

# **KEMO-HIDRODINAMIKAI INSTABILITÁSOK VIZSGÁLATA MIKROGRAVITÁCIÓBAN**

Doktori (PhD) értekezés tézisei

**Bába Péter**

Témavezető: Dr. Horváth Dezső, *egyetemi tanár*

Környezettudományi Doktori Iskola

**SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM**

Természettudományi és Informatikai Kar  
Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

2019



# 1. Bevezetés és az értekezés célkitűzései

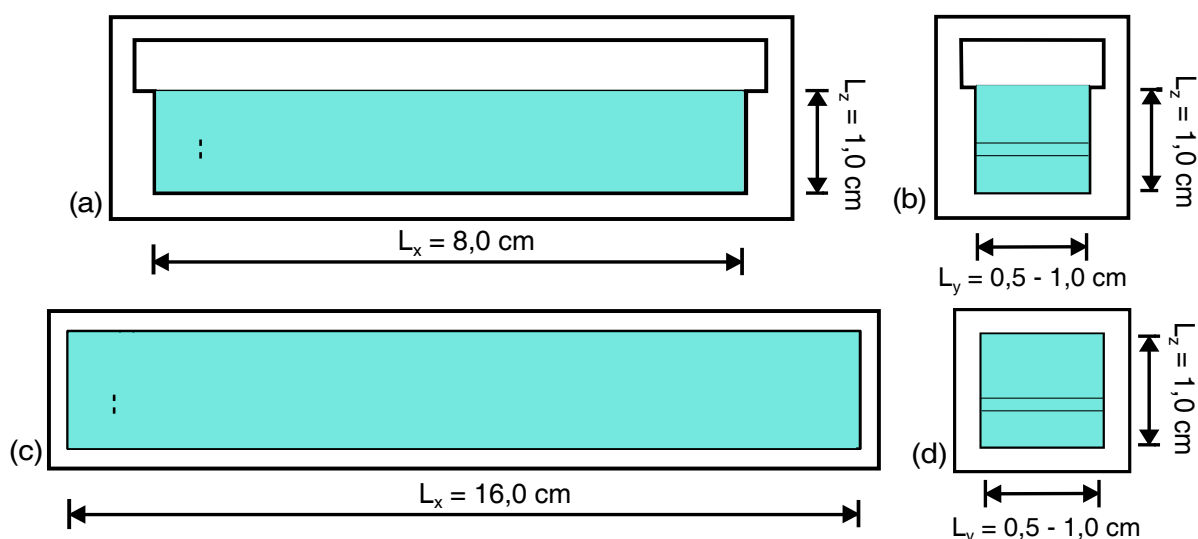
Környezetünkben számos olyan példát találhatunk transzportfolyamatokra, melyek alapvető befolyással vannak mindennapi életünkre. Ezek a jelenségek több apró részfolyamatra bonthatók, pontos leírásukon alapuló előrejelzések csak a részfolyamatok alapos ismerete után lehetséges. Az anyagtranszport egyik jellemző formája a fluidumok áramlásához kötött advekción. A folyadék áramlását intenzív mennyiségekben kialakuló gradiens idézi elő. Ezek a mennyiségek a nyomás, a sebesség, a felületi feszültség és a sűrűség. Az utóbbi kettő kialakulása pedig a hőmérséklet- és a koncentrációgradiens jelenlétének egyenes következményei. A nemlineáris dinamikában gyakran vizsgált frontreakciókban az autokatalitikus reakció és a transzportfolyamatok kölcsönhatásaként alakul ki egy éles határvonal, mely mentén az anyagátalakulás végbemegy. A front két oldalán eltérő fizikai tulajdonságú oldatrészek helyezkednek el, mely instabil rétegződés kialakulásához vezethet. Mind a sűrűségkülönbség hatására kialakuló Rayleigh–Taylor-instabilitás, mind pedig a felületi feszültséggradiens miatt kialakuló Marangoni-instabilitás folyadékáramlást indukál. A gerjesztett áramlások a reakciófront alakját torzítják és a terjedési sebességét is befolyásolják. Ezek az egyensúlytól távoli rendszerek kiváló modellrendszerei az ilyen tárgyú vizsgálatoknak: mivel a reakciófront önfenntartó, a kialakuló gradiensnek állandóan jelen vannak mindaddig, amíg a reakció játszódik.

