

Fotoakusztikus gáz-áteresztőképesség mérések numerikus szimulációja és mérésiértékelési módszerek fejlesztése

Tézisfüzet

Szerző: Guba Tibor

Fizika Doktori iskola

Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék

Szegedi Tudományegyetem, Természettudományi és Informatikai Kar

Témavezető:

Prof. Dr. Bozóki Zoltán, egyetemi tanár

Szeged

2018

I. Bevezetés

A diffúzió egy anyagi transzportjelenség, melynek hajtóereje a koncentráció-gradiens (azaz a kémiai potenciál). A *diffundare* latin kifejezésből kapta nevét, jelentése szétterjedés.

A természetben számos területen és módon játszódik le a diffúzió jelensége. Például ha egy folyadékba abban oldható szilárd anyagot helyezünk összefüggő állapotban, az idővel felbomlik apró, szabad szemmel már nem észlelhető részecskékre, amik egy lassú folyamat keretében egyenletesen kitöltik az egész folyadék térfogatát. A talajban a szilárd anyagok találhatóak többségben, és folyadékok (pl. víz, vagy kőolaj), illetve gázok (pl. földgáz) találhatóak oldott állapotban. Mozgásukat a nyomásviszonyok mellett a diffúziós folyamatokra jellemző koncentráció-gradiens is meghatározza. A földi élet alapvető egysége, a sejt anyagcseréjében is fontos szerepet játszanak a sejtet határoló membránokon történő diffúziók. Az emberi test respirációs folyamatait is (légzés mellett) a vér és a levegő között fellépő oxigén illetve szén-dioxid koncentráció-gradiensei segítik elő. Környezetszennyező anyagok természetes vizekbe vagy a levegőbe behatolva nem csak konvekció révén mozognak, a

erjedésüknek van egy diffúzív komponense is. Advekciónak nevezzük a konvekció és a diffúzió együttes folyamatát.

Sok ipari terület számára nélkülözhetetlen eszközzé váltak a diffúzióelmélet elméleti és kísérleti vívmányai. Káros diffúzió esetei:

- A földgázipar a hajlékony gumi, illetve polimer csövek alkalmazására is támaszkodik. Ilyen esetben kulcsfontosságú olyan alapanyagok megválasztása a csövekhez, amelyek elszigetelik a környezettől a szállítandó gázt.
- A gumitömlők egyik legfontosabb értékmérője az az idő, ameddig meg tudják a beléjük pumpált levegőt tartani.
- A munkavédelmi ruházatok egy nagy osztályának (pl. gumikesztyűknek és gázmaszkoknak) alapvető funkciója a szigetelés mérgezések, illetve fertőzések megelőzéséhez.
- Nukleáris hulladékok sugárzó komponenseinek a diffúziója megelőzendő a tárolásuk során.

Hasznos esetek:

- Az élelmiszeripari csomagolások, amelyek nem csak tartósítják és védik az ételt a szennyezéstől, hanem azok megfelelő mértékű szellőzést is biztosítanak az optimális nedvességtartalom illetve oxigénatmoszféra fenntartásához.
- Szennyezett félvezetők precíz szennyezését diffúzív folyamatok révén oldják meg.

- Fémek minősége javítható karburizáció folyamata révén, amely során szén diffundáltatnak a kezelendő fémekbe.
- Pervaporáció.

Dolgozatomban elsősorban gumi- és polimer membránok gázpermeációs paramétereinek mérésével foglalkoztam, mivel ez az a terület, ahol az elmúlt évek során a Szegedi Tudományegyetem Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék illetve az MTA-SZTE Fotoakusztikus Kutatócsoport sikeres K+F együttműködést alakított ki a Contitech Rubber Industrial Kft.-vel. Az együttműködés eredményeként bebizonyosodott, hogy a fotoakusztikus detektálási módszer előnyösen alkalmazható a gumi és membrán minták gáz permeációs paramétereinek meghatározására.

II. Célkitűzések

A gázáteresztő-képesség mérés fontossága a polimerek mind szélesebb körben történő alkalmazásával párhuzamosan rohamos mértékben növekszik. Sok esetben a gázáteresztő-képesség az egyik legfontosabb anyagi paraméter, amely meghatározza a polimer alkalmazhatóságát egy adott felhasználásban. Bizonyos esetekben egyértelmű követelményként fogalmazódik meg a gázáteresztő-képesség minimalizálása. Ilyen pl. az élelmiszerek védőgáz csomagolása, ahol az élelmiszer eltarthatóságát limitálhatja a védőgáz fokozatos kidiffundálása a csomagolásból. Szintén

ilyen alkalmazás, a flexibilis gumitömlők felhasználása az olajiparban, ahol a gázáteresztő-képesség értékét úgy kell a lehető legalacsonyabb értéken tartani, hogy közben a gumitömlőnek lehetőség szerint minimális súlyúnak, ugyanakkor kellően rugalmasnak kell lennie, miközben a felhasználás sok esetben extrém nagy nyomáson és magas hőmérsékleten történik. Más esetekben a gázáteresztő-képesség értékét nem minimalizálni, hanem optimalizálni kell, mint például olyan élelmiszerek csomagolása esetén, ahol biztosítani kell az élelmiszer „légzését”. Sok esetben ráadásul az az elvárás is megfogalmazódik, hogy a gázáteresztő-képesség értékének gázspecifikusnak kell lennie, bizonyos gázokat a polimer ne engedjen át, míg más gázok esetén a gázáteresztő-képesség értéke akár több nagyságrenddel is nagyobb legyen. Ilyen alkalmazás például az ún. pervaporáció, ahol a cél gázkeverékek komponenseinek szétválasztása membránon történő szelektív diffúzió révén.

A fentiek alapján egyértelmű, hogy a gázáteresztő-képesség mérésekkel szemben igen komoly követelmények léteznek, melyeket a jelenleg széles körben alkalmazott mérőműszerek sok esetben nem, vagy csak korlátozott mértékben képesek teljesíteni. Alapvető követelmény a mérésekkel szemben a magas fokú megbízhatóság, a hosszú távon is stabil működés és az automatikus üzemmód. Visszatérő panasz a jelenleg használt módszerekkel szemben, hogy sok esetben az elvégzett mérések pontossága illetve megismételhetősége nem szorítható 10% alá. és, hogy a mérések elvégzéséhez a mérőberendezés üzemeltetőjének komoly szakértelemmel kell rendelkeznie. További probléma, hogy a mérések sok esetben hosszú

időt (akár több napot is) igénybe vesznek, és sok esetben a mérések szelektivitása sem biztosított. A mérőberendezések drágák, és általában a mérések elvégzése igen munkaigényes folyamat. Továbbá – különösen az olajipari alkalmazások során – alapvető probléma, hogy a rendelkezésre álló eszközökkel a mérések nem végezhetők el nagy nyomáson, emelt hőmérsékleten, illetve speciális gázokra (pl. kén-hidrogénre) vonatkozóan.

A fentiek alapján célul tűztem ki, hogy kvantitatívan meghatározzam különböző mérési körülmények mellett a Fotoakusztikus Kutatócsoport által alkalmazott mérési konfigurációk megbízhatóságát. Valamint célul tűztem ki, hogy olyan matematikai és mérési eljárásokat dolgozzak ki, amelyekkel a mérőrendszer hatása kiküszöbölhető.

A kitűzött célok eléréséhez az alábbi részfeladatok elvégzésével foglalkoztam:

1. A gáz permeációs paraméterek elvívó áramtól való függésének kvantitatív meghatározása. Ezen függés előzetes ismeretében lehetséges az alacsony ráták (és egyben jobb jel/zaj viszonyok) mellett meghatározott paraméterek extrapolálása elégséges elvívó áramokkal történő mérések elvégzése nélkül.
2. Különböző tipikus mérési hibáknak (offset-hiba, időeltolás, magas zajszint, elégtelen mérési idő) a gázpermeációs

paraméterek pontosságára gyakorolt hatása. Ezt a feladatot valódi és szimulált görbékre egyaránt elvégeztem, mind Time-Lag, mind pedig teljes görbére történő illesztés esetén. Ezek ismeretében számszerűsíthetővé válnak a paraméterek konfidencia-intervallumai és megadhatóak a megbízható mérésekhez szükséges minimális követelmények mindkét módszer esetén. A részfeladat keretében összehasonlítottam a két módszer teljesítőképességét.

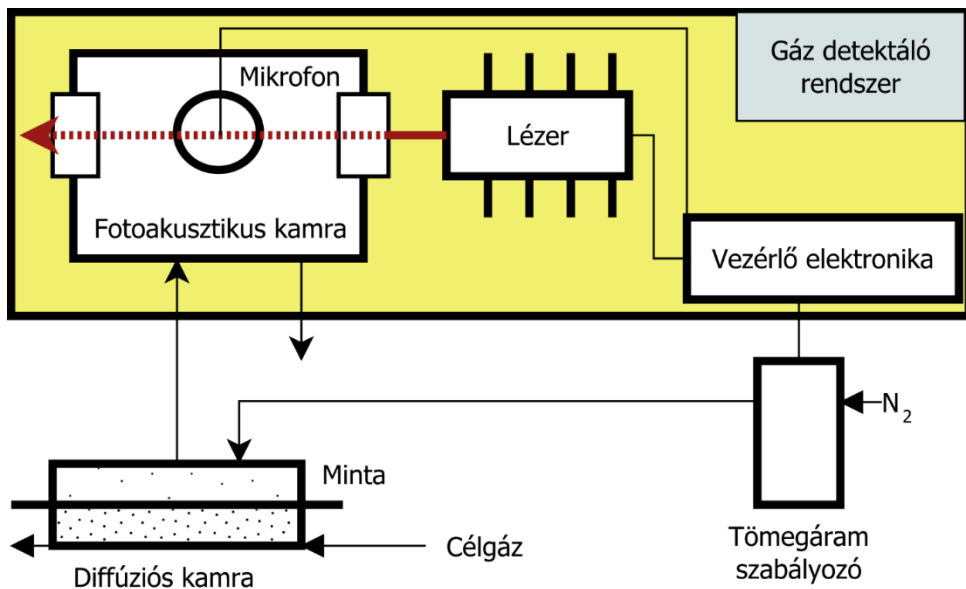
3. Rendszerelméleti és kémiai reaktorteknikai eszközökkel a mérőrendszer hatásának a kiküszöbölése annak érdekében, hogy a valódi, torzítatlan permeációs görbéken lehessen illesztést és analízist végezni.

III. Alkalmazott módszerek

III.1. Az illesztett diffúziós paraméterek elvívő-áram függésének vizsgálata

A modellezéseimet olyan mérések eredményeire alkalmaztam, melyet a Fotoakusztikus Kutatócsoport munkatársai végeztek el az 1. ábrán sematikusán ábrázolt elvívő-áramlásos rendszerrel különböző áramlási sebességek mellett. A vivőgáz: 99,9995 % - os tisztaságú N₂, a két különböző célgáz: 99,995 % - os tisztaságú CH₄ és 99,9995 % - os tisztaságú CO₂ volt. A két gáz esetén négy különböző mintára változó elvívő

ráták mellett rögzítettük a kísérleti permeációs görbéket, amelyekből illesztéssel meghatározható volt a gáz permeációs paraméterek elvívó gáz áramerősségétől való függése.



1. ábra. Carrier Flow elrendezés sematikus felépítése.

III.2. Mérési hibák hatása az illesztett diffúziós paraméterekre

A kutatási munka során négy – a mérési gyakorlatban gyakori – mérési hiba megbízhatóságát vizsgáltam meg. Ezek a hibák típusai: offset-hiba, időeltolás, elégtelen mérési idő és megnövekedett zajszint. A hibák hatásait négy ekvivalens transzformációval (vertikális eltolás, horizontális eltolás, levágás, normális eloszlású zaj skálázása és hozzáadása) szimuláltam a korábbi pont kísérleteiben mért és általam előre definiált

paraméterű szimulált görbéken. A transzformációkkal terhelt permeációs görbék látszólagos gázpermeációs paramétereit illesztéssel határoztam meg, és az egyes transzformációk mértékének függvényében ábrázolva a látszólagos paraméterek relatív eltérését analizáltam.

III.3. Rendszerelméleti vizsgálatok

A mérőrendszerrel a korábbi tapasztalataink alapján tudtuk, hogy az elvívó rátától függő eredményeket szolgáltat. A célunk az volt, hogy ezt a függést a rendszerelmélet eszközeivel felhasználva kiküszöböljem. A legjobb rendszerelméleti reprezentációnak a kémiai reaktorteknikából jól ismert Residence Time Distribution (RTD) alkalmazása bizonyult.

Hasonlóan a mérési hibák analizálásához itt is az első úttörő munkálatokból kapott permeációs görbékkel és szimulált görbékkel felhasználásával igyekeztem az egyes elvívó rátákhoz tartozó RTD-ket meghatározni. A számítások alacsony zajtoleranciája miatt minden esetben illesztett görbéket alkalmaztam. A valódi permeációs görbéknek a végtelen v elvívó rátához tartozó C permeációs görbéket tekintettük, és az E Residence Time Distributionöket dekonvolúció révén határoztam meg:

$$E(t, v) = C(t, v) \frac{1}{*} C(t, \infty) \quad (1)$$

IV. Összefoglalás

A PhD tanulmányaim keretében elsajátítottam a diffúzióelmélet több fontos tételét, megismertem az iparban elterjedt Time-Lag és Carrier Flow mérések működési elveit. A kutatásaim révén elsajátítottam programozási készségeket és rendszerelmélet néhány vizsgálati módszerét.

A munkámmal feltártam a Time-Lag és Carrier Flow módszerek sajátos hibaforrásait. Sikeresen kimutattuk az gázpermeációs paraméterek függését egy fontos mérési paramétertől: az elvívó gáz áramerősségétől. Összehasonlító tanulmányokon keresztül bebizonyítottam, hogy egy típusú körülménytől (rendkívül gyors diffúziók) eltekintve jobban teljesít a Carrier Flow metódus. Ezen felül kidolgoztam egy kvantitatív eljárást a mérőrendszerek jellemzésére, ami lehetőségeket nyitott a lassú (elégtelen elvívó áramú) permeációs mérések korrigálására. A tanulmányom feltárta egy alapvető méréselméleti hiányosságát ezeknek az alkalmazott gáztechnikai rendszereknek. Ezzel a munkám új csapásirányt tudott kijelölni a jövőbeni permeáció mérésekkel kapcsolatos kutatások számára. Az elvégzett tanulmányokból 3, nemzetközi folyóiratban megjelent publikáció született.

Az eredmények tézispontszerű összefoglalása

§1. Az MTA-SZTE Fotoakusztikus Kutatócsoportban munkatársaimmal a mérési tapasztalatok alapján felismertük, hogy az iparban elterjedt – és a csoport által is rendszeresen alkalmazott – Time-Lag mérési eljárás olyan permeációs görbéket (és gázpermeációs paramétereket) szolgáltat, amik erősen függenek a módszer kísérleti elrendezésében alkalmazott elvivő gáz áramerősségétől.

Ennek a függésnek a kvantitatív feltárásához négy különböző mintát használtunk fel, amelyeknek a permeációs görbéit rögzítettük különböző v elvivő gázáramerősségek mellett, szobahőmérsékleten.

A postprocessing számítások révén sikeresen felismertem a kiértékelt gázáteresztő képességre jellemző mennyiségek (diffuzivitás, szolubilitás és a permeabilitás) látszólagos értékeinek az exponenciális jellegű függését az elvivő gázáramerősséggel szemben. Ugyanakkor ezek az összefüggések nem voltak egységesek, a mintától nem voltak függetlenek. A kutatásaim révén kimutattam, hogy ezek az eredmények egységesíthetőek a független változó (a v sebesség) skálázásával. A skálázott változó az ún. Carrying Efficiency (elviteli hatékonyság), ami viszont maga is függ az anyagi minőségtől (nevezetesen a Time-Lagtól, és azon keresztül a diffuzivitástól).

Az eredményeink révén lehetővé vált alacsony elvívő ráták mellett detektált permeációs görbékől származó gázpermeációs görbék extrapolálása. [1]

§2. A korábbi eredmények következtében felmerült az igény a mérőrendszerek által szolgáltatott kimenetek megbízhatóságának a kvantitatív analizálására.

A munkám során létrehoztam egy optimalizált Look-Up Table megoldást a Carrier Flow elrendezésre jellemző **Error! Reference source not found.** függvény illesztésére. Numerikus analízissal kidolgoztam az illesztő algoritmus számára az illesztő paramétereket jól becsülő formulákat.

Az új módszerekkel felhasználva a **§1.** tézisben ismertetett mérési eredmények permeációs görbéivel, és hasonlóan előállított műgörbékkel szimulációkon keresztül megvizsgáltam négy különböző transzformáció hatását a kiértékelt **GPP**-ékre: Időlevágás, időeltolás, offset-hiba, jel/zaj-viszony romlása. (Time-Lag és Carrier Flow eredményekre külön-külön).

A tapasztalatok szerint rendkívül sok időt lehet a korábbi gyakorlatokhoz képest spórolni a mérések során mindkét módszerrel. Emellett bebizonyítottam, hogy az időeltolás kivételével minden esetben megbízhatóbb eredményeket szolgáltat a Carrier Flow metódus, és lényegesen nagyobb a zajtoleranciája is. [2]

§3. Bebizonyítottuk a korábbi tanulmányainkban, hogy abban az esetben, ha a mérések valamilyen oknál fogva (pl. magas zajszintek miatt, vagy rendkívül gyors áteresztés miatt) elégtelen elvívó gázárammal zajlanak, a mért permeációs görbe torzul. Ennek a torzulásnak a kiküszöböléséhez végeztem szimulációkat és számításokat, amikkel kvantitatívan jellemezhető a rendszer torzító hatása az alacsony elvívó ráták mellett.

A számítások során azt feltételezve, hogy a rendszer hatása eltűnik magas elvívó rátákra, dekonvolváltam lassú ráták mellett mért görbékből a gyors elvívó áramerősséggel mért változataikat. Ugyanezt a dekonvolúciót az **Error! Reference source not found.** és **Error! Reference source not found.** összefüggések segítségével előállított szimulált görbéken is elvégeztem. A dekonvolúció eredményeként kapott függvények az ún. Residence Time Distributionök, rendszerelméleti értelemben a rendszer transzferfüggvényének a Fourier-transzformáltjai, statisztikai értelemben pedig olyan valószínűség eloszlássűrűség függvények, amik megmutatják, hogy egy adott időintervallumot mekkora valószínűséggel tölt el a rendszerben egy kontinuumelem.

A meghatározott **RTD**-k statisztikai összhangban vannak a korábbi tapasztalatokkal. Emellett lehetőséget biztosítanak arra, hogy az elégtelen elvívó rátájú méréseket konvolúciók révén át lehessen transzformálni olyan görbékre, amik egyeznek az elégséges elvívó áramerősséggel mért eredményekkel. A kapott eredmények az §1. tézispont megállapításaihoz

hasonlóan anyagi minőségtől (minta és célgáz egyaránt) függőek (bár ez a függés aszimptotikusan eltűnik). Ez rámutat arra, hogy a mérések megbízhatósága drasztikusan növelhető közvetlenebb detektálású mérési elrendezésekkel, illetve nempermeatív módszerek kidolgozásával. [3]

V. A tézispontokhoz kapcsolódó referált folyóiratcikkek

- [1] Z. Filus, N. Tóth, G. Gulyás, T. Guba, G. Szabó, and Z. Bozóki, “Carrier gas flow arrangement based photoacoustic detection method for measuring gas permeability of polymer membranes,” *Polym. Test.*, vol. 32, no. 6, pp. 1099–1104, Sep. 2013.
- [2] T. Guba, Z. Filus, K. A. Simon, G. Szabó, and Z. Bozóki, “Comparison of the accuracy of curve-fitting methods for the determination of gas permeability parameters of sheet polymer samples,” *Polym. Test.*, vol. 46, pp. 59–64, 2015.
- [3] Z. Bozóki, T. Guba, T. Ajtai, A. Szabó, and G. Szabó, “Photoacoustic Detection Based Permeation Measurements; Case Study for Separation of the Instrument Response from the Measured Physical Process,” *Photoacoustics*, Aug. 2018.