mértem a PA jelet. Membránnal felszerelve (10.a ábra) és membrán nélkül (10.b ábra) is meghatároztam a TF-eket.



10. ábra: A rezonátorok átviteli függvénye, a: elválasztó membrán használatával, b: membrán nélkül. Rezonátor 1: az 1371 nm, rezonátor 2: az 1581 nm központi hullámhosszú lézernyaláb halad rajta keresztül.

Megállapítható, hogy míg membrán nélkül a két rezonátor átviteli függvénye gyakorlatilag azonos, addig membrán jelenlétében eltérést tapasztalható. Emellett a membrán a rezonanciafrekvencia-tartományt is eltolta, mivel 100 % hidrogénben membrán nélkül 9000 Hz körüli, addig membránnal csak 5000 Hz. Ennek oka az, hogy a membrán megváltoztatta a rezonátor akusztikus tulajdonságait. Így egy átlagos összetételű gázban az ideális 5000 Hz-ről kb. 3000 Hz-re tolódott el a rezonanciafrekvencia, ami tolerálható mértékű, a mikrofon érzékenységeinek frekvenciafüggéséből adódó jelcsökkenést okoz.

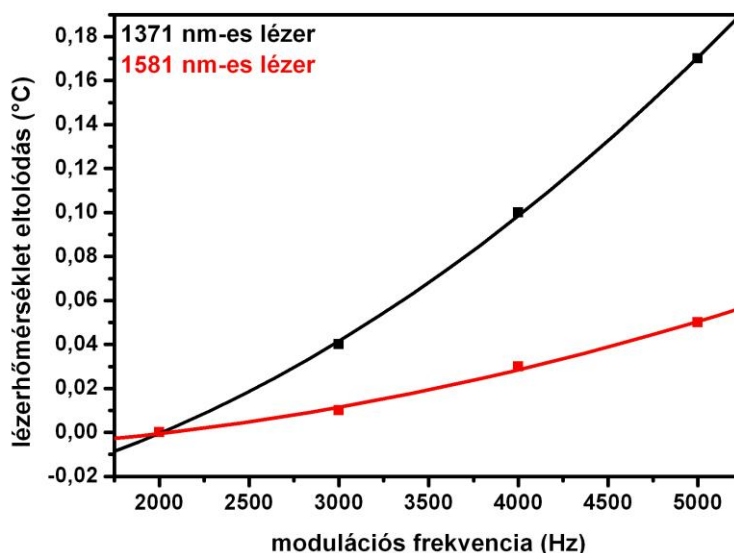
Az átviteli függvény alkalmazásának, vagyis a normálásnak a jelentőségét a 11. ábra szemlélteti. Az ábrán egy membrán nélküli kamrában történt kalibráció eredményét láthatjuk. A kalibráló gáz összetétele pontról pontra változott egy előre meghatározott sorozat alapján (ld. részletesebben később). A CH_4 , CO és CO_2 térfogatáramát változtattam, miközben a hidrogén és a C_2+ frakció reprezentálására szolgáló etán térfogatárama állandó volt. A rezonanciafrekvencia 5200 Hz és 7300 Hz között változott. A mért jeleket elosztottam az adott frekvenciához tartozó normálási faktorral, melyet az átviteli függvényről olvastam le. A jelek csak a normálás hatására illeszkednek egy egyenesre.



11. ábra: A normálás hatása a mért jelekre.

Meghatároztam az azonos hullámhosszhoz rendelhető lézerhőmérsékleteket a modulációs frekvencia függvényében a következő módon: különböző modulációs frekvenciák mellett meghatároztam az ugyanazon abszorpciós vonal maximumához tartozó lézerhőmérsékletet. A modulációs frekvencia nem feltétlenül egyezett meg a

rezonanciafrekvenciával, mivel most nem a PA jel nagysága volt a kérdéses, csak az, hogy mely lézerhőmérsékleten van maximuma. Az eredmények a 12. ábrán láthatók. A 2000 Hz-en kapott lézerhőmérsékletet vettem kiindulásnak, és ehhez képest adtam meg az eltolódást. Az eltolódás mértékét csak egy hullámhosszon határoztam meg, feltételezve, hogy az egész hangolási tartományra érvényes.



12. ábra: Az azonos hullámhosszhoz rendelhető lézerhőmérséklet eltolódása a modulációs frekvencia függvényében.

A tendenciát, vagyis hogy nagyobb modulációs frekvencián magasabb lézerhőmérséklet tartozik ugyanazon hullámhosszhoz, alátámasztja a Fitel Inc. szakembereinek véleménye is. Kisebb modulációs frekvencián az effektív dióda áram nagyobb, vagyis jobban felmelegszik a dióda, ami nagyobb hullámhosszat eredményez. Ugyanahhoz a hullámhosszhoz tehát alacsonyabb frekvencián jobban le kell hűteni a lézerdiódát. Ezzel magyarázható az is, hogy az 1581 nm-es lézer esetében kisebb változást tapasztaltunk, mivel azt hullámhossz-modulációval használtuk.

IV.1.4. Kalibráció

A kalibrációhoz különböző összetételű gázkeverékeket állítottam elő a következő gázokat felhasználva: hidrogén, metán (0-5 %), szén-monoxid (0-5 %), szén-dioxid (0-5 %), valamint etán és/vagy propán a nagyobb szénatomszámú szénhidrogének reprezentálására. A vízgőztartalom pontos beállításához a hidrogént telítettem szobahőmérsékleten egy gázmosó segítségével, majd egy hőcserélővel adott hőmérsékletre

hűtöttem. A Clausius-Clapeyron egyenlet felhasználásával a vízgőz koncentrációja megadható [82]. Azért csak a hidrogén áramot nedvesítettem, mert a többi gáz reakcióba léphet a folyékony halmazállapotú vízzel. Az össztérfogatáram max. 500 cm³/perc volt. A térfogatáramokat tömegáramlás-szabályozókkal állítottam be, melyeket előtte hitelesített buborékos áramlásmérővel kalibráltam az adott komponensre. A térfogatáramokból koncentrációkat számoltam.

A koncentrációk meghatározására a következőkben közlök egy példát. A beállított térfogatáramok legyenek metánra 4 cm³/perc, szén-dioxidra 2 cm³/perc, szén-monoxidra 4 cm³/perc, hidrogénre 300 cm³/perc, etánra 7,5 cm³/perc; a hőcserélő hőmérséklete 5°C, vagyis a vízgőz koncentrációja a hidrogénben 9037,84 ppm. Az áramlásmérők hitelesítése alapján a tényleges térfogatáramok metánra 3,34 cm³/perc, szén-dioxidra 1,09 cm³/perc, szén-monoxidra 4,29 cm³/perc, hidrogénre 283,53 cm³/perc, etánra 3,65 cm³/perc. A vízgőz térfogatáramát a következő módon tudjuk kiszámolni:

$$\frac{9037,84 \cdot 10^{-6} \cdot 283,53}{1 - 9037,84 \cdot 10^{-6}} = 2,59 \text{ cm}^3/\text{perc.}$$

A koncentrációkat a következő módon kapjuk meg:

$$c_x = \frac{x_{\text{komponens}} \cdot \text{térfogatárama}}{\text{össztérfogatáram}} \cdot 100.$$

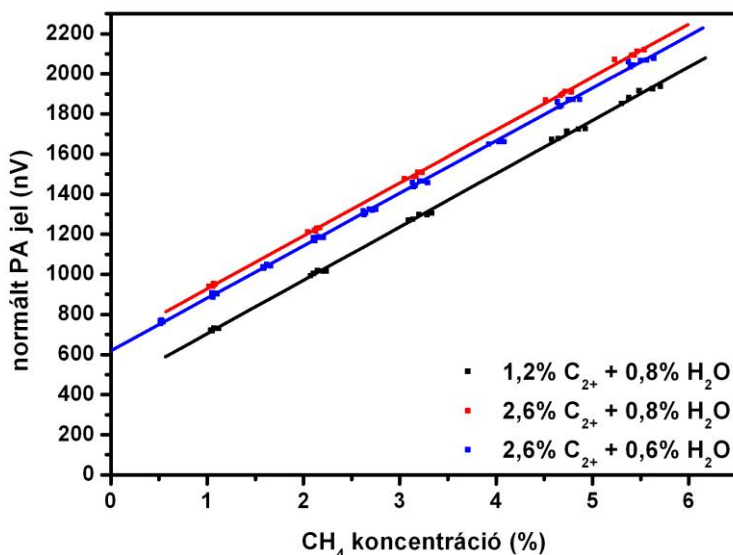
Így metánra 1,12 %, szén-dioxidra 0,36 %, szén-monoxidra 1,44 %, hidrogénre 94,99 %, etánra 1,22 %, vízgőzre 0,87 % adódik.

A 11. ábrán a CO koncentrációja 1,4 %, 2,8 % és 5,6 % körül változik. Az egyes pontcsoportok esetén a CO térfogatárama azonos volt, azonban mivel a többi komponens térfogatárama változott, ezért kismértékben a CO koncentrációja is.

Az egyes gázkeverékek előállítása automatikusan történt egy előre meghatározott sorozat szerint. A tömegáramlás-szabályozók vezérlését egy LabView programmal (National Instruments), számítógépről irányítható egység végezte. Az egyes gázkeverékekhez tartozó térfogatáramok beállítása után az elektronikai egység kapott egy jelet a programtól, melynek hatására elindította a rezonanciafrekvencia-keresést, mindaddig, míg kétszer egymás után ugyanazt nem mérte. Ez jelezte azt, hogy a gázkeverék összetétele állandóvá vált. Ezután a különböző hullámhosszakon lemérte a PA jeleket. A mérés után a program továbblépett a következő gázkeverékre.

A kalibrációk során szén-monoxid és szén-dioxid esetén nem tapasztaltam keresztérzékenységet, vagyis a kiválasztott hullámhosszon csak az adott komponens nyel el. Ellenben metán és vízgőz esetén van keresztérzékenység, ezt szemlélteti a 13. ábra. A három különböző kalibráció meredekségei azonosak, tengelymetszeteik azonban

különböznek, melyet a jelen lévő vízgőz és nagyobb szénatomszámú szénhidrogének okoznak. (A C_{2+} és vízgőz mennyisége csak közelítő érték, természetesen kis mértékben azok is változtak.)



13. ábra: Metán kalibráció λ_2 hullámhossz esetén, membránnal.

A 2. táblázatban összegeztem a kalibrációk eredményeit. Végeztem mérést úgy, hogy nem volt jelen C_{2+} (a vízgőz-koncentráció változása pedig elhanyagolható volt), így λ_1 -en és λ_2 -n pontosan meg tudtam határozni a rendszer érzékenységét metánra. A keresztérzékenységeket úgy határoztam meg, hogy csak a zavaró komponens (pl. C_{2+} esetén az etán) koncentrációját változtattam. Így persze a mérendő komponens koncentrációja is változott, de a kiértékelésnél ezt figyelembe vettem, vagyis pl. λ_1 -en és λ_2 -n a mért jelből kivontam a metán által okozott jelet. A maradék jelet okozta a C_{2+} . Látható, hogy a C_{2+} frakció hatása háttérszint eltolás az 1371 nm központi hullámhosszú diódalézer hangolási tartományán, mivel mindhárom hullámhosszon azonos érzékenységeket kaptam. A vízgőz hatása szintén háttérszint eltolás λ_1 és λ_2 hullámhosszakon.

lézer	hullámhossz	érzékenység (nV/%)				
		CO	CO ₂	H ₂ O	CH ₄	C ₂₊
1371 nm	λ_1	0	0	232	260	174
	λ_2	0	0	232	103,2	174
	λ_3	0	0	4660	0	174
1581 nm	λ_4	0	96,8	0	0	0
	λ_5	115,2	0	0	0	0

2. táblázat: A műszer érzékenysége (a kalibrációs egyenes meredeksége) az egyes komponensekre a kiválasztott hullámhosszakon, membránnal.

A táblázat adatai alapján felírhatunk öt egyenletet (minden hullámhosszra egyet). Összesen öt ismeretlenünk (CO, CO₂, H₂O, CH₄ és C₂₊ koncentráció) van, így az egyenletrendszer megoldható. A CO és CO₂ koncentrációja egyértelműen megadható a számukra kiválasztott hullámhosszon mért jelekből. CH₄ esetében tudjuk, hogy a két hullámhosszon, ahol van elnyelése (λ_1 és λ_2), az érzékenységek aránya 2,5 $\left(= \frac{260 \text{ nV}/\%}{103,2 \text{ nV}/\%} \right)$. Vagyis, ha a két hullámhosszon mért jelet (x: λ_1 -en mért jel, y: λ_2 -n mért jel) azonos nagyságú háttérjellel (h) lecsökkentjük annyira, hogy arányuk 2,5 lesz $\left(\frac{x-h}{y-h} = \frac{x'}{y'} = 2,5 \right)$, akkor megkapjuk a hasznos jelet (x'), amiből a CH₄ koncentráció számolható, valamint a háttérjelet, melyet a vízgőz és a C₂₊ frakció okoz. Hasonló elven a kapott háttérjelből és a λ_3 -on mért jelből a vízgőz és a C₂₊ frakció koncentrációja megadható.

A legkisebb kimutatható koncentrációkat (MDC: **m**inimum **d**etectable **c**oncentration) is meghatároztam úgy, hogy vettem a háttérjel szórásának (σ) háromszorosát, és azt elosztottam az érzékenységgel ($MDC = 3\sigma/m$). A 3. táblázatban összegeztem a kapott értékeket, ahol összehasonlítóképpen feltüntettem a membrán nélküli kamrára vonatkozóan is σ -t, az MDC-ket, valamint az érzékenységeket (m). CO esetében a membránnal ellátott és membrán nélküli eset összehasonlítása nem lehetséges, ugyanis a mérési hullámhosszak különböznek. Membrán nélküli esetben 7,77°C lézertemperáskleten

mértem (ld. 9.b ábra, λ_5 előtti abszorpciós vonal), de ekkor kismértékű keresztérzékenységet tapasztaltam a CO₂-vel.

	σ (nV)	CO	CO ₂	H ₂ O	CH ₄	C ₂₊
membránnal	5	m (nV/%)				
		115,2	96,8	4660	260	174
		MDC (%)				
		0,13	0,16	$3 \cdot 10^{-3}$	0,06	0,09
membrán nélkül	27	m (nV/%)				
		2070*	1500	94700	5180	3180
		MDC (%)				
		0,039	0,054	$8,55 \cdot 10^{-4}$	0,016	0,025

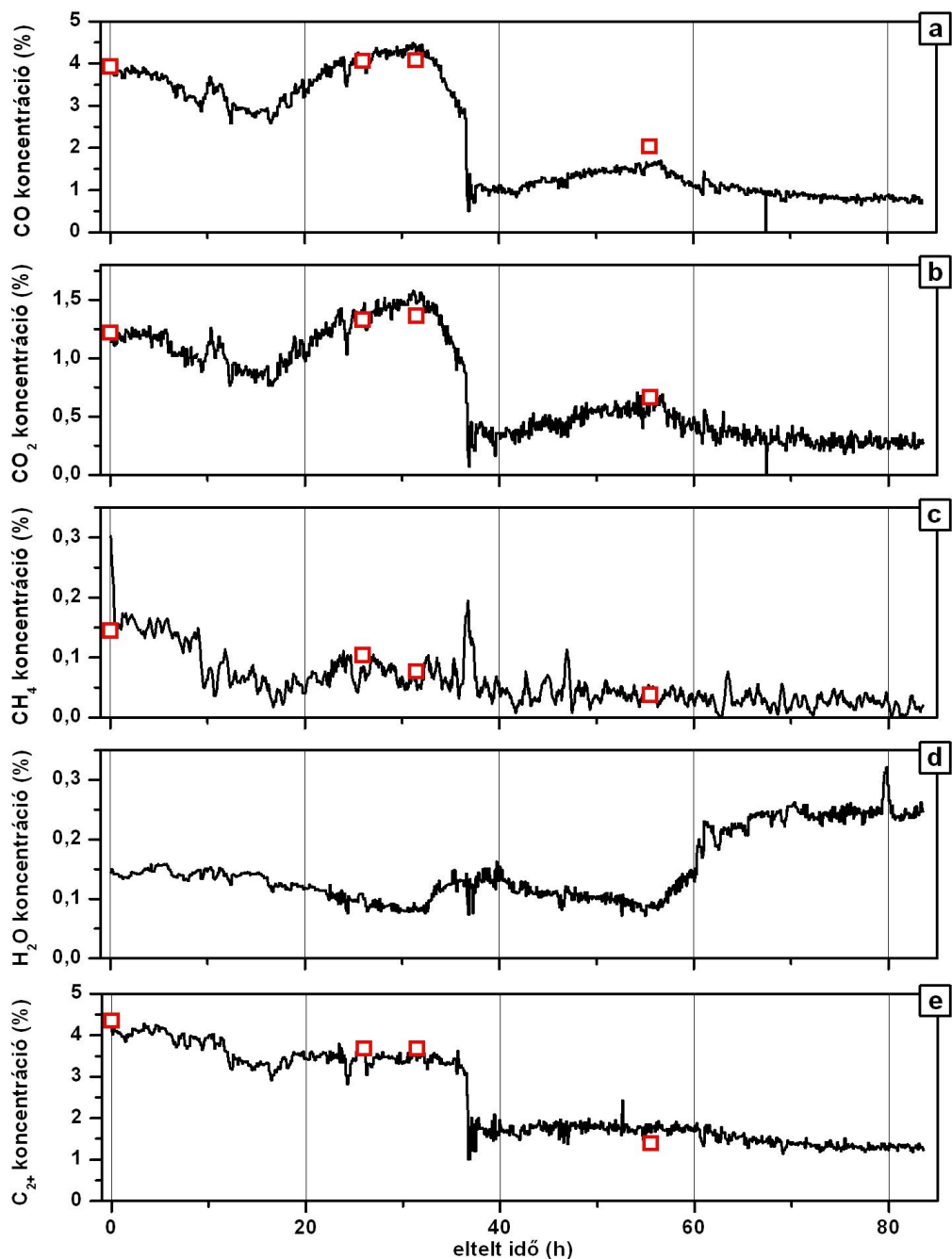
3. táblázat: A legkisebb kimutatható koncentrációk, érzékenységek és zaj a membránnal ellátott és membrán nélküli kamrára. (*7,77°C lézerhőmérsékleten)

A zaj a membrán nélküli kamrában ~5-ször nagyobbak adódott, míg az érzékenységek 15-20-szor nagyobbak, mint membrán használatával. E kettő eredményeképpen membrán nélkül 3-3,5-szer kisebb MDC-eket kaptam. A célul kitűzött pontosságnak a membrán nélküli felelne meg, azonban hosszú távú stabilitása nem megfelelő. Tesztmérések alapján, mint azt már említettem, a rendszer érzékenysége az idő előrehaladtával fokozatosan csökkent. Az MDC-eket és a hosszú távú stabilitást figyelembe véve a membrános megoldás ajánlott. Az MDC-k nagyobb átlagolási idő alkalmazásával csökkenthetők.

A műszer mérési ciklusa a következő: először rezonanciafrekvenciát keres (λ_3 hullámhosszon), amíg kétszer egymás után ugyanazt nem méri (20 Hz-es pontosság); másodszor az 1371 nm központi hullámhosszú lézert hangolja a különböző hullámhosszakra, és minden hullámhosszon öt mérési pontot vesz fel (egy mérési pont átlagolási ideje ~12 s, így egy hullámhosszon ~1 percre tart a mérés); harmadszor ugyanezt teszi az 1581 nm-es lézere. Végül az egy hullámhosszon mért jeleket átlagolja, korrigálja a megfelelő normálási faktorról, majd koncentrációkat számol. Az egész ciklus kb. 7 perc alatt lefut. Mivel a kísérleti elrendezésből adódóan a koncentrációk viszonylag lassan változnak, ezért ez az idő akár a többszörösére is növelhető.

IV.1.5. Próbamérés

Több mérést is folytattunk a MOL kísérleti laboratóriumában, ezek közül egyet ismertetek (14. ábra). A mérés csaknem 4 napig tartott folyamatosan. A 36-37. óra körül láthatóan valamilyen jelentős változás történt a kísérlet paramétereiben, de a műszer gyorsan reagált.



14. ábra: Párhuzamos mérés a fotoakusztikus rendszerrel (fekete vonal) és a gázkromatográffal (piros négyzet). a: szén-monoxid, b: szén-dioxid, c: metán, d: vízgőz, e: nagyobb szénatomszámú szénhidrogének.

Közben négyszer vettek mintát a keletkező gázból a MOL szakemberei gázkromatográfiás analízis céljából. A gázkromatográf típusa: HP 5890 Series II, TCD detektorral; kolonnák: SIL 5-CB, Hayesep R, N-octane Porasil C és Molsieve 5A. A kromatográfiás és fotoakusztikus spektroszkópián alapuló mérések jó egyezést mutattak.

Vízgőz esetében a kromatográfia nem alternatív módszer, így csak fotoakusztikus mérésekből származó adataink vannak.

Az eredmények tézispontszerű megfogalmazása

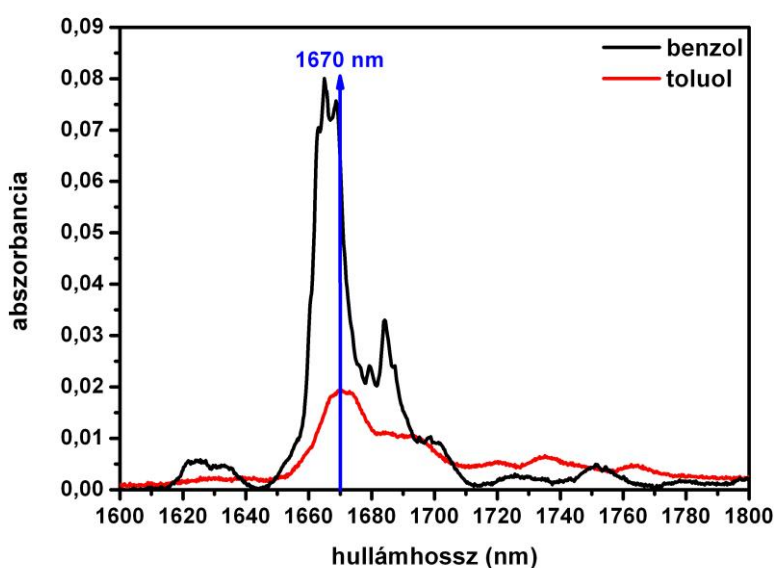
1. Nagy koncentrációban (>80%) hidrogént tartalmazó, széles tartományban változó összetételű gázban multikomponens analízisre alkalmas fotoakusztikus mérőműszert fejlesztettem. Kidolgoztam egy módszert, mellyel az olyan mérések is kiértékelhetők, ahol a gázösszetétel-változás miatt nagy mértékben változik a mérési frekvencia is. Az általam javasolt eljárás alapja az, hogy az egyes rezonátorokban mért jeleket az adott rezonátor átviteli függvényével normáljuk [19].

2. A multikomponens analízisre alkalmas fotoakusztikus műszert minden mérendő komponensre kalibráltam. A metán, a vízgőz és a nagyobb szénatomszámú szénhidrogének esetében spektrális keresztérzékenységet tapasztaltam, amit három hullámhosszon történő méréssel küszöböltem ki. A legkisebb kimutatható koncentráció szén-monoxidra 0,13 V/V%, szén-dioxidra 0,16 V/V%, metánra 0,06 V/V%, vízgőzre $3 \cdot 10^{-3}$ V/V%, a nagyobb szénatomszámú szénhidrogének frakciójára 0,09 V/V% volt. A műszer ipari körülmények közötti alkalmazhatóságát gázkromatográfal végzett párhuzamos méréssel igazoltam [19].

IV.2. A földgáztisztítási technológiában használt glikolregenerálók benzol- és toluolemissziójának meghatározása

IV.2.1. Előzetes mérési eredmények

A fejlesztés során a kutatócsoport korábbi eredményeiből indultam ki. Rendelkezésemre állt a benzol és toluol 1600-1800 nm-es hullámhossztartományban felvett spektruma (15. ábra), amely alapján azt a következtetést lehetett levonni, hogy mindkét komponens esetében a legjobb kimutatási határt az 1670 nm körüli hullámhossztartományban lehetne elérni.

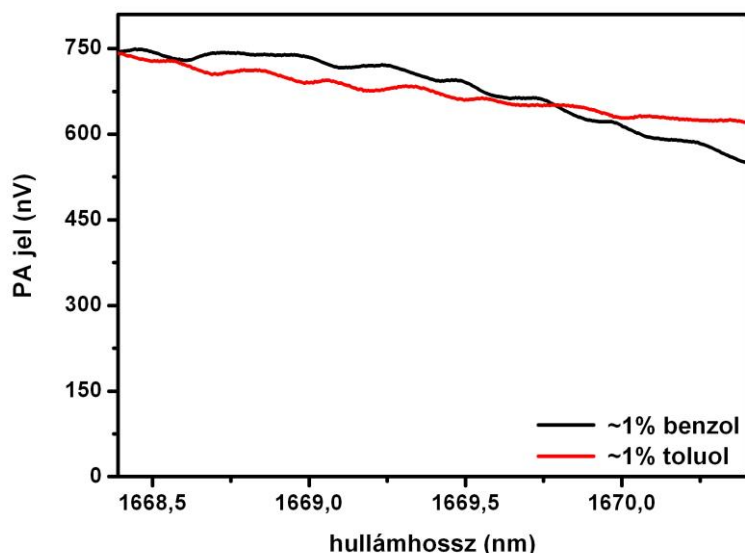


15. ábra: A benzol és toluol FTIR spektruma telített gőzben [83].

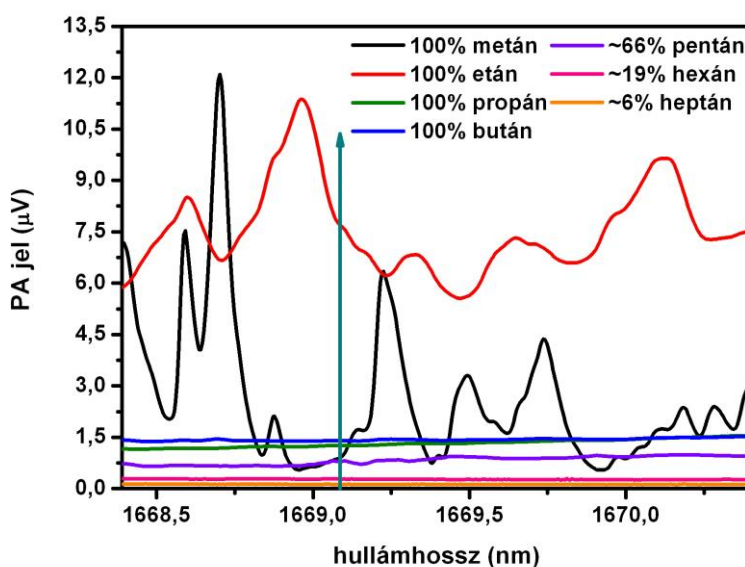
A kutatócsoport foglalkozott korábban vízből és levegőből benzol és toluol kimutatásával, melyhez egy NEL gyártmányú 1670 ± 1 nm-en sugárzó diódalézeret használtak (NLK1U5E1AA) [68]. Mivel a kutatás a lézert alkalmasnak találta a feladatára, ezért én is ezt a lézert használtam. Ugyanebben a munkában a víz esetén nem közvetlenül a folyadékban, hanem a vízmintán átbuborékoltatott gázban végezték a méréseket, mivel a Szegeden fejlesztett fotoakusztikus mérőrendszerek csak gázban való detektálásra alkalmasak. A glikolos méréseknél én is ezt a módszert alkalmaztam.

A lézer hangolási tartományán benzol és toluol (16. ábra), valamint metán, etán, propán, bután, pentán, hexán és heptán spektrumokat (17. ábra) vettem fel, mivel ezek azok a komponensek, amelyek előfordulhatnak a földgázban és/vagy a glikolból kihajtott gázban. Pentán-heptán esetében telített gőztérben mértem, míg benzol és toluol esetén a

kamrába cseppentettem a folyadékból 0,5 μ l-t, majd lezártam azt. A mérésekhez az irodalmi összefoglalóban bemutatott fotoakusztikus kamrát alkalmaztam, a lézert amplitúdómodulációval használtam. A hullámhossztartományt a HITRAN adatbázis alapján, a metán spektrum segítségével azonosítottam be [81].



16. ábra: Benzol és toluol spektrumok a lézer hangolási tartományán.



17. ábra: Szénhidrogén spektrumok a lézer hangolási tartományán.

Megállapítható, hogy a metánt és az etánt kivéve a spektrumoknak nincs struktúrája, így nem választhatók el egymástól a komponensek spektroszkópiai úton ezen a hullámhossztartományon. Ez azt jelenti, hogy mindamelllett, hogy az egyéb szénhidrogének

zavarják az aromás meghatározást, még a benzol és a toluol esetében is van spektrális keresztérzékenység.

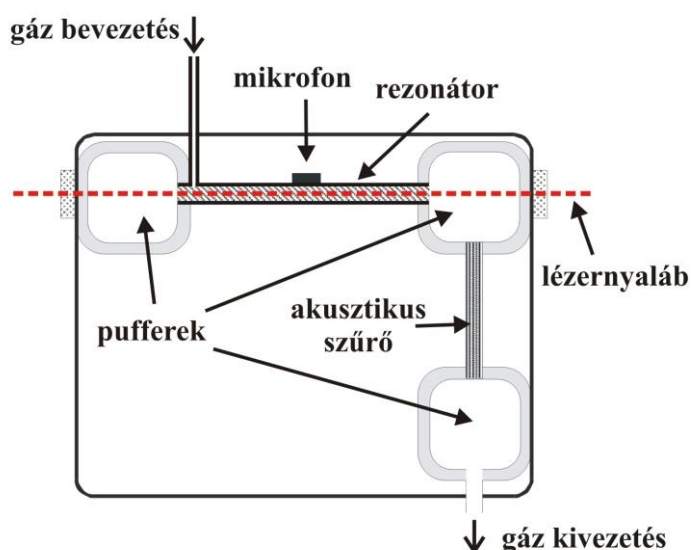
Számítást végeztem annak megállapítására, hogy mekkora mérési hibát okoz ez a keresztérzékenység. Egy glikolregenerálóból származó glikolmintán átbuborékoltatott gázban mértem. A mért jelet összehasonlítottam egy lehetséges toluolkoncentráció jelével, és azt tapasztaltam, hogy a mért jel legalább egy nagyságrenddel nagyobb, ami egyértelműen mutatja azt, hogy ez a spektrális keresztérzékenység további szétválasztás nélkül, csupán fotoakusztikus módszert használva, lehetetlenné teszi a meghatározást ezen a hullámhossztartományon. Azt azonban nem mondhatjuk, hogy nem végez spektroszkópai szűrést a lézer, ugyanis más földgáz komponensek (pl. vízgőz, kénhidrogén, szén-dioxid) nem nyelnek el a kiválasztott hullámhosszon (zöld nyíllal jelölve a 17. ábrán).

A továbbiakban a fotoakusztikus detektálás mellett kromatográfiás elválasztást is alkalmaztam. A pillanatszerű mintabeadagolás követelmény kolonnák esetében, ezt adszorbens használatával oldottam meg, melynek másik feladata az előkoncentráció. Ez az eljárás, mint érzékenységnövelési módszer széleskörűen alkalmazott az analitikában. A kutatócsoport már korábban is alkalmazta ezt a megoldást [14, 68], a benzolos/toluolos kutatásban Carbotrap adszorbenssel. 6 mm külső és 4 mm belső átmérőjű (6/4 mm-es) Pyrex típusú üvegcsövet töltöttem meg én is Carbotrap adszorbenssel 8 cm hosszan; külsejére pedig 0,3 mm átmérőjű fűtőszálal tekertem. Kezdetben más geometriákkal is próbálkoztam, de ez bizonyult a legjobbnak. (Itt említeném meg, hogy a későbbiekben áttértem Carbotrap X használatára, melynek megkötőképessége (benzolra és toluolra) ugyanolyan, mint a Carbotrapé, de megkötőképességének hőmérsékletfüggése minimális, szemben a Carbotrappal (ld. később részletesebben)). Az adszorbens használata is növeli a szelektivitást, ugyanis a Carbotrap csak az 5 szénatomszámú, vagy afölötti szénhidrogéneket köti meg (~ 14 szénatomszámig), így a földgázban legnagyobb mennyiségben jelen lévő metánt és etánt nem dúsítja.

A kolonna kezdetben egy 53 cm hosszú 3 mm belső átmérőjű egyenes üvegcső volt, az előzetes kísérleteket ezzel végeztem. Fűtését szintén köré tekert fűtőszállal oldottam meg. Töltete szilárd hordozóra (Chromosorb PAW, 80-100 mesh) felvitt bis-metoxi-etil-adipát, vegyész kollegák javaslatára [84].

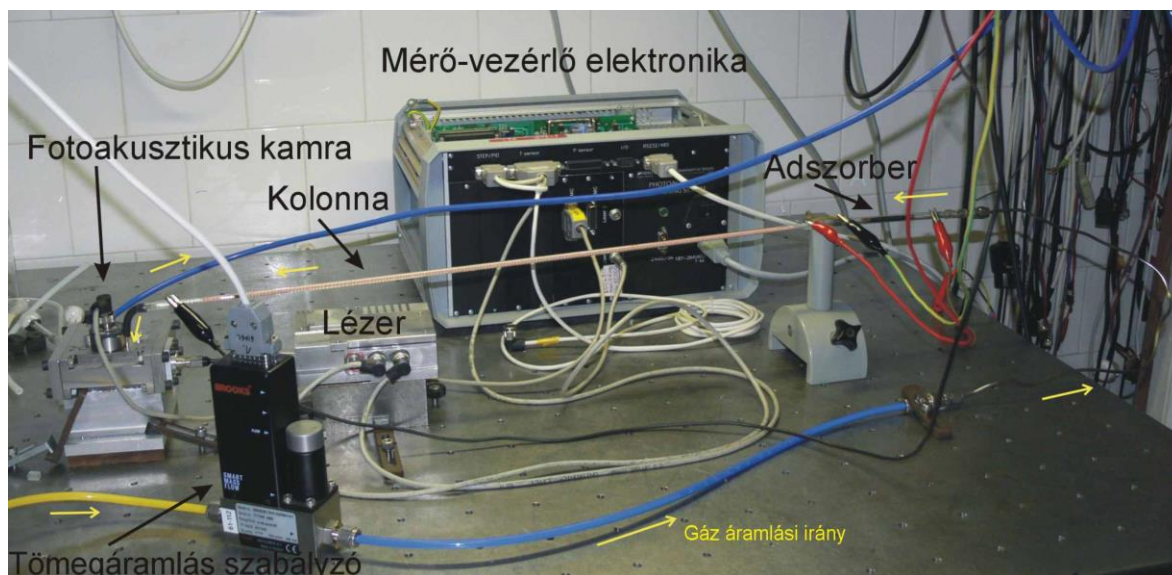
Az előkoncentrációt alkalmazó kutatásokban [68, 85] használt kamrakonstrukciót alkalmaztam én is (18. ábra). Az, hogy a mérendő gáz közvetlenül a rezonátorba jut, és előtte nem áramlik keresztül két puffertérfogaton is, azt eredményezi, hogy

koncentráltabban kerül a detektálás helyére a gáz, így nem szélesen elnyúló csúcsokat kapunk. Mivel maga a fotoakusztikus detektálás ilyenkor maximum néhány $10 \text{ cm}^3/\text{perc}$ vivőgáz térfogatáram mellett történik, ezért az áramlási zaj minimális.



18. ábra: A műszerben használt fotoakusztikus kamra.

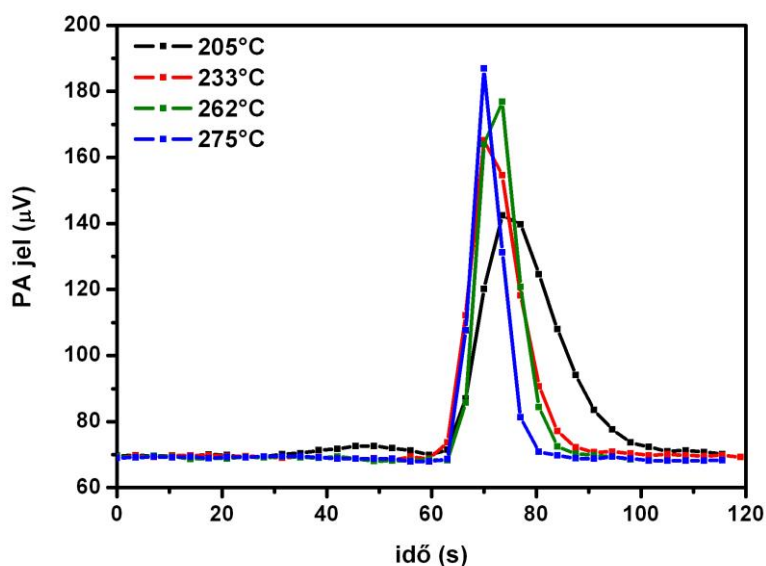
Felépítettem egy egyszerű kísérleti elrendezést, amellyel méréseket végeztem (19. ábra). A fotoakusztikus kamra elé került a kolonna, mely előtt található az adszorber. Vivőgázként nitrogént alkalmaztam, melynek térfogatáramát egy tömegáramlás-szabályozóval lehetett állítani.



19. ábra: Az előzetes mérésekhez alkalmazott kísérleti elrendezés.

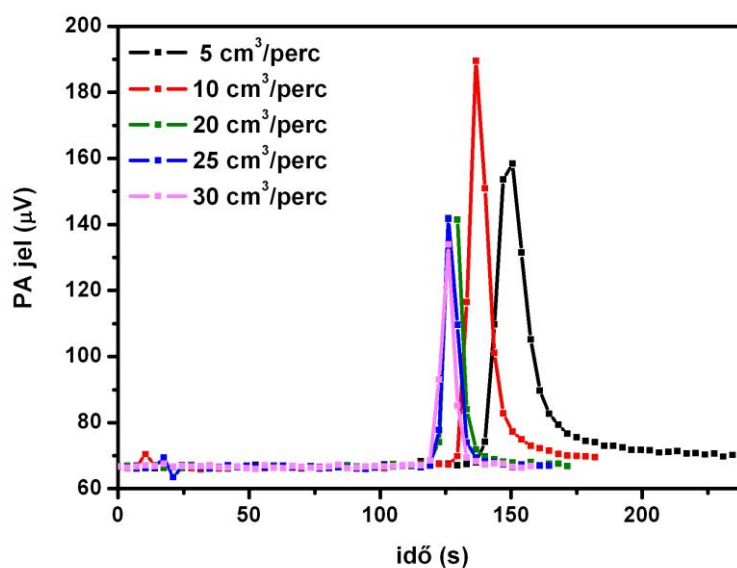
Először optimalizáltam a kísérlet körülményeit. Az adszorber köré tekert fűtőszálra kapcsolt feszültségtől függ, hogy mekkora hőmérsékletre melegszik fel. 24 V 275°C -ra

felmelegíti az adszorbert, ami már megfelelő hőmérséklet a termodeszorpcióhoz (az adszorbens a szobahőmérsékleten megkötött molekulákat hő hatására leadja), de még jóval alatta van a gyártó által megadott maximális hőmérsékletnek (350°C). 275°C fölé nem melegítettem az adszorbert, hogy minél kevésbé ronsoljam. Az adszorberen belül nem egyenletes a hőmérséklet-eloszlás, a fűtőszál közvetlen közelében az átlagos hőmérsékletnél melegebb is lehet. Az optimalizálást úgy végeztem, hogy adott mennyiségű toluolt jutattam az adszorberre, majd különböző hőmérsékletekre felfűtöttem, és 10 cm³/perc tömegáramú nitrogénnel lemostam róla. Az adszorberről egyenesen a kamrába jutott a gáz, a kolonnát kivettem a kísérleti elrendezésből. A 20. ábrán látható, hogy a hőmérséklet növelésével csökken a csúcsok félértékszélessége, 275°C-on ~9 s. (Az összes ezután következő hasonló ábrán az egy mérési pont felvételéhez szükséges idő, vagyis az átlagolási idő 3,5 s.)



20. ábra: Az adszorber hőmérsékletének optimalizálása.

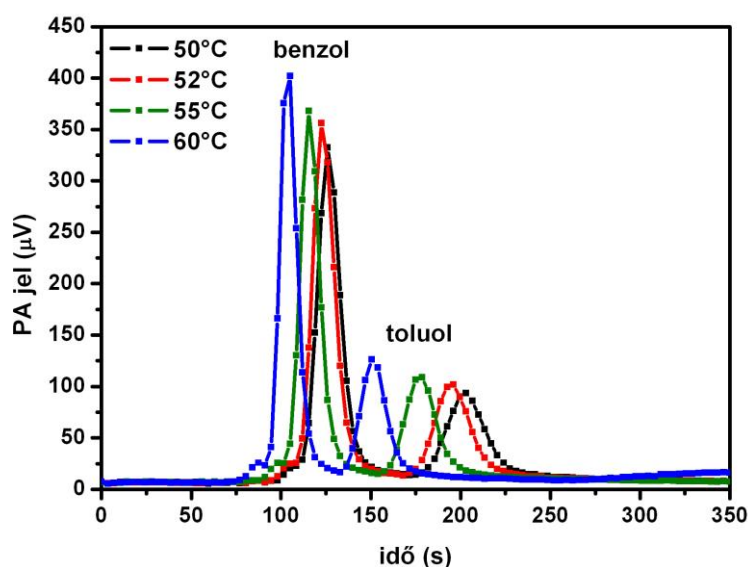
Az optimális vivőgáz térfogatáramnak 10 cm³/perc adódott (21. ábra). A kísérletek során egyforma mennyiségű toluolt juttattam az adszorberre, minden esetben 275°C-on történt a termodeszorpció, és kolonna továbbra sem volt az elrendezésben. 10 cm³/perc-nél nagyobb térfogatáramok esetén a görbe alatti terület kicsi, 10 cm³/perc alatt pedig a félértékszélessége nő meg túlságosan.



21. ábra: A termodeszorpciós görbe különböző vivőgáz térfogatáramok függvényében.

A kolonna hőmérsékletének optimalizálása is megtörtént. A 22. ábrán egy, később a prototípusban, valamint a robbanásbiztos (RB-s) műszerben használt kolonna hőmérsékletének függvényében láthatunk kromatogramokat. A méréseket ugyanazon glikolból vett mintákon azonos paraméterek mellett átbuborékoltatott gázban végeztem. Magasabb hőmérsékleten a csúcsok keskenyebbek, ugyanakkor kevésbé válnak el egymástól, mint alacsonyabb hőmérsékleten. A (7) egyenlet segítségével kiszámoltam a felbontásokat is, 50°C-on ~1,9, 60°C ~1,5. Vagyis célszerű minél alacsonyabb hőmérsékleten tartani a kolonnát. Azonban arra is figyelni kell, hogy a hőmérséklet stabilan tartható legyen, vagyis a környezeti hőmérsékletnél egyértelműen nagyobbak kell lennie. Ennél a konkrét kolonnánál a választott hőmérséklet 52°C lett. A mérőműszerhez készített másik, azonos felépítésű kolonna 60°C-on szolgáltatott az előzővel azonos kromatogramot. Az eltérés oka lehet a töltet kismértékű inhomogenitása, vagy az, hogy a kolonnák felületén nem egyformán helyezkednek el a hőmérsékletérzékelők (ld. később), de egyik sem befolyásolja a mérést.

Az előzetes mérési elrendezésben alkalmazott üveg kolonna hőmérsékletét pontosan nem tudtam meghatározni, a rákapcsolt feszültséget optimalizáltam annyira, hogy a csúcsok megfelelően elváljanak.



22. ábra: A kolonna hőmérsékletének optimalizálása.

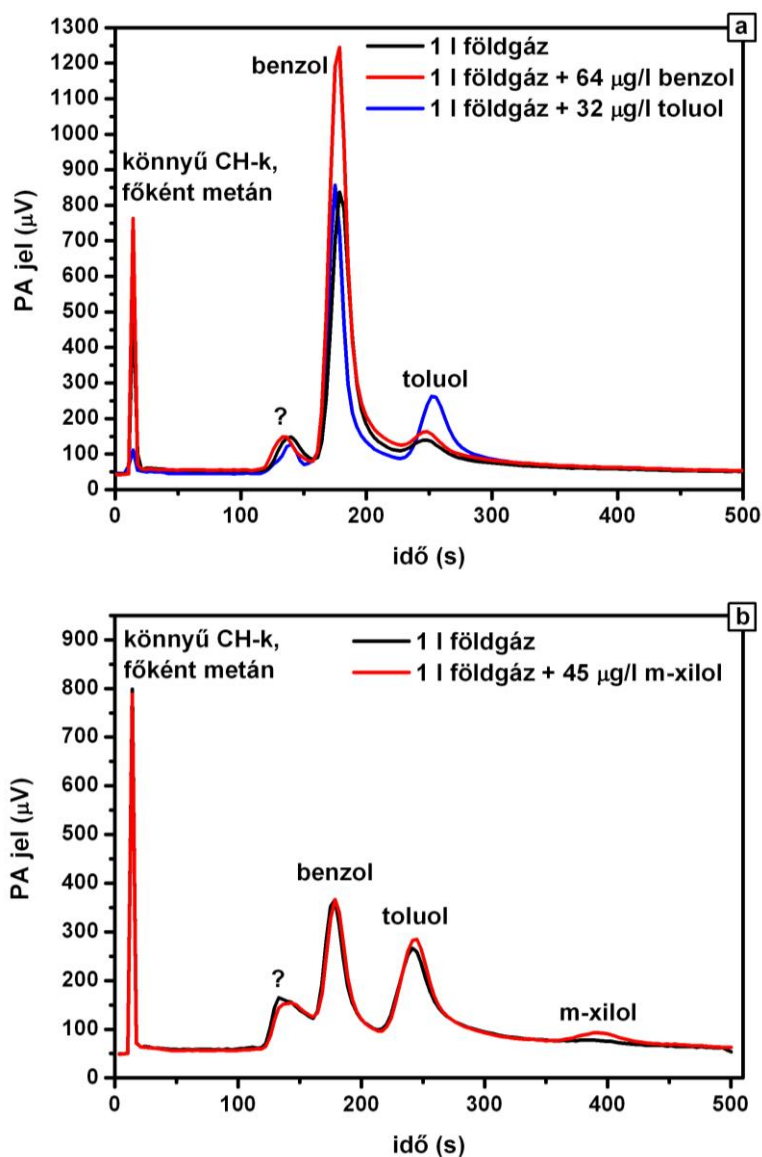
Méréseket végeztem (vezetékes) földgázban, nitrogénben és glikolban oly módon, hogy az adszobert az előbb bemutatott elrendezésből kiemeltem, és vagy adott térfogatú (ált. 1 l) földgázzal rámostam adott mennyiségű benzolt vagy toluolt, vagy adott mennyiségű (ált. 1-2 ml) benzolt és toluolt tartalmazó glikolon adott térfogatú (ált. 1 l) nitrogént buborékolttam át, és ez a gáz jutott az adszorberre. Ezután visszakerült a kolonna elé, és megtörtént a deszorpció és a kromatogram felvétel. A cél az volt, hogy az elrendezés használhatóságát alátámasszam, és hogy megállapítsam az MDC-ket, amelyeket a 4. táblázat foglal össze. A kitűzött cellal összevetve az érzékenység megfelelő.

	földgázban (µg/l)	glikolban (mg/l)
toluol	2,2	1,9
benzol	1	1,6

4. táblázat: Legkisebb kimutatható koncentrációk.

A 23. ábra egy-egy földgázminta kromatogramját, illetve egy-egy hozzáadott benzolt, toluolt (a) és m-xilolt (b) tartalmazó földgázminta kromatogramját mutatja. Az első csúcsot a könnyebb szénhidrogének (<5 szénatomszám) okozzák. Szigorúan nézve nem is a kromatogram része, mivel úgy keletkezett, hogy még az adszorber fűtése előtt nitrogénnel átmostam az egész rendszert, így a csövekben, és az adszorber szemcséi között maradt nem adszorbeált gázt kimostam. A benzol csúcs előtt megjelenik még egy csúcs (vagy inkább csúcsok), ami beazonosíthatatlan, valamilyen egyéb földgázkomponens okozza, de nincs

zavaró hatása az aromások mérésre. Az aromások közül a benzol jelenik meg először, majd a toluol. Látható, hogy az m-xilol csúcs ezután következik, vagy inkább következne, ha lenne kimutatható mennyiség. A tapasztalat az, hogy a gázkromatográfiás eredményeknek megfelelően a xilol-tartalom tényleg jóval kisebb a benzolnál és a toluolnál. (A xilolos méréseket más benzol és toluol tartalmú földgázban végeztem, ezért ábrázoltam külön.)



23. ábra: Tipikus földgáz kromatogramok, *a*: hozzáadott benzollal és toluollal, *b*: hozzáadott m-xilollal.

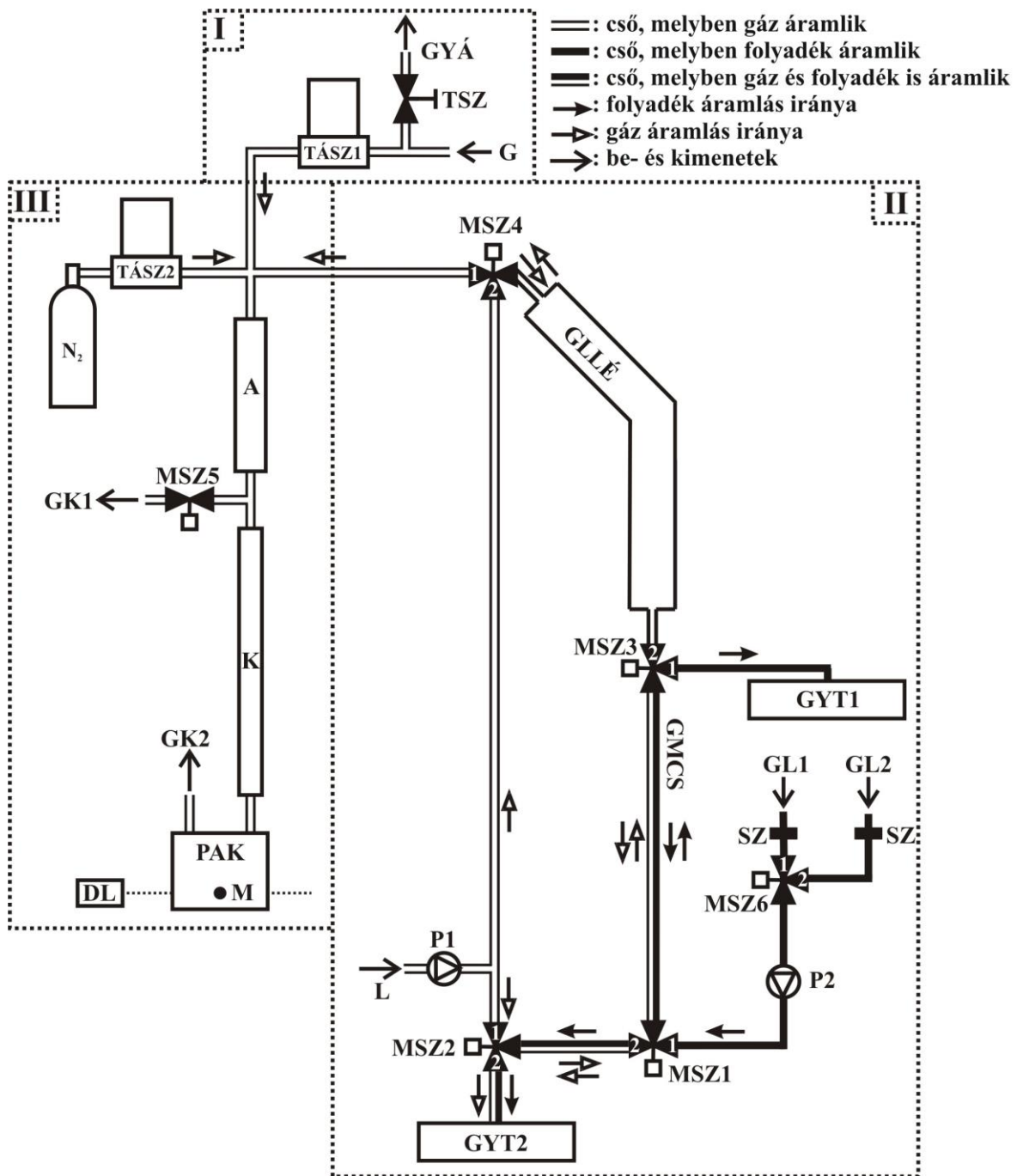
Az eredményekre alapozva elkészült a műszer prototípusa, melyet a következő fejezetben mutatok be.

IV.2.2. A műszer prototípusa

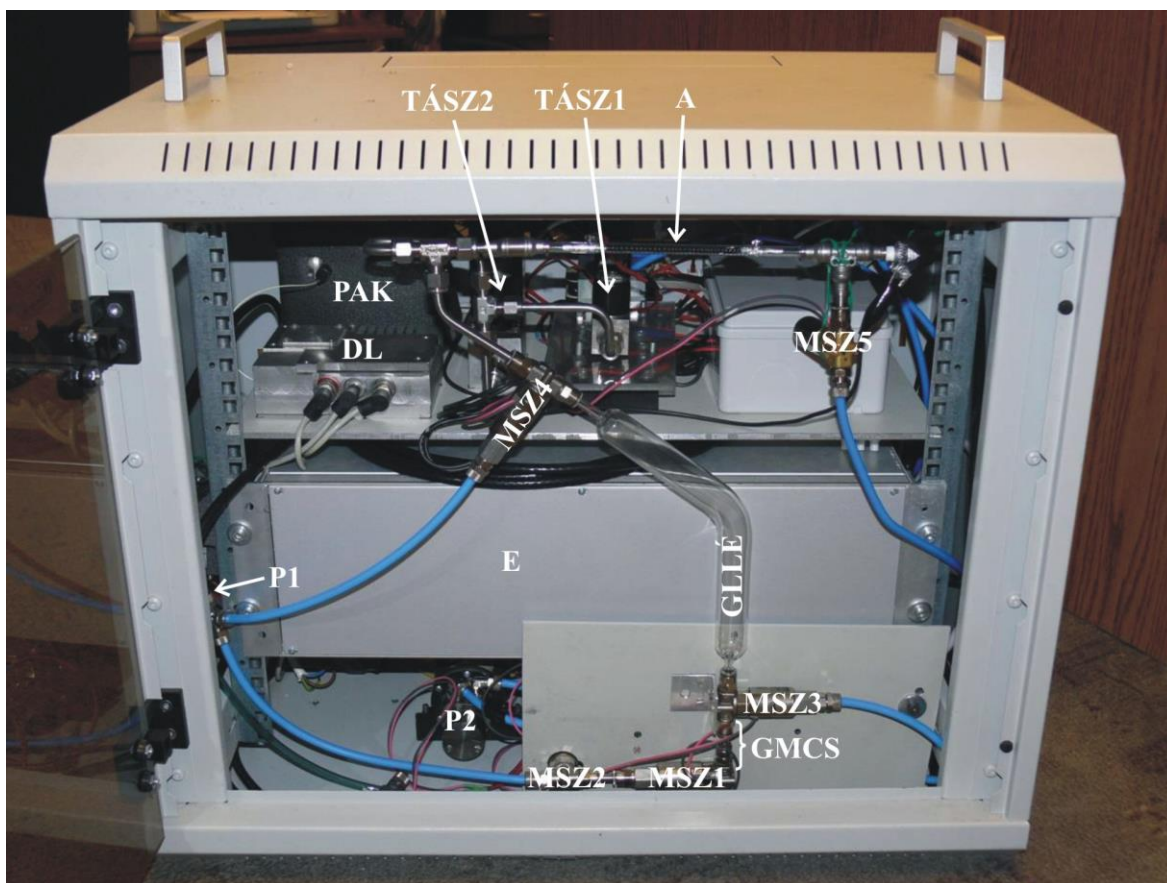
IV.2 2.1. A prototípus felépítése

A prototípus két folyadék- és egy gázminta mérésére alkalmas. Három fő részből áll: gáz- és folyadékminta-kezelő egység (24. ábra (I) és (II)), mérő egység (III) és elektronikai egység (ld. 25. ábrán). Az egész rendszer egy 19" 9U, fűthető műszerdobozba lett beépítve.

A mérő egység (III) gyakorlatilag megegyezik az előző fejezetben bemutatott elrendezéssel. Vagyis egy adszorberből, egy kolonnából, valamint egy fotoakusztikus mérőkamrából áll, melyhez csatlakozik a jelkeltő diódalézer, valamint a detektáló mikrofon. Az adszorber 18 cm hosszúságú, 6/4 mm-es üvegcső, melybe 8 cm hosszan Carbotrap van töltve. Köré fűtőszálat tekertem, melyre kapcsolt feszültséggel lehet felmelegíteni. Az üvegkolonnát lecseréltem egy 60 cm hosszúságú, kétszer meghajlított (U-alakú) 6/4 mm-es rozsdamentes acélcsőre, melynek fűtését szintén fűtőszál segítségével oldottam meg, oly módon, hogy a kolonna és a fűtőszál közé teflonréteget helyeztem. Felületére egy Pt100 hőmérséklet-érzékelőt erősítettem, majd az egész hőszigetelő réteggel lett bevonva. Az elektronikai egység a hőmérsékletét 60°C-on tartja. A kamra hőmérsékletét egy fűtőpatron segítségével stabilizáltam 50°C-ra és szintén bevontam hőszigetelő réteggel. A vivőgáz nitrogén, melynek térfogatárama TÁSZ2 tömegáramlás-szabályozó segítségével állítható. Egy különbség van (a kísérleti elrendezéshez képest): az adszorber és a kolonna között van egy elágazás, amely egy gázkivezetésbe (GK1) csatlakozik és lezárható MSZ5 mágnesszelep segítségével.



24. ábra: A prototípus felépítésének sematikus rajza. (I) gáz-, (II) folyadékminta-kezelő, (III) mérő egység; A: adszorber; DL: diódalézer; G: gázminta bevezetés; GK1 és GK2: gáz kivezetések; GL1 és GL2: glikolminta bevezetések; GLLÉ: glikol-levegő érintkeztető; GMCS: glikolmintacsapda; GYÁ: gyorsítóág; GYT1 és GYT2: gyűjtőtartályok; K: kolonna; L: levegő bevezetés; M: mikrofon; MSZ1, MSZ2, MSZ3, MSZ4 és MSZ6: 3/2 utas mágnesszelepek; MSZ5: 2/2 utas mágnesszelep; PAK: fotoakusztikus kamra; P1 és P2: pumpák; SZ: mechanikus szűrő; TÁSZ1 és TÁSZ2: tömegáramlás-szabályozók; TSZ: tűszelep.



25. ábra: A prototípus fényképe. E: elektronikai egység. A többi jelölés megegyezik az előző ábra jelöléseivel.

A mintakezelő egység gázága (24. ábra, I) igen egyszerű. A bevezetésre (G) van rákötve a gázáram, ahonnan mintát kívánunk venni. Egy gyorsítóágon (GYÁ) keresztül kb. 1 l/perc folyamatos áramlást állítunk be tűszelep (TSZ) segítségével, mely a gázminta folyamatos frissülését biztosítja. Állandó térfogatú mintát kell venni, ami tömegáramlás-szabályozó segítségével történik (TÁSZ1).

A folyadékminta-kezelő egység két bevezetést tartalmaz (GL1 és GL2). Mindkét ágban van egy-egy 50 μm pórusméretű, rozsdamentes acél szűrő, amely megakadályozza, hogy a műszerbe jussanak, és ezáltal dugulást okozzanak a glikolokban előforduló szilárd szennyezők. A két glikol közül MSZ6 mágnesszeleppel lehet választani. A folyadékáramoltatást P2 fogaskerék szivattyú biztosítja. A pumpa saválló anyagból készült, mivel a glikolban előfordulhat glikolsav (a glikol bomlásterméke hő hatására), valamint egyéb korrozív anyagok a földgázból. Az MSZ1 és MSZ3 közötti csőszakasz a glikolmintacsapda (GMCS), térfogata kb. 1,5 cm^3 . A csapdázott glikolon a levegő, melyet P1 membránpumpa áramoltat, a glikol-levegő érintkeztetőben (GLLÉ) buborékol át. GLLÉ egy üvegcső, ~2 cm belső átmérővel. Középen kb. 45°-ban meg van hajlítva, hogy

elkerüljük, hogy MSZ4-be glikolcseppek jussanak (ld. 25. ábrán). A használt folyadék gyűjtőtartályokban (GYT1 és GYT2) gyűlik össze.

A műszerdoboz hőmérsékletét a téli, terepi mérésekkor egy a műszerdobozon belül elhelyezett fűtőkábel tartotta kb. 24°C-on egy, a műszerdobozon belül elhelyezett Pt100-as hőmérsékletérzékelő segítségével.

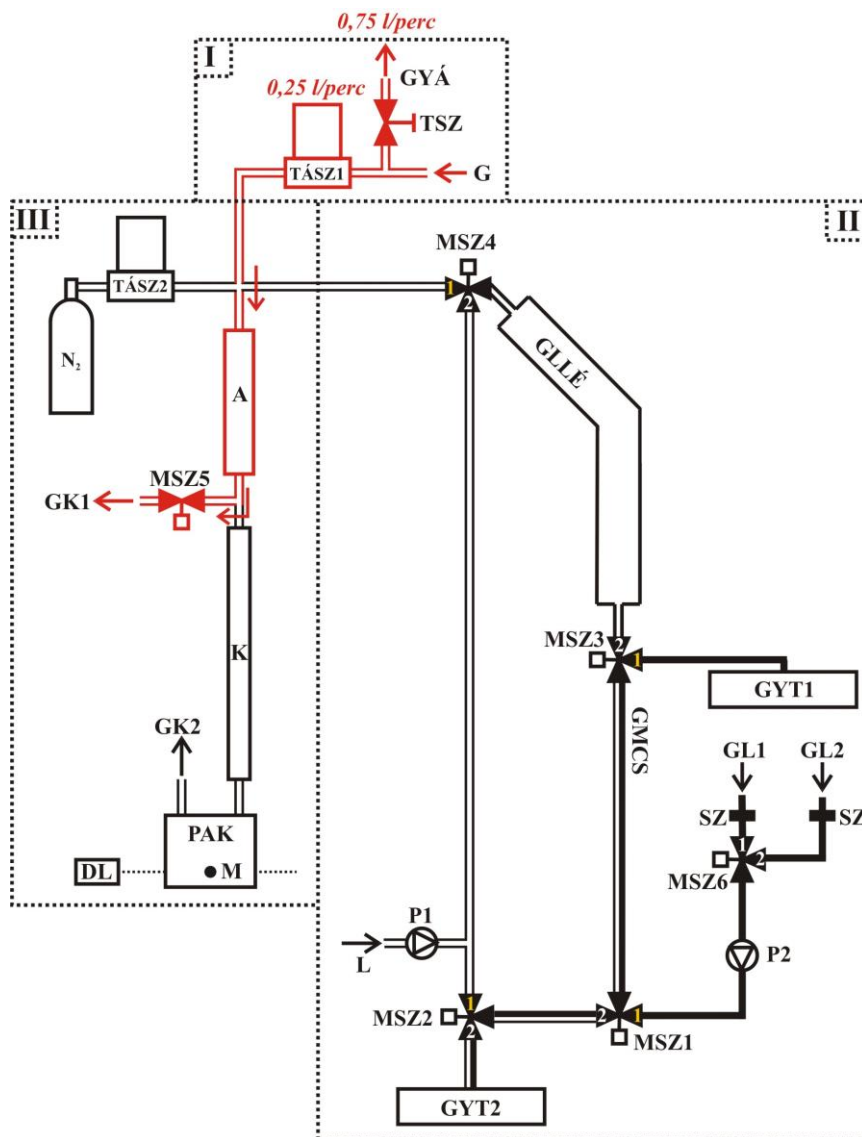
Az automatikus működést az elektronikai egység biztosítja. Az elektronika a fotoakusztikus jel detektálása és kiértékelése mellett a mágnesszelepeket, a kolonna, a kamra, az adszorber és a műszerdoboz fűtést, a tömegáramlás-szabályozókat és a pumpákat is vezérli.

IV. 2 2 2. A mérés menete

A mérés menetének leírása tartalmaz olyan konkrét mérési körülményeket (tömegáram, időtartam,...), melyek optimalizálását a következő fejezetben ismertetem. A mérés menetének megértését segítő ábrák színek kódja a következő: piros – földgáz, kék – glikol, lila – levegő, zöld – nitrogén.

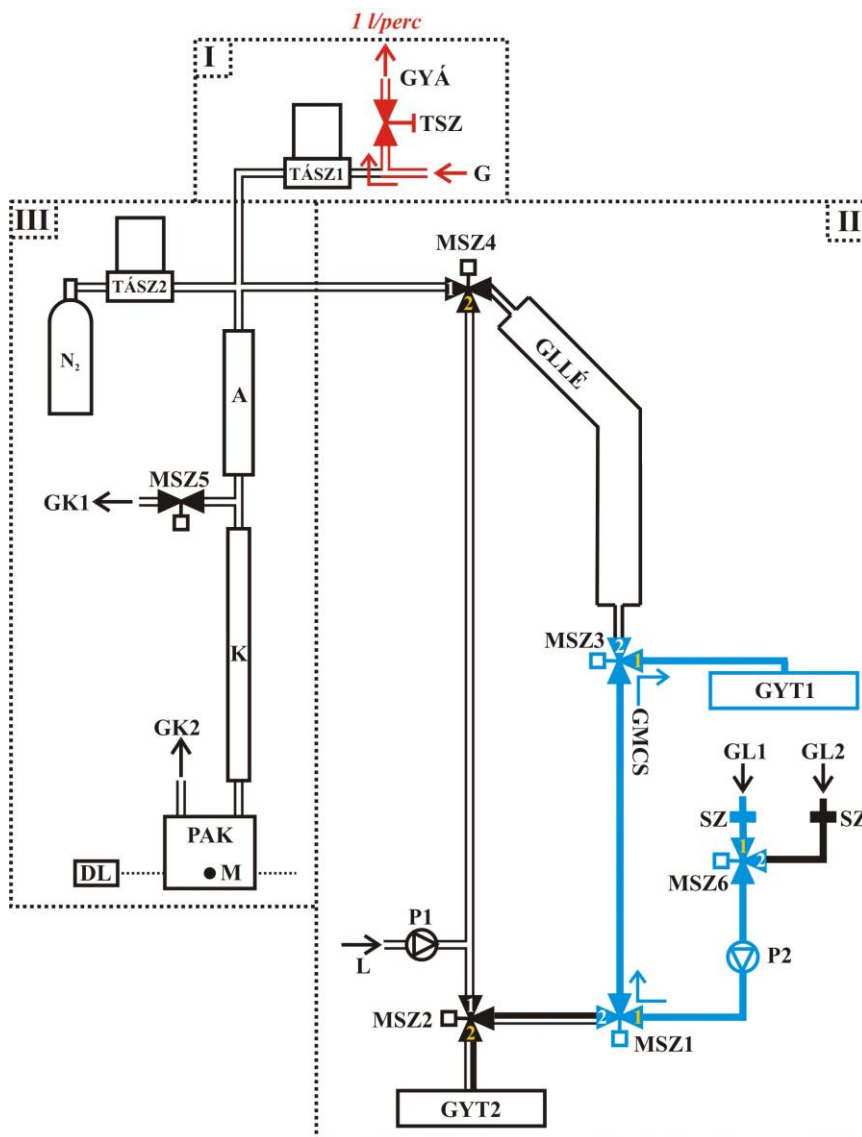
A gáz- és folyadékmérési ciklust is két fő részre lehet osztani: mintavételi szakasz, és mérési szakasz.

A gázmintavételi szakaszban MSZ4 technikai okokból 1-es állásban van (ld. 26. ábra; az 1-es állás azt jelenti, hogy az áramlás a számozatlan ág és 1-es ág között biztosított, mindkét irányban), MSZ3 szintén 1-esben van, ezzel lezárva a folyadékminta-kezelő részt. A mintavétel ideje alatt TÁSZ1-gyel 0,25 l/perc térfogatáramot állítunk be 4 percre, miközben MSZ5 nyitott állásban van. Így a gáz az adszorberen áramlik keresztül, és megtörténik az adszorpció.



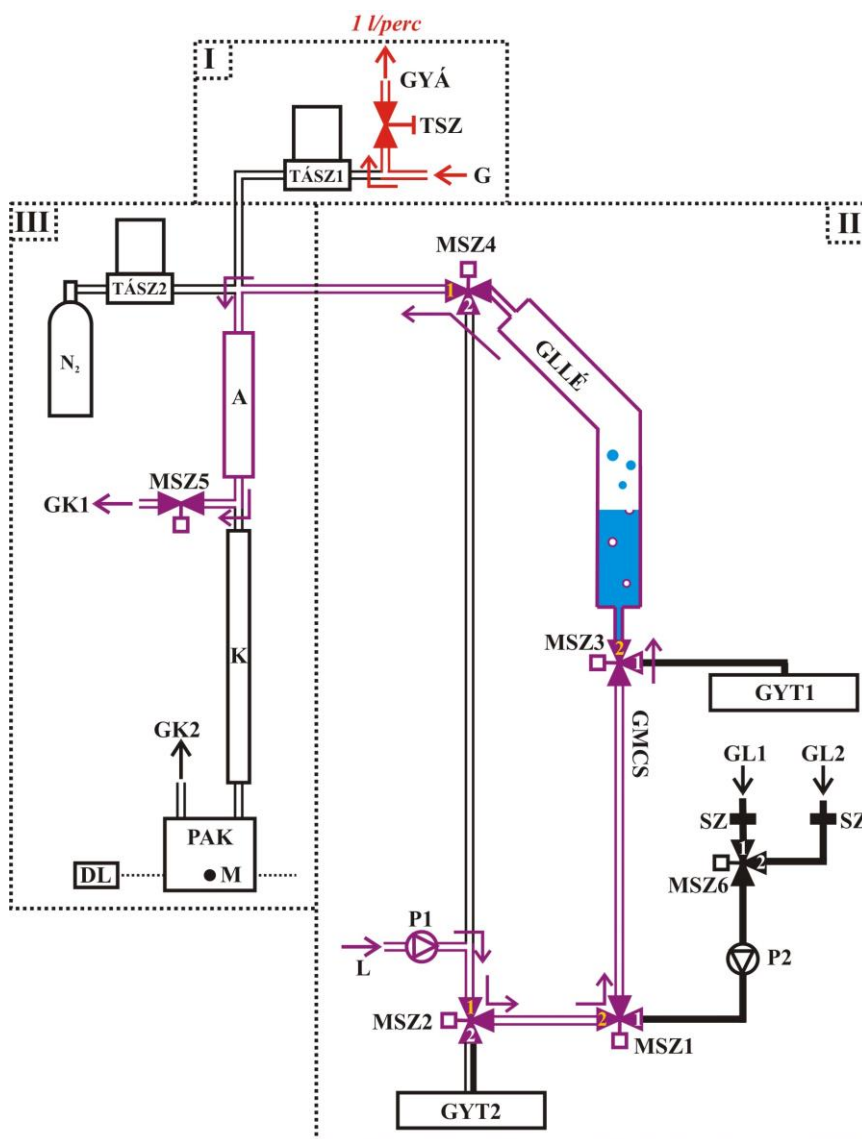
26. ábra: Gázmintavétel (a jelölések követik a 24. ábra jelöléseit).

A folyadék-mintavétel a következő módon történik (27-28. ábra). A két minta közül MSZ6-tal választhatunk (az ábrán az 1-es mintát választottam). A mintavétel elején a választott mintát P2 2 percig áramoltatja 0,5 l/perc térfogatárammal MSZ1→MSZ3→GYT1 irányban, vagyis MSZ1 és MSZ3 is 1-es állásban van (27. ábra). Erre azért van szükség, hogy a GMCS-ben frissüljön a folyadék.



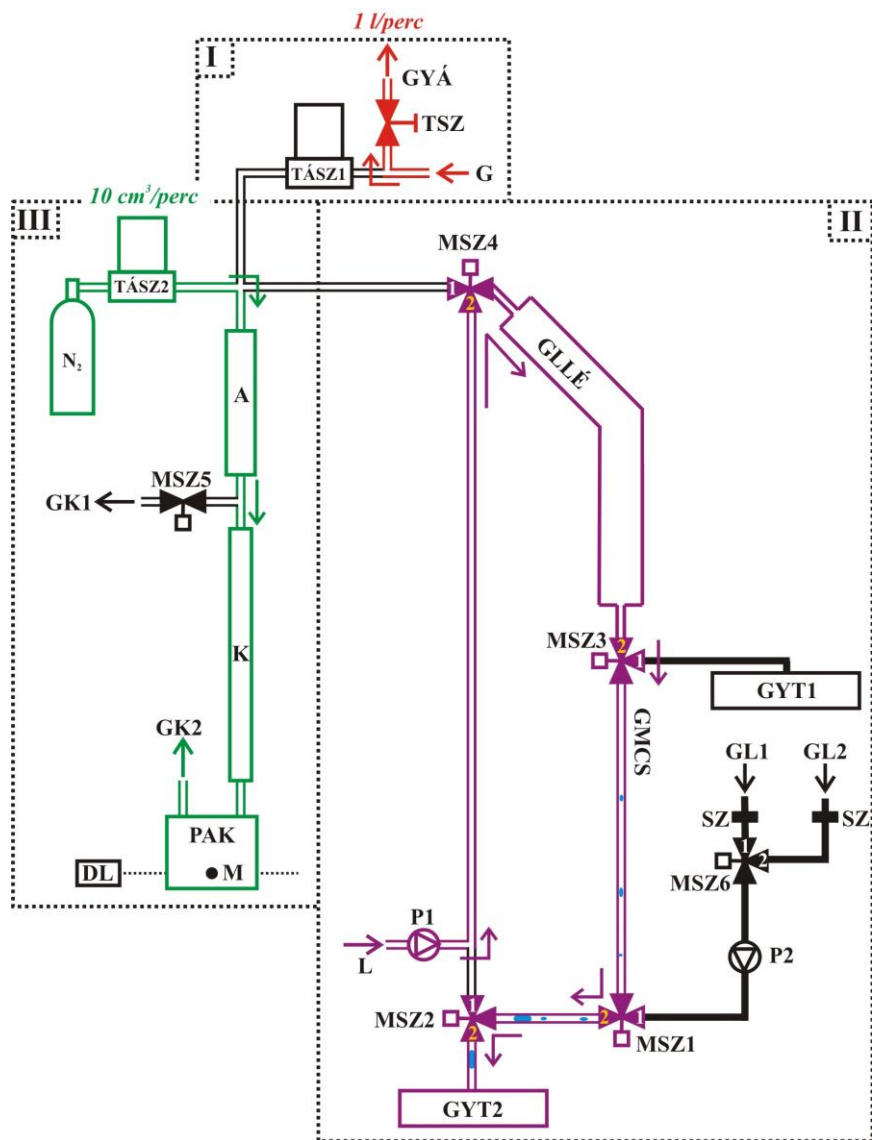
27. ábra: Folyadék-mintavétel első része (a jelölések követik a 24. ábra jelöléseit).

Ezután a pumpa leáll, MSZ1 és MSZ3 2-es, MSZ2 és MSZ4 1-es állásba vált, MSZ5 nyit, és P1 levegőt (L) áramoltat át a csapdázott glikolmintán a GLLÉ-ben (28. ábra). A gáz az adszorberre jut, ahol megtörténik az adszorpció.



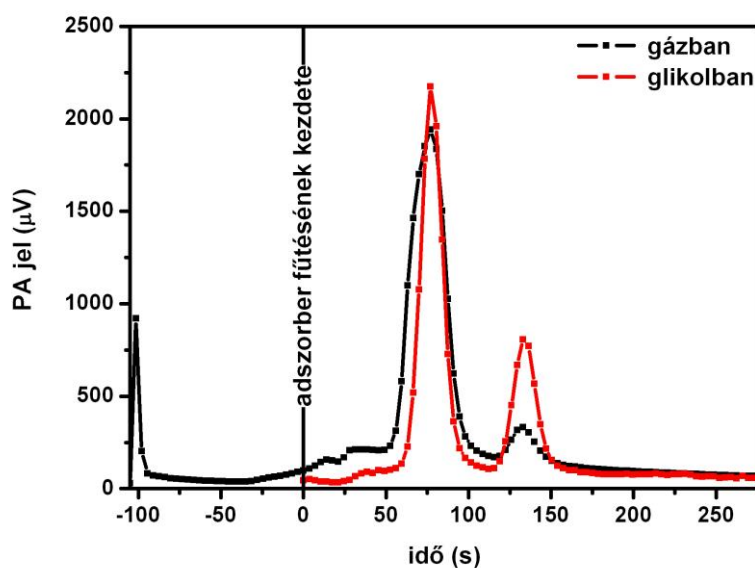
28. ábra: Folyadék-mintavétel második része (a jelölések követik a 24. ábra jelöléseit).

A mintavételi szakaszokban eljutottunk odáig, hogy az adszorber összegyűjtötte a komponenseket. Ezután folyadék és gáz esetén is a mérési szakasz következik (29. ábra). Ezalatt MSZ4 2-es állásban van, MSZ5 és TÁS1 zárt. Gáz esetében a tényleges mérést megelőzi egy öblítési szakasz, amikor 1,75 perc-ig $100 \text{ cm}^3/\text{perc}$ nitrogénáramlást állítunk be, ezzel kimosva a nem adszorbeálódott szénhidrogén komponenseket. A tényleges mérés $10 \text{ cm}^3/\text{perc}$ térfogatáram mellett történik. Az adszorbert elkezdjük fűteni, és időben detektálva a fotoakusztikus jelet, kromatogramot kapunk (30. ábra). A mérési szakasz alatt, glikolmérés esetén MSZ2 2-es állásba vált, a levegő áramlási iránya megváltozik a korábbihoz képest, és a használt glikol GYT2 tartályba ürítődik.



29. ábra: Mérési szakasz folyadék esetén (a jelölések követik a 24. ábra jelöléseit). A gázmérési szakaszban a folyadékkezelő részben (II) nincs áramlás.

A 30. ábrán az idő skálázása az adszorber fűtésénél kezdődik, így lényegében redukált retenciós idők olvashatóak le az ábráról, ami benzol esetében 77 s, toluol esetében 133 s. A tényleges retenciós idők gáz esetében nagyobbak, mivel ott az öblítési idő is hozzáadódik.

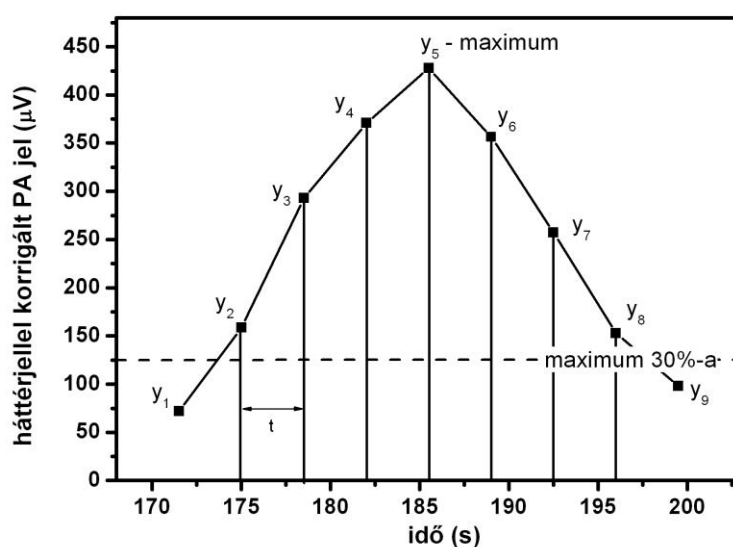


30. ábra: A prototípus mérése alapján kapott tipikus kromatogramok.

Mint már említettem, kromatográfia esetében a görbe alatti terület arányos az adszorbensen összegyűlt anyag mennyiségével. A görbe alatti területet legpontosabban integrálással lehet meghatározni, én azonban egy egyszerűbb megoldást választottam, olyat, melyet a rendelkezésemre álló elektronika kezelni tud. Meghatároztam a háttérjelet. Glikol esetében a kromatogram első tíz mért értékéből a legnagyobbat és legkisebbet elhagytam, a maradékot pedig átlagoltam. Gáz esetében ugyanígy tettem, csak ott a nem adszorbeált molekulák okozta csúcs utáni szakaszból választottam egy tizenöt mérési pontot magába foglaló szakaszt. A háttérjelet levontam az összes mért jelből. Meghatároztam a maximum értékét mind a benzol, mind a toluol csúcsnál, vettem ennek 30%-át, és az ezt meghaladó mért értékeket összeadtam, majd az összeget megszoroztam az átlagolási idővel (t), ami az egy mérési pont felvételéhez szükséges idő. A 31. ábra jelöléseit használva:

$$T = (y_2 + \dots + y_8) \cdot t, \text{ ahol} \quad (8)$$

$t = 3,5s$. Így egy $\mu V \cdot s$ dimenziójú eredményt kaptam, melyet a későbbiekben a műszer válaszjelének fogok hívni.



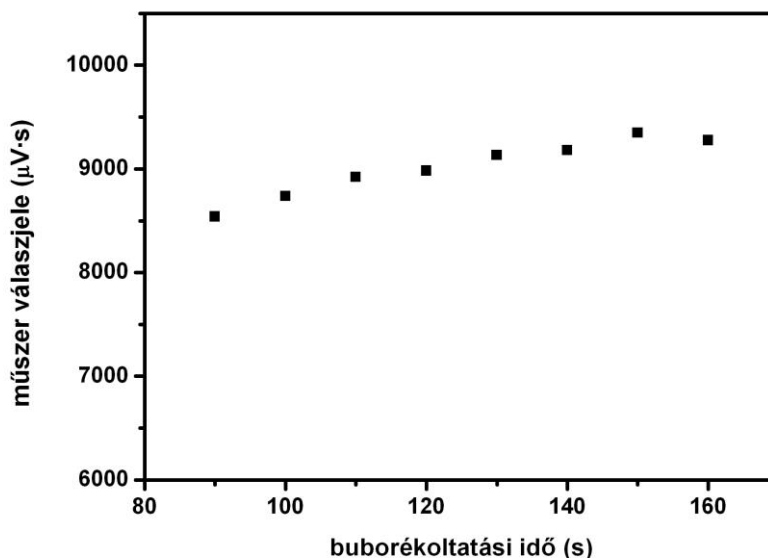
31. ábra: A műszer válaszjelének kiszámításához ((8) egyenlet) használt értékek szemléltetése.

IV.2.2.3. A paraméterek optimalizálása

A paraméterek optimalizálásának egy része már az előzetes mérésekben (IV.2.1. fejezet) megtörtént. Így az adszorber felfűtése 24 V-tal történik, a vivőgáz térfogatárama 10 cm³/perc, a kolonna hőmérséklete pedig 60°C.

A gázmintavétel alatt a gáz térfogatáramát 0,25 l/perc-nek választottam. A vezetékes földgáz kis (25-33 mbar) nyomása miatt a maximum 1 l/perc tömegáram beállítására képes áramlásszabályozó maximum ekkora tömegáramot tudott stabilan tartani. A térfogatáram nagyságát szappanhártyás áramlásmérővel ellenőriztem. A 4 perces mintavételi idő, és így összesen 1 l minta vétele elegendőnek bizonyult a kívánt kimutatási határok eléréséhez.

A glikolból történő kihajtáshoz szükséges gázt egy pumpa szolgáltatja, mely 24 V feszültséggel kb. 1,5 l/perc-es levegőáramot biztosított. A pontos tömegáram ismerete nem lényeges, mivel mindig időben állandó. Ha túl kevés ideig van áramlás, akkor nem mosunk ki minden molekulát a folyadékból, ha túl sok ideig, akkor pedig előfordulhat, hogy az adszorberről mossuk le a megkötött anyagot. Azt tapasztaltam, hogy a ~1,5 cm³ térfogatú glikolmintánál a válaszjelekben 5-6 %-nál nagyobb különbség nincs 100-160 s közötti kihajtási idő esetén (32. ábra). Eredményként telítési görbét vártam, ezért csak a telítési szakaszt vizsgáltam. A mérésekben minden paraméter azonos volt, ugyanabból a glikolból származó mintákban mértem, egyedül a buborékoltatási idő változott. Végül a 100 s kihajtási idő mellett döntöttem.



32. ábra: A buborékoltatási idő optimalizálása.

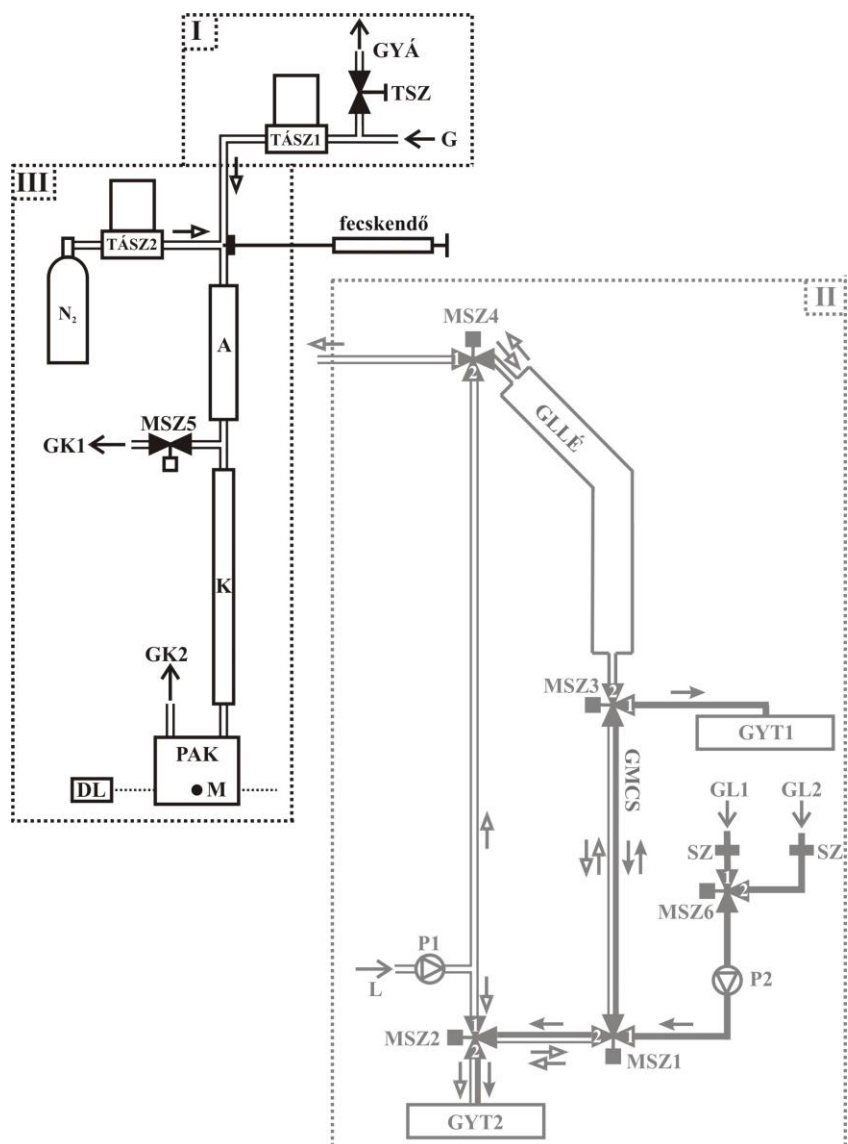
A kihajtás környezeti levegővel történt, így számítást végeztem arra vonatkozóan, hogy a gáztelepeken mérést megkezdő mennyiségű benzolt és toluolt tartalmazhat-e. A benzol immissziós órás tűréshatára levegőben $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [47]. Egy méréshez 2,5 l levegőt fogyaszt a műszer. Ennyi levegőben az előbbi határértékkel számolva $0,025 \mu\text{g}$ benzol lehet. A kalibrációk során látni fogjuk, hogy ez jóval alatta van a kimutatási határunknak, így nem zavarja a mérést.

IV.2.2.4. A prototípus kalibrációja

Kalibráció gázban

A kalibrációt elvégeztem földgázban és nitrogénben, ezzel vizsgálva, hogy a kísérőgáz összetétele hatással van-e a meghatározásra. A kalibrációhoz a 33. ábrán látható elrendezést használtam. G gázbevezetésre vagy vezetékes földgázt, vagy nitrogént csatlakoztattam. A folyadékminta-kezelő részre (II) nem volt szükség, ellenben TÁSZ1 és az adszorber közé egy rövid szilikonsövet helyeztem, melyet szeptumként használtam. Ezen keresztül fecskendő segítségével adott térfogatú, így adott tömegű benzolt vagy toluolt jutattam a rendszerbe, melyet 1 l-nyi földgázzal vagy nitrogénnel mostam rá az adszorberre. Nagyobb mennyiségek (0,5-1,5 mg) esetén az adagolás Hamilton-fecskendővel közvetlenül történt. Kisebb mennyiségekhez törzsoldatot készítettem, úgy hogy ismert térfogatú (600 ml) levegőt tartalmazó zárt üvegedénybe adott mennyiségű benzolt vagy toluolt jutattam (nagyságrendileg 50 mg), ezt eloszlattam az edényben, majd

ebből a levegőből jutattam 1-5 ml-t a rendszerbe. Így egy adagban 0-300 μg komponens került az adszorberre. A törzsoldatot egy mérési sorozat során végig használtam, vagyis a törzsoldat előállításakor esetleg vétett hiba az egész kalibrációt terhelte. A hiba csökkentésére többször is elvégeztem a kalibrációt (a kalibrációs egyenesek meredekségének különbsége $<5\%$).

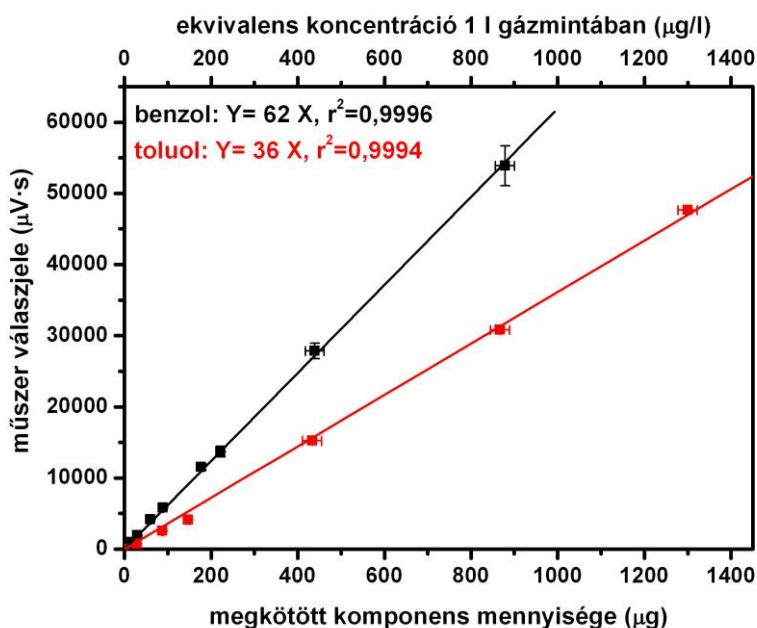


33. ábra: A rendszer sematikus rajza gáz kalibráció esetén. A jelölések követik a 24. ábra jelöléseit.

Egy nitrogénben történt kalibráció eredményét a 34. ábra mutatja. Az egyes koncentrációkhoz tartozó pontok három mért érték átlagai, míg a függőleges hibasávok ezek szórásai. A vízszintes hibasávokat a fecskendővel való adagolás pontatlanságából számoltam. Abból indultam ki, hogy a fecskendővel való adagolás pontossága egyenlő a fecskendő legkisebb beosztásának felével. Például: 1 μl benzol 880 μg tömegű (ez a benzol

kalibráció utolsó pontja). Ezt a mennyiséget egy 5 µl-es fecskendő segítségével adagoltam közvetlenül. Ezen a fecskendőn 100 osztás van, vagyis a legkisebb jelölt mennyiség 0,05 µl. Ennek fele 0,025 µl, vagyis 22 µg benzol, ami az adagolás hibája.

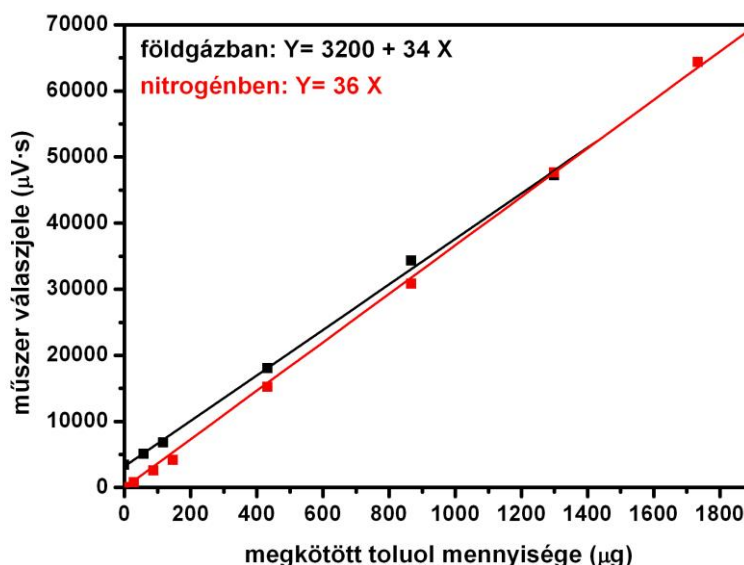
Az alsó vízszintes tengelyen a beadagolt benzol és toluol mennyiségét tüntettem fel. A felső vízszintes tengely a koncentrációkat jelöli, amennyiben 1 l gázmintát veszünk. Az MDC-ket $3\sigma/m$ alapján számoltam ki, ahol σ a műszer válaszcéljének szórása benzol és toluol jelenléte nélkül, míg m a kalibrációs pontokra illesztett egyenes meredeksége. Benzol esetére a következő módon számoltam: a fotoakusztikus jel szórása 1800 nV (adszorbeáló komponenst nem tartalmazó gázban mért háttérjel szórása), a válaszcélj átlagosan 8 mérési pontból tevődik össze, vagyis a válaszcélj szórása $8 \times 1800 \text{ nV} \times 3,5 \text{ s} = 50400 \text{ nV} \cdot \text{s}$. Így $MDC = \frac{3 \cdot 50,4 \mu\text{V} \cdot \text{s}}{62 \mu\text{V} \cdot \text{s} / \mu\text{g}} \approx 2,5 \mu\text{g}$. Az MDC tehát 2,5 µg benzolra és 4 µg toluolra, amely 1 l minta esetén koncentrációban kifejezve 2,5 µg/l, illetve 4 µg/l.