Kutatómunkám során a jodátion- arzénessav rendszerben kialakuló Rayleigh–Taylor- és Marangoni-instabilitások által keltett áramlások vizsgálatát tűztem ki célul. Mivel a két instabilitás földi körülmények között együttesen van jelen, a Marangoni-instabilitás hatásának tanulmányozására a felhajtóerőből származó jóval erősebb áramlásokat meg kell szüntetni. Erre mikrogravitációs kísérleti körülmények nyújtanak lehetőséget. Kísérleteimet a modulált gravitációs erőteret biztosító parabolarepülési kampány keretei közt, és a tisztán mikrogravitációt nyújtó MASER-13 szuborbitális rakétakísérlet során végeztem el. Előbbiben a Rayleigh–Taylor-instabilitás vizsgálatát, illetve a rakétakísérletekhez néhány mérési paraméter meghatározását tűztem ki célul. A szuborbitális rakétakísérlet keretei közt már tisztán a Marangoni-instabilitás hatását vizsgáltam. A front alakjának tér- és időbeli leírása mellett a nem intruzív részecskeképen alapuló sebességmeghatározási (PIV) technika segítségével mértem a folyadékban kialakuló áramlás sebességeloszlását.

A front alakjának és az áramlások teljes háromdimenziós leírásának céljából numerikus szimulációkat végeztem. Az OpenFOAM programcsomagban egy univerzális reakció-diffúzió-advekción modellt alkottam, mely a Navier–Stokes-egyenletek és a reakciómechanizmust reprezentáló differenciálegyenletek megoldásával számolja a koncentrációeloszlást, illetve a sebesség- és nyomásmezőt.

## 2. Kísérleti rész

Méréseim során az autokatalitikus jodátion-arzénessav rendszert alkalmaztam modellreakcióként. A reaktánsok kezdeti koncentrációjának arányát ( $R = [\text{H}_3\text{AsO}_3]_0 / [\text{IO}_3]_0$ ) 2,8-nak választottam ugyanis ennél az aránynál keletkezik a legtöbb felületaktív jód annak párolgásának zavaró hatása nélkül. Ennek megfelelően az arzénessav koncentrációja  $36,1 \text{ mmol/dm}^3$ , míg a jodátionok koncentrációja  $12,9 \text{ mmol/dm}^3$  volt a reaktánsoldatban mind a parabolarepülések, mind pedig a rakétakísérlet során. A reakció iniciálása mindkét esetben két platinaszállra kapcsolt elektromos feszültséggel történt. A parabolarepülések alkalmával a feszültség nagysága és időtartama az egyik meghatározandó kísérleti paraméter volt, 3 V és 5 V között változtattuk. A rakétakísérleteknél a 4 másodperc időtartam és 5 V feszültség mellett döntöttünk. Az 1. ábrán a parabolakísérletek során használt reakciócellák méretei láthatók. A Rayleigh–Taylor-instabilitás vizsgálatát a zárt, folyadék-gáz határfelülettől mentes cellákban végeztük. A rakéta-

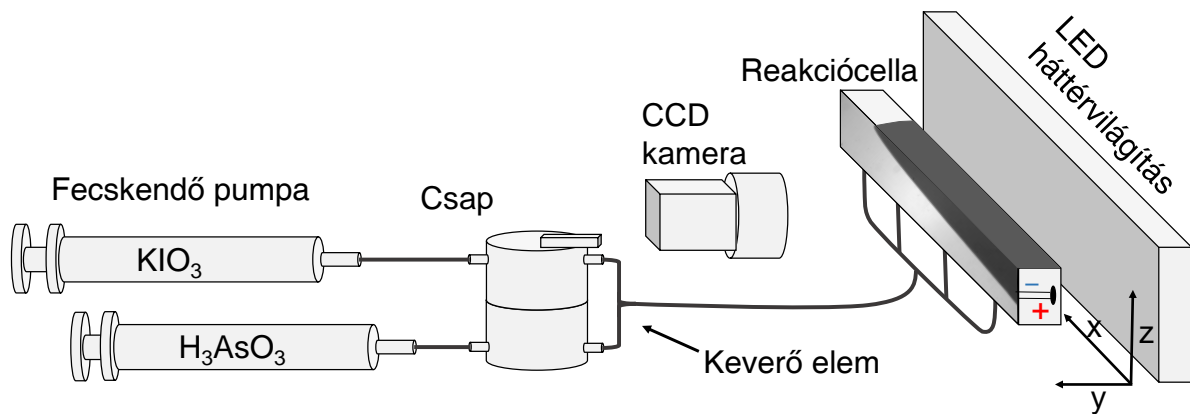


1. ábra. A parabolarepülés során használt cellák méretei és geometriája. Szabad folyadék-gáz határfelület kialakítására alkalmas „nyitott” cella keresztmetszete az  $xz$ -síkbán (a), az  $yz$ -síkbán (b), illetve a „zárt” cella keresztmetszete az  $xz$ -síkbán (c) és az  $yz$ -síkbán (d).

kísérletben az 1. ábrán (a)-val és (b)-vel jelölt cellatípust alkalmaztuk azzal az eltéréssel, hogy a cella  $x$ -irányban 7,5 cm hosszúságú volt és a platinaszállak függőleges, a  $z$ -iránnyal párhuzamos elrendezésben kerültek beépítésre és a két cella mérete  $y$  irányban 5, illetve 10 mm volt. A cellák anyaga a parabolakísérletek esetén kvarc és plexi, a rakétakísérlet során pedig kizárólag kvarc volt. A cellák töltése fecskendőpumpákkal segítségével történt. A cellatöltést modulált gravitációs erőterben mind hipergravitációban, mind pedig mikrogravitációban teszteltük. A rakétakísérletek esetén a cellák töltését a súlytalanság állapotában végeztük.

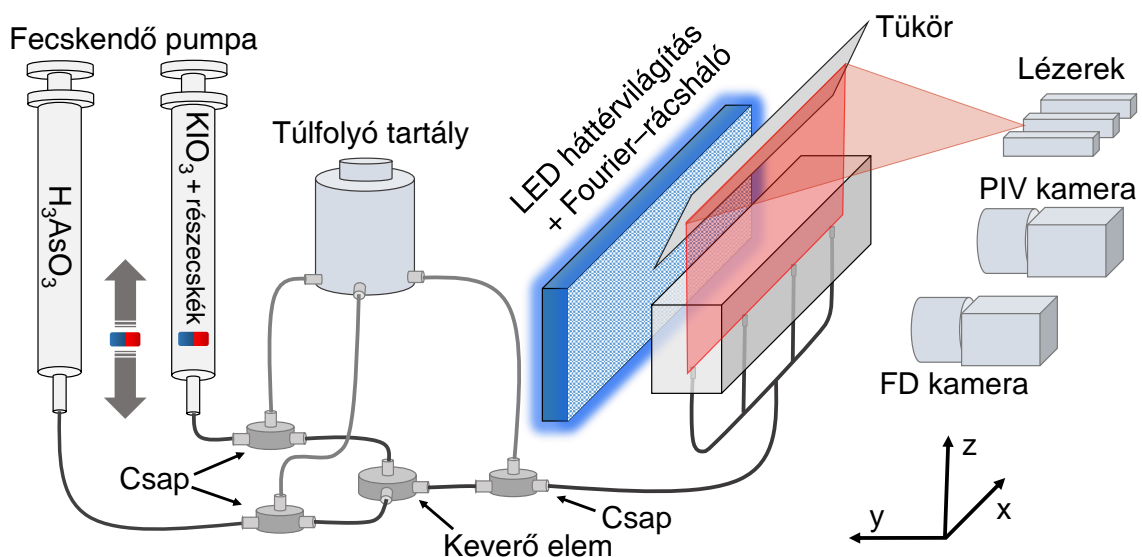
A reakciófront tér- és időbeli helyzetének változását mindkét esetben monokróm kamerákkal rögzítettük. A parabolarepülés során alkalmazott kísérleti elrendezést a 2. ábrán mutatom be. Ez esetben egyetlen kamerával készítettünk képsorozatot úgy, hogy a kísérletekben használt

cellákat egy operátor manuálisan cserélte a kamera előtt.



2. ábra. A parabolarepülés során alkalmazott kísérleti elrendezés sematikus ábrázolása.

A rakétakísérletek esetében cellánként 2-2 kamerával rögzítettünk felvételeket a cellák  $xz$ -síkjában ahogy az a 3. ábrán látható. Az egyik kamerával a reakciófront alakját és helyzetét monitoroztuk, Fourier-deflektometriás technikát alkalmazva. Egy kék led fényforrás biztosította a háttérvilágítást és a magas kontrasztú képet. A másik kamera a PIV technika részét képezte három-három lézer fényforrással. A lézerek felváltva, egy programnak megfelelően világították meg a fényszóró latex részecskéket szintén a cellák  $xz$ -síkjában. A nem ülepedő, folyadékkal közel azonos sűrűségű,  $6,4 \mu\text{m}$  átmérőjű részecskéket a jodátionokat tartalmazó oldattal együtt vezettük a cellákba. A reaktáns oldat koncentrációja a részecskékre nézve  $36 \mu\text{g}/\text{cm}^3$  volt.



3. ábra. A rakétakísérlet során alkalmazott kísérleti elrendezés sematikus ábrázolása.

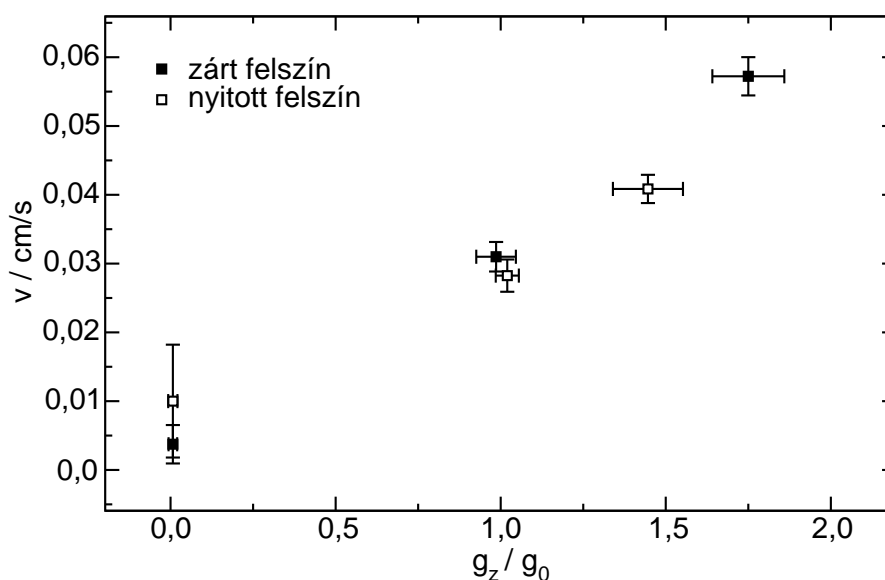
### 3. Numerikus modellezés

A reakciófront alakját a kísérletek során csak két dimenzióban, az  $xz$ -sík mentén tudtuk vizsgálni. A megfigyelt jelenségek további részletesebb leírására megalkottunk egy reakció-diffúzió-advekción-rendszerekre alkalmazható számítási algoritmust, mellyel mind a Rayleigh–Taylor-, mind pedig a Marangoni-instabilitásból származó áramlások is számíthatók. A modellben a nyílt forráskódú OpenFOAM programcsomag tranziens folyadékáramlás számítására használt úgynevezett PIMPLE algoritmusát csatoltuk össze egy, a reakcióban résztvevő komponensek eloszlását megadó algoritmussal. Az eljárás a végestérfogatok módszerét alkalmazva számítja a momentum- és tömegmegmaradási egyenleteket. A folyadékáramlás meghatározásához a Navier–Stokes-egyenleteket oldjuk meg Boussinesq közelítést alkalmazva. Ezzel a megközelítéssel biztosítva, hogy a folyadék összenyomhatatlansága mellett a hőmérséklet- és összetételváltozásból eredő sűrűségváltozást figyelembe lehessen venni. Az így kapott sebességmező kerül felhasználásra a transzportegyenlet advekciót reprezentáló tagjában. A specieszek reakcióból származó koncentrációváltozását az empirikus sebességi egyenletekből, diffúziójuk miatti transzportját pedig a transzportegyenlet diffúziós tagjából határoztuk meg. Előbbiben a Dushman- és a Roebuck-reakciók egyenleteit és sebességi együtthatóit használtuk fel a reakciót leíró differenciálegyenletek felírásához, majd a CVODE algoritmust megoldásukhoz. Az számítási tér folyadék-gáz határfelületet reprezentáló oldalán a felületi feszültség különbség által keltett folyadékmozgást létrehozó peremfeltételt alkalmaztunk.

## 4. Új tudományos eredmények

I. Modulált gravitációs erőterben mért frontsebességek alapján kimutattuk, hogy a jodátion-arzénessav rendszerben (IAA) a Rayleigh–Taylor- és Marangoni-instabilitások egymástól függetlenül léteznek és azok hatásai az autokatalitikus front tulajdonságait együttesen befolyásolják. [4]

A IAA-rendszerben kialakuló instabilitások által keltett folyadékáramlás kvalitatív jellemzőit a reakciófront terjedési tulajdonságainak vizsgálatával tudjuk meghatározni. A teljes térfogatában feltöltött cellában elvégzett kísérletekkel a Marangoni-instabilitás kizárható, így tisztán a Rayleigh–Taylor-instabilitásból származó folyadékáramlás tanulmányozható. A 4. ábrán látható, hogy a reakciófront terjedési sebessége a gravitációs gyorsulás monoton növekvő függvénye. Megállapítottam, hogy a felhajtóerő nagyságrendekkel történő csökkentésével, mikrogravitációban a front sebessége a szabad folyadékfelszín nélküli cella esetén a reakció-diffúzió front sebességével egyenlő.

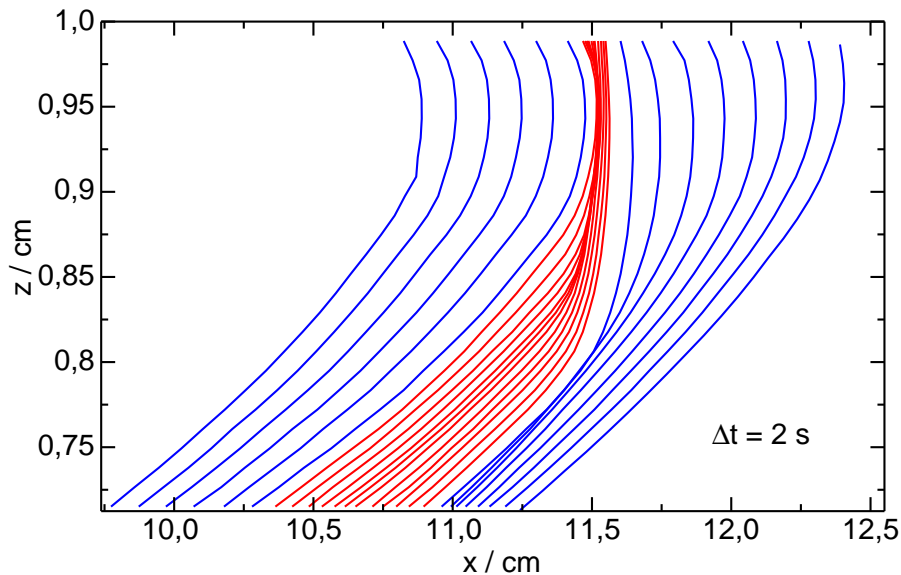


4. ábra. A parabolarepülés során mért frontsebességek a gravitációs gyorsulás függvényében a két eltérő cellában.

Azonos körülmények között a Marangoni-instabilitás kialakulását nem akadályozó, nyitott folyadékfelszínnel rendelkező cellában szignifikánsan nagyobb terjedési sebesség mérhető, mint folyadék-gáz határfelület nélküli, úgynevezett zárt elrendezés esetén. Ez a megnövekedett sebesség a határfelületen a felületi feszültség különbség miatt kialakuló konvektív áramlásból adódik.

II. Mikrogravitációban a felhajtóerő megszüntetésével kiküszöböltük a sűrűségkülönbségből adódó Rayleigh–Taylor-instabilitást, és megállapítottuk, hogy a reakciófront terjedését kizárólag a reakció-diffúzió befolyásolja zárt felszín esetén. [4]

A zárt reakciócellában elvégzett kísérletekben mikrogravitációs fázisban a front terjedési sebessége a reakció-diffúzió jelensége által vezérelt reakciófront sebességére jellemző értékre csökken.



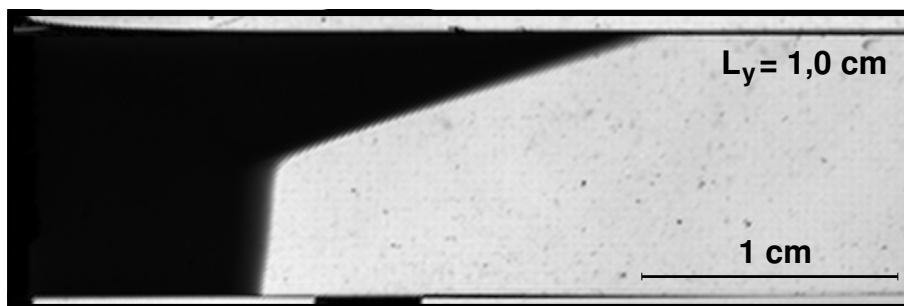
5. ábra. A parabolarepülés során zárt cellában terjedő front alakja és helyzete két másodpercenként rögzítve egy parabola manőver során. A kék vonalak a hipergravitációs, a piros vonalak a mikrogravitációs fázisban megfigyelhető frontalakok.

A reakciófront hipergravitációs fázisban állandó sebességgel és alakkal terjed. A repülés mikrogravitációs fázisában a felhajtóerő nagyságrendekkel lecsökken, a front terjedése emiatt lassul. Ennek magyarázata, hogy a folyadékáramlás megszűnésével a reakciófront haladását már csak az autokatalitikus komponensek diffúziós sebessége határozza meg. A front felső részére jellemző konkáv alak görbületi sugara növekedni kezd. Amikor a repülés során a repülőgép ismét hipergravitációs fázisban repül, a reakciófront terjedési sebességére és alakjára ismét a megnövekedett felhajtóerő során megfigyelt alak és sebesség lesz a jellemző.



III. Mikrogravitációban előállítottunk tisztán Marangoni-instabilitást a IAA rendszerben, amely által keltett konvektív áramlások torzító hatása kizárólag a folyadékfelszín közvetlen környezetére korlátozódik. [2]

A rakétakísérlet által biztosított mikrogravitációs körülmények között már csak a folyadék-gáz határfelület kialakítására alkalmas reakcióedényben végeztem kísérleteket. A mikrogravitációban elvégzett iniciálást követően a reakciófront az indításkor jellemző alakot megőrizve terjed. A Rayleigh–Taylor-instabilitás jelenléte esetén fellépő áramlás okozta frontalak torzulás nem figyelhető meg. Az iniciálás után egy rövid, 40–50 másodperces időszakot követően a front folyadék-gáz határfelülethez közeli részén egy, a kezdetben jellemző orientációtól eltérő, a terjedés irányába dőlő szegmens jelenik meg. Az idő előrehaladtával ez a két egyenes szakasszal jellemezhető frontalak a kísérlet végéig megmarad. A reakciófront terjedését vizsgálva, az látszik, hogy a tisztán reakció-diffúzió jelensége által vezérelt front sebességétől jelentősen eltérő sebesség csak a folyadék-gáz határfelületen mérhető. A Marangoni-instabilitáson kívül más, a front alakját befolyásoló jelenség nem figyelhető meg. A fényszóró részecskék mozgása a reakciófront terjedési irá-



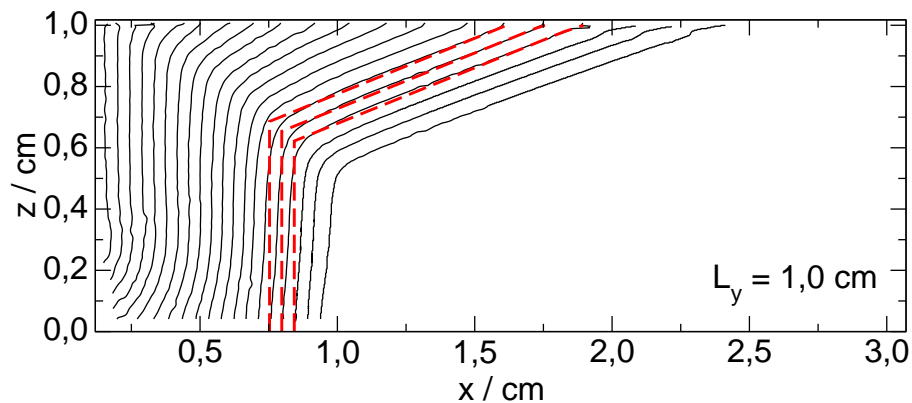
6. ábra. A rakétakísérlet során a 10 mm széles cellában kapott frontalak kísérleti felvétele.

nyával megegyező forgási irányú konvekciós gyűrű jelenlétét mutatja. Az áramlási sebesség a felszíntől számított két milliméteres mélységben már körülbelül egy nagyságrenddel csökken. A konvekciós gyűrűre egy igen nagy aszimmetria jellemző, ugyanis annak középpontjától a cella alsó része felé már nem mutatható ki jelentős különbség a részecskék sebességében.

A tény, hogy a reakciófront terjedési sebessége csak a folyadék-gáz határfelületen tér el szignifikánsan a reakció-diffúzió által vezérelt front sebességétől, egyértelműen bizonyítja, hogy a front alakjában bekövetkező torzulást a Marangoni-instabilitás okozza. A PIV-részecskék mozgásának vizsgálatával pedig kimutatható, hogy a Marangoni-instabilitás által keltett áramlás csak a folyadék-gáz határfelület közvetlen közelében alakul ki és a reakciófront terjedésére csak itt van hatással.

IV. A reakciófront  $xz$  szimmetriasíkbeli alakját egy, a hullámterjedés törvényszerűségeire alapozott modellel rekonstruáltuk, mely a folyadék-gáz határfelület kivételével, mindenhol a reakció-diffúzió frontra jellemző terjedési sebességet feltételez. [2]

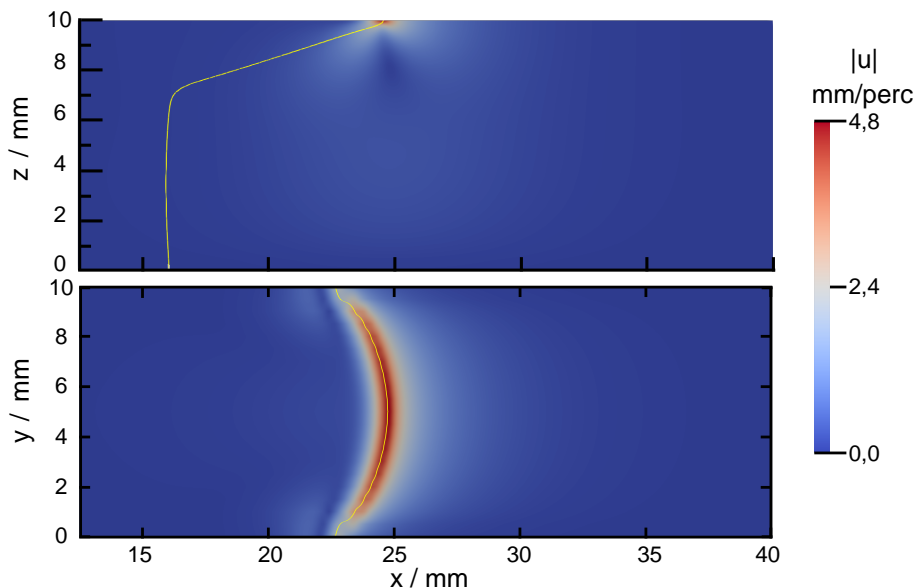
Mivel a felszín kivételével mindenhol elhanyagolható a folyadékmozgás, a reakciófront két dimenziós viselkedése vizsgálható egyszerű geometriai terjedésen alapuló számításokkal. Amennyiben a front mindenkor helyzetét hullámok pontforrásaiként tekintjük és belőlük az adott pontban jellemző terjedési sebességgel egy haladó hullámot indítunk,  $\delta t$  idő elteltével a hullámok burkológörbéje kirajzolja a jellemző frontalakot. A felületi feszültség különbségből származó folyadékmozgás torzító hatását a felszínen egyetlen, az ott jellemző áramlás sebességével mozgó pontforrás figyelembe vételével tudjuk modellezni. Az így elvégzett számítások során kapott frontalak jó egyezést mutat a kísérletek során meghatározott és a három dimenziós fluiddinamikai számítások eredményeként kapott frontalakokkal.



7. ábra. A rakétakísérlet során a 10 mm széles cellában frontalakok 14,95 másodperces szuperpozíciója és a geometriai frontterjedés eredményeként kapott 3 frontalak.

V. Az *OpenFOAM* programcsomagba implementáltunk egy reakció-diffúzió-advekción rendszerre univerzálisan alkalmazható megoldó motort, mellyel reprodukáltuk a kísérlet során megfigyelt fronterjedési tulajdonságokat és három térbeli dimenzióra ki is terjesztettük azokat. [1]

Az alkalmazott reakció-diffúzió-advekción modell segítségével részletes sebesség-, nyomás- és koncentrációeloszlást a diszkretizált térrészben bármely időpillanatra meg lehet határozni. A koncentráció értékekből a reakciócella hosszmeteszében meghatározott frontalakot ez esetben is két egyenes szakasz jellemezi a kísérlet során látottakkal összhangban. A reakción iniciálására használt platina szálnak megfelelő irányultságú szegmens közel a reakción-diffúzió front sebességével halad, míg a felső szakasz a front terjedésének irányába dől. A folyadéktérben a sebességeloszlást megadó vektormező egy, a front előtt elhelyezkedő, a front haladási irányával megegyező forgási irányú konvekciós gyűrűt rajzol ki, mely erősen aszimmetrikus.



8. ábra. A szimuláción eredményeként kapott sebességeloszlás és frontalak (sárga vonal) az  $xz$ -síkbán a cella középvonala mentén (felül) és az  $xy$ -síkbán a folyadék-gáz határfelületen (alul).

Az áramlás sebessége, a kísérletekhez hasonlóan, a felszíntől számítva csupán néhány milliméteres mélységben töredékére csökken. A konvekciós gyűrű középpontja alatt, ahol ellenkező irányú áramlás figyelhető meg, a folyadék sebessége csupán 10-20%-a a reakción-diffúzió által vezérelt front terjedési sebességének. Az  $xy$ -síkbán a sebesség eloszlására a két párhuzamos fal közötti lamináris áramlás során megfigyelhető parabola sebességprofil a jellemző. Hasonló tendencia mutatkozott a PIV részecskék lézerek mentén sebességeloszlásában is. A front alakja e sebességeloszlás miatt a folyadék-gáz határfelületen egy parabola profilú görbület.

## 5. Az értekezés témakörében megjelent közlemények

1. P. Bába, Á. Tóth, D. Horváth  
*Surface tension-driven dynamic contact line in microgravity*  
Langmuir, **35** (2), pp. 406–412 (2019).  
IF<sub>2018</sub> = 3,789
  2. P. Bába, L. Rongy, A. De Wit, M. J. B. Hauser, Á. Tóth, D. Horváth  
*Interaction of pure marangoni convection with a propagating reactive interface under microgravity*  
Phys. Rev. Lett., **121**, pp. 024501-1–6 (2018).  
IF<sub>2017</sub> = 8,839
  3. Bába P., Tóth Á., Horváth D.  
*Autokatalitikus frontreakciók konvektív instabilitásának numerikus vizsgálata*  
Alkalmazott Matematikai Lapok, **33**, pp. 129–138 (2016).  
IF = –
  4. D. Horváth, M.A. Budroni, P. Bába, L. Rongy, A. De Wit, K. Eckert, M. J. B. Hauser, Á. Tóth  
*Convective dynamics of traveling autocatalytic fronts in a modulated gravity field*  
Phys. Chem. Chem. Phys., **16** (44), pp. 26279–26287 (2014).  
IF<sub>2014</sub> = 4,49
- $\Sigma_{IF} = 17,118$

## 6. Angol nyelvű előadások az értekezés témakörében

1. P. Bába, E. Tóth-Szeles, M. Hauser, Á. Tóth, D. Horváth  
*Preliminary results on CDIC-3 experiment*  
ESA Topical Team Meeting, Brussels (BE), 2016. március 21–23.

## 7. Magyar nyelvű előadások az értekezés témakörében

1. Bába P., Tóth Á., Horváth D.  
*Kemo-hidrodinamikai instabilitások vizsgálata mikrogravitációs környezetben*  
PhD-értekezés előzetes bemutatása, MTA Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottsági Ülés, Balatonalmádi (HU), 2017. május 29–30.

2. Bába P., Tóth Á., Horváth D.  
*Kemo-hidrodinamikai instabilitások vizsgálata mikrogravitációs környezetben*  
PhD-értekezés előzetes bemutatása, Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék Szeminárium, Szeged (HU), 2017. május 11.
3. Bába P., Horváth D., Tóth Á.  
*A Marangoni instabilitás vizsgálata mikrogravitációban*  
MTA Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottsági Ülés, Mátraháza (HU), 2016. november 3–4
4. Bába P., Horváth D., Tóth Á.  
*Marangoni-instabilitás vizsgálata mikrogravitációban*  
XXXIX. Kémiai Előadói Napok, Szeged (HU), 2016. október 17–19.
5. Bába P., Horváth D., Tóth Á.  
*Kemo-hidrodinamikai instabilitás vizsgálata mikrogravitációs környezetben*  
XXXVIII. Kémiai Előadói Napok, Szeged (HU), 2015. október 26–28.

## 8. Poszterek az értekezés témakörében

1. P. Bába, E. Tóth-Szeles, M. Hauser, Á. Tóth, D. Horváth  
*Marangoni instability in a propagating autocatalytic reaction front under microgravity*  
7th ISPS & 25th ELGRA Biennial Symposium and General Assembly, Juan-les-Pins, (FR), 2017. október 2–6.
2. P. Bába, E. Tóth-Szeles, M. Hauser, Á. Tóth, D. Horváth  
*Marangoni instability in a propagating autocatalytic reaction front under microgravity*  
XXXVII Dynamics Days Europe, Szeged (HU), 2017. június 5–9.
3. P. Bába, E. Tóth-Szeles, M. Hauser, Á. Tóth, D. Horváth  
*Marangoni instability in a propagating autocatalytic reaction front under microgravity*  
GRC on Oscillations and Dynamic Instabilities in Chemical Systems - Chemical Self-Organization Far from Equilibrium, Stowe (VT), USA, 2016. július 17–22.
4. P. Bába, E. Tóth-Szeles, M. Hauser, Á. Tóth, D. Horváth  
*Marangoni instability in a propagating autocatalytic reaction front under microgravity*  
IMA8 - 8th Conference of the International Marangoni Association Interfacial Fluid Dynamics and Processes, Bad Honnef (DE), 2016. június 12–16.
5. Bába P., Horváth D., M.A. Budroni, L. Rongy, A. De Wit, K. Eckert, M.J.B. Hauser, Tóth Á.,  
*Kemohidrodinamikai instabilitás mikrogravitációs vizsgálata*  
Magyar Űrkutatási Fórum, Sopron (HU) 2015. május 7–9.

## 9. Az értekezés témaköréhez nem kapcsolódó poszterek

1. P. Bába, P. Adamo, C. Amalfitano, E. Tóth-Szeles  
*Preliminary studies on growing media alternative to peat*  
19th International Symposium on Analytical and Environmental Problems, Szeged (HU),  
2013. szeptember 23.
2. D. Villecco, P. Adamo, C. Amalfitano, **P. Bába**, C. Pane, R. Scotti, E. Tóth-Szeles, M.  
Zaccardelli  
*Preliminary studies on growing media alternative to peat in horticulture nursery*  
XXXI. Convegno Nazionale della Societa Italiana di Chimica Agraria, Napoli (IT), 2013.  
szeptember 16–17.

MTMT azonosító: 10052537