

Tekniikan kandidaatintyö

**Kemiallisten reaktioiden intensifointi ultraäänen
avulla**

Lappeenranta 2018

Emma Laasonen

Lappeenrannan teknillinen yliopisto

School of Engineering Science

Kemiantekniikan koulutusohjelma

Kandidaatintyö

Emma Laasonen

KEMIALLISTEN REAKTIOIDEN INTENSIFIOINTI ULTRAÄÄNEN AVULLA

Ohjaaja: TkL Esko Lahdenperä

Lappeenranta 2018

Tiivistelmä

Lappeenrannan teknillinen yliopisto
LUT School of Engineering Science
Kemiantekniikan koulutusohjelma

Emma Laasonen

Kemiallisten reaktioiden intensifointi ultraäänen avulla

Kandidaatintyö

2018

Sivumäärä 40 (+11), kuvat 21, taulukot 3 (+17), liitteet 4

Työn tarkastaja: TkL Esko Lahdenperä

Hakusanat: intensifointi, kavitaatio, palaminen, sonokatalyysi, ultraääni

Kemiallisia reaktioita voidaan intensifoida eri tavoin. Intensifioinnilla pyritään pienentämään laitteistokokoa ja kehittämään metodeja. Yksi mahdollinen tapa intensifoida reaktiota on käyttää ultraääntä katalysoimaan reaktiota. Reaktion intensifointi ultraäänen avulla perustuu ultraäänen aiheuttamaan kavitaatioon. Kavitaatiossa nesteen sisällä olevat kaasukuplat romahtavat, jolloin vapautuu lämpöä. Kavitaation tapahtuessa lähtöaineiden lämpötila nousee, ja palamisreaktio on mahdollinen. Kavitaatioon perustavaa syttymistä on tutkittu jo aiemmin, mutta selkeitä tuloksia syttymisestä ja palamisesta ei ole saatu.

Tämän työn tavoitteena oli selvittää, millaisella koelaitteistolla etanoli saadaan palamaan käyttäen pelkkää ultraääntä sytyttimenä. Koelaitteiston kehitystä varten tutkittiin erilaisia tapoja havaita palamisreaktio. Työssä kehitetyllä koelaitteistolla ajettiin polttokokeita ultraäänen tehoilla 10 %, 30 % ja 50 %. Kokeissa käytettiin etanolin lisäksi muita polttoaineita, jotta voitiin vertailla eri aineiden käyttäytymistä. Tulosten perusteella palamisreaktiota ei tapahtunut. Etanolin lämpötila nousi ultraäänen vaikutuksesta, eli siemenkaasua lisäämällä palamisreaktio voisi olla mahdollinen.

Sisällysluettelo

SYMBOLILUETTELO	5
LYHENNELUETTELO	6
KIRJALLINEN OSA.....	7
1. JOHDANTO	7
2. ULTRÄÄNI JA KAVITAATIO	8
2.1 Kavitaation rakenne ja muodostuminen.....	8
2.2 Kavitaatiokuplien romahtaminen	9
2.3 Kavitaatioon vaikuttavat tekijät	10
2.4 Ultraäänen sovellukset	12
3. AINEENSIIRTOILMIÖT JA REAKTIOT	12
3.1 Absorptio.....	12
3.2 Palaminen.....	13
4. LAITTEISTO.....	14
5. YHTEENVETO.....	15
KOKEELLINEN OSA	15
6. HIILIDIOKSIDIANALYYSI.....	16
6.1 Laitteisto ja mittausten suoritus	16
6.2 Tulokset ja tulosten analysointi.....	17
6.3 Virhearvio	20
7. ULTRÄÄNILAITTEISTON SUUNNITTELU.....	20
7.1 Suutinlaitteisto.....	20
7.2 PVC-reaktori	23
8. ULTRÄÄNIKOKEET	25
8.1 Kokeelliset menetelmät.....	25
8.1.1 Laitteiston testaus	25
8.1.2 Polttokokeet.....	25
8.1.3 Pisarakoe.....	26
8.2 Tulokset ja tulosten analysointi.....	26
8.2.1 Laitteistotestauksen tulokset.....	26
8.2.2. Polttokokeiden tulokset	27
8.2.3 Pisarakokeen tulokset	31
8.3 Virhearvio	32
9. ULTRÄÄNIKOKEET MUOKATULLA LAITTEISTOLLA	32
9.1 Laitteisto.....	32
9.2 Kokeelliset menetelmät.....	33

9.3 Tulokset ja tulosten analysointi.....	34
9.4 Virhearvio	36
10. JOHTOPÄÄTÖKSET	36
11. KIRJALLISUUSVIITTEET	38
LIITTEET	40

SYMBOLILUETTELO

$c(\text{CO}_2)$	reaktorin hiilidioksidipitoisuus, [%]
$c(\text{CO}_2)_f$	syötön hiilidioksidipitoisuus, [%]
n	pisaroiden määrä, [kpl]
P	ultraäänen teho, [%]
p_v	höyrynpaine, [bar]
Δp	paine-ero reaktorin sisä- ja ulkopuolen välillä, [bar]
$\Delta p(\text{reaktori})$	reaktorin sisäisen paineen muutos, [bar]
$Q(\text{CO}_2)$	hiilidioksidin syöttö, [l/min]
$Q(\text{ilma})$	ilman syöttö, [l/min]
$Q(\text{mittari})$	kaasuseoksen syöttö hiilidioksidimittarille, [l/min]
t	aika, [min]
T	lämpötila, [°C]
$T(\text{sauva alussa})$	ultraäänisauvan kärjen lämpötila kokeen alussa, [°C]
$T(\text{sauva lopussa})$	ultraäänisauvan kärjen lämpötila kokeen lopussa, [°C]
$T(\text{sauva})$	ultraäänisauvan kärjen lämpötila, [°C]
T_{boil}	kiehumislämpötila normaalissa ilmanpaineessa, [°C]
$\Delta T(\text{sauva})$	ultraäänisauvan lämpötilan muutos kokeen aikana, [°C]
x_t	mittausväli, [min]

LYHENNELUETTELO

FC	virtauksen säätö
FIC	virtauksen osoitus ja säätö
PVC	polyvinyylidikloridi

KIRJALLINEN OSA

1. JOHDANTO

Prosessin intensifioinnilla tarkoitetaan strategiaa, jonka avulla laitteiston kokoa pienennetään radikaalisti. Strategiassa huomioidaan laitteiston koon lisäksi haluttu tuotantotavoite. (Ramshaw 1995) Stankiewicz ja Moulijn (2000) näkevät käsitteen laajemmin. Heidän mukaansa intensifiointi käsittää laitteiston pienentämisen lisäksi metodien kehityksen, kuten uudenlaisten energialähteiden ja katalyyttien käytön.

Stankiewiczin ja Moulijn (2000) määritelmän mukaiseen reaktioiden intensifiointiin voidaan käyttää sonokatalyyysia (eng. sonocatalysis). Sonokatalyyysilla tarkoitetaan katalyyysia, jonka vaikutukset perustuvat ultraääneen ja sen aikaansaamaan kavitaatioon (Hielscher 2018a). Kavitaatiossa nesteen sisältämät kaasukuplat romahtavat, ja romahdus aiheuttaa lämpötilan kasvua (Thompson & Doraiswamy 1999). Kavitaatiota on olemassa kahdenlaista, hydrodynaamista ja akustista. Hydrodynaamisessa kavitaatiossa kavitaatio tapahtuu virtaavassa nesteessä. Akustisessa kavitaatiossa neste on paikallaan ja kavitaatiokuplat syntyvät värähtelyn seurauksena. (Franc & Michel 2005) Tässä työssä keskitytään akustiseen kavitaatioon.

Ultraääntä voidaan käyttää reaktioiden intensifiointiin. Thompsonin ja Doraiswamyn (1999) tutkimuksen mukaan ultraäänen avulla voidaan saada aikaan reaktiota tehostava kavitaatio. Kavitaatioon vaikuttavat useat eri tekijät, kuten fluidin ominaisuudet, liuenneet kaasut ja reaktorityyppi (Thompson & Doraiswamy 1999). Campagna (1975) sekä Nguyen ja Jacqmin (2005) ovat tutkineet polttoprosessien tehostamista kavitaation avulla. Campagna (1975) on tutkinut mahdollisuutta saada polttoaineseos syttymään akustisen kavitaation avulla. Nguyen ja Jacqmin (2005) ovat tutkineet kavitaatiota ja kehittäneet koelaitteiston, jolla saatiin mekaanisen työn lisäksi tuotettua pieniä määriä hiilimonoksidia kavitaation avulla. Näiden tutkimusten perusteella sonokatalyyysin aiheuttama syttyminen on teoriassa mahdollinen.

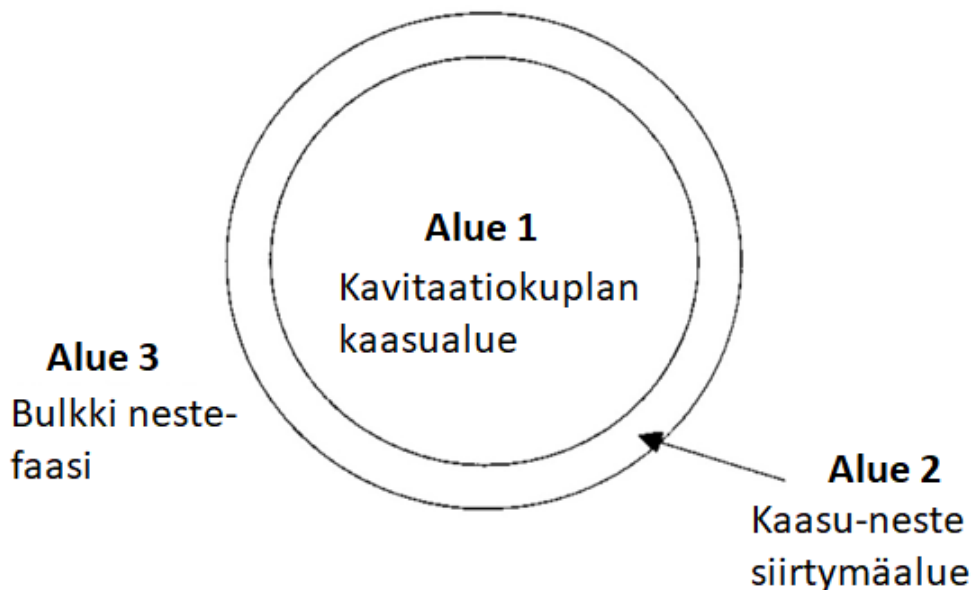
Tämä kandidaatintyön tarkoituksena on selvittää, millaisella laitteistolla etanolia voidaan polttaa käyttäen sytyttimenä pelkää ultraääntä. Työ koostuu kirjallisesta ja kokeellisesta osasta. Kirjallisuusosassa esitellään ultraäänen aiheuttama kavitaatio, ja siihen vaikuttavat tekijät. Kirjallisuusosassa esitellään myös koelaitteisto, jota käytetään oman laitteiston pohjana. Kokeellisessa osassa selvitetään, saadaanko omalla laitteistolla aikaan palamisreaktio.

Selvitetään myös, miten mahdollinen palamisreaktio voidaan havaita reaktiossa syntyvän hiilidioksidin avulla.

2. ULTRAÄÄNI JA KAVITAATIO

2.1 Kavitaation rakenne ja muodostuminen

Sonokemiallisissa reaktiossa on kolme eri reaktioaluetta. Sonokemiallisella reaktiolla tarkoitetaan kemiallista reaktiota, jossa ultraääni aiheuttaa akustista kavitaatiota, mikä vaikuttaa reaktion tapahtumiseen. Reaktion alue 1 on kaasusta koostuva kupla, eli varsinainen kavitaatiokupla. Alue 2 on kaasukuplan ulkopinnalla oleva siirtymisvyöhyke, jossa on sekä kuplan kaasua, että nestettä, jossa kupla on. Alue 3 on kuplaa ympäröivä neste. (Thompson & Doraiswamy 1999) Reaktioalueet on esitetty kuvassa 1.