34. ábra: Benzol és toluol kalibráció gázban (nitrogénben).

A 35. ábra egy-egy földgázban és nitrogénben történő kalibráció eredményét mutatja. A meredekségek különbsége kb. 5%, ami még elfogadható. A tengelymetszet nitrogén esetében 0, ami várható is, mivel nem tartalmaz a tiszta nitrogén toluolt. Ezzel szemben földgáznál a kiindulási gázban is van toluol, kb. 100 µg literenként. Az adszorberre a benzolt és a toluolt vagy maga a földgáz (gázban történő mérés esetén), vagy környezeti levegő (glikolban történő mérés esetén a prototípusnál), vagy nitrogén (glikolban történő mérés esetén az RB-s változatban) mossa rá. A különböző gázokkal történő kalibráció

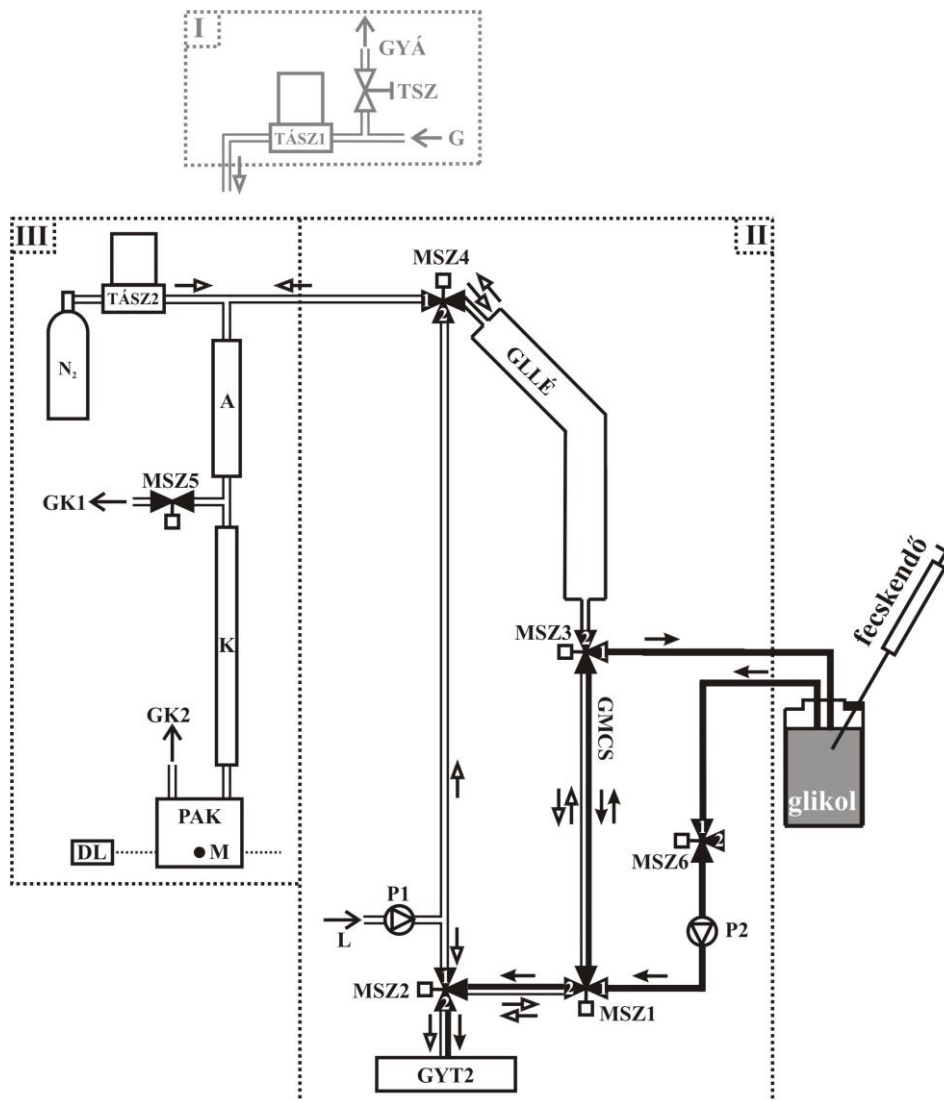
megmutatta, hogy a vivőgáznak nincs hatása a mérésre (így válnak összehasonlíthatóvá az egyes kalibrációk a megkötött anyag mennyisége alapján).



35. ábra: Toluol kalibráció nitrogénben és földgázban.

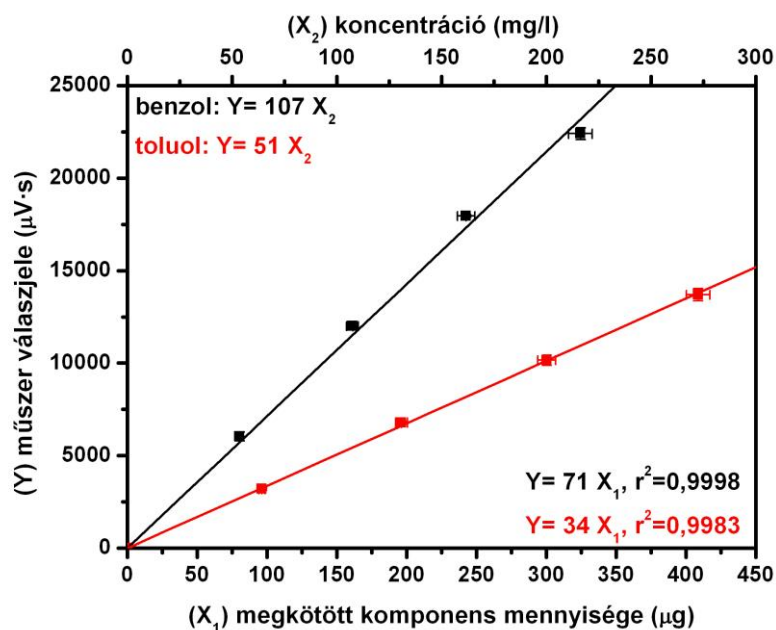
Kalibráció glikolban

A kalibrációt glikolban is elvégeztem, a következőkben leírt módon. Egy üvegedénybe ismert mennyiségű glikolt mértem, és ezt áramoltattam önmagába vissza (36. ábra). Így viszonylag kis mennyiségű (0,5 l) glikol elegendő volt egy kalibráció elvégzéséhez. Lépésenként adott mennyiségű benzolt vagy toluolt juttattam bele fecskendő segítségével, szintén szeptumon keresztül. A koncentrációk kiszámításához figyelembe vettem, hogy mérésenként $1,5 \text{ cm}^3$ glikol fogyott. A glikolt a mérések előtt kiforraltam, hogy száraz, benzol- és toluolmentes legyen, valamint szűrőpapír segítségével az esetleges belekerült szilárd szennyezőket is eltávolítottam. A híg és tömény glikol közötti különbség szimulálására vízmentes és hozzáadott vizet tartalmazó glikolban is mértem.



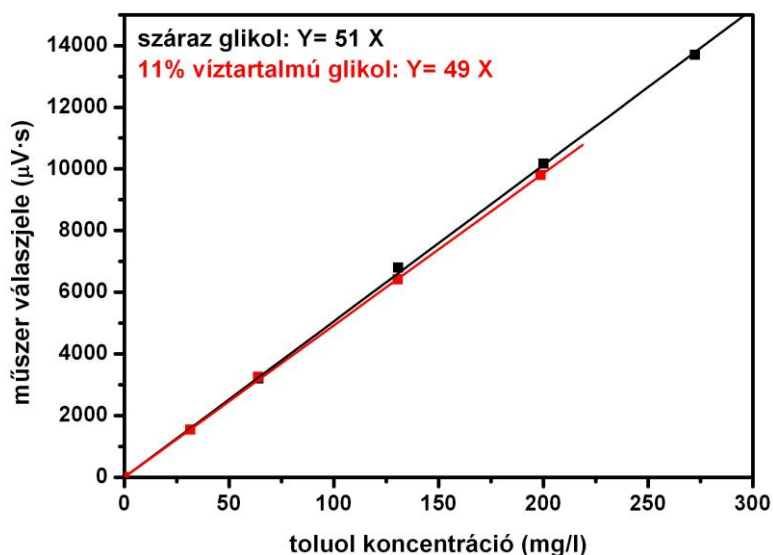
36. ábra: Glikolban történő kalibrációhoz használt elrendezés. A jelölések követik a 24. ábra jelöléseit.

Egy glikolban való kalibráció eredményét a 37. ábra mutatja. Az alsó vízszintes tengelyen ábrázoltam a benzol/toluol mennyiségét a $1,5 \text{ cm}^3$ csapdázott glikolban (ami megegyezik az adszorberen megkötött anyag mennyiségével), míg a felsőn a glikolban a koncentrációkat. A vízszintes hibasávok egyenes arányban nőnek a koncentrációval, mivel minden adagolásnál a hiba ráakódik az előző hibára (pontonként kb. $1,5 \text{ mg/l}$ -rel nő, és ez is a fecskendővel való adagolás pontatlanságából származik). A függőleges hibasávok nem látszanak (kb. $300 \mu\text{V}$ -s nagyságúak), mivel ugyanabból a glikolból vettem háromszor mintát, és ezek mért értékeit átlagoltam, vagyis nem három külön elkészített mintát mértem meg. Természetesen a kalibrációt többször elvégeztem, hogy a kalibrációt terhelő szisztematikus hibát minél jobban lecsökkentsem (a meredekségek különbsége $<5\%$).



37. ábra: A glikolban történt kalibráció eredménye.

A gázban és glikolban történő kalibráció összehasonlítható, ha az adszorberen megkötött anyag mennyiségét vesszük figyelembe (alsó vízszintes tengelyek). Toluol esetében a meredekségek gyakorlatilag megegyeznek (36 ill. 34 $\mu\text{V}\cdot\text{s}/\mu\text{g}$, 5% különbség), benzol esetében azonban kb. 15 % eltérést tapasztaltam (62 ill. 71 $\mu\text{V}\cdot\text{s}/\mu\text{g}$) (a jelenségre a későbbiekben még visszatérek). Az MDC benzolra 1,5 mg/l, toluolra 3 mg/l.



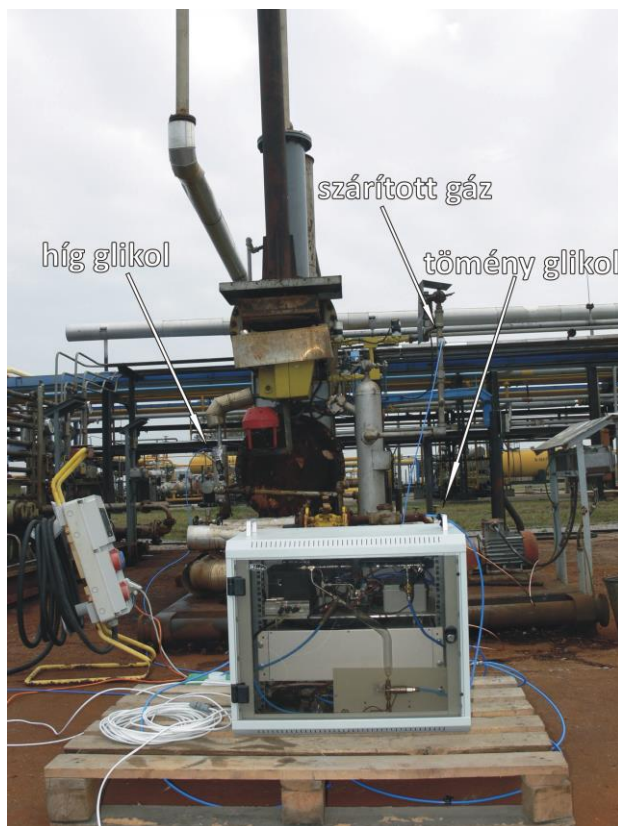
38. ábra: Toluol kalibráció száraz és 11% víztartalmú glikolban.

A 38. ábra egy-egy száraz és vizes glikolban történő toluol kalibrációt mutat. A meredekségek különbsége 4%, ami elfogadható; így kijelenthetjük, hogy a glikol

víz tartalmának nincs hatása a meghatározásra. Ez a későbbiekben azért lesz fontos, mert a mérendő híg és tömény glikol eltérő víztartalmú.

IV.2.2.5. Terepi mérés

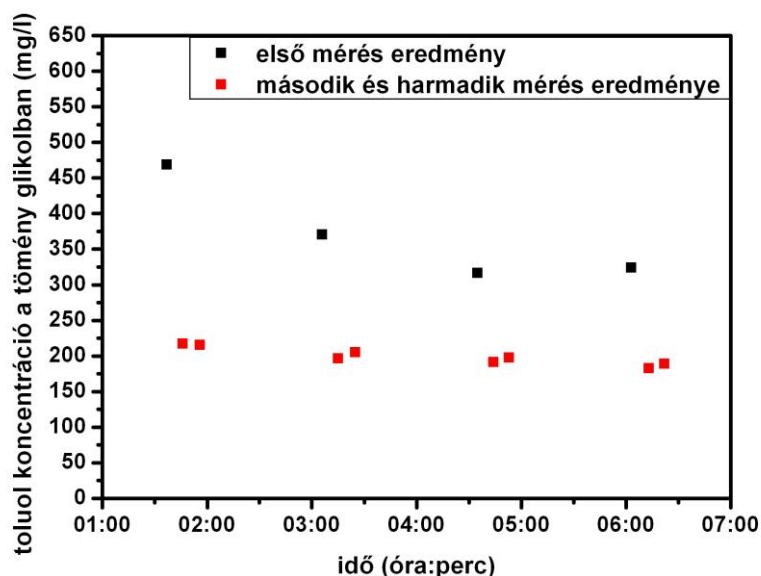
A K+F szerződés értelmében terepi méréseket végeztünk a MOL egyik telephelyén. A 39. ábrán a műszert láthatjuk terepi körülmények között. A prototípus műszerdoboz nem időjárásálló, ezért kapott egy ideiglenes fémházat, mely a képen nem látható. A regeneráló fűtőgáza volt a gázminta, míg a tömény és híg glikol a glikolminták (ld. 6. ábra 2-4 mintavételi pontok).



39. ábra: A prototípus terepi körülmények között.

A terepi mérés úgy történt, hogy mintánként háromszor mért a műszer, vagyis először három gázmérés, majd három híg végül három tömény glikol mérés következett. A három mérés közül az utolsó kettő közel egyforma eredményt adott, míg az első általában eltérő volt. Így megállapíthatjuk, hogy van autokorrelációs hiba (ld. 40. ábra), vagyis az aktuális mérésre hatással van az előző mérés. Az ábrázolt esetben a tömény glikol előtt híg glikol mérés volt, amelyben az esetek döntő többségében nagyobb az aromások koncentrációja, mint a töményben. A valódinál nagyobb jelet tehát valószínűleg a műszer csövezésében

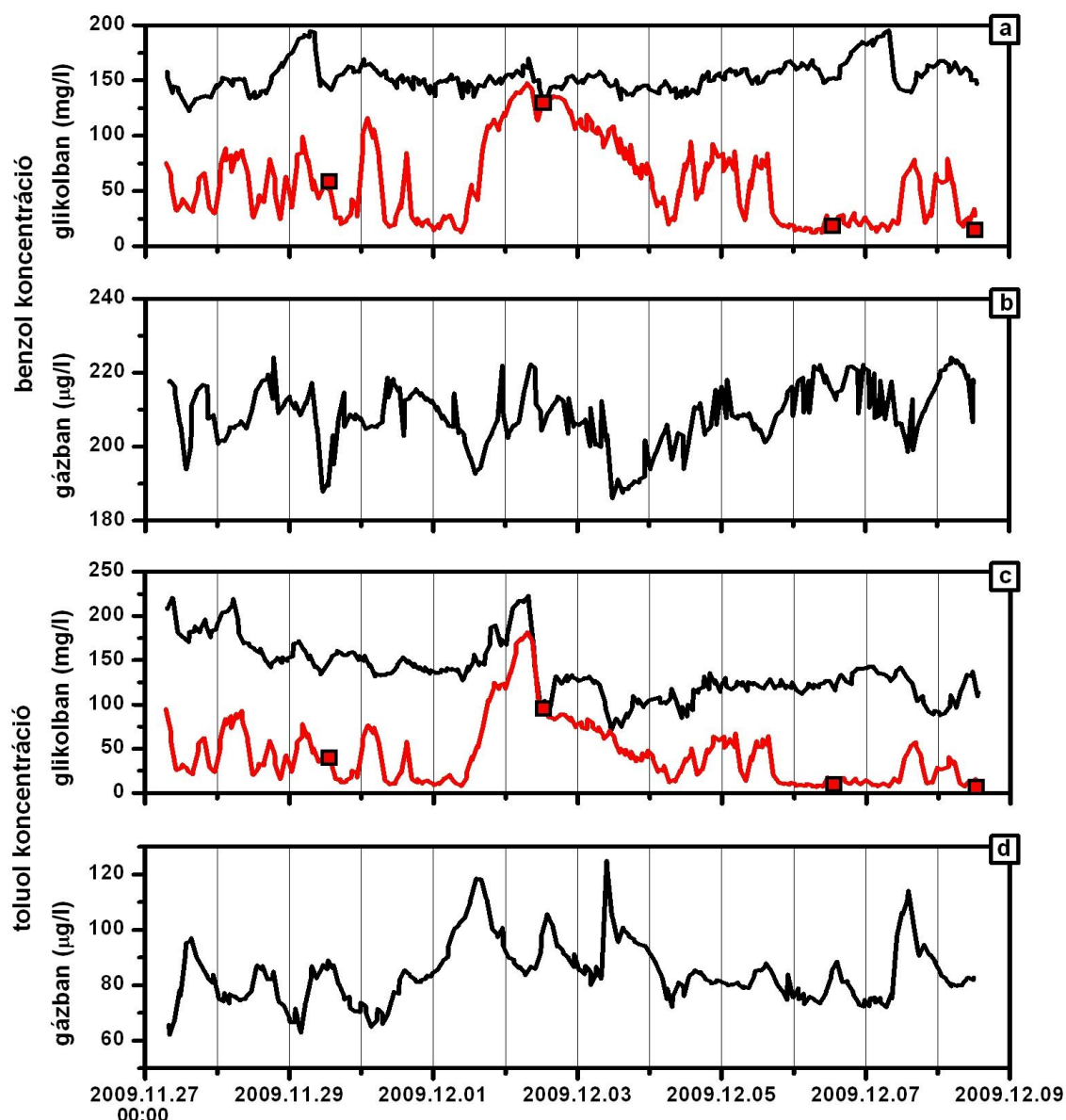
maradt híg glikol okozta. A probléma kivédésére a későbbiekben nem vettem figyelembe a mintánkénti első mért eredményt.



40. ábra: Az autokorrelációs hiba szemléltetése.

A kezdeti tapasztalatok után egy hosszabb mérési sorozatba kezdtünk (41. ábra). A mérés alatt a műszer problémamentesen működött, a glikolágakban elhelyezett mechanikus szűrők cseréje sem volt szükséges. A híg glikolban végig nagyobb koncentrációkat mértünk, ami várható volt az elmélet alapján.

A híg glikolból néhányszor mintát vettek a MOL szakemberei, hogy gázkromatográffal (Agilent 7890 gázkromatográf HP-PONA kolonnával, Agilent 5975C MSD detektor és IO-Analytical Eclipse 4660 purge-and-trap mintatöményítő) párhuzamos mérést végezzenek. A kapott eredmények jó egyezést mutattak.



41. ábra: Egy kéthetes terepi mérés eredménye. *a* és *b* ábra: benzolkoncentrációk; *b* és *c* ábra: toluolkoncentrációk. Jelölések: *a* és *c* ábra: híg glikol – fekete vonal, tömény glikol – piros vonal, tömény glikol GC-vel – piros négyzet fekete kerettel; *b* és *d* ábra: szárított gáz – fekete vonal.

Az eredmények tézispontszerű megfogalmazása

3. Kifejlesztettem egy mérési eljárást, mellyel szelektíven mérhető földgáz- és monoetilénglikol-minták benzol- és toluoltartalma 5-1000 µg/l, illetve 5-500 mg/l koncentráció-tartományban. Az elrendezés lényegében egy kétfázisú gázkromatográf, melyben vivőgázként nitrogént, mintavételhez Carbotrap adszorbenst, megosztófázisként Chromosorb hordozóra felvitt bis-metoxi-etil-adipátot alkalmaztam. A detektálás fotoakusztikus spektroszkópiával történt. Glikolminták esetén a mérendő komponenseket gázfázisba vittem ismert térfogatú folyadékmintán inert gáz átbuborékoltatásával [86].

4. A 3. tézispontban bemutatott mérési eljárás alapján megépített, teljesen automatikus működésű prototípust kalibráltam mind földgázban, mind monoetilén-glikolban benzolra és toluolra. Megállapítottam, hogy az érzékenység független attól, hogy nitrogén, levegő, vagy földgáz juttatja az adszorberre a mérendő komponenseket. Legkisebb kimutatható koncentrációnak gáz esetben benzolra 2,5 µg/l, toluolra 4 µg/l adódott; míg glikolban 1,5 mg/l, illetve 3 mg/l. A műszer terepi körülmények közötti alkalmazhatóságát a MOL Nyrt. telephelyén történt méréssel bizonyítottam [86].

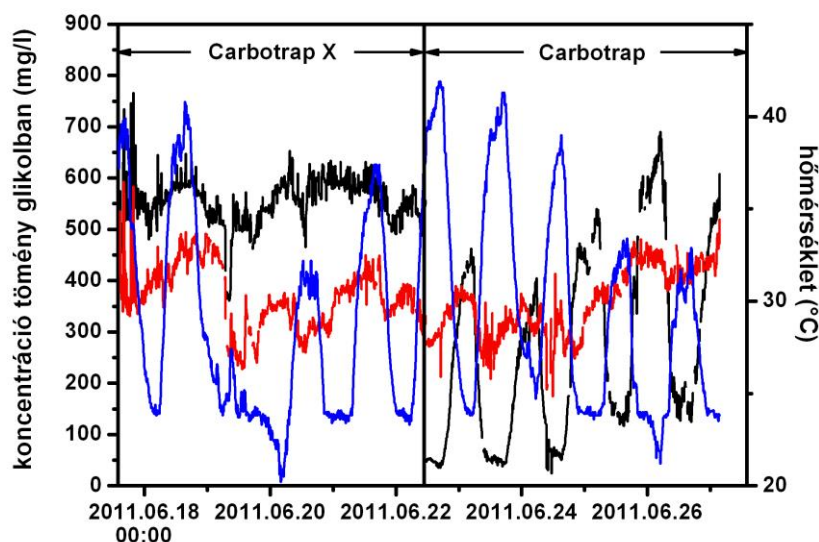
IV.2.3. A prototípustól a végleges műszerig

A prototípus az elvártaknak megfelelően működött, mégis kisebb átalakításokat kellett rajta elvégezni, mindamellett, hogy robbanásveszélyes körülmények között is alkalmazhatóvá kellett tenni. Először is a műszer válaszeljének erős hőmérsékletfüggését tapasztaltuk, főként a nyári terepi mérések esetén. Másodszor a gázmintavételt is pontosítani kellett, mivel a mérendő gázok összetétele erősen változó és a tömegáramlás-szabályozóval történő mintavételezés összetételfüggő. Harmadszor a glikol áramoltatására szolgáló fogaskerék szivattyút is le kellett cserélni, mivel elektronikus eszközként robbanásveszélyes környezetben csak elzárt műszerdobozban használható; az esetleges szivárgás miatt ezt azonban szeretnénk volna elkerülni.

IV.2.3.1. Új adszorbens

A környezeti hőmérséklet -20 és +40°C között változhat, így nyáron, ha a műszerdobozra süt a nap, a dobozon belül akár +50-60°C is lehet. Mivel minden elektromos mérőműszernek van hőmérsékletfüggése, ezért célszerű a műszerdobozt temperálni ($\pm 5^\circ\text{C}$). Mint már említettem, a prototípusban egy fűtőkábelt használtam, amely télen kb. 24°C-on tartotta a hőmérsékletet. Nyáron azonban semmiféle hűtést nem alkalmaztam. A terepi mérések egyes, itt be nem mutatott eredményei szemléletesen mutatták, hogy a hőmérséklettel ellentétben a mért benzolkoncentráció napi lefutása (mind gázban, mind glikolban), vagyis nappal, amikor meleg van, a benzolkoncentráció lecsökken, este hidegben pedig megnő. Laboratóriumi kísérletekkel igazoltam, hogy ennek oka az adszorbens megkötőképességének hőmérsékletfüggése. Az adszorbenst lecseréltem Carbotrap X-re. Kezdetben azért használtam Carbotrapet, mert a korábbi kutatásokban laboratóriumi körülmények között, ahol nem változott szélsőségesen a hőmérséklet, alkalmas volt a feladatra.

A 42. ábra mutatja a Carbotrap és a Carbotrap X közötti különbséget. A hőmérsékletskála a műszerdoboz belső hőmérsékletét jelöli. Carbotrap X esetében a benzol és toluol jel hőmérséklettől független lefutású, míg Carbotrap esetében megfigyelhető a benzolkoncentráció és a hőmérséklet közötti inverz korreláció.



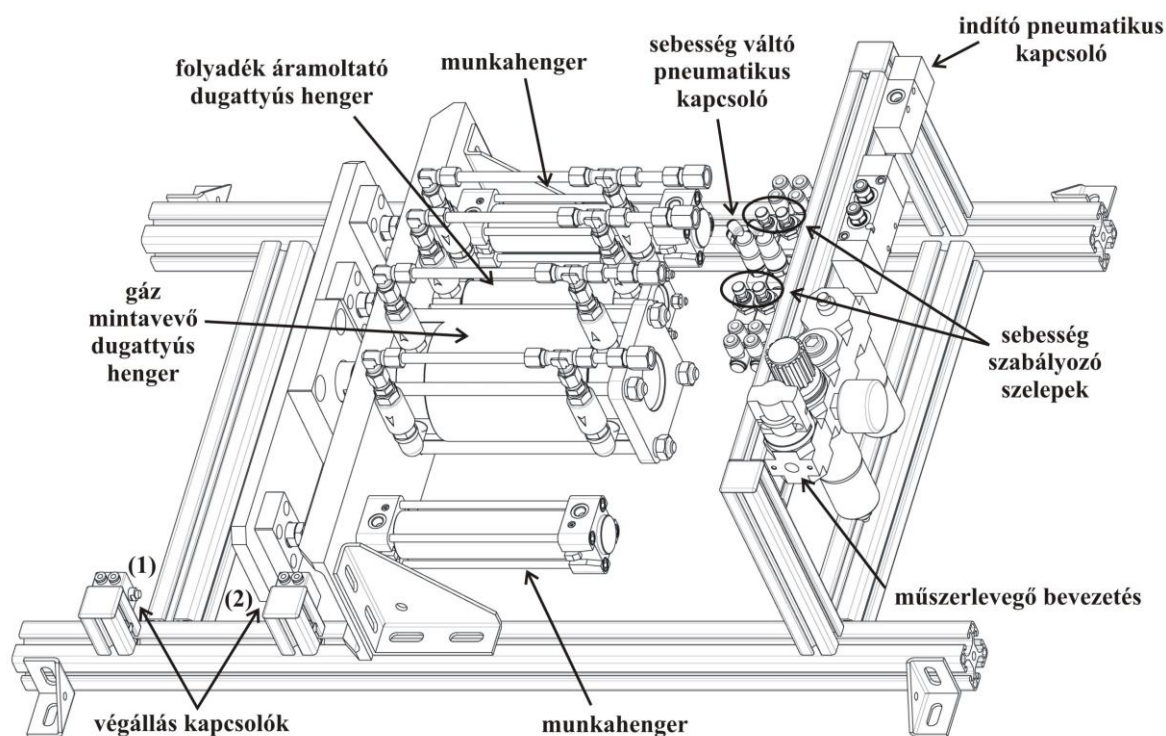
42. ábra: Carbotrap és Carbotrap X összehasonlítása terepen.
Benzol – fekete vonal, toluol – piros vonal, hőmérséklet – kék vonal.

Kalibrációval ellenőriztem, hogy a Carbotrap és a Carbotrap X megkötőképessége 25°C-on azonos.

IV.2.3.2. A gázmintavétel pontosítása pneumatikus vezérlésű dugattyús pumpa használatával

A mérendő gázminták változó összetételűek, ezért olyan mintavételi módra van szükség, amely összetétel független. A prototípusban a mintavételezést egy tömegáramlás-szabályozó (24. ábra, TÁSZ1) végezte. A termális tömegáramlás-szabályozók működésének alapelve egyszerű, egy fémszál van bennük, melyet a rajta áthaladó áram felmelegít. Az áramló gáz a hő egy részét elvezeti. A műszer a hőelvezetés mértéke alapján, egy túszelep segítségével szabályozza az áramlást. Egy szabályozó feszültséghez azonban a gáz összetételétől függően más és más térfogatáram tartozik, mivel a gázok hővezetőképessége eltérő. Vagyis, ha a mintavételezés során mindig adott feszültséget kapcsolunk az áramlásszabályozóra, akkor az összetétel változásával a térfogatáram is változik. Ez pedig hibás koncentrációértékekhez vezet. Emellett a továbbiakban mérni kívánt nyers gázban előforduló folyadékcseppek tönkreteszhetik az áramlásszabályozót.

A későbbiekben a problémák elkerülése érdekében egy pneumatikus működtetésű dugattyús pumpát alkalmaztunk gázmintavételre (43. ábra). A mintavevő henger, ezáltal az adszorberen átszívott gáz térfogata állandó, és csak a gáz nyomásától függ, amelyet ezért atmoszférikus nyomáson tartunk. A gázmintavétel mellett a folyadékáramoltatást is ez a pumpa végzi, ezzel kiváltva a fogaskerék szivattyút (24. ábra, P2). Mindemellett az RB-s elvárásoknak is megfelel a pumpa, mivel nem elektromos hajtású és vezérlésű.



43. ábra: A dugattyús pumpa összeállítási rajza.

A két dugattyú (gázmintavevő és folyadékáramoltató) együtt mozog. A gázmintavevő 350 ml térfogatú, míg a folyadékáramoltató 75 ml (vagyis egy pumpálási ciklus 700 ml gázt valamint 150 ml glikolt mozgat meg). Mozgatásukat két munkahenger végzi, amelyeket nagy nyomású levegő működtet. Egy ciklust, vagyis a dugattyúk egy oda-vissza mozgását az indító pneumatikus kapcsolóra adott nyomásimpulzus indít el. A végállás kapcsolók fordítják, illetve állítják le a dugattyúk mozgását. Amíg az indító pneumatikus kapcsolón nyomás van, a dugattyúk mozgása nem áll le. Amennyiben csak egy nyomásimpulzust kap, úgy egy ciklus fut le. A dugattyúk mozgásának kétféle sebessége lehet, melyek között a sebességváltó pneumatikus kapcsoló vált. A sebességeket szabályozó szelepekkel lehet beállítani. A kétféle sebesség szükséges, mert a gázmintavételhez lassú áramlás kell (1 ciklus percenként), hogy az adszorpció megfelelően

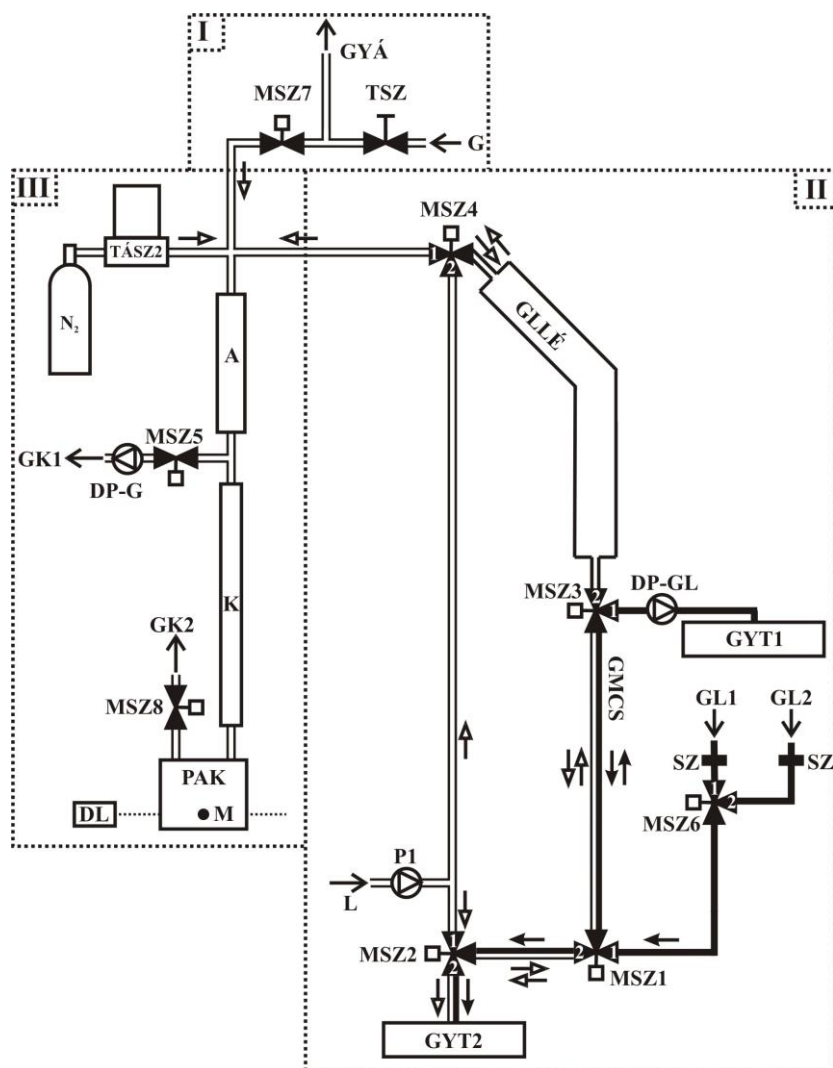
lejátszódjon, míg a folyadékáramoltatás gyorsabb sebességgel (10 ciklus percenként) is történhet.

A pumpa a mintákat átszívja a műszeren, így a mintavevő hengerek felületén lejátszódó adszorpciós-deszorpciós folyamatok nem befolyásolják a mérést. Az automatikus működés érdekében az indító és sebességváltó pneumatikus kapcsolókat mágnesszelepek szabályozzák. A (2) végállás kapcsolón egy nyomásérzékelő is el van helyezve, hogy regisztrálja a ciklus végét.

A pneumatikus pumpát kipróbáltam laboratóriumi és terepi körülmények között is. Mivel a dugattyúk együtt mozognak, ezért gázmintavétel alatt biztosítani kellett a szabad folyadékáramlást, és fordítva. Ezt a próbák alatt úgy oldottam meg, hogy különválasztottam a gáz- és folyadékmérést, és amíg az egyik dugattyús henger szükséges volt a mérésekhez, addig a másik szabadon mozgott. Vagyis gáz- és folyadékmérés között nem tudott automatikusan váltani a műszer. Ehhez kisebb átalakításokra is szükség volt (eredeti: 24. ábra, átalakított: 44. ábra):

- a gázkezelő egységben (I) TÁSZ1 helyére egy 2/2-es mágnesszelep (MSZ7) került, valamint a túszelep (TSZ) a gyorsítóágról (GYÁ) a gázág elágazás előtti részére került;
- a folyadékkezelő egységben (II) a pneumatikus pumpa folyadékága (DP-GL) MSZ3 és GYT1 közé került bekötésre (csak folyadékmérés alatt!), P2-t eltávolítottam;
- a mérő egységben (III) MSZ5 után (GK1 elé) került bekötésre a pneumatikus pumpa gázága (DP-G) (csak gázmérés alatt!), valamint a fotoakusztikus kamra kivezetésére is került egy mágnesszelep.

Mindemellett gázmérés alatt a folyadékkezelő (II), folyadékmérés alatt a gázkezelő egység (I) volt leválasztva a műszer többi részéről.



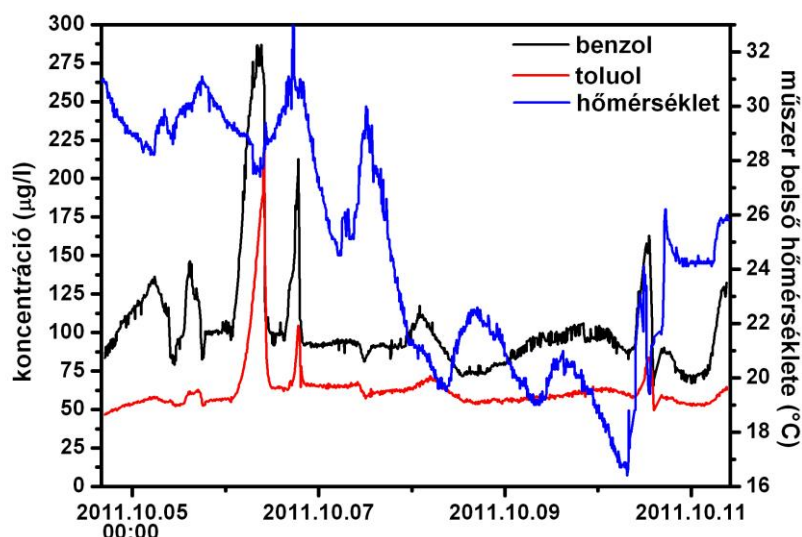
44. ábra: A prototípus sematikus rajza a dugattyús pumpával történt mérések esetében (a jelölések követik a 24. ábra jelöléseit).

Gázmérés alatt a gázminta frissítése a gyorsítóágon keresztül történt, kb. 1 l/perc sebességgel folyamatosan áramlott a gáz kifelé. A mintavétel lassú dugattyúmozgással történt, amikor is egy ciklus 1,5 percig tartott. Ez azt jelenti, hogy a mintavételezés kb. 0,5 l/perccel történt (0,7 l/1,5 perc), vagyis a mintavétel alatt a gyorsítóágon $(1 - 0,5 =) 0,5$ l/perccel áramlott kifelé a gáz. Ez biztosította, hogy a mintavétel a gázból, és ne a környezeti levegőből történjen, és hogy a gáz nyomása atmoszférikus legyen.

A folyadékáramoltatás gyors dugattyúmozgással történt, amikor is egy ciklus kb. 20 s-ig tartott. Ekkor négy ciklust várt a műszer, amivel 0,6 l folyadékot ($4 \times 0,15$ l) továbbított. Ez ~ 50 m 4/6 mm-es cső térfogatának felel meg. A terepen a glikolregeneráló ennél közelebb volt a műszerhez, vagyis ez a térfogat elegendő volt a minta frissítésére.

A műszert újrakalibráltam a pneumatikus pumpa használatával is, majd méréseket végeztem vele. A 45. ábra egy laboratóriumi mérést ábrázol vezetékes földgázban. A

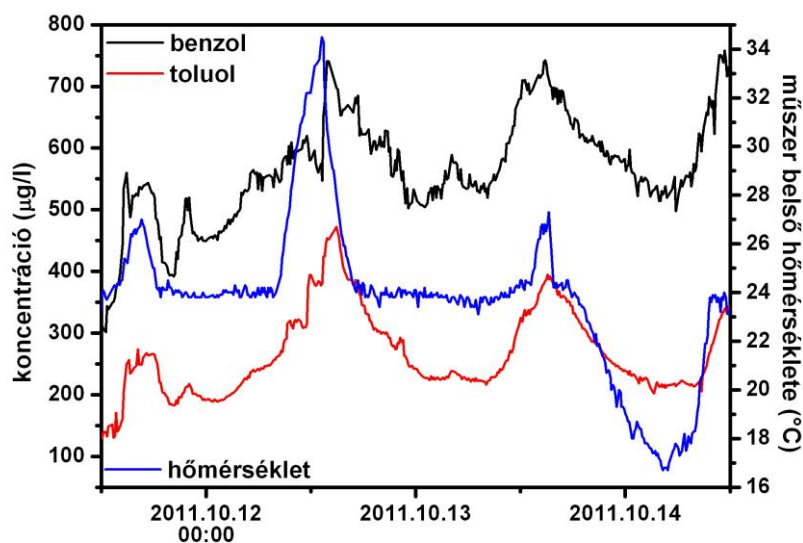
műszer belső hőmérséklete 16-32°C között változott, azonban ezzel nem korrelálnak a koncentrációk. Így megállapítható, hogy a műszer válaszjele nem hőmérsékletfüggő (legalábbis gázmérés esetén), és a vezetékes földgázban mért koncentrációváltozások valódiak.



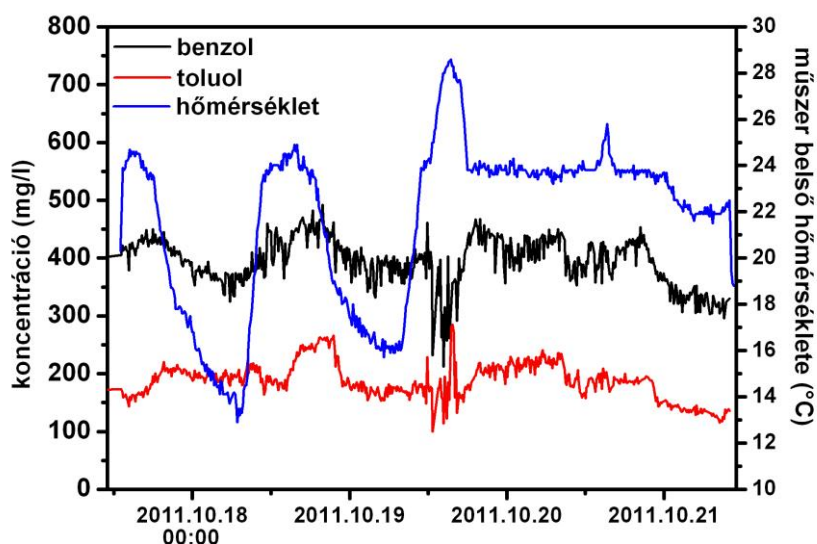
45. ábra: Laboratóriumi mérés vezetékes földgázzal.

A 46. és 47. ábrán terepi mérési eredményeket láthatunk a glikolregeneráló fűtőgázában, valamint híg glikolban. A műszer belső hőmérséklete (ami a környezeti hőmérsékletet is jól követi), valamint a koncentrációváltozások lefutása korrelál egymással. A laboratóriumi mérési tapasztalatok alapján a hőmérsékletváltozás nem befolyásolja a műszer válaszjelét gázmérés esetében, vagyis a fűtőgázban mért koncentrációváltozások valódiak. Ez azt valószínűsíti, hogy az egész földgáz-előkészítő egység működése környezeti hőmérséklet függő (ld. később részletesebben).

A híg glikol esetében tapasztalt hőmérsékletfüggés származhat a műszer folyadék-előkészítő részének hőmérsékletfüggéséből is (nem csupán a földgáz-előkészítő egységből), mivel ezt kizáró laboratóriumi mérést nem végeztem eddig.



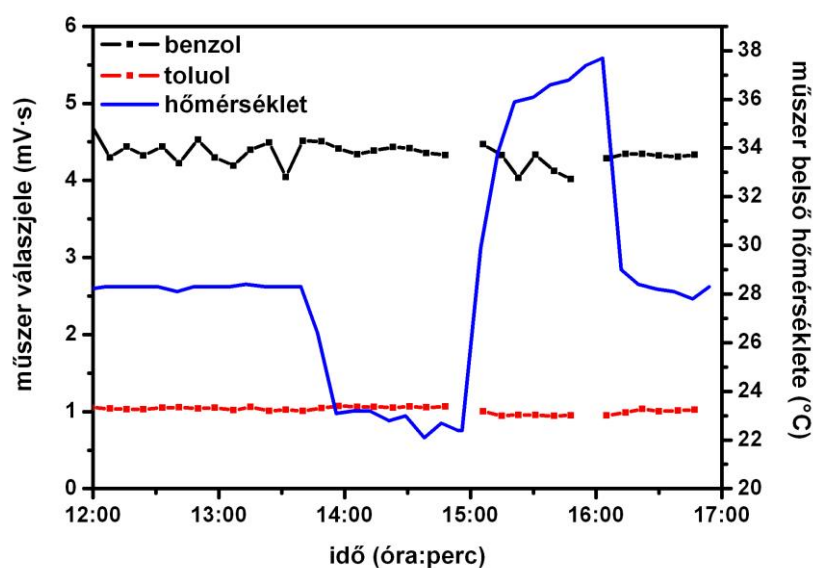
46. ábra: Mérési eredmények a glikolregeneráló fűtőgázában.



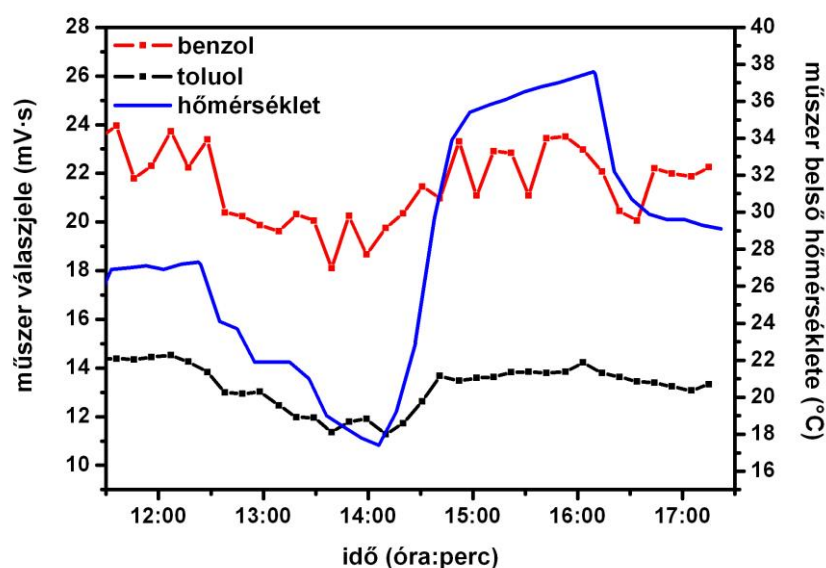
47. ábra: Mérési eredmények híg glikolban.

IV.2.3.3. A hőmérsékletfüggés további vizsgálata

Mindenképpen igazolni szerettem volna, hogy a műszer válaszjele nem hőmérsékletfüggő, ezért elvégeztem még néhány laboratóriumi mérést. A műszer belső levegőjét a laboratórium ablakának kinyitásával hűtöttem, míg melegítésre a fűtőkábelt használtam. Gáz esetén a vezetékes földgázt mértem, feltételezve, hogy néhány óráig állandó benne a benzol- és toluoltartalom (48. ábra). Glikol esetén egy kb. 1 l-es törzsoldatot használtam (49. ábra).



48. ábra: A válaszjel hőmérséklet-stabilitása gázban való mérés esetén.

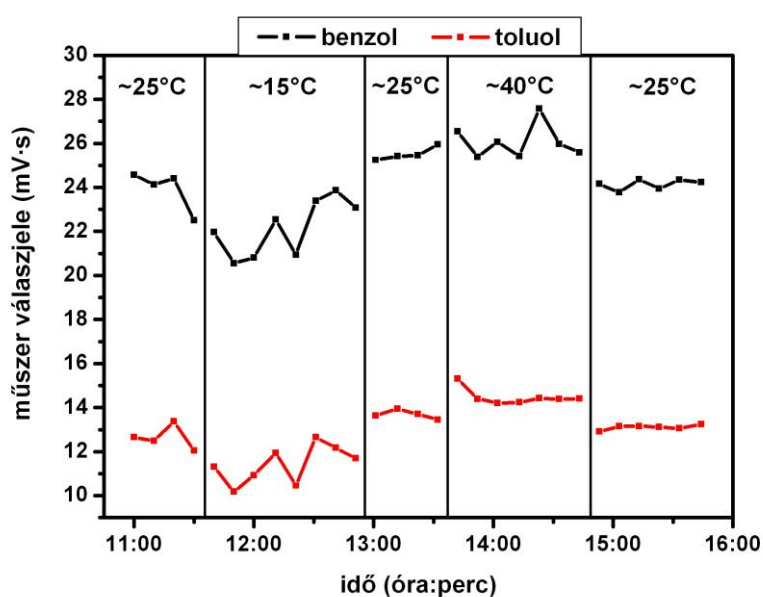


49. ábra: A válaszjel hőmérséklet-stabilitása glikolban való mérés esetén.

Gáz esetén a válaszjel a hőmérséklettől függetlennek bizonyult (amint vártam is), míg glikolban való mérés esetén függést találtam. A legerőteljesebb alacsony hőmérsékleten, amikor a válaszjel is egyértelműen csökkent. Ebből arra következtettem, hogy a hőmérsékletfüggés a glikolminta-kezelő egységben van (44. ábra, II), és nem a mérő vagy a gázmintakezelő egységben (44. ábra, I és III). Elméletem az volt, hogy magasabb hőmérsékleten a benzol és a toluol is illékonyabb, így „könnyebb” kimosni azokat a

glikolból. Ezért további kísérleteket végeztem úgy, hogy a glikol és a kimosó gáz hőmérsékletét, valamint a kimosó gázt (nitrogén vagy szobalevegő) változtattam, de nem tapasztaltam válaszjelre gyakorolt hatást.

Egy további kísérletben a GLLÉ hőmérsékletét változtattam (50. ábra), miközben állandó benzol- és toluoltartalmú glikolmintát mértem. Azt kaptam, hogy a GLLÉ hőmérsékletétől függ a műszer válaszjele, minél kisebb a hőmérséklete, annál kisebb a jel. A későbbiekben tehát a GLLÉ hőmérsékletének stabilizálása is szükséges volt.



50. ábra: A műszer válaszjelenek a GLLÉ hőmérsékletétől való függése.

Az eredmények tézispontszerű megfogalmazása

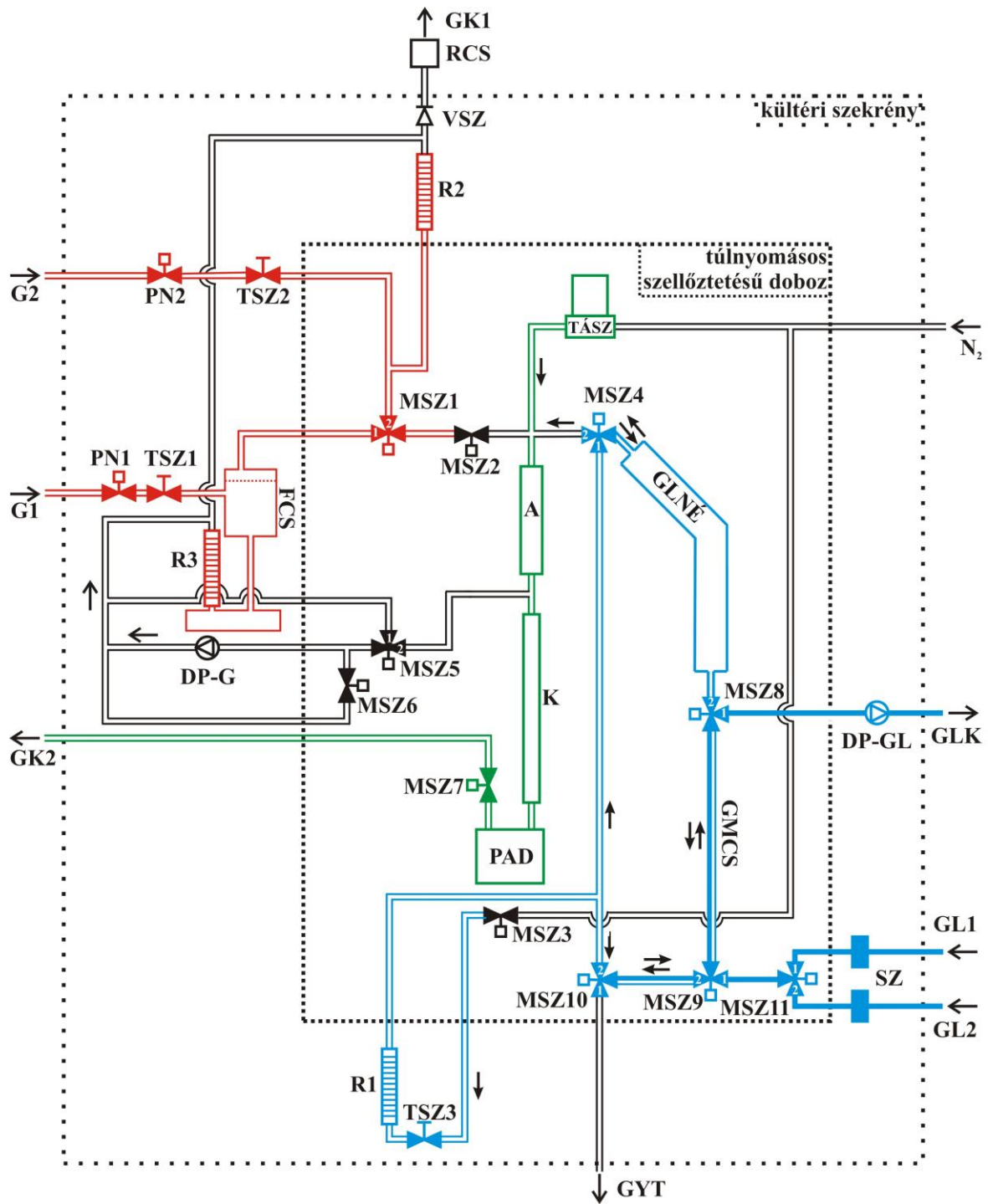
5. A 4. tézispontban bemutatott mérőműszert továbbfejlesztettem, hogy robbanásveszélyes körülmények között is alkalmazható legyen. Pneumatikus vezérlésű dugattyús pumpát alkalmaztam gáz- valamint glikolmintavételre. Ily módon biztosítottam a gázminta állandó térfogatát, annak összetételétől függetlenül; valamint, hogy a mintavétel robbanásbiztos legyen. A mintavételi eljárás hőmérsékletfüggését minimalizáltam a Carbotrap adszorbens Carbotrap X-re történő cseréjével, valamint a glikol-levegő érintkeztető hőmérséklet-stabilizálásával. A továbbfejlesztett műszer terepi körülmények közötti alkalmazhatóságát a MOL Nyrt. telephelyén történt méréssel bizonyítottam [87, 88].

IV.2.4. Az RB-s változat

Az RB-s („explosion proof”, EX) változat hosszabb előzetes tervezés és a szakhatósággal történt egyeztetés után a Videoton Holding Zrt. székesfehérvári telephelyén készült el. (Az Ex Megfelelőségi Tanúsítványt ld. a Mellékletben.)

IV.2.4.1. Az RB-s változat felépítése

A 51. ábrán a műszer gáz- és folyadékkezelésének sematikus rajzát láthatjuk. Az egész rendszert egy 800×650×1600 mm-es, IP55 védettségű szintű standard kültéri szekrénybe építettük be (CS 9774.400, Rittal Ltd.). Ezen belül található egy 600×300×800 mm-es túlnyomásos szellőztetésű, rozsdamentes acélból készült műszerdoboz (07-56 D7-613 4, Bartec Kft.), amely az összes nem RB-s elektronikus eszközt tartalmazza (MSZ-ek, TÁSZ, stb.). (A műszerről képek találhatók a Mellékletben.)



51. ábra: Az RB műszer folyadék- és gázkezelésének sematikus rajza. Piros: gáz-előkészítő egység, kék: folyadék-előkészítő egység, zöld: mérő egység. A: adszorber; DP-G és DP-GL: dugattyús pumpa gáz- és glikol-mintavételi ága; FCS: folyadékcsapda; G1 és G2: gáz bevezetések; GL1 és GL2: glikol bevezetések; GLK: glikol kivezetés; GLNÉ: glikol-nitrogén érintkeztető; GK1 és GK2: gáz kivezetések; GMCS: glikolmintacsapda; GYT: gyűjtőtartály; K: kolonna; MSZ1, MSZ4, MSZ5, MSZ8-11: 3/2 utas mágnesszelepek; MSZ2, MSZ3, MSZ6, MSZ7: 2/2 utas mágnesszelepek; N₂: nitrogén bevezetés; PAD: fotoakusztikus detektor; PN1 és PN2: pneumatikus szelepek; R1-R3: rotaméterek; RCS: rovarcsapda; SZ: mechanikus szűrő; TÁSZ: tömegáramlás-szabályozó; TSZ1-3: túszelepek; VSZ: visszacsapó szelep.

A nyers gáz G1-be, a szárított gáz G2-be csatlakozik 0,5 bar nyomással. Mindkét ágba található egy-egy pneumatikus szelep (PN1 és PN2), melyek akkor nyitnak ki, ha a robbanásvédelmet biztosító egységek engedélyezik azt (ld. később részletesebben). Ezután egy-egy tűszelep van. A szárított gáz ág egy T-elágazás után MSZ1 szelepbe csatlakozik. Az elágazás GK1 gázkivezető nyílásba csatlakozik R2 rotaméteren keresztül. Ez utóbbi ág gyorsítóágul szolgál, rajta keresztül állandó 2-2,5 l/perces áramlást állítunk be a tűszelep (TSZ2) segítségével. Ebből az állandóan frissülő gázáramból veszünk mintát. A nyers gáz tartalmazhat folyékony szénhidrogéneket, ezért ebben az ágba a T-elágazás helyén egy folyadékcsapda (FCS) található, benne egy fémháló, ami cseppfogóként funkcionál. FCS felső kivezetése csatlakozik MSZ1-hez, míg alsó kivezetése szolgál gyorsítóágul (a térfogatáram itt is 2-2,5 l/perc), mely egy folyadékgyűjtő edényen és R3 rotaméteren keresztül csatlakozik GK1-be. MSZ1-gyel lehet kiválasztani, hogy melyik gázágban szeretnénk mérni. MSZ2 csak gázmintavétel alatt van nyitva. GK1-be, a gyorsítóágak mellett, egyéb gáz kivezetések is csatlakoznak, többek között a pumpa gázmintavevő részének kivezetése. GK1 fel van szerelve egy visszacsapó szeleppel (VSZ), mely megakadályozza, hogy rendellenes működés esetén környezeti levegő kerüljön a csövekbe, mely a metánnal robbanásveszélyes gázelegyet képezhet. GK1 ezen kívül egy rovarcsapdával (RCS) is fel van szerelve.

A híg glikol GL1, a tömény glikol GL2 folyadékbevezető nyílásokba csatlakozik. Mindkét ágba egy-egy 100 µm pórusméretű rozsdamentes acél szűrő található, a glikolokban előforduló szilárd szennyezők kiszűrésére. Az ágak MSZ11-be csatlakoznak, ezzel a szeleppel lehet választani, hogy melyik glikolt mérjük. A glikolminta frissítését a pneumatikus pumpa végzi, MSZ9 és MSZ8 szelepeken keresztül. A glikolt GLK kivezetésen át visszaáramoltatja a híg glikolba. Az MSZ8 és MSZ9 közötti csőszakaszban (GMCS) csapdázódó glikolmintából GLNÉ érintkeztetőben történik meg a mérendő komponensek kihajtása nitrogén segítségével. Az érintkeztető megváltozott a prototípushoz képest, vörösréz-ből készült, 40°C-on Peltier-elem segítségével hőmérséklet-stabilizált és hőszigetelt. Méreteit tekintve egy 40×40×130 mm-es réztömb, melynek közepén 20 mm átmérőjű furat van, kb. a közepén cseppfogóval ellátva, valamint a felső kivezetése 45°-ban meg van döntve.

A mérő egység gyakorlatilag teljesen megegyezik a prototípusnál bemutatottal, a különbség annyi, hogy az adszorbens Carbotrap X.

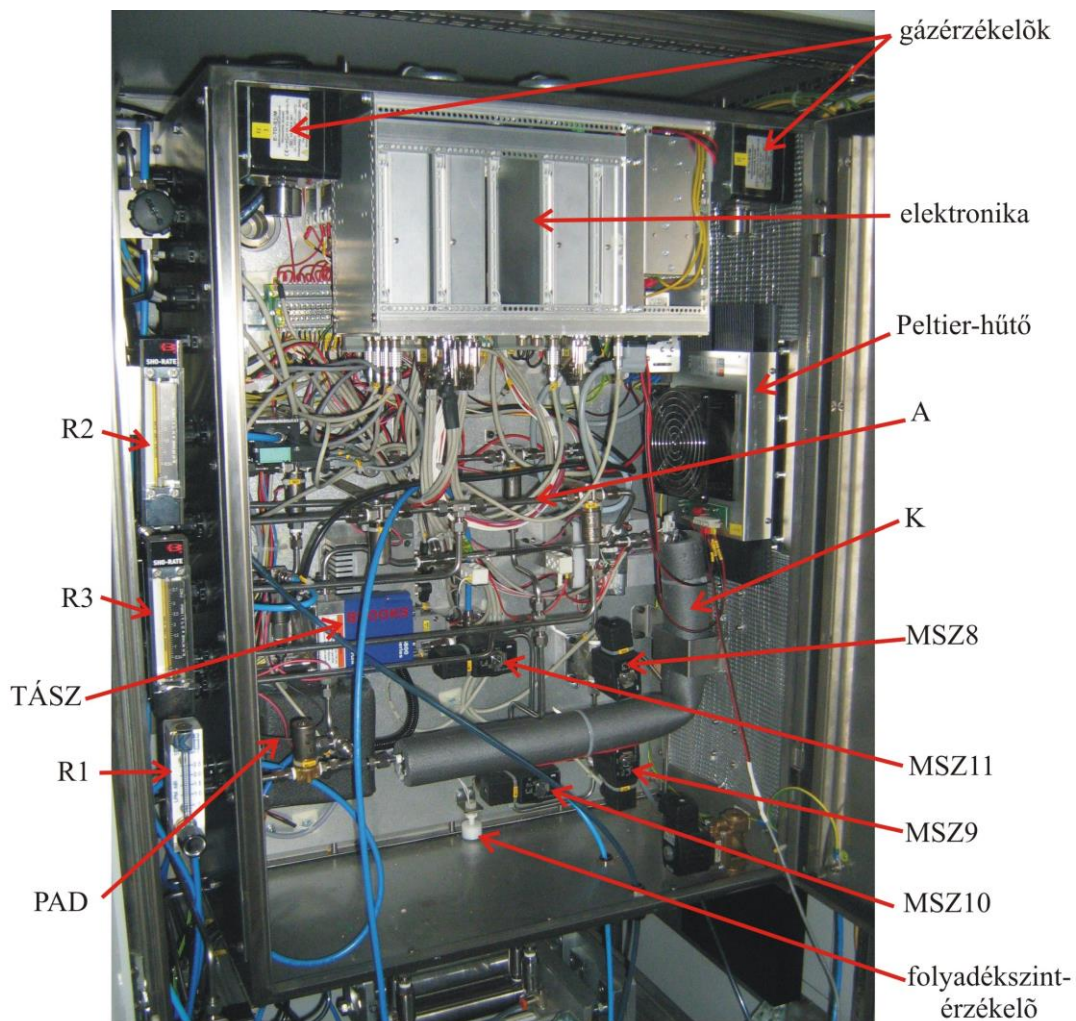
Szabályozásra szolgáló Pt100 hőmérséklet-szenzorokat helyeztünk el mind a túlnyomásos dobozban, mind a kültéri szekrényben. A túlnyomásos dobozon belül magas

hőmérséklet tud kialakulni ($>40^{\circ}\text{C}$), mivel maguk az elektromos eszközök is termelnek hőt, nappal pedig a napsugárzás melegíti. 40°C fölött TÁSZ nem működik megfelelően, emellett a hőmérséklet-stabilizálás is megbízhatatlanná válik, ezért ha a túlnyomásos doboz belső hőmérséklete eléri a 40°C -ot, akkor a dobozban elhelyezett Peltier-hűtő bekapcsol. A Peltier-elem hideg oldala a túlnyomásos dobozon belül van, egy elé helyezett ventilátor keveri a dobozon belüli levegőt. A meleg oldala a túlnyomásos dobozon kívül lett elhelyezve, és elláttuk egy hűtőbordával, melyet a műszerlevegő áramlása hűt. A kültéri szekrényben elhelyeztünk egy RB-s fűtőtestet, ami a fagyásvédelmet szolgálja, 10°C alatt kapcsol be.

A rendszer működéséhez elengedhetetlen a műszerlevegő (ezen a telephelyen harmatpontja $<20^{\circ}\text{C}$, olajozott, 6 bar nyomású). Több funkciója is van: egyrészt a túlnyomásos szellőzést biztosítja, másrészt a pneumatikus szivattyú vezérlését és működtetését végzi, harmadrészt a szárított és nyers gáz ág pneumatikus szelepeit vezérli, negyedrészt a túlnyomásos doboz hőmérséklet-szabályozására szolgáló Peltier-elem hűtőbordájának hűtésére szolgál. A műszerlevegő ágakat nem ábrázoltam az 51. ábrán.

Ahhoz, hogy a műszer elektromos egységei feszültség alá kerüljenek számos reteszfeltételnek teljesülnie kell. A legfontosabbakat a következőkben részletezem. Egyrészt két gázdetektort (EXTOX-UNI K2, E-TD-S1/M, Műszer Automatika Kft.) helyeztünk el a túlnyomásos doboz felső részén (ld. 52. ábra), melyek kikapcsolják a műszert, amennyiben a robbanási küszöb 20%-át eléri a metánkoncentráció a dobozon belül. Másodszor a túlnyomásos dobozon belül 5 mbar-ral nagyobb nyomásnak kell uralkodnia, mint az atmoszférikus nyomás. Ezt a túlnyomást műszerlevegő biztosítja (nyomásszabályozó: APEX 2003, Bartec Kft.). Harmadszor a műszer bekapcsolásakor, még a rendszer elindulása előtt a túlnyomásos doboz egész légterét legalább háromszor ki kell öblíteni műszerlevegővel.

A túlnyomásos dobozon belül folyadékszivárgás is lehet. Annak elkerülésére, hogy káros mértékű legyen a szivárgás, egy folyadékszint-érzékelőt helyeztünk a doboz aljára, amely 8 mm-es folyadékszint elérésekor leállítja a műszert. Emellett a doboz aljába elektromos eszközöket nem helyeztünk (ld. 52. ábra).



52. ábra: A túlnyomásos doboz belülről a rotaméterekkel. A jelölések követik a 51. ábra jelöléseit.

IV.2.4.2. A mérés menete

A mérési ciklus alapelveiben megegyezik a prototípus működésével, azonban vannak eltérések, ezért részletesen ismertetem (követhető az 51. ábrán).

A gázmérés két fő szakaszból áll: gáz-mintavételezés, és kromatogram felvétele. Első lépésként kiválasztjuk a mérni kívánt gázt MSZ1-gyel. MSZ2 kinyit, MSZ5 2-es állásba vált (ez továbbra is azt jelenti, hogy az áramlás a nem jelölt és a 2-es jelzésű csatlakozások között biztosított) és a pumpa gázága egy ciklust mozogva 700 ml gázt szív át az adszorberen. A pumpa lassú sebességgel mozog, eközben TÁSZ, MSZ6 és MSZ7 zárva van, MSZ4 pedig 1-es állásban. (A pumpa folyadékága MSZ11-en, MSZ9-en és MSZ8-on keresztül glikolt áramoltat.) A pumpa leállása után MSZ2 bezár, MSZ6 kinyit, TÁSZ 100 cm³/perces nitrogénáramlást állít be, és MSZ5-ön valamint MSZ6-on keresztül a nem adszorbeált gázmolekulák kiöblítésre kerülnek. Ezután MSZ5 1-es pozícióba vált, MSZ6

bezár, MSZ7 kinyit, TÁSZ 10 cm³/perces nitrogénáramlást állít be, és az adszorber fűtése elkezdődik. A termodeszorpció megtörténik, a kolonnán az anyagok időben szétválnak és PAD-ban megtörténik a kromatogram felvétele.

A glikolmérés lépései: glikol áramoltatás, buborékoltatás, kromatogram felvétele. Először is a mérni kívánt glikolt MSZ11-gyel választjuk ki. MSZ8 és MSZ9 1-es állásba, a pumpa gyors sebességbe vált, és kb. 1 percig pumpálja a glikolmintát vissza a híg glikolba. (Eközben, mivel MSZ5 1-es állásban van, ezért a pumpa gázága szabadon mozoghat.) Következő lépésben MSZ3 és MSZ6 nyit, MSZ4, MSZ5, MSZ8, MSZ9 és MSZ10 2-es állásba vált, és az MSZ3 felől áramló nitrogén GLNÉ-ben a GMCS-ben csapdázott glikolból az adszorberre mossza a kihajtható komponenseket. A nitrogén sebességét TSZ3-mal lehet szabályozni, 1-1,3 l/percre. A kihajtás időtartama 100 s. Utolsó lépésként következik a kromatogram felvétele, ami ugyanúgy történik, mint gáz esetén. A különbség annyi, hogy mint a prototípusban, itt is a gyűjtőtartályba öblítjük a használt glikolmintát. Ehhez MSZ4 valamint MSZ10 1-es állásba vált, így a nitrogén áramlási iránya megváltozik GLNÉ-ben. Annak érdekében, hogy a nitrogént ne használjuk feleslegesen, az öblítés a kromatogram felvételnek csupán az első és utolsó fél percében történik.

Egyszerre csak egy mintát képes mérni a műszer és egy-egy minta mérése kb. 10 percig tart. Minden mintát háromszor mér le egymás után, így egy mérési ciklus kb. 2 h-ig tart (4×3×10 perc). A mintánként három kromatogramból az első az autokorrelációs hiba miatt elhagyom, a második kettőből területeket számolok, majd a két területet átlagolom, így kapok végeredményként egy válaszjelet.

A területszámítás módján pontosítottam, mivel a gáz-előkészítési technológiával nem magyarázható hirtelen területváltozásokat tapasztaltam. Ennek oka az volt, hogy nem pontosan a csúcsmaximum 30%-áig számoltam, hanem csak addig a mért értékig, ami már e fölött van. Az RB-s műszerben a területet összetett trapézformulával számoljuk. A 53. ábra jelöléseit használva:

$$T_{\text{ö}} = T_1 + \dots + T_8, \quad (9)$$

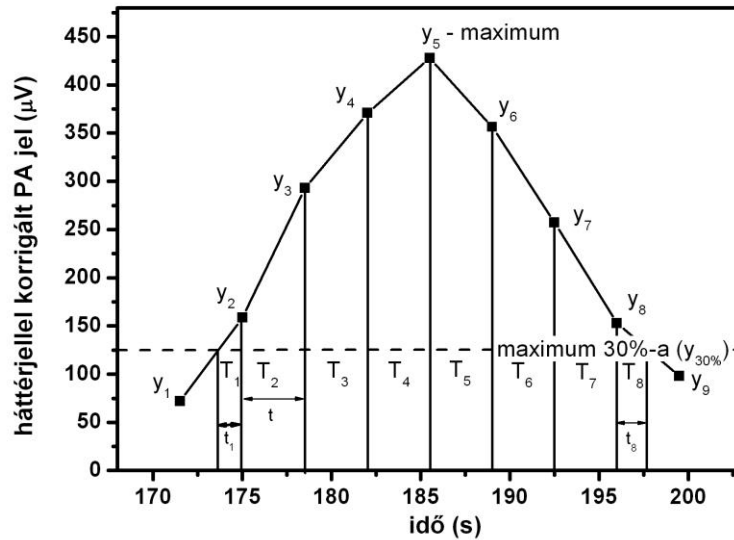
$$T_1 = \frac{(y_2 + y_{30\%}) \cdot t_1}{2} = \frac{(y_2 + y_{30\%}) \cdot (y_2 - y_{30\%})}{2 \cdot (y_2 - y_1)} \cdot t = \frac{(y_2^2 - y_{30\%}^2)}{2 \cdot (y_2 - y_1)} \cdot t, \quad (10)$$

$$T_2 = \frac{(y_3 + y_2)}{2} \cdot t. \quad (11)$$

T₁ alapján T₈, T₂ alapján pedig T₃-T₇ felírható. Így az összterület:

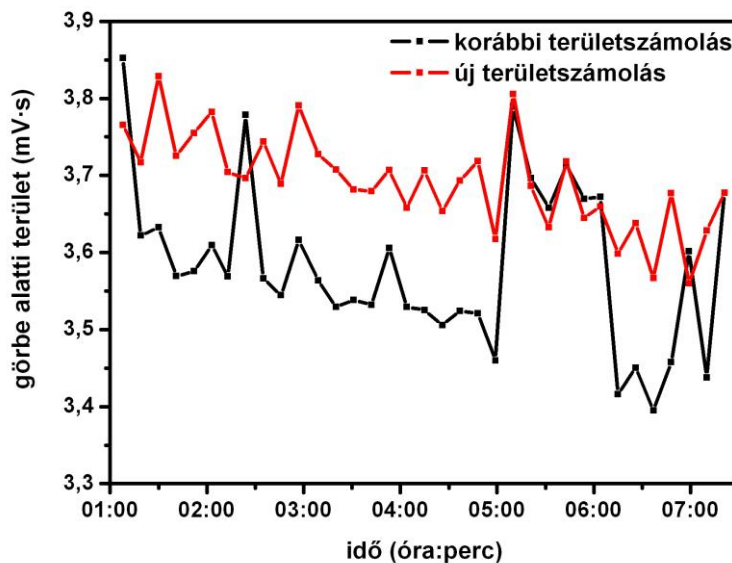
$$T_{\theta} = \left[\frac{(y_2^2 - y_{30\%}^2)}{2 \cdot (y_2 - y_1)} + \frac{y_2}{2} + y_3 + y_4 + y_5 + y_6 + y_7 + \frac{y_8}{2} + \frac{(y_8^2 - y_{30\%}^2)}{2 \cdot (y_8 - y_9)} \right] \cdot t, \text{ ahol} \quad (12)$$

$t = 3,5s$ továbbra is.



53. ábra: A műszer válaszjelének kiszámításához ((9-12) egyenlet) használt értékek szemléltetése.

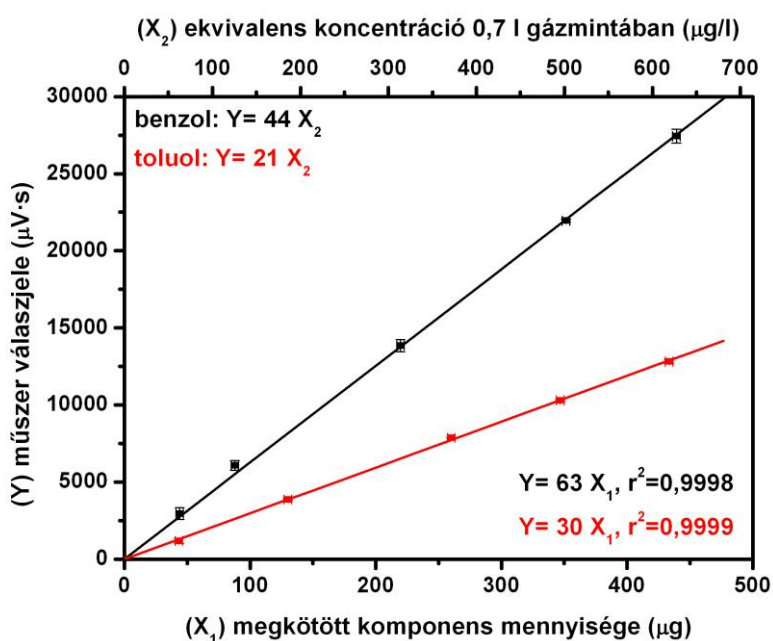
A két területszámítási mód közötti különbséget mutatja az 54. ábra. A mérés terepen történt a regeneráló fűtőgázában. Látható, hogy a jel az idő előrehaladtával csökken, de míg a régi területszámítási mód esetén a már említett hirtelen területváltozásokat tapasztaltam, addig az új módszer kiugró értékek nélkül követi a trendet.



54. ábra: A területszámolási módok összehasonlítása.

IV.2.4.3. Az RB-s műszer kalibrációja

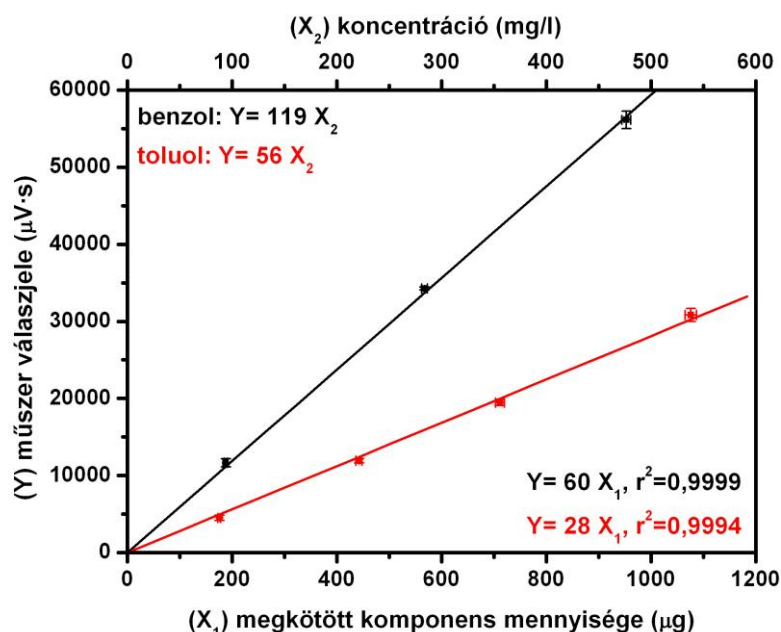
A műszer kalibrációja nagyon hasonló volt a prototípusnál ismertetethez. Gáz esetében vezetékes földgázban, valamint környezeti levegőben is kalibráltam, de különbséget nem tapasztaltam. A vezetékes földgázt G2 bevezetésre kötöttem rá, és egy, MSZ2 valamint az adszorber közötti, kis csőszakaszt elláttam szeptummal. Ide juttattam be egy 0,5 µl-es Hamilton-fecskendővel ismert mennyiségű benzolt/toluolt. A vezetékes földgázban történt kalibráció eredményei az 55. ábrán láthatók. A vezetékes földgáz természetesen tartalmaz benzolt és toluolt, azonban ábrázoláskor a földgáz kromatogramból számolt válaszjelekkel csökkentettem az összes válaszjelet, így 0-ból induló egyeneseket kaptam.



55. ábra: Az RB-s műszer kalibrációjának eredménye földgázban.

Az ábrán ismét két vízszintes tengelyt tüntettem fel, a koncentráció mellett a megkötött komponens mennyiségét is. Feltüntettem a hibasávokat is. A vízszintes hibasávok esetén ismét a Hamilton-fecskendővel történt adagolás hibáját számoltam ki, míg a függőleges hibasávok a mért értékek szórásából adódtak. Az MDC 2 µg/l-nek adódott benzolra és 3 µg/l-nek toluolra.

Glikol esetében is ugyanazt az elvet alkalmaztam, mint korábban, annyi különbséggel, hogy 1-1,5 l volt a kalibráló glikol térfogata. Mivel más típusú mágnesszelepeket használtunk, ezért a GMCS térfogata kis mértékben megnőtt (2 cm³). A kalibráció eredményét az 56. ábra mutatja.



56. ábra: Az RB-s műszer kalibrációjának eredménye glikolban.

A hibasávokat valamint a két vízszintes tengelyt ebben az esetben is feltüntettem. A gázban történő kalibrációval összehasonlítva a meredekségek eltérése mindkét komponensre elfogadható mértékű, 5-7%. Az MDC 5 mg/l-nek adódott benzolra és 6 mg/l-nek toluolra.

A prototípus (34-35. ábra) valamint az RB-s változat (55-56. ábra) kalibrációs eredményeit összehasonlítva azt láthatjuk, hogy az egyes esetekben a benzolra és a toluolra kapott érzékenységek arány ~2,1, kivéve a prototípusnál gáz esetében. Ez azt valószínűsíti, hogy a gázban történő kalibráció a prototípus esetében nem pontos. Valószínűleg a benzol kalibráció lehet hibás, mivel azt, a benzol mérgezőbb volta miatt, kevesebbszer végeztem el. Az RB-s műszer esetén pontosabb a kalibráció eredménye, mivel nem alkalmaztam hígítást.

IV.2.4.4. Terepi mérés

Az RB-s műszert elkészülte után telepítettük végleges helyére (57. ábra). Eddig, csaknem fél évig, kisebb megszakításokkal üzemelt. A mérések során folyamatosan finomítottuk a kiértékelés és mérés menetét. A fél év végén a próbaüzem is megtörtént. Párhuzamos mérést végeztek a MOL szakemberei gázkromatográffal (Agilent 7890; kolonnák: Porapak R, HP-1, Molsieve 13X; FID és TCD detektorral). A mintavételi pontok a két műszer esetében megegyeztek (ld. 6. ábra 1-4 helyek).



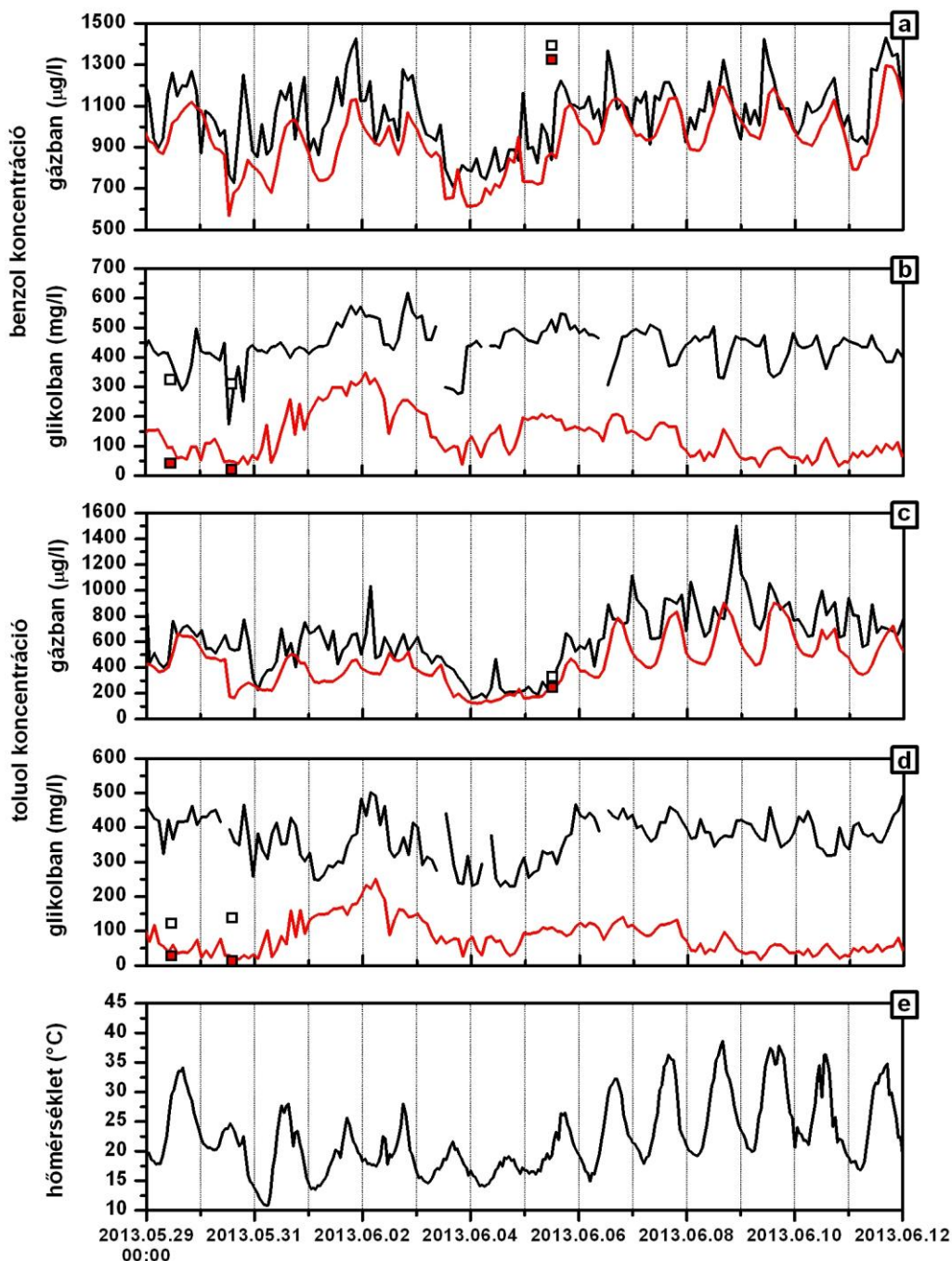
57. ábra: Az RB-s műszer a végleges telepítési helyén.

A terepi mérés utolsó két hetének eredményét az 58. ábrán mutatom be. Néhány mérési pont hiányzik a híg glikolból, aminek oka az, hogy néha nagy mennyiségű folyékony szénhidrogén kerül a híg glikol ágba a háromfázisú szeparátorból és ez nagyon eltorzítja a kromatogramokat. Ahogyan az várható volt, nyers gázban és híg glikolban nagyobb koncentrációkat mértünk, mint szárított gázban és tömény glikolban. Az előszeparátor nyomása szinte végig 20 bar volt, kivéve június 3. dél és június 5. dél között, ekkor 60 bar volt. Ez koncentrációcsökkenést okozott mindkét gázban, mivel több aromás kerül folyadékfázisba nagyobb nyomáson azonos hőmérséklet mellett.

Gázban történő GC-s méréshez június 5-én, glikolban történőhöz május 29-én és 30-án vettek mintákat. A gázban való mérési eredmények a két műszerre jó egyezést mutatnak, főképp toluol esetén. Glikolnál a benzolra kapott értékek viszonylag egyformák, toluolnál azonban a GC kb. harmad akkora értékeket mért. Az eltérés oka lehet, hogy a mintákat a fentebb említett napokon vették, azonban csak napokkal (hetekkel) később lettek lemérve. A toluol kevésbé oldódik glikolban, mint a benzol, így könnyebben távozhatott a mintából ez idő alatt. Emellett a gázok aromás tartalmának meghatározása nem rutinfeladat, mivel nincs rájuk határérték; valamint a glikolok mérése egyáltalán nem is előírás. Így a GC-s mérések hibával terheltek lehetnek.

A környezeti hőmérsékletet nem mértük, azonban viszonylag jó támpontot ad a kültéri szerkény belső hőmérséklete, legalább a napi trend követésére; ezért ábrázoltam ezt is. Ha

a hőmérséklettel párhuzamosan nézzük a koncentrációkat, akkor egyértelmű összefüggést találunk a kettő között. A hőmérséklet növekedésével a gázokban nő, a híg glikolban pedig csökken a koncentráció. A tömény glikolban benzolra egyértelmű a növekedés, és toluolban is sejthető. Egy lehetséges magyarázatot a következő fejezetben ismertetek.



58. ábra: Az RB-s műszerrel való terepi mérés kéthetes szakasza. **a, c:** koncentrációk gázban, fekete vonal – nyers gáz, piros vonal – szárított gáz, fehér négyzet – nyers gáz GC-vel, piros négyzet – szárított gáz GC-vel. **b, d:** koncentrációk glikolban, fekete vonal – híg glikol, piros vonal – tömény glikol, fehér négyzet – híg glikol GC-vel, piros négyzet – tömény glikol GC-vel. **e:** a kültéri szekrény belső hőmérséklete.

IV.2.5. Az emisszió számolása és modellezése

Az emissziót ($e(\text{g/h})$) a következő módon számoltam ki (lényegében az ARL módszernek felel meg):

$$e_x = Q_h \cdot c_{h,x} - Q_t \cdot c_{t,x} - Q_k \cdot c_{k,x}, \text{ ahol} \quad (13)$$

Q : glikol térfogatárama (m^3/h)

c : koncentráció (g/m^3)

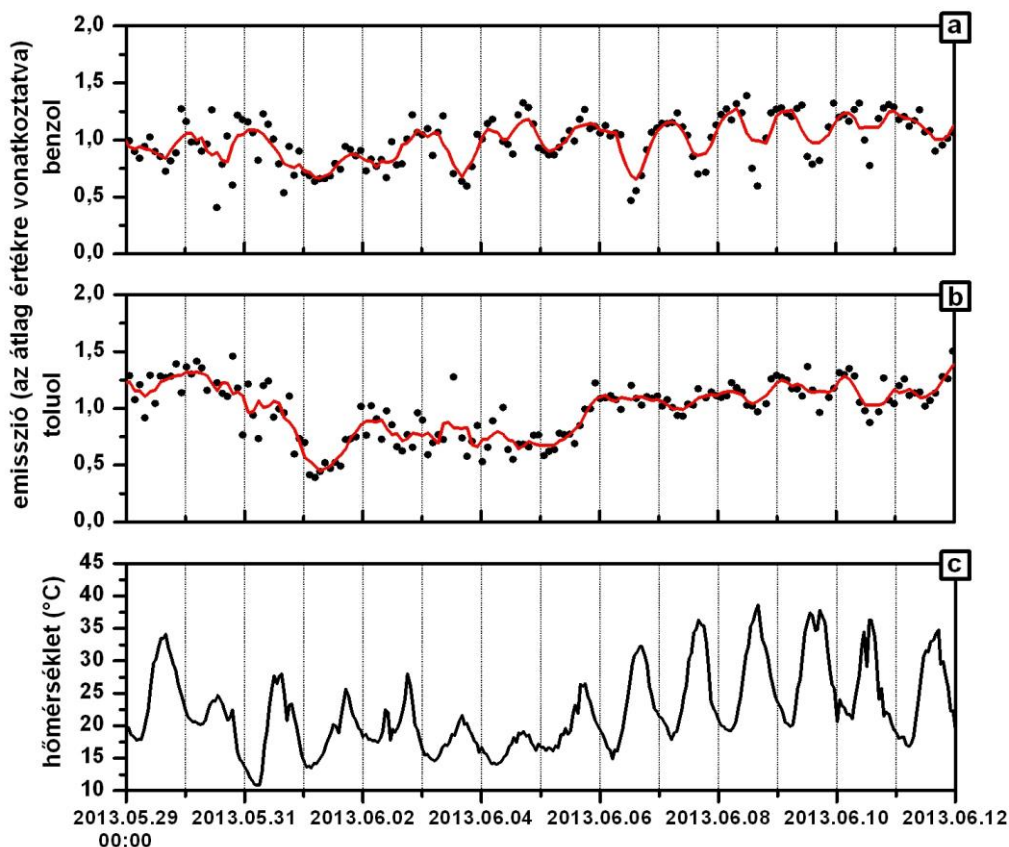
h, t indexben: híg/tömény glikol

k indexben: kondenzátum3 (ld. 6. ábra)

x indexben: benzol/toluol.

Q_t -t a pumpa tulajdonságai alapján számoltam ki. A tömény glikol töménysége $\sim 80\%$, míg a híg glikolé $\sim 70\%$. Ennek ismeretében Q_h -t is meghatároztam. Az összefüggés harmadik, kondenzátum3-ra vonatkozó részét elhanyagoltam, mivel az 1. táblázat adatai alapján, valamint Q_k ismeretében arra jutottam, hogy az emisszióban 1-2 % különbséget okoz csupán, ha figyelembe veszem. Mivel a kondenzátumot nem mérjük, ezért egyébként is csak egy egyszeri mérésre tudnék hagyatkozni. Emellett legalább ekkora hibája eleve van a számolásnak, mivel a glikolok víztartalma is csak hozzávetőleges. Pontos adatokat a glikol térfogatáramáról nem közölhetek, mivel ez a MOL belső információja.

Az 59. ábrán láthatók a számolt emisszió értékek az 58. ábra időszakára vonatkozóan. A kapott értékeket az átlagértékre vonatkoztattam, és öt pontos futóátlagot illesztettem az adatokra. Az emissziós értékek is napi periódussal ingadoznak, a környezeti hőmérséklettel ellentétes módon. Ez a számolás módjából adódik, mivel az emisszió jó közelítéssel a híg és tömény glikol benzol- és toluolkoncentrációjának különbségéből származik. Melegben kisebb koncentrációkat mértünk híg glikolban, míg tömény glikolban csaknem állandóakat, így a különbségük, vagyis az emisszió is kisebb lett.



59. ábra: A terepi mérések alapján számolt benzol- (a) és toluolemisszió (b), valamint a kültéri szekrény hőmérséklete (c). a, b: fekete pont – számolt értékek, piros vonal – öt pontos futóátlag.

A hőmérsékletfüggésnek három lehetséges oka lehet: vagy maga a technológia hőmérsékletfüggő, vagy a mintavételezés, vagy a detektálás. A detektálás hőmérsékletfüggését már kizártam, mint lehetséges okot (ld. IV.2.3.3. fejezet). A mintavételezésben lehet hiba, főleg a nyers gáz esetén, mivel a mintavételi pontot és a műszert kb. 50 m hosszúságú cső köti össze. A cső nappal felmelegszik, éjszaka visszahűl, ami akár fázisátalakulást is okozhat, azaz bizonyos komponensek (akár az aromások is) kicsapódhatnak, majd felmelegedve visszaalakulhatnak gőzzé. Azonban ezzel nem lehet magyarázni, hogy miért látunk a glikolokban is változást, hiszen ebben az esetben a csőben csak folyadékfázis lehet. Ráadásul a két glikolban a változás nem is egyforma. Ha a híg glikolban csökken a jel, akkor a töményben inkább nő.

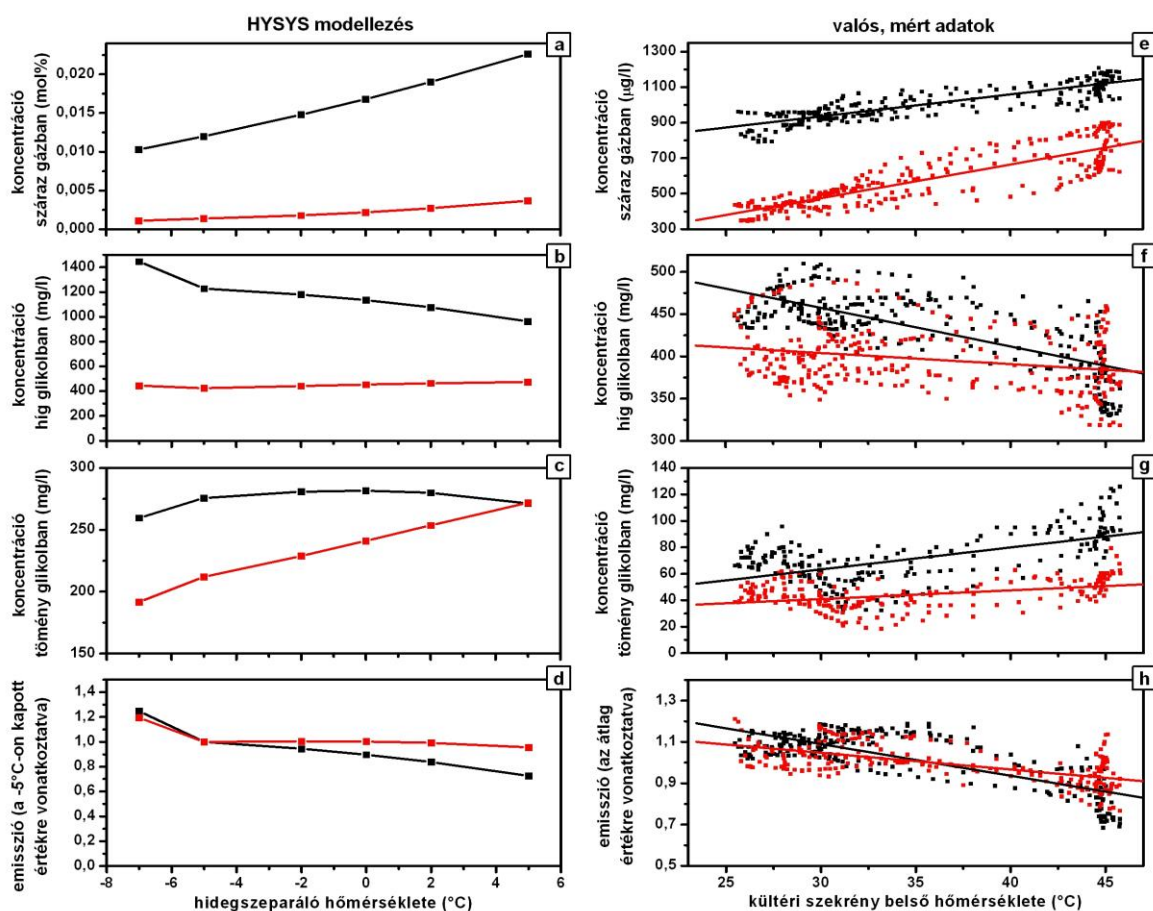
A legvalószínűbb az, hogy maga a technológia hőmérsékletfüggő. Jól ismert, hogy a gőz-folyadék-folyadék egyensúly erősen hőmérséklet- és nyomásfüggő is. A szeparátorokban ez alapján válnak szét a fázisok. Tegyük fel, hogy a hideg szeparátor hőmérséklete megnő nappal. Ekkor a száraz gázban több benzol és toluol marad, így a folyadék fázisba kevesebb kerül. Ha a háromfázisú szeparátor hőmérséklete állandó, akkor

a híg glikolban is kisebb lesz a koncentráció. A koncentrációk a tömény glikolban kevésbé változnak, mivel a regenerálás így is, úgy is sokkal magasabb hőmérsékleten történik, mint a környezeti hőmérséklet.

Ezt az elméletet HYSYS-szel való modellezéssel is alá tudtam támasztani. A HYSYS-ben a teljes földgáz-előkészítési folyamat modellezhető, egységről egységre felépíthető, minden egységnek minden paramétere változtatható. A MOL szakembereinek segítségével a következő sorozatot modelleztük le: a földgázzsűrítőba minden esetben ugyanazt a gázt vezettük be, melynek összetétele valós gázösszetétel volt, egy korábbi gázkromatográfiás mérés eredménye. A napi termelt mennyiség szintén valós adat volt. Ebbe a gázba minden esetben ugyanolyan benzol- és toluoltartalmú tömény glikolt porlasztottunk, melynek mind tömegárama, mind aromástartalma valós adat volt. Az előkészítési folyamat összes paramétere megegyezett minden esetben, és valós adat volt, kivéve a hidegszeparator hőmérsékletét. A hőmérséklet függvényében meghatároztuk a kijövő adatokat, vagyis a száraz gáz, a híg glikol és a tömény glikol benzol- és toluoltartalmát, valamint az aromás emissziót (60. ábra). Az ábrán a mért adatok hőmérséklettől való függését is ábrázoltam a jobb oldali oszlopban.

A modell alapján a hidegszeparator hőmérsékletének növekedésével nő a száraz gázban a benzol és a toluol koncentrációja, a mérésnek megfelelően. A híg glikolban benzolra határozott csökkenést becsül, ami a mérésnek megfelelő, míg toluolra inkább kisebb növekedést, a mérés alapján azonban csökkenés van. A tömény glikolban koncentrációnövekedést jelez, a mérésnek megfelelően. A benzolnál, magasabb hőmérsékleten ($>20^{\circ}\text{C}$) a modellezés inkább csökkenést jelez, de elképzelhető, hogy annyira nem is melegszik fel a szeperator. Az emisszióban, a számolt adatoknak megfelelően szintén csökkenést becsül.

Természetesen a jelenség további tanulmányozásra szorul. Nyilvánvalóan nem csupán a hidegszeperator hőmérséklete változhat, hanem a többi szeperatoré is. A mérési eredményekből valószínűsíthető, hogy már az előszeperatornál is van ilyen jelenség, mivel a nyers gázban (mintavételi helyét ld. 6. ábra) is van napszakos változás.



60. ábra: A HYSYS-szel való modellezés (a-d) és mérés (e-h) összehasonlítása. a, e: száraz gáz, b, f: hig glikol; c, g: tömény glikol; d, h: emisszió. fekete – benzol, piros – toluol. A mért adatok a jún. 7-10. napok adatai.

Az eredmények tézispontszerű megfogalmazása

6. A mérőműszer Ex Megfelelőségi Tanúsítvánnyal rendelkező változatát, mely gáz és folyadékminták benzol- és toluolkoncentrációjának meghatározására alkalmas robbanásveszélyes körülmények között, kalibráltam mind földgázban, mind monoetilén-glikolban mindkét komponensre. Legkisebb kimutatható koncentrációnak gáz esetében benzolra 2 $\mu\text{g/l}$, toluolra 3 $\mu\text{g/l}$ adódott; míg glikolban 5 mg/l, illetve 6 mg/l. A műszer ipari körülmények közötti alkalmazhatóságát terepi méréssel bizonyítottam a MOL Nyrt. telephelyén [88].

V. ÖSSZEFOGLALÁS

Bevezetés

Az ipari folyamatok, eljárások optimalizálása nehéz, összetett feladat. A tudomány fejlődésével egyre újabb és újabb szempontok kerültek/kerülnek előtérbe. Míg korábban a döntő tényező a gazdaságosság volt, addig manapság hasonló súllyal bír a környezet védelme is. Dolgozatomban két olyan műszert mutattam be, melyek ipari alkalmazásra kerültek, és segítségükkel az adott ipari folyamat környezetvédelmi szempontból is optimalizálhatóvá vált.

A szegedi Fotoakusztikus Kutatócsoport már több éve sikeres kutatásokat, fejlesztéseket folytat a MOL Nyrt.-vel együttműködve. A dolgozatomban bemutatott műszerek is az ő felkérésükre készültek.

Az egyik műszer a MOL egy kísérleti laboratóriumába készült, egy hidrogénezési folyamat végtermékeinek analíziséhez. A folyamat melléktermékei: szén-dioxid, szén-monoxid, metán és vízgőz. A fejlesztés célja az volt, hogy ezeknek a melléktermékeknek a koncentrációját mérni tudjuk. Keletkezésük nem kívánatos, így a folyamatot úgy optimalizálhatjuk, hogy minimális koncentráció elérésére törekszünk. Munkám során a következő szempontokat vettem figyelembe: a 80-95% hidrogéntartalom miatt a kutatócsoport által általánosan használt fotoakusztikus kamrák helyett új kamrát kell tervezni; multikomponens analízis szükséges, amelyet minél kisebb számú lézerrel kell megoldani; spektrális keresztérzékenység lehetősége fennáll; a magas hidrogéntartalom miatt a gázösszetétel kisebb mértékű megváltozása esetén is nagy rezonanciafrekvencia-változásokra kell számítani, ami jelcsökkenést okozhat, illetve a diódalézerek működésére is kihat.

A másik műszer a MOL egy földgáz-előkészítő telephelyének glikolregeneráló egységéhez készült. A glikolregenerálók BTEX (benzol, toluol, etil-benzol, xilol) emissziója széles körben ismert. A kutatás ennek az emissziónak a mérését, működési paraméterektől való függését, valamint az egész földgáz-előkészítési folyamat hatékonyságának vizsgálatát célozta meg. A dolgozatban bemutatott rész cél olyan műszer fejlesztése volt, mely két földgáz- és két glikolminta benzol- és toluoltartalmát képes meghatározni folyamatos üzemmódban. A fejlesztés a kutatócsoport korábbi eredményeiből indult ki, amik egyrészt mutatták, hogy pusztán fotoakusztikus spektroszkópiával a mérési feladatot

nem lehet megoldani, ezért új mérési eljárást kell találni; másrészt kiindulópontok voltak a két fázisban történő mérésekhez is.

Új tudományos eredmények

1. Nagy koncentrációban (>80%) hidrogént tartalmazó, széles tartományban változó összetételű gázban multikomponens analízisre alkalmas fotoakusztikus mérőműszert fejlesztettem. Kidolgoztam egy módszert, mellyel az olyan mérések is kiértékelhetők, ahol a gázösszetétel-változás miatt nagy mértékben változik a mérési frekvencia is. Az általam javasolt eljárás alapja az, hogy az egyes rezonátorokban mért jeleket az adott rezonátor átviteli függvényével normáljuk [19].

2. A multikomponens analízisre alkalmas fotoakusztikus műszert minden mérendő komponensre kalibráltam. A metán, a vízgőz és a nagyobb szénatomszámú szénhidrogének esetében spektrális keresztérzékenységet tapasztaltam, amit három hullámhosszon történő méréssel küszöböltem ki. A legkisebb kimutatható koncentráció szén-monoxidra 0,13 V/V%, szén-dioxidra 0,16 V/V%, metánra 0,06 V/V%, vízgőzre $3 \cdot 10^{-3}$ V/V%, a nagyobb szénatomszámú szénhidrogének frakciójára 0,09 V/V% volt. A műszer ipari körülmények közötti alkalmazhatóságát gázkromatográffal végzett párhuzamos méréssel igazoltam [19].

3. Kifejlesztettem egy mérési eljárást, mellyel szelektíven mérhető földgáz- és monoetilén-glikol-minták benzol- és toluoltartalma 5-1000 µg/l, illetve 5-500 mg/l koncentráció-tartományban. Az elrendezés lényegében egy kétfázisú gázkromatográf, melyben vivőgázként nitrogént, mintavételhez Carbotrap adszorbenst, megosztófázisként Chromosorb hordozóra felvitt bis-metoxi-etil-adipátot alkalmaztam. A detektálás fotoakusztikus spektroszkópiával történt. Glikolminták esetén a mérendő komponenseket gázfázisba vittem ismert térfogatú folyadékmintán inert gáz átbuborékoltatásával [86].

4. A 3. tézispontban bemutatott mérési eljárás alapján megépített, teljesen automatikus működésű prototípust kalibráltam mind földgázban, mind monoetilén-glikolban benzolra és toluolra. Megállapítottam, hogy az érzékenység független attól, hogy nitrogén, levegő, vagy földgáz juttatja az adszorberre a mérendő komponenseket. Legkisebb kimutatható koncentrációnak gáz esetében benzolra 2,5 µg/l, toluolra 4 µg/l adódott; míg glikolban 1,5 mg/l, illetve 3 mg/l. A műszer terepi körülmények közötti alkalmazhatóságát a MOL Nyrt. telephelyén történt méréssel bizonyítottam [86].

5. A 4. tézispontban bemutatott mérőműszert továbbfejlesztettem, hogy robbanásveszélyes körülmények között is alkalmazható legyen. Pneumatikus vezérlésű dugattyús pumpát alkalmaztam gáz- valamint glikolmintavételre. Ily módon biztosítottam a gázminta állandó térfogatát, annak összetételétől függetlenül; valamint, hogy a mintavétel robbanásbiztos legyen. A mintavételi eljárás hőmérsékletfüggését minimalizáltam a Carbotrap adszorbens Carbotrap X-re történő cseréjével, valamint a glikol-levegő érintkeztető hőmérséklet-stabilizálásával. A továbbfejlesztett műszer terepi körülmények közötti alkalmazhatóságát a MOL Nyrt. telephelyén történt méréssel bizonyítottam [87, 88].

6. A mérőműszer Ex Megfelelőségi Tanúsítvánnyal rendelkező változatát, mely gáz és folyadékminták benzol- és toluolkoncentrációjának meghatározására alkalmas robbanásveszélyes körülmények között, kalibráltam mind földgázban, mind monoetilén-glikolban mindkét komponensre. Legkisebb kimutatható koncentrációnak gáz esetében benzolra 2 µg/l, toluolra 3 µg/l adódott; míg glikolban 5 mg/l, illetve 6 mg/l. A műszer ipari körülmények közötti alkalmazhatóságát terepi méréssel bizonyítottam a MOL Nyrt. telephelyén [88].

VI. SUMMARY

Introduction

The optimization of the industrial processes is a challenging and complex task. More and more considerations come to light with the development of science. While in the past economy was the most important factor, nowadays environmental protection is equally important. In my dissertation I introduced two instruments, which were made for industrial applications and with their help the given industrial process can be optimized in the aspect of environmental protection.

The Photoacoustic Research Group at the University of Szeged has been successfully developing instruments in cooperation with MOL Plc. for several years. The presented instruments were also developed upon its request.

A system was constructed for the analysis of side products of experimental hydrogenation reactions. The purpose of these reactions is the conversion of long-chain waste hydrocarbons into utilizable liquid phase compounds. Side products are also formed during these reactions, these are methane, water vapor, carbon-dioxide, carbon-monoxide and heavier hydrocarbons mixed into the hydrogen carrier gas. The reaction parameters (e.g. temperature, pressure) are fully optimized, if the amount of the side products is minimized. The following facts were taken into consideration during the development (of the instrument): design of a new photoacoustic cell is necessary because of hydrogen carrier gas; it requires multicomponent analysis, which has to be performed by as less as possible diode lasers; spectral cross-sensitivity can influence measurements; change of gas composition can occur because of the high hydrogen content, which causes resonance frequency alteration, that effects operation of diode lasers, and results in photoacoustic signal change.

The other instrument was made for field application at a MOL plant. Glycol dehydration units of natural gas plants are important emission sources of BTEX compounds (benzene, toluene, ethyl-benzene and xylenes). The aim of the development was/is the measurement of this emission and to examine its dependence on operating parameters. My purpose was to develop an instrument for measuring the benzene and toluene concentrations of gas and glycol samples continuously. Previous results of the Photoacoustic Research Group have shown that on the one hand solely photoacoustic

spectroscopy is unsuitable for this application; on the other hand those results provided basis for measurements in two phases.

New scientific results

1. I have developed a photoacoustic instrument which is capable of multicomponent analysis in a gas containing high amount of hydrogen and having widely varying composition. I have worked out a method to control photoacoustic signal alteration originating from the measurement frequency change. The basis of the suggested method is the normalization of the signal by the transfer function of the corresponding resonator [19].

2. I have calibrated a photoacoustic instrument, which is suitable for multicomponent analysis, for four components. I have found spectral cross-sensitivity for methane, water vapor and heavier hydrocarbons, which I have solved with measurements on three wavelengths. The minimum detectable concentrations are 0.13 V/V% for carbon-monoxide, 0.16 V/V% for carbon-dioxide, 0.06 V/V% for methane, $3 \cdot 10^{-3}$ V/V% for water vapor and 0.09 V/V% for heavier hydrocarbons. I have proved suitability of the instrument under industrial conditions by measurements with gas chromatography [19].

3. I have developed a method, by which the benzene and toluene concentrations of natural gas and monoethylene-glycol samples can be determined in the range of 5-1000 $\mu\text{g/l}$ and 5-500 mg/l , respectively. It is a gas chromatograph, in which I have applied nitrogen as carrier gas, Carbotrap adsorbent for sampling, bis-methoxy-ethyl-adipate on Chromosorb as stationary phase. The detection was made by photoacoustic spectroscopy. I have used bubbling extraction to carry the measured components into gas phase from glycol samples [86].

4. I have calibrated the automatic prototype, which was made on the basis of the measurement method introduced in point 3. The calibration was performed for both benzene and toluene in natural gas and also in monoethylene-glycol. I have found out that the sensitivity is independent of the carrier gas, which carries the measured components to the adsorbent. It can be nitrogen, air or natural gas. Minimum detectable concentrations in natural gas were found to be 2.5 $\mu\text{g/l}$ for benzene and 4 $\mu\text{g/l}$ for toluene, while 1.5 mg/l for benzene and 3 mg/l for toluene in glycol. I have proved suitability of the instrument under industrial conditions by measurements at a gas plant of MOL Plc. [86].

5. I have improved the instrument introduced in point 4 to be suitable in explosive area. I have applied a pneumatic controlled piston pump to gas and glycol sampling. It has

assured that the volume of the gas sample is constant and independent of its composition, and that the sampling is explosion proof. I have minimized the temperature dependence of sampling by exchanging the adsorbent from Carbotrap to Carbotrap X and by temperature stabilization of glycol-air contactor. I have proved suitability of the further developed instrument under industrial conditions by measurements at a gas plant of MOL Plc. [87, 88].

6. I have calibrated the instrument, which has Ex Certificate of Conformity and is capable of measuring benzene and toluene concentrations of gas and liquid samples, in both natural gas and monoethylene-glycol for both components. Minimum detectable concentrations in natural gas were found to be 2 µg/l for benzene and 3 µg/l for toluene, while 5 mg/l for benzene and 6 mg/l for toluene in glycol. I have proved suitability of the instrument under industrial conditions by measurements at a gas plant of MOL Plc. [88].

VII. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Köszönetemet szeretném kifejezni témavezetőmnek, Dr. Mohácsi Árpádnak az elmúlt évek során nyújtott szakmai vezetésért, tanácsaiért.

Köszönöm az egyetem és az Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék vezetőinek, Prof. Szabó Gábornak, Prof. Rácz Bélának, Dr. Osvay Károlynak valamint Dr. Hopp Bélának a doktori munkámhoz biztosított háttérét.

Szeretném köszönetemet kifejezni a MOL Nyrt. munkatársainak, Dr. Puskás Sándornak, aki a műszerfejlesztési megbízásokat irányította, Dr. Vágó Árpádnak a szakmai segítségért, Uhreczky Csabának és Karaffa Zsuzsának a HYSYS modellezésben nyújtott segítségükért.

Köszönetet mondok a Videoton Holding Zrt. munkatársainak a robbanásbiztos mérőműszer megépítésért. Simon Ferencnek külön köszönöm az elektronikai egység használatában nyújtott segítségét.

Köszönöm a Fotoakusztikus Kutatócsoport tagjainak a szakmai tanácsokat. Külön köszönöm Szabó Annának a dolgozat figyelmes átolvasását és az angol nyelvű összefoglaló elkészítésében nyújtott segítségét.

Végül, de nem utolsó sorban köszönettel tartozom szüleimnek, rokonaimnak, minden barátomnak és ismerősömnek, akik bármilyen módon támogatták munkámat.

Soli Deo Gloria

VIII. IRODALOMJEGYZÉK

- [1] MSZ EN ISO 6974:2012: Földgáz. Az összetétel és a kapcsolódó mérési bizonytalanság meghatározása gázkromatográfiával.
- [2] MSZ ISO 6975:1998: Földgáz. Kibővített elemzés. Gázkromatográfiás módszer
- [3] A. G. Bell: On the production and reproduction of sound by light, American Journal of Science, XX (1880) 305-324
- [4] A. G. Bell: Upon the production of sound by radiant energy; Paper read before the National Academy of Science, Apr. 21. 1881
- [5] John Tyndall: Action of an intermittent beam of radiant heat upon gaseous matter; Proceedings of the Royal Society of London 31 (1880) 307-317
- [6] W. C. Röntgen: Über töne, welche durch intermittirende Bestrahlung eines Gases entstehen; Annalen der Physik und Chemie (1881) 255-159
- [7] M. L. Viegrov: Eine Methode der Gasanalyse, Beruhend auf der Optisch-Akustischen Tyndall-Röntgrenerscheinung; Doklady Akademii Nauk SSSr, 19 (1938) 687-688
- [8] E. L. Kerr and J. G. Atwood: The laser illuminated absorbtivity in gases at laser wavelength; Applied Optics 7(5) (1968) 915-922
- [9] S. Bernegger, M. W. Sigrist: Co-laser photoacoustic spectroscopy of gases and vapours for trace gas analysis; Infrared Physics, 30(5) (1990) 375-429
- [10] F. J. M. Harren, J. Reuss, E. J. Wolterings, D. D. Bicanic: Photoacoustic measurements of agriculturally interesting gases and detection of C₂H₄ below the ppb level; Applied Spectroscopy, 44(8) (1990) 1360-1368
- [11] P. L. Meyer, S. Bernegger, M. W. Sigrist: On-line monitoring of air pollutants with a mobile computer-controlled CO₂ laser photoacoustic system; Proc. 5th Int. Top. Meeting on Photoacoustic and Photothermal Phenomena, Springer Series in optical Sciences 58 (1988) 227-130
- [12] Pranalytica Inc. www.pranalytica.com
- [13] A. Miklós, P. Hess, Z. Bozóki: Application of acoustic resonators in photoacoustic trace gas analysis and metrology; Review of Scientific Instruments 72 (2001) 1937-1955
- [14] A. Pogány, Á. Mohácsi, A. Varga, Z. Bozóki, Z. Galbács, L. Horváth, G. Szabó: A compact ammonia detector with sub-ppm accuracy using near-infrared photoacoustic spectroscopy and preconcentration sampling; Environmental Science and Technology 43 (2009) 826-830
- [15] Photoacoustic Multi Gas Analyzer
<http://www.iereents.com/Spec%20Pages/1312%2520Lit.pdf>

- [16] D.C. Dumitras, S. Banita, A.M. Bratu, R. Cernat, D.C.A. Dutu, C. Matei, M. Patachia, M. Petrus, C. Popa; Ultrasensitive CO₂ laser photoacoustic system; *Infrared Physics & Technology* 53 (2010) 308–314
- [17] <http://pdf1.alldatasheet.com/datasheet-pdf/view/353545/KNOWLES/EK-3029.html>
- [18] A. Veres, Z. Bozóki, Á. Mohácsi, M. Szakáll, G. Szabó: External cavity diode laser based photoacoustic detection of CO₂ at 1.43 μm: The effect of molecular relaxation; *Applied Spectroscopy* 57(8) (2003) 900-905
- [19] **V. Hanyecz**, Á. Mohácsi, A. Pogány, A. Varga, Z. Bozóki, I. Kovács, G. Szabó; Multi-component photoacoustic gas analyzer for industrial applications; *Vibrational Spectroscopy* 52 (2010) 63-68
- [20] T. Schmid: Photoacoustic spectroscopy for process analysis; [*Analytical and Bioanalytical Chemistry*](#) 384 (2006) 1071-1086
- [21] Z. Bozóki, A. Pogány, G. Szabó: Photoacoustic instruments for practical applications: present, potentials and future challenges; *Applied Spectroscopy Reviews* 46 (2011) 1-37
- [22] K. Schmitt, A. Müller, J. Huber, S. Busch, J. Wöllenstein: Compact photoacoustic gas sensor based on broadband IR source; *Procedia Engineering* 25 (2011) 1081-1084
- [23] C. Fisher, E. Sorokin, I. T. Sorokina, M. W. Sigrist: Photoacoustic monitoring of gases using a novel laser source tunable around 2.5 μm; [*Optics and Lasers in Engineering*](#) 43 (2005) 573-582
- [24] J. Wang, W. Zhang, L. Liang, Q. Yu: Tunable laser based photoacoustic spectrometer for multi-gas analysis; *Sensors and Actuators B* 160 (2011) 1268-1272
- [25] J-P. Besson; S. Schilt, L. Thévenaz: Multi-gas sensing based on photoacoustic spectroscopy using tunable laser diodes; *Spectrochimica Acta Part A* 60 (2004) 3449-3456
- [26] J-P. Besson; S. Schilt, L. Thévenaz: Sub-ppm multi-gas photoacoustic sensor; *Spectrochimica Acta Part A* 63 (2006) 899-904
- [27] M. Scotoni, A. Rossi, D. Bassi, R. Buffa, S. Iannota, A. Boschetti: Simultaneous detection of ammonia, methane and ethylene at 1.63 μm with diode laser photoacoustic spectroscopy; *Applied Physics B* 82 (2006) 495-500
- [28] A. Varga, Z. Bozóki, M. Szakáll, G. Szabó: Photoacoustic system for on-line process monitoring of hydrogen sulfide (H₂S) concentration in natural gas streams; *Applied Physics B* 85 (2006) 315-321
- [29] H. Huszár, A. Pogány, Z. Bozóki, Á. Mohácsi, L. Horváth, G. Szabó: Ammonia monitoring at ppb level using photoacoustic spectroscopy for environmental application; *Sensors and Actuators B* 134 (2008) 1027–1033

- [30] S. Schilt, L. Thévenaz, M. Niklès, L. Emmenegger, C. Hüglin, Ammonia monitoring at trace level using photoacoustic spectroscopy in industrial and environmental applications; *Spectrochimica Acta Part A* 60 (2004) 3259–3268
- [31] H. Huszár, Z. Bozóki, Á. Mohácsi, G. Szabó, S. Puskás, J. Tamás: Combination of a photoacoustic detector with a diffusion sampler for the measurement of water vapor concentration in ethylene glycols for the natural gas industry; *Sensors and Actuators B* 119 (2006) 600–607
- [32] M. Szakáll, Z. Bozóki, Á. Mohácsi, A. Varga, G. Szabó: Diode laser based photoacoustic water vapor detection system for atmospheric research; *Applied Spectroscopy* 58 (2004) 792-798
- [33] M. Cvet: Physikalisch-Chemische Studien über das Chlorophyll. Die Adsorption.; *Berichte der Deutschen botanischen Gesellschaft*, 24 (1906) 316-326
- [34] A. J. P. Martin, R. L. M. Synge: A new form of chromatogram employing two liquid phases; *Biochemical Journal* 35 (1941) 1358-1366
- [35] K. Burger: *Az analitikai kémia alapjai*; Alliter Kiadói és Oktatásfejlesztő Alapítvány (2002) ISBN 963 202 767 1
- [36] L. Szepessy: *Gázkromatográfia*; Műszaki Könyvkiadó (1970)
- [37] R. P. V. Scott: *Principles and Practice of Chromatography*
<http://www.chromatography-online.org/Principles/contents.html>
- [38] E. de Hoffmann, V. Stroobant: *Mass-spectrometry: Principles and Applications*, John Wiley & Sons, 2007
- [39] V. P. Zharov, S. G. Montanari, V. S. Letokhov: Application of IR laser optoacoustic spectroscopy in gas chromatography; *Laser Chemistry* 1(3) (1983) 163-176
- [40] D. Bicanic, H. Jalink, B. Van Veldhuizen: The compact, resonant heat-pipe photoacoustic cell used for high temperature studies and as a gas chromatographic detector; *Measurement Science and Technology* 1 (1990) 247-249
- [41] T. de Beer, N. H. Velthorst, U. A. Th. Brinkman, C. Gooijer: Laser-based non-fluorescence detection techniques for liquid separation systems; *Journal of Chromatography A* 971 (2002) 1–35
- [42] WHO: Air Quality guidelines for Europe 2000, WHO Regional Publications
http://www.euro.who.int/_data/assets/pdf_file/0005/74732/E71922.pdf
- [43] M. T. Smith: Advances in Understanding Benzene Health Effects and Susceptibility; *Annual Review of Public Health* 31 (2010) 133-148
- [44] X. Wang, G. Sheng, J. Fu, C. Chan, S. Lee, L. Y. Chan, Z. Wang: Urban roadside aromatic hydrocarbons in three cities of the Pearl River Delta, People's Republic of China; *Atmospheric Environment* 36 (2002) 5141–5148

- [45] V. T. Q. Truc, N. T. K. Oanh: Roadside BTEX and other gaseous air pollutants in relation to emission sources; *Atmospheric Environment* 41 (2007) 7685–7697
- [46] Az Európai Parlament és a Tanács 2008/50/EK irányelve a környezeti levegő minőségéről és a Tisztább levegőt Európának elnevezésű programról <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:152:0001:01:HU:HTML>
- [47] A vidékfejlesztési minisztérium 4/2011. (I.14.) VM rendelete a levegőterheltségi szint határértékeiről és a helyhez kötött légszennyező pontforrások kibocsátási határértékeiről
http://jogszabalykereso.mhk.hu/cgi_bin/njt_doc.cgi?docid=135115.606454
- [48] US Environment Protection Agency Clean Air Act Amendments, Title 1, Section 12
<http://www.law.cornell.edu/uscode/text/42/7412>
- [49] E. M. Martins, G. Arbilla, G. F. Bauerfeldt, M. de Paula: Atmospheric levels of aldehydes and BTEX and their relationship with vehicular fleet changes in Rio de Janeiro urban area; *Chemosphere* 67 (2007) 2096–2103
- [50] M. I. Khoder: Ambient levels of volatile organic compounds in the atmosphere of Greater Cairo; *Atmospheric Environment* 41 (2007) 554–566
- [51] NIOSH Manual of Analytical Methods, Method No. 1501, Method Name: Hydrocarbons, Aromatic <http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/1501.pdf>
- [52] H. Skov; A. Lindskog; F. Palmgren; C- S. Christensen: An overview of commonly used method for measuring benzene in ambient air; *Atmospheric Environment*; 35 Supplement No. 1 (2001) S141-S148
- [53] U. Wideqvist; V. Vesely; C. Johansson; A. Potter; E. Brorström-Lunden; K. Sjöberg; T. Jonsson: Comparison of measurement methods for benzene and toluene; *Atmospheric Environment* 37 (2003) 1963-1973
- [54] A. L. [Hinwood](#), C. [Rodriguez](#), T. [Runnion](#), D. [Farrar](#), F. [Murray](#), A. [Horton](#), D. [Glass](#), V. [Sheppard](#), J. W. [Edwards](#), L. [Denison](#), T. [Whitworth](#), C. [Eiser](#), M. [Bulsara](#), R. W. [Gillett](#), J. [Powell](#), S. [Lawson](#), I. [Weeks](#), I. [Galbally](#): Risk factors for increased BTEX exposure in four Australian cities; *Chemosphere* 66 (2007) 533–541
- [55] P. Bruno, M. Caputi, M. Caselli, G. de Gennaro, M. de Rienzo: Reliability of a BTEX radial diffusive sampler for thermal desorption: field measurements; *Atmospheric Environment* 39 (2005) 1347–1355
- [56] S. Król, B. Zabiegała and J. Namieśnik: Measurement of benzene concentration in urban air using passive sampling; *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 403 (2012) 1067–1082
- [57] Chromatotec Inc. <http://www.chromatotec.com/airmo,BTX,1000-Article-118-GC866,Airmo,range,VOC,VOC,analysis,volatiles,organic,compounds,BTX,benzene,toluene,xylene,ethyl-Product-43.html>

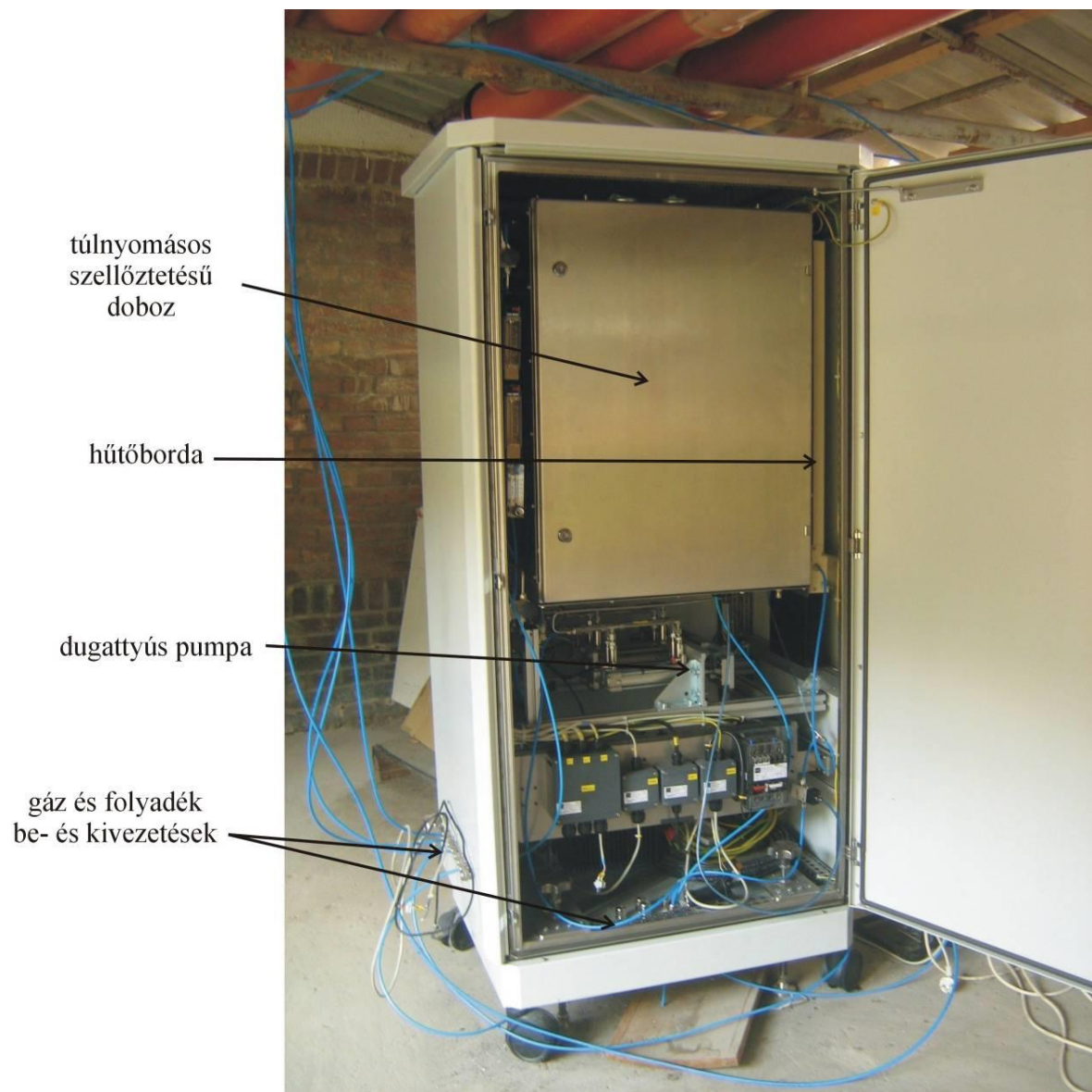
- [58] J. L. P. Pavón, M. N. Sánchez, M. E. F. Laespada, C. G. Pinto, B. M. Cordero: Determination of benzene in gasoline using direct injection-mass spectrometry; *Analytica Chimica Acta* 576 (2006) 156-162
- [59] G. S. Frysinger, R. B. Gaines, E. B. Ledford: Quantitative Determination of BTEX and Total Aromatic Compounds in Gasoline by Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography (GC×GC); *Journal of High Resolution Chromatography* 22 (1999) 195–200
- [60] E. Martinez, S. Lacorte, I. Llobet, P. Viana, D. Barcelo: Multicomponent analysis of volatile organic compounds in water by automated purge and trap coupled to gas chromatography–mass spectrometry; *Journal of Chromatography A* 959 (2002) 181–190
- [61] A. Serrano, M. Gallego: Direct screening and confirmation of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in water; *Journal of Chromatography A* 1045 (2004) 181-188
- [62] US Environmental Protection Agency, Method 502.2: Volatile organic compounds in water by purge and trap capillary column gas chromatography with photoionization and electrolytic conductivity detectors in series
http://www.bucksci.com/catalogs/EPA%20Method%20-%20502_2re%20-%20VOC%20in%20water%20via%20Purge%20and%20trap%20GC%20with%20PID%20and%20ECD.pdf
- [63] US Environmental Protection Agency, Methods for organic chemical analysis of municipal and industrial wastewater, Method 602: Purgeable Aromatics
<http://www.bucksci.com/catalogs/EPA%20Method%20-%20602%20-%20PURGEABLE%20AROMATICS%20in%20water%20by%20Purge%20and%20trap%20ECD%20GC.pdf>
- [64] S. Camou, A. Shimizu, T. Horiuchi, T. Haga: ppb-Level detection of benzene diluted in water with portable device based bubbling extraction and UV spectroscopy; *Sensors and Actuators B* 132 (2008) 601-607
- [65] S. Camou, A. Shimizu, T. Horiuchi, T. Haga: Selective aqueous benzene detection at ppb level with portable sensor based on pervaporation extraction and UV-spectroscopy; *Procedia Chemistry* 1 (2009) 1495-1498
- [66] F. Vogt, M. Tacke, M. Jakush, B. Mizaikoff: A UV spectroscopic method for monitoring aromatic hydrocarbons dissolved in water; *Analytica Chimica Acta* 422 (2000) 187-198
- [67] Á. Mohácsi, Z. Bozóki, R. Niessner: Direct diffusion sampling-based photoacoustic cell for in situ and on-line monitoring of benzene and toluene concentration in water; *Sensors and Actuators B* 79 (2001) 127-131
- [68] N. Utry: Fotoakusztikus BTX-mérő berendezés érzékenységének növelése, Diplomamunka; SZTE (2009)
- [69] A. J. Hidnay, W. R. Parrish: *Fundamentals of Natural Gas Processing*, Taylor and Francis Group (2006) ISBN-10: 0-8493-3406-3

- [70] M. Netusil, P. Ditl: Comparison of three methods for natural gas dehydration; *Journal of Natural Gas Chemistry* 20 (2011) 471-476
- [71] H. A. A. Farag, M. M. Ezzat, H. Amer, A. W. Nashed: Natural gas dehydration by desiccant materials; *Alexandria Engineering Journal* 50 (2011) 431-439
- [72] H. Lin, A. M. Thompson, A. Serbanescu-Martin, J. G. Wijmans, K. D. Amo, K. A. Lokhandwala, T. C. Merkel: Dehydration of natural gas using membranes. Part I: Composite membranes; *Journal of Membrane Science* 413-414 (2012) 70-81
- [73] H. Lin, A. M. Thompson, A. Serbanescu-Martin, J. G. Wijmans, K. D. Amo, K. A. Lokhandwala, B. T. Low, T. C. Merkel: Dehydration of natural gas using membranes. Part II: Sweep/countercurrent design and field test; *Journal of Membrane Science* 432 (2013) 106-114
- [74] H. O. Ebeling, L. G. Lyddon, K. K. Covington: Reduce emissions and operating costs with appropriate glycol selection; Bryan Research and Engineering Inc. Technical Paper (1998)
- [75] A. M. Break, R. A. Almehaideb, N. Darwish, R. Hughes: Optimization of process parameters for glycol unit to mitigate the emission of BTEX/VOCs, *Trans IChemE* 79B (2001) 218
- [76] C. O. Reuter, D. L. Reif, D. B Myers: Glycol Dehydrator BTEX and VOC emission testing results at two units in Texas and Louisiana, *Unites States Environmental Protection Agency* (May 1995)
- [77] M. W. Hlavinka, V. N. Hernandez-Valencia, J. A. Bullin: Influence of Process operations on VOC and BTEX emissions from glycol dehydration units; Bryan Research and Engineering Inc. Technical Paper (1992)
- [78] V. N. Hernandet-Valencia, M. W. Hlavinka, J. A. Bullin: Design glycol units for maximum efficiency, Bryan Research and Engineering Inc. Technical Paper (1992)
- [79] N. A. Darwish, N. Hilal: Sensitivity analysis and faults diagnosis using artificial neural networks in natural gas TEG-dehydration plants; *Chemical Engineering Journal* 137 (2008) 189-197
- [80] A. Alva-Argaez, J. L. Holoboff, M. Khoshkbarchi: BTEX emissions from ethylene glycol circulation in natural gas refrigeration plants: A process simulation study; *GPA 91st Annual Convention Proceedings* (2012) P2012.09
- [81] www.hitran.com
- [82] J. Marti, K. Mauersberger: A survey and new measurements of ice vapour pressure at temperature between 170 and 250 K; *Geophysical Research Letters* 20 (1993) 363-365
- [83] Á. Mohácsi: Fotoakusztikus mérőberendezések fejlesztése ipari és környezetvédelmi alkalmazásokra, PhD értekezés; SZTE (2002)

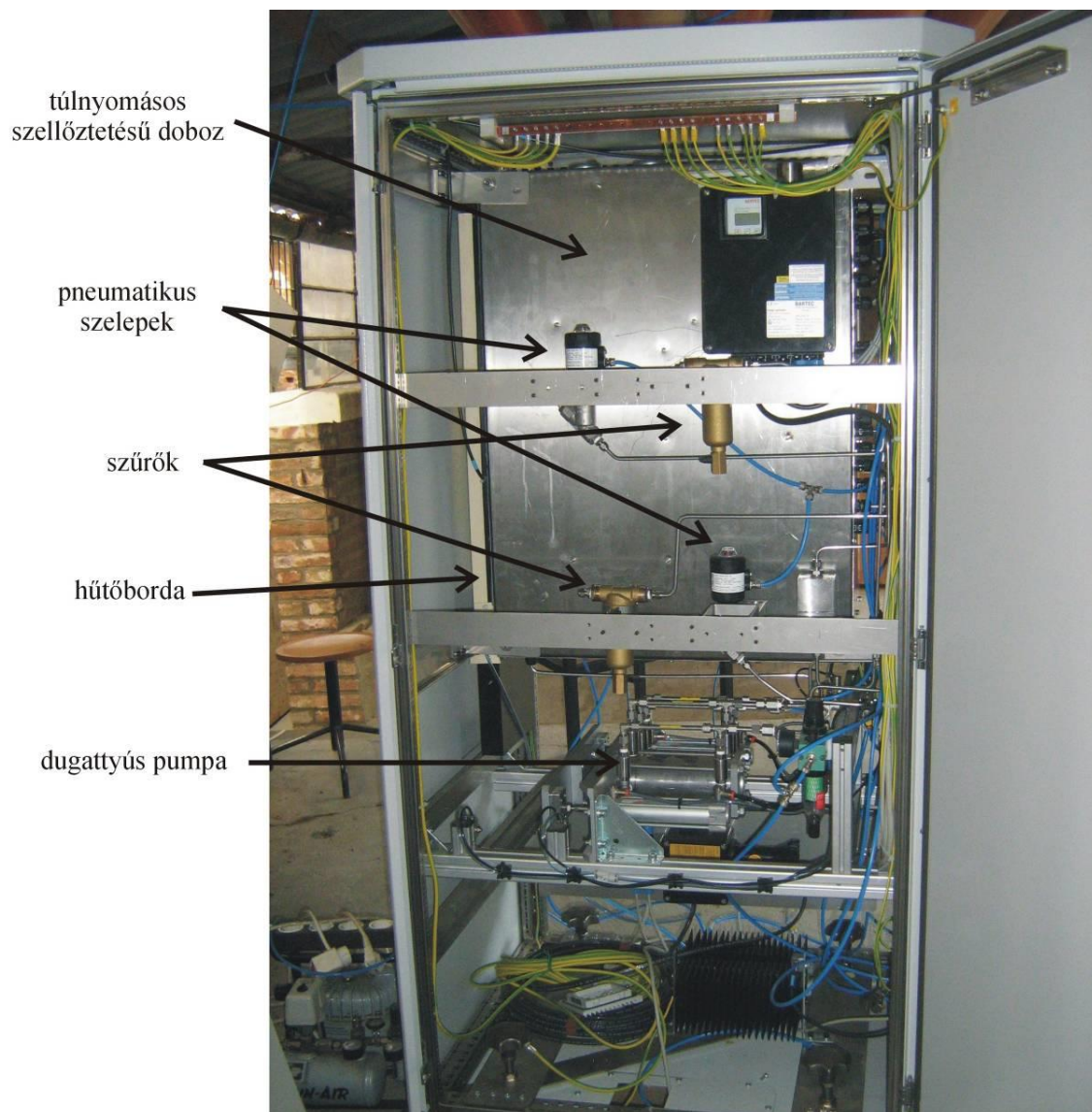
- [84] B. Török, I. Pálinkó, Á. Molnár, M. Bartók: Ring enlargement and aromatization of propylcyclobutane over silica-supported Pt, Pd and Rh in hydrogen atmosphere; *Journal of Molecular Catalysis* 91 (1994) 61-69
- [85] A. Pogány: Ammónia koncentráció- és fluxusmérő műszer fejlesztése környezetvédelmi kutatásokhoz, PhD értekezés; SZTE (2011)
- [86] **V. Hanyecz**, Á. Mohácsi, S. Puskás, Á. Vágó, G. Szabó: Photoacoustic spectroscopy-based detector for measuring benzene and toluene concentration in gas and liquid samples; *Measurement Science and Technology* 22 (2011) 125602 (7pp)
- [87] **V. Hanyecz**, Á. Mohácsi, S. Puskás, Á. Vágó, G. Szabó: New photoacoustic spectroscopy-based instrument for measuring emissions of glycol regenerators, *MOL Scientific Magazine* 1 (2013) 62-71
- [88] **V. Hanyecz**, Á. Mohácsi, S. Puskás, Á. Vágó, G. Szabó: Instrument for benzene and toluene emission measurements of glycol regenerators; *Measurement Science and Technology* 24 (2013) 115901 (6pp)

IX. MELLÉKLET

Az RB-s mérőműszer előlről



Az RB-s mérőműszer hátulról



Az RB-s mérőműszer Ex Megfelelőségi Tanúsítványa

 Ex	 Robbanásbiztos Berendezések BKI Vizsgáló Állomása Ex	 Ex
(1) <i>Megfelelőségi Tanúsítvány / Certificate of Conformity</i> <i>Egyedi Ellenőrzés / Unit Verification</i>		
(2) A potenciálisan robbanásveszélyes környezetben történő alkalmazásra szánt berendezések, védelmi rendszerek 94/9/EK Direktíva / Equipment or Protective Systems Intended for use in Potentially explosive atmospheres Directive 94/9/EC.		
(3) Megfelelőségi Tanúsítvány Egyedi Ellenőrzés száma / Certificate of Conformity Unit Verification Number:		BKI13ATEX0002X
(4) A berendezés, vagy védelmi rendszer / Equipment or protective system: Fotoakusztikus glikolmérő / Photoacoustic glycol analyzer Típusa ill. gyártási száma / Type resp. serial number : WaSul-Glikol , No. 2061211		
(5) Gyártó / Manufacturer : HILASE Fejlesztő, Gyártó, Kereskedelmi és Szolgáltató Kft.		
(6) Cím / Address: H-8000 SZÉKESFEHÉRVÁR, Berényi út 72-100. Hungary Telephely / Depot : H-6720 Szeged, Dóm tér 9. Hungary		
(7) A berendezés, vagy védelmi rendszer és annak változatai a jelen tanúsítvány vonatkozó pontjában vannak feltüntetve. / This equipment or protective system and any acceptable variation thereto is specified in the schedule to this certificate and the documents therein referred to.		
(8) Az ExVÁ Robbanásbiztos Berendezések Vizsgáló Állomása Kft., 1418 sz. kijelölt testület, tanúsítja, hogy az elvégzett ellenőrzések és vizsgálatok szerint a fent megnevezett egyedi gyártmány megfelel a Direktíva vonatkozó, vagy azzal egyenértékű követelményeknek, és az alábbi harmonizált Európai Szabványoknak. / ExVÁ Testing Station for Explosion Proof Equipment Company Limited, notified body number 1418, certifies that on the basis of the performed verifications and tests the above specific apparatus has been found to comply with the relevant requirements of the Directive or with requirements equivalent thereto, and has been found to comply with harmonised European Standards.		
MSZ EN 60079-0:2007 , MSZ EN 60079-1:2008 , MSZ EN 60079-2:2008 , MSZ EN 60079-7:2007 , MSZ EN 60079-11:2007, MSZ EN 60079-18:2004		
A vizsgálat eredményeit az alábbi nyilvántartási számú bizalmas vizsgálati dokumentáció tartalmazza: / The examination and test results are recorded in confidential report number: R-028-12		
Ez a tanúsítvány csak a maga egészében és változatlan formában használható fel, mellékleteivel együtt. / This certificate may only be reproduced in its entirety and without any changes, schedule included.		
Lapszám / Page: 1/5		



BKI13ATEX0002 X

Megfelelőségi Tanúsítvány / Certificate of Conformity
Egyedi ellenőrzés / Unit Verification



- (9) A berendezés, vagy védelmi rendszer jele a következő /
The marking of the equipment or protective system shall include the following:

Ex II 2 G Ex de ib mb px [ia] IIB T3 ($-20^{\circ}\text{C} \leq T_{\text{körny}} \leq +40^{\circ}\text{C}$ / $-20^{\circ}\text{C} \leq T_{\text{amb}} \leq +40^{\circ}\text{C}$)

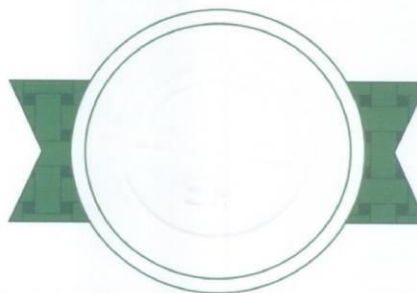
- (10) A tanúsított gyártmány gyártója felelős, hogy az megfeleljen a jelen tanúsítványban megadott jellemzőknek. /
The manufacturer of the apparatus referred to in this certificate, has the responsibility to ensure that the apparatus conforms to the specification laid down in the Schedule to this certification and has satisfied routine verifications and tests specified therein.

Budapest, 2013. február / February 8.

**ExVÁ Robbanásbiztos Berendezések
Vizsgáló Állomása Kft.**
**ExVÁ Testing Station for Explosion Proof
Equipment Ltd.**
Hungary, 1037 Budapest, Mikoviny S. u. 2-4.
tel/fax: 36 1 250 1720
E-mail: bkiex@bki.hu




Fejes János
Ügyvezető igazgató /
Managing director



Ez a tanúsítvány csak a maga egészében és változatlan formában használható fel, mellékleteivel együtt. /
This certificate may only be reproduced in its entirety and without any change, schedule included.

Lapszám / Page: 2/5





BKI13ATEX0002X

Megfelelőségi Tanúsítvány / Certificate of Conformity
Egyedi ellenőrzés / Unit Verification

(11) Melléklet / Schedule

(12) MEGFELELŐSÉGI TANÚSÍTVÁNY EGYEDI ELLENŐRZÉS szám / CERTIFICATE OF CONFORMITY UNIT VERIFICATION N° BKI13ATEX0002X

(13) Berendezés vagy védelmi rendszer leírása / Description of Equipment or protective system

13.1 Leírás / Description

A WaSul-Glikol típusú fotoakusztikus glikolmérő berendezés a MOL Nyrt. Ferencszállás telephelyén, szabadterén, 1-es zóna IIA T3 jellemzőjű üzemi környezetben lévő műszerszekrénybe van telepítve. A berendezés etilén-glikol folyadék- és földgázminták benzol- és toluoltartalmának gőz-fázisban történő mérésére alkalmazható.

A mérő és jelfeldolgozó/kiértékelő egységek, valamint az egyes külső eszközök gyújtószikramentes tápellátására szolgáló zener-gátak ill. galvanikus leválasztó egység px védelmi mód szerinti túlnyomásos védelemmel kialakított tokozásba vannak beépítve. A mérések jellege miatt a túlnyomással védett belső térben meghibásodás esetén éghető anyag előfordulhat, ezért a belső tér felügyeletére és a szükség szerinti beavatkozás vezérlésére 2 db. gázérzékelő van beépítve.

Az öblítést és a túlnyomásos védelem jellemzőit Bartec gyártmányú APEX 2003.00 típusú tanúsított készülék ellenőrzi ill. szabályozza. Ez a készülék a túlnyomással védett tokozat hátoldalára van szerelve.

A berendezés üzemeltetéséhez a 13.4 pont táblázata szerinti tanúsított gyártmányok vannak beépítve. /

The photoacoustic glycol analyzer type WaSul-Glikol is installed into an instrument cabinet on the site of MOL PLC Ferencszállás, outdoors, which the characteristics of operational area are: Zone 1, IIA and T3. The apparatus applicable for measurement of benzene and toluene content (in vapour-phase) from samples of ethylene-glycol liquids and natural gas.

The measuring apparatuses and evaluation units as well as the zener-barriers and galvanic isolator for supply of particular external devices are built-in an enclosure designed with protection by pressurization, according to the protection mode px. Because of the nature of the measurements, in case of failure release of combustible material in the internal space of overpressurized enclosure, 2 pieces gas sensors are built-in for control of the internal space and of necessary intervention.

The purging and the characteristics of overpressurization is checked resp. controlled by certified equipment type APEX 2003.00 manufactured by Bartec. This equipment is installed to the back side of overpressurized enclosure.

The built-in certified apparatuses are according to table of point 13.4.

13.2 Műszaki adatok / Technical description

Mechanikai felszerelés / Mechanical installation

RITTAL, CS9774.400
(kültéri kivitel, IP 55 / outdoor design, IP 55)
méretek / dimensions: 800 x 650 x 1800 mm

Környezeti hőmérséklet / Ambient temperature

-20°C ... +40°C

Robbanásbiztonsági jelölés / Ex-protection marking

Ⓔ II 2 G Ex d e ib mb px [ia] IIB T3 , IP55

A telepítés helyének robbanásveszélyességi besorolása /
Classification of the installation place

1-es zóna / Zone 1

Veszélyt okozó éghető anyagok jellemzői /
Characteristics of dangerous flammable materials

IIA, T3

Gáz és folyadék bevezetés

6 mm, Swagelok

Tápellátás / Power supply

230 VAC / 45-65 Hz, minimum 4 A @ 230 VAC

Átlagos teljesítményfelvétel / Average power consumption

500 W

Maximális teljesítményfelvétel / Max. power consumption

1000 W

Ez a tanúsítvány csak a maga egészében és változatlan formában használható fel, mellékleteivel együtt. /
This certificate may only be reproduced in its entirety and without any change, schedule included.

Lapszám / Page: 3/5



BKI13ATEX0002X

Megfelelőségi Tanúsítvány / Certificate of Conformity
Egyedi ellenőrzés / Unit Verification

A túlnyomásos védelemnél alkalmazott /

Applied to protection by overpressurization

- minimális túlnyomás / minimum overpressure: 100 Pa (1 mbar)
- üzemi túlnyomás / operational overpressure: 300 Pa ... 500 Pa (3 mbar ... 5 mbar)
- védőgáz / protective gas: levegő / air ($T_{max} \leq 40^\circ\text{C}$)

A túlnyomással védett tér térfogata /

The volumen of space protected by overpressurization

144 dm³ (144 liter)

Várakozási idő a kikapcsolást követő nyitás előtt /

Waiting time after switch-off, before opening

5 perc / 5 min

- 13.3 Érintésvédelem / Electric shock protection:** I. év. osztály MSZ 171/1-84 szerint /
I e.s. class to according to MSZ 171/1-84
III. év. osztály MSZ 171/1-84 szerint, amely megfelel az
IEC 60364-4-41 szerinti FELV és SELV rendszerek /
III e.s. class to according to MSZ 171/1-84, this is equal
IEC 60364-4-41 FELV and SELV system

13.4 Beépített egységek / Built-in elements

megnevezés / denomination	gyártó, típus / manufacturer, type	védelmi jel / protection	tanúsítvány / certificate
túlnyomással védett tokozat / overpressurized enclosure	Bartec, 07-56D7-6134 No. 47 / 2011	⊕ II 2 G Ex px II T3	
öblítés- és túlnyomás-biztosító egység / purging and overpres- sure controlling unit	Bartec, APEX 2003.00 No. 1304	⊕ II 2 G Ex d e ib [ia px] IIC T4-T6	DMT 99 ATEX E 082 + 1,2 Am.
a túlnyomással védett tokozatban / in the enclosure protected by overpressurization			
mágnesszelep / magnetvalve	Bürkert, AC10-P053 No. 00179867	⊕ II 2 G Ex m II T4	PTB 00 ATEX 2129 X + 1...5. Am
gázérzékelő (2 darab) / gas sensor (2 pieces)	Műszer Automatika E-TD-S1/M No. 11262, No. 11263	⊕ II 2 G Ex d e IIB+H ₂ T5	BKI 03 ATEX 241 / 1
galvanikus leválasztó egység / galvanic isolator unit	Stahl 9170 / 20-11-11s	⊕ II (1) G [Ex ia] IIC	DMT 09 ATEX E 195 X + 1...4. Am.
zener-gát (2 darab) / zener-barrier (2 pieces)	Stahl 9002 / 22-032-300	⊕ II 3 (1) G Ex nA [ia Ga] IIC T4	PTB 01 ATEX 2053 + 1...5. Am.
a túlnyomással védett tokozaton kívül / out of the enclosure protected by overpressurization			
elosztó doboz (1) (3 db.) / junction box (1) (3 pcs.)	Stahl, 8118 / 112	⊕ II 2 G Ex e II T5-T6	PTB 99 ATEX 3103 + 1,2 Am.
elosztó doboz (2) / junction box (2)	Stahl, 8118 / 132 No. 12926117 044	⊕ II 2 G Ex e II T5-T6	PTB 99 ATEX 3103 + 1,2 Am.
csatlakozó doboz Ex i áramkörök- höz / junction box to Ex i circuits	Stahl 8118 / 112	⊕ II 2 G Ex ia IIC T6	PTB 99 ATEX 3103 + 1,2 Am.
kombinált áramvédő, kismegszá- kítóval / combined current pro- tection unit with circuit breaker	Stahl 8562/54-2075-160	⊕ II 2 G Ex d e IIC	PTB 02 ATEX 1049 U + 1. Am
fűtőtest / heater	Intertec, CP Varitherm DPA 500 T3 100 TS No. 30386 / 11	⊕ II 2 G Ex d m IIC T3	PTB 02 ATEX 1041 X + 1...3. Am
ön szabályzó fűtőkábel / self-regulating heating cable	Raychem 3BTV2-CT	⊕ II 2 G/D Ex e II T6	BAS 98 ATEX 2338 X PTB 98 ATEX 1102 X
csatlakozó doboz fűtőkábelhez / junction box to heating cable	Raychem JBS-100-E	⊕ II 2 G/D Ex e II	PTB 97 ATEX 1058 U + 1...3. Am.
végelzáró, fűtőkábelhez / end- sealing element to heating cable	Raychem E-150	⊕ II 2 G Ex e II	PTB 98 ATEX 1121 U + 1,2 Am.

Ez a tanúsítvány csak a maga egészében és változatlan formában használható fel, mellékleteivel együtt. /
This certificate may only be reproduced in its entirety and without any change, schedule included.

Lapszám / Page: 4/5



BKI13ATEX0002X
Megfelelőségi Tanúsítvány / Certificate of Conformity
Egyedi ellenőrzés / Unit Verification



(14) Vizsgálati dokumentáció / Report N°

-  R-028-12 ATEX Értékelő jelentés / ATEX Assessment Report

2013.02.01.

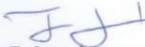
Megnevezés / Title (may be abbreviated)	Dokumentum- vagy rajzsám / Document or drawing N°	Rev.	Kiadási idő / Issue Date
Gyártói CE Megfelelőségi nyilatkozat / Manufacturer's CE Declaration of Conformity	WaSul 2061211		2012.08.07.
Műszaki leírás, műszaki adatokkal és a védelem leírásával / Technical description, data and description of the protection	WaSul-Glikol	0	2013.01.10.
Villamos csatlakozási rajz / Electric connection dwg.	WaSul ECS Ex	0	2013.01.10.
Folyamatábra (4 old.) / Process diagram (4 pages)	WaSul MD Ex	0	2012.11.30.
Adattábla ábra (túlnyomásos tokozat) / Nameplate drawing (overpressurized cabinet)	WaSul A-TT Ex	0	2013.01.10.
Adattábla ábra (kültéri szekrény) / Nameplate drawing (outdoor cabinet)	WaSul A-KSZ Ex	0	2013.01.10.
RITTAL szekrény gyártói nyilatkozat / RITTAL cabinet manufacturer's declaration	CS 9774 sorozat / series		2004.06.15.

(15) Biztonságos üzemeltetés feltételei / Special conditions for safe use

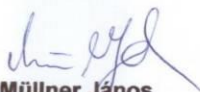
- 15.1** A telepítési helyszínen csatlakoztatásra kerülő védőgáz-csővezetéknek alkalmasnak kell lennie a gyártó által specifikált névleges túlnyomás 1,5-szeresének károsodásmentes elviselésére. /
The connecting ducts on the installation place shall withstand (without damage) a pressure equal to 1,5 times the nominal overpressure specified by the manufacturer.
- 15.2** Az öblítési idő meghatározásához a végleges telepítés során csatlakoztatandó védőgáz-csővezeték térfogatát is figyelembe kell venni. /
At the final installation, for the determination of purging time, the volume of connecting ducts of protection gas must be taken into consideration.
- 15.3** A túlnyomásos szekrényt csak a villamos lekapcsolást követő 5 perc várakozási idő letelte után szabad kinyitni. /
The opening of pressurized cabinet only 5 minutes waiting time after disconnection of electricity is allowed.

(16) Alapvető egészségügyi és biztonsági követelmények / Essential Health and Safety Requirements

Az alkalmazott szabványok és a gyártmány használati utasítása szerint. /
Covered by the standards fulfilment and the respect of the instructions for use.


Fejes János
Ügyvezető igazgató /
Managing director




Müllner János
Tanúsító Szervezet Vezető /
Head of Certification Body

Ez a tanúsítvány csak a maga egészében és változtatlan formában használható fel, mellékleteivel együtt. /
This certificate may only be reproduced in its entirety and without any change, schedule included.

Lapszám / Page: 5/5