Kuva 1 Sonokemiallisessa reaktiossa on kolme reaktioaluetta. Reaktioalueet ovat kavitaatiokuplan kaasualue, kaasu-neste siirtymäalue ja bulkki nestefaasi. (Thompson & Doraiswamy 1999, muokattu)

Tutkijat ovat esittäneet eri malleja kavitaatiokuplista (Campagna 1975). Yksinkertaisin malli on Rayleighin (1917) esittämä malli, jonka mukaan nesteessä olevan kavitaatiokuplan sisäinen paine on pienempi kuin ulkopuolisen ympäristön paine. Rayleighin mallissa kavitaatiokohdassa eli kaviteetissa (eng. cavity) on pelkkää höyryä. (Rayleigh 1917) Kaviteetti tarkoittaa nestefaasissa olevaa kohtaa, johon on liuennut kaasua tai höyryä. Varsinainen kavitaatiokupla muodostuu samaan kohtaan. (Thompson & Doraiswamy 1999)

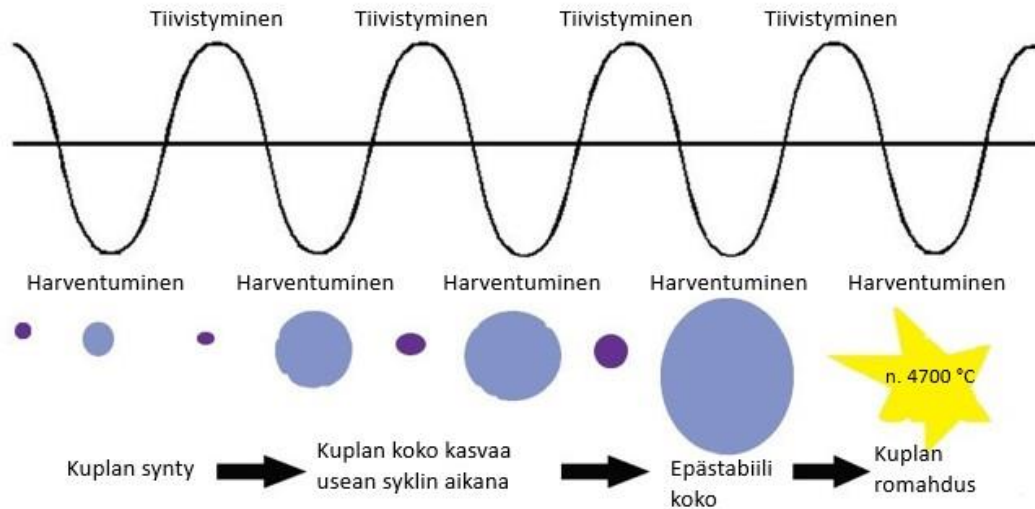
Thompsonin ja Doraiswamyn (1999) mukaan akustisessa kavitaatioissa kaviteetteja syntyy ääniaaltojen harventumisjakson (eng. rarefaction) aikana. Harventumisjakson aikana fluidin nukleatiokohdissa neste erottuu kohdista, joissa on kaasumaisia epäpuhtauksia. Näitä kohtia kutsutaan heikoiksi kohdiksi. Näihin kohtiin muodostuvat varsinaiset kavitaatiokuplat. (Thompson & Doraiswamy 1999)

2.2 Kavitaatiokuplien romahtaminen

Kavitaatiokuplan romahdus tapahtuu hyvin nopeasti kuplan muodostumisen jälkeen (Rayleigh 1917). Thompsonin ja Doraiswamyn (1999) mukaan kavitaatiokuplia on kahdenlaisia. Osa kavitaatiokuplista on stabiileja kuplia, jotka käyvät läpi useita akustisia syklejä ennen kuplan romahtamista. Osa stabiileista kuplista ei romahda ollenkaan. Lyhytikäiset kuplat käyvät läpi muutaman akustisen syklin ennen romahtamista. (Thompson & Doraiswamy 1999)

Kavitaatiokuplan romahtaminen on eksotermisen, eli lämpöä vapauttava reaktio. Vapautuva lämpö lämmittää fluidin, jossa kavitaatiokuplan ovat. (Nguyen & Jacqmin 2005) Kavitaatiokuplien voidaan olettaa olevan adiabaattisia, sillä kupla romahtaa hyvin nopeasti (Thompson & Doraiswamy 1999). Adiabaattisella tarkoitetaan systeemiä, joka ei vaihda lämpöä ympäristönsä kanssa (Jones 2017).

Kavitaatiokupla kasvaa ultraäänen vaikutuksesta. Kasvu tapahtuu syklisti, kuplan koon kasvaen ja pienentyen. Syklin vaihe riippuu ultraääniaallon vaiheesta. Aallon vaihteita ovat harventuminen (eng. rarefaction) ja tiivistyminen (eng. compression). Yksi akustinen sykli sisältää harventumis- ja tiivistymisvaiheen. Kun kuplan koko saavuttaa maksimin, kupla romahtaa, ja samalla vapautuu lämpöä. (Hielscher 2018b) Ilmiö on esitetty kuvassa 2.



Kuva 2 Kavitaatiokuplien koko kasvaa syklisesti ultraäänen vaiheen mukaisesti. Kupla kasvaa harventumisvaiheen aikana ja pienenee tiivistymisvaiheen aikana. Lopulta kuplan koko muuttuu epästabiiliksi, jonka seurauksena kupla romahtaa. Kuplan romahtaessa vapautuu lämpöä. (Hielscher 2018b, muokattu)

Väkevöintidiffuusio (eng. rectified diffusion) aiheuttaa kavitaatiokuplien koon kasvun akustisen syklin aikana. Väkevöintidiffuusiassa aineensiirto ei ole tasapainossa, sillä harventumisen aikana kavitaatiokuplaan absorboituu enemmän kaasua kuin tiivistymisessä kuplasta poistuu. Stabiileilla kuplilla diffuusio on lähempänä tasapainoa kuin lyhytikäisillä kuplilla, minkä vuoksi stabiilien kuplien koko ei kasva yhtä paljon kuin lyhytikäisten kuplien koko. (Thompson & Doraiswamy 1999)

2.3 Kavitaatioon vaikuttavat tekijät

Nesteeseen liuenneet kaasut vaikuttavat kavitaatioon, sillä kaasut toimivat kaviteetteina. Jos nesteeseen ei ole liuenneet kaasua, kavitaatiota ei pääse tapahtumaan. Kaasua voidaan erikseen syöttää nesteeseen, mutta silloin tulee huomioida käytetyn kaasun vakiopaineen ja vakioilavuuden ominaislämpökapasiteettien suhde (eng. specific heat ratio). Yleisesti ottaen, mitä korkeampi ominaislämpökapasiteettien suhde on, sitä tehokkaampi kavitaatio on. (Thompson & Doraiswamy 1999)

Lämpötila vaikuttaa kavitaation voimakkuuteen. Lämpötilan nosto kasvattaa kaasun painetta tasapainotilassa, jolloin kavitaatiokuplia syntyy helpommin. Kavitaatiokuplien sisältämän höyryn määrä kasvaa lämpötilan kasvaessa. Kasvanut höyryn määrä heikentää kavitaatiota,

sillä höyry pienentää kuplan romahtamisessa vapautuvan energian määrää. Tästä johtuen sonokemialliset vaikutukset ovat sitä parempia, mitä alhaisempi lämpötila. (Thompson & Doraiswamy 1999) Sonokemiallisilla vaikutuksilla tarkoitetaan akustisen kavitaation aiheuttamia vaikutuksia reaktioon, kuten reaktionopeuden muutosta, parempaa saantoa tai pienentää energiankulutusta (Hielscher 2018c).

Ulkoisen paineen kasvu parantaa sonokemiallisia vaikutuksia, sillä ulkoisen paineen kasvu pienentää höyrynpainetta. Höyrynpaineen pienentyessä kavitaatiossa vapautuvan energian määrä kasvaa. (Thompson & Doraiswamy 1999) Moulton et al. (1983 & 1987) kuitenkin havaitsivat, että kun ulkoinen paine on yli 13,8 bar, paineen kasvattamisella ei ole enää vaikutusta. (Moulton et al. 1983 & 1987)

Kavitaatioon tarvittavia kaviteetteja syntyy helpoiten, kun poltettavalla aineella on korkea höyrynpaine, pieni viskositeetti ja pieni pintajännitys. Päinvastaisilla ominaisuuksilla saadaan aikaan vahvempi kavitaatio. (Thompson & Doraiswamy 1999) Lorimerin ja Masonin (1987) mukaan liuoksen viskositeetin vaikutus on suurempi kuin pintajännityksen tai höyrynpaineen vaikutus.

Ultraäänen taajuus vaikuttaa kavitaation voimakkuuteen. Mitä korkeampi taajuus, sitä heikompi kavitaatio. Harventumisvaiheessa syntyvä alipaine ei ole tarpeeksi tehokas suhteessa syklin keston tai intensiteettiin. Toinen mahdollinen syy on puristumisvaiheen tapahtuminen nopeammin kuin kuplien puhkeaminen. Yleensä sonokemiallisissa reaktiossa käytetään ultraäänen taajuutena 20–50 kHz, (Thompson & Doraiswamy 1999) sillä ultraäänen taajuudella ei tiedetä olevan merkittävää vaikutusta reaktioon (Entezari et al. 1997). Kuitenkin korkeammassa taajuuksissa voi syntyä enemmän vapaita radikaaleja, jolloin kavitaatiolle on enemmän mahdollisuuksia tapahtua. (Crum 1995) On siis teoriassa mahdollista, että korkeamman taajuuden käyttö tehostaisi kavitaatiota.

Ultraäänen teho vaikuttaa reaktionopeuteen. Kun reaktion maksiminopeus on saavutettu, ja tehoa nostetaan edelleen, reaktion nopeus alkaa laskemaan. (Gutierrez & Henglein 1990) Mahdollinen syy reaktionopeuden pienemiseen on tiheän kavitaatiokuplapilven muodostuminen, sillä pilvi estää energian siirtymisen fluidiin (Contamine et al. 1994).

2.4 Ultraäänien sovellukset

Ultraäänellä on useita erilaisia sovelluksia. Lääketieteessä ultraääntä käytetään esimerkiksi fysioterapiassa ja vammojen kuvantamisessa. Metalliteollisuudessa ultraääntä voidaan käyttää metallien testaamiseen ja rakennevikojen havaitsemiseen. Kemiassa ultraäänelle on käyttöä mm. vaahdonpoistossa, kuivauksessa ja depolymerisaatiossa. Ultraäänipesureita käytetään puhdistustarkoituksessa. (Thompson & Doraiswamy 1999)

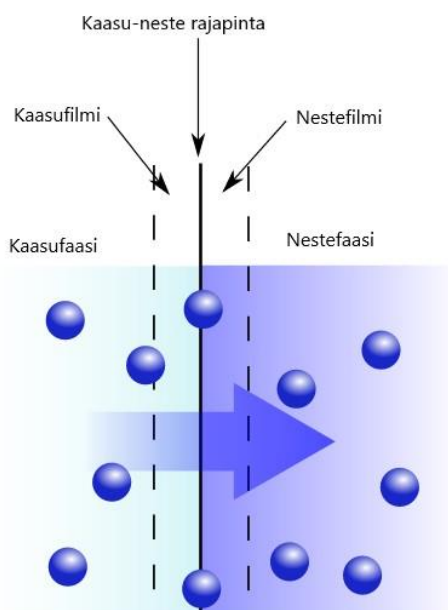
3. AINEENSIIRTOILMIÖT JA REAKTIOT

3.1 Absorptio

Absorptiossa kaasu ja neste saatetaan kontaktiin, jolloin jokin kaasun komponenteista liukenee nesteeseen. Liukenevia komponentteja voi olla yksi tai useampi. (Benitez 2002) Kaasun ja nesteen rajapinnalle muodostuu kaksi filmiä, joiden läpi kaasun komponentit siirtyvät kaasufaasista nestefaasiin (Byju's 2015). Absorptio on endoterminen eli lämpöä sitova prosessi. Liuoksen lämpötila ei vaikuta absorptioon nopeuteen tai määrään. Reaktionopeus pysyy vakiona koko prosessin ajan. (Byju's 2017)

Kokeellisessa osassa tarkoituksena on saada kaasua absorboitumaan hiilivetyyn, jolloin kaasun toimisi kavitaation siemenkohtana.

Absorption mekanismi on esitetty kuvassa 3.



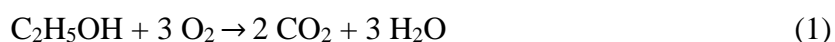
Kuva 3 Absorptiossa partikkelit siirtyvät kaasufaasista nestefaasiin rajapinnan ja filmikerrosten läpi. (Byju's 2015, muokattu).

3.2 Palaminen

Palamisella tarkoitetaan hapen kanssa tapahtuvaa kemiallista reaktiota, jossa vapautuu samalla lämpöä. Palamisreaktio vaatii aina polttoainetta, happea ja riittävän lämpötilan. Palamisreaktio on ketjureaktio, jonka aikana muodostuu radikaaleja. (Antila et al. 2000)

Hiilivetyjen täydellisessä palamisreaktiossa lopputuotteena on pelkästään vettä ja hiilidioksidia. Yleensä palaminen on epätäydellistä, eli happea ei ole tarpeeksi täydelliseen palamiseen. Tällöin palamistuotteena on hiilimonoksidia tai reagoimatonta lähtöainetta. Mikäli palava aine sisältää hiilen, vedyn ja hapen lisäksi muita alkuaineita, palamistuotteena syntyy hiilidioksidin ja veden lisäksi muita yhdisteitä. (Antila et al. 2000)

Kokeellisessa osassa tutkitaan etanolin palamisreaktiota

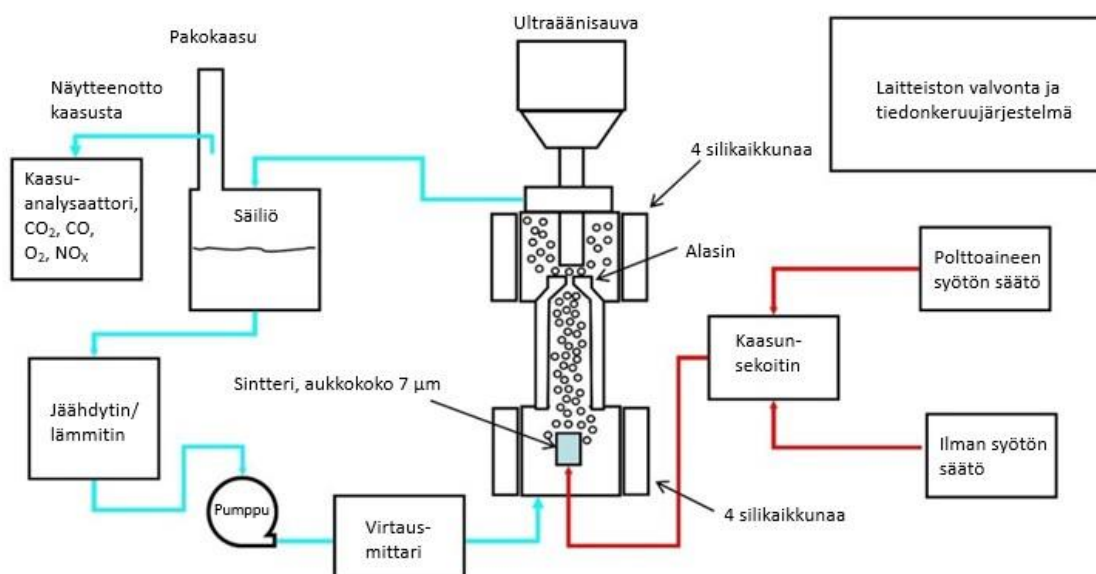


Etanoli höyrystyy, ja sen jälkeen yhtyy ilmassa olevan hapen kanssa. Sopivassa suhteessa ilman ja etanolin muodostama seos on räjähtävä. (Carl Roth GmbH & Co. Kg 2015)

Palamisreaktiota voidaan tehostaa lisäämällä happea tai nostamalla polttoaineen lämpötilaa tai määrää. Akustista kavitaatiota käytettäessä siemenkaasun lisääminen helpottaa syttymistä ja tehostaa palamista (Thompson & Doraiswamy 1999).

4. LAITTEISTO

Koelaitteiston pohjana käytetään Nguyenin ja Jacqminin (2005) kehittämää laitteistoa. Laitteiston pääkomponentit ovat palautusjärjestelmä, syöttö ja reaktori. Kiertävässä nestevirtausysteemissä (eng. liquid flow system) neste virtaa rataspumpun avulla virtausreaktoriin (eng. flow reactor). Kaasuvirran säätöjärjestelmä mittaa ja sekoittaa hiilivedyn ja kaasun seokseksi, jonka jälkeen seos syötetään reaktoriin. Reaktorissa on sintteri (eng. sintered bubbler), jolla muodostetaan siemenkuplat seokseen. Kavitaation tuottamiseen käytetään ultraäänisauvaa (eng. ultrasonic transducer). Tapahtuva kavitaatio todennetaan kaasuanalysaattorilla. (Nguyen ja Jacqmin 2005) Laitteisto on esitetty kuvassa 4.



Kuva 4 Periaatekuva mallilaitteistosta, jota käytettiin oman laitteiston pohjana. Mallilaitteistossa kaasuseos syötetään sintterin läpi, ja ultraääni kohdistetaan nesteen ja kaasun seokseen. Nestettä kierrätetään laitteistossa. Syntyneet kaasut analysoidaan kaasuanalysaattorilla. Data kerätään erillisellä tiedonkeruujärjestelmällä. (Nguyen & Jacqmin 2005, muokattu)

5. YHTEENVETO

Intensifioinnilla tarkoitetaan laitteiston koon pienentämistä tai uusien metodien kehittämistä. Intensifioinnin tarkoituksena on saavuttaa esimerkiksi parempi saanto, puhtaampi tuote tai pienempi laitteistokoko. (Stankiewicz & Moulijn 2000)

Akustinen kavitaatio perustuu ultraäänen käyttöön. Kavitaatiossa nesteessä olevaan kaviteettiin syntyy kavitaatiokupla. Ultraäänen vaikutuksesta kupla kasvaa syklisesti ultraäänen aallon vaiheen mukaisesti. Lopulta kupla romahtaa, ja samalla vapautuu lämpöä. (Hielscher 2018b)

Useita eri tekijä vaikuttaa kavitaation tehoon ja voimakkuuteen. Esimerkiksi lämpötila, liuennneiden kaasujen määrä, ultraäänen teho ja polttoaineen aineominaisuudet vaikuttavat kavitaatioon. (Thompson & Doraiswamy 1999) Nämä tekijät ja ominaisuudet pitää ottaa huomioon, kun suunnitellaan laitteistoa ja valitaan materiaaleja ultraäänikokeita varten.

Kokeellisessa osassa halutaan saada aikaan absorptiota ja palamisreaktio. Absorptoituvan kaasun määrään ei olosuhteita muuttamalla voida juurikaan vaikuttaa. Palamista voidaan tehostaa lisäämällä happea tai nostamalla seoksen lämpötilaa. Myös kavitaation avulla on mahdollista tehostaa palamisreaktiota.

Kokeellinen laitteisto kehitetään Nguyenin ja Jacquiminin (2005) kehittämän laitteiston pohjalta.

KOKEELLINEN OSA

Kokeellisessa osassa on tarkoitus selvittää, mikä hiilidioksidin analyysimenetelmä sopii osaksi ultraäänilaitteistoa. Selvitetään, kannattaako hiilidioksidipitoisuutta mitata hiilidioksidimittarilla, vai sopisiko imeytykseen perustuva pH-analyysi paremmin. Kokeellisen tutkimuksen tulosten perusteella valitaan paremmin soveltuva menetelmä. Tämä menetelmä liitetään osaksi ultraäänilaitteistoa. Kokeellisen osan varsinainen tarkoitus on esittää suoritettujen ultraäänikokeiden menetelmät ja tulokset.

Kokeellisessa osassa esitetään ultraäänilaitteiston kehitysvaiheet. Laitteistoa muokataan ultraäänikokeiden tulosten perusteella. Ultraäänikokeissa suoritetaan kolmenlaisia kokeita. Kokeiden avulla on tarkoitus testata laitteen toimivuus ja selvittää, saadaanko aikaan palamisreaktiota, tai edes polttoaineen lämpenemistä. Pääasiassa pyritään saamaan etanoli syttymään ja palamaan, mutta vertailun vuoksi käytetään myös muita aineita.

Kokeellisessa osassa havaintoja reaktioiden tapahtumisesta tehdään lämpötilan muutoksen, paineen muutoksen, hiilidioksidipitoisuuden ja lämpökamerakuvien perusteella. Tarkoituksena on havaita mahdollinen palamisreaktio ja sen vaikutukset usealla eri menetelmällä, jolloin tuloksia voidaan pitää luotettavina.

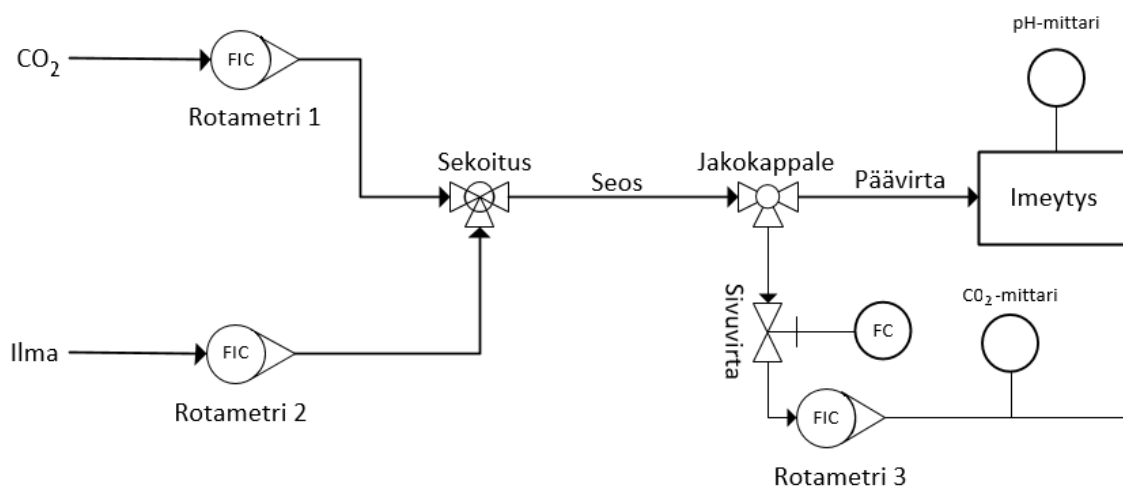
6. HIILIDIOKSIDIANALYYSI

Hiilidioksidianalyysin tarkoituksena on selvittää, millä erilaisilla analyysimenetelmillä voidaan havaita palamisreaktiossa vapautuva hiilidioksidi. Vaihtoehtoisiksi analyysimenetelmiksi valittiin hiilidioksidimittari ja pH-analyysi.

6.1 Laitteisto ja mittausten suoritus

Hiilidioksidianalyysia varten kehitettiin oma laitteisto, jonka avulla voitiin testata eri tapoja havaita kaasussa oleva hiilidioksidi.

Koelaitteiston virtauskaavio on esitetty kuvassa 5.



Kuva 5 Hiilidioksidianalyysissä käytetyn laitteiston virtauskaavio. Hiilidioksidi ja ilma syötetään rotametrin läpi T-liittimeen. Osa kaasuseoksesta virtaa pesupulloon ja osa hiilidioksidimittariin. Pesupullossa olevan liuoksen pH muuttuu, kun hiilidioksidia imeytyy liuokseen. Liuoksen pH:n muutosta seurataan pH-mittarilla, ja sivuvirran hiilidioksidipitoisuutta hiilidioksidimittarilla.

Kuvan 5 laitteistossa hiilidioksidin syöttöä säädeltiin rotametrilla 1 ja paineilman syöttöä rotametrilla 2. Rotametrilla 1 voitiin säädellä virtausta, jonka nopeus on 0,0–1,5 l/min ja rotametrilla 2 virtausta 0,0–8,0 l/min. Hiilidioksidin ja paineilman syötöt yhdistyivät T-liittimessä. Kaasuseos virtasi T-liittimestä jakokappaleeseen, jossa syöttö jakautui pää- ja

sivuvirtaan. Sivuvirta syötettiin rotametrin 3 läpi (virtaus 0,0–1,5 l/min) hiilidioksidimittarille (VAISALA GMP251), ja päävirta pesupulloon. Sivuvirran suuruutta säädeltiin säätöventtiilillä. Pesupullossa oli 100 ml 0,1 molaarista natriumhydroksidia, johon kaasuvirran hiilidioksidi imeytyi. Imeytynyt hiilidioksidi muutti pesupullossa olevan liuoksen pH-arvoa. Muutosta seurattiin pH-mittarilla (Consort multi-parameter analyzer C3040). Kaasuseos oletettiin täysin sekoittuneeksi, eli pää- ja sivuvirran hiilidioksidipitoisuudet olivat samat.

Suoritettiin kolme koetta, joissa syötön hiilidioksidipitoisuus oli eri. Kahdessa kokeessa hiilidioksidia syötettiin erikseen, ja kolmannessa kokeessa hiilidioksidia tuli vain paineilman mukana. Sivuvirran hiilidioksidipitoisuutta ja pesupullon liuoksen pH-pitoisuutta seurattiin, ja tuloksia otettiin ylös tietyin väliajoin. Mittauksia suoritettiin, kunnes pesupullossa olevan liuoksen pH ei enää muuttunut.

Taulukossa I on esitetty parametrit, joilla hiilidioksidianalyysit suoritettiin. Kaikki kokeet suoritettiin samalla tavalla, mutta eri parametrien arvoilla.

Taulukko I Hiilidioksidikokeiden parametrit

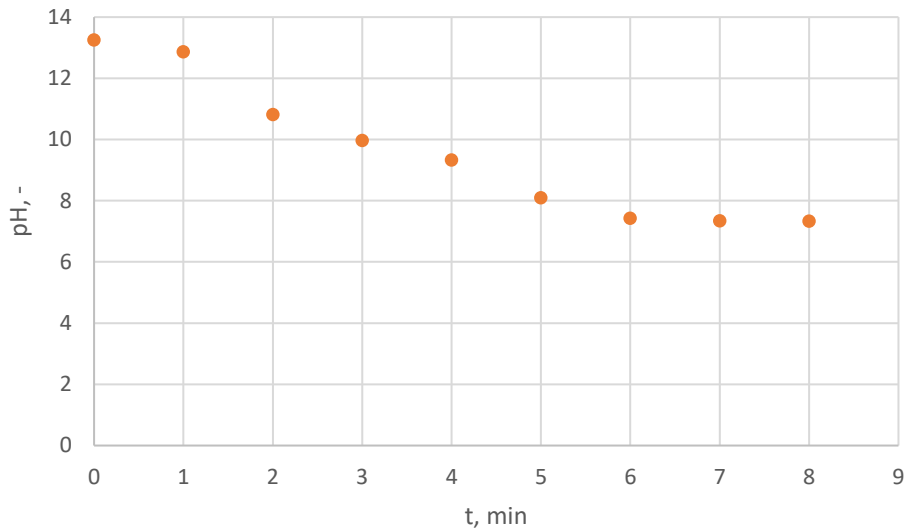
Q(ilma), l/min	Q(CO ₂), l/min	Q(mittari), l/min	T, °C	x _t , min
4	1	0,5	20,2	1
4	0,2	0,5	20,4	1
4	0	0.5	21,4	5

Kokeet suoritettiin huoneenlämmössä ja ilmanpaineessa 1 bar. Syötön lämpötila oletettiin samaksi kuin huoneen lämpötila. Liuoksen lämpötilan oli sama kuin huoneenlämpö. Kokeissa käytetty hiilidioksidi oli Agan, ja sen puhtaus oli $\geq 99,8$ %. Natriumhydroksidin perusliuos oli VWR:n, konsentraationa 1,002 mol/l (tarkkuus 0,2 %). Perusliuoksesta valmistettiin laimentamalla 0,1 mol/l liuosta. Kokeissa käytettiin paineilmaa, jonka hiilidioksidipitoisuus oli noin 0,04 %.

6.2 Tulokset ja tulosten analysointi

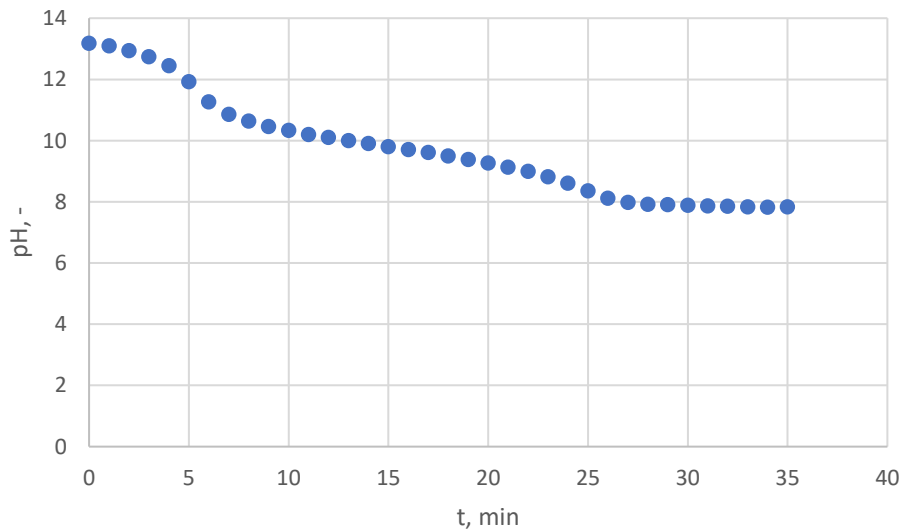
Liitteessä 1 on esitetty taulukoituna kokeiden pH-arvot sekä hiilidioksidipitoisuudet eri ajan hetkillä.

Kuvassa 6 on esitetty ensimmäisen hiilidioksidianalyysin tulokset graafisesti. Kokeessa syötön keskimääräinen hiilidioksidipitoisuus oli 27 %, liuoksen lämpötila 20,2 °C ja syötön määrä 3,5 l/min.



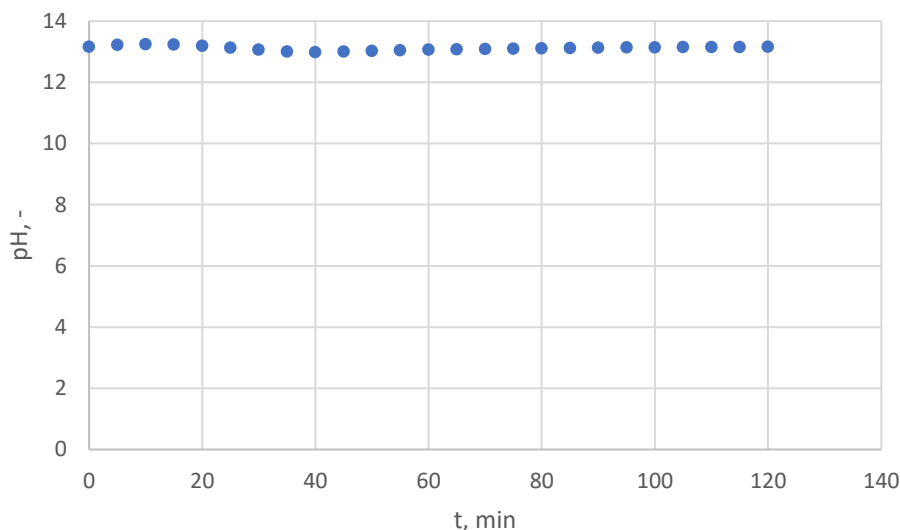
Kuva 6 pH:n muutos ajan funktiona kokeessa, jossa syötön keskimääräinen hiilidioksidipitoisuus oli 27 %, liuoksen lämpötila 20,2 °C ja syötön määrä 3,5 l/min.

Kuvassa 7 on esitetty toisen hiilidioksidianalyysin tulokset graafisesti. Kokeessa hiilidioksidin keskimääräinen pitoisuus syötössä oli 8 %, liuoksen lämpötila 20,4 °C, ja syötön määrä 3,5 l/min.



Kuva 7 pH:n muutos ajan funktiona kokeessa, jossa hiilidioksidin keskimääräinen pitoisuus syötössä oli 8 %, liuoksen lämpötila 20,4 °C, ja syötön määrä 3,5 l/min.

Kuvassa 8 on esitetty kolmannen hiilidioksidianalyysin tulokset graafisesti. Hiilidioksidia ei syötetty erikseen, vaan kaikki hiilidioksidi (n. 0,03 % koko syötöstä) tuli paineilman mukana. Liuoksen lämpötila oli 21,4 °C ja syötön määrä 3,5 l/min.



Kuva 8 pH:n muutos ajan funktiona kokeessa, jossa hiilidioksidia ei syötetty erikseen, liuoksen lämpötila oli 21,4 °C ja syötön määrä 3,5 l/min.

Hiilidioksidin syötön määrällä on selkeä vaikutus siihen, kuinka nopeasti pH-arvo laskee. Mitä pienempi pitoisuus hiilidioksidia, sitä hitaammin pH-arvo muuttuu. Kokeissa, joissa hiilidioksidia syötettiin laitteistoon, pH laski selvästi. Kokeessa, jossa erillistä hiilidioksidin syöttöä ei ollut, pH ei muuttunut kokeen aikana käytännössä lainkaan. Mahdollinen syy tähän on paineilmassa olevat epäpuhtaudet, jotka pyrkivät nostamaan liuoksen pH:ta. Epäpuhtauksia on luultavasti saman verran kuin paineilmassa on hiilidioksidia, jolloin epäpuhtaudet ja hiilidioksidi vaikuttaisivat pH-arvoon suunnilleen saman verran. Kokeissa, joissa hiilidioksidia syötettiin, hiilidioksidia oli selkeästi enemmän kuin mahdollisia epäpuhtauksia, jolloin epäpuhtauksista johtuva virhe oli merkityksetön ja pH-arvo muuttui huomattavasti. Mikäli ultraäänikokeissa hiilidioksidia syntyy vain joitakin prosentin sadasosia koko kaasufaasin ainemäärään verrattuna, pH-analyysi on liian epätarkka todentamaan palamisreaktiota.

pH-analyysin toinen ongelma on liuoksen koostumus. Vaikka kaasu syötetään sintterin läpi, ei voida varmasti sanoa, onko kaasu täysin liuennut ja sekoittunut natriumhydroksidiin. Mikäli liuos on vähänkään heterogeeninen, pH-mittari antaa virheellisiä tuloksia. Tulosten

perusteella hiilidioksidimittari vaikuttaa luotettavammalta analyysimenetelmältä kuin pH-mittaus, eli ultraäänilaitteistoon laitetaan hiilidioksidimittari havaitsemaan palamisreaktio.

6.3 Virhearvio

Hiilidioksidimittari ja pH-mittari sisältävät aina pientä epätarkkuutta. Hiilidioksidimittarille menevä virtaus oli säädetty mittarin suositusalueen mukaiseksi, jolloin mittausvirhe oli vähäinen. pH-mittarin antama tulos oli mahdollisesti epätarkka, sillä liuosta ei voitu sekoittaa mittauksen aikana. pH-mittauksen tulokset olivat kuitenkin tarpeeksi tarkkoja, jotta voitiin tehdä valinta hiilidioksidin analyysimenetelmästä. Koelaitteiston itsessään ei pitäisi aiheuttaa virhettä, sillä kaikki liitokset olivat tiiviitä.

7. ULTRAÄNILAITTEISTON SUUNNITTELU

7.1 Suutinlaitteisto

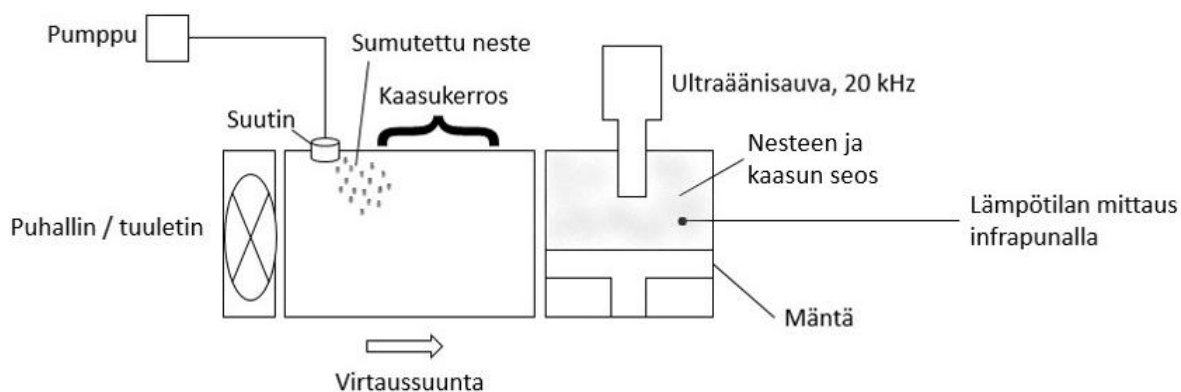
Suutinlaitteisto suunnittelussa hyödynnettiin Nguyenin ja Jacqminin (2005) tekemää tutkimusta, sillä tutkimuksessa käytetty laitteisto on jo todettu toimivaksi ja sillä saadaan aikaan kavitaatio. Nguyenin ja Jacqminin (2005) laitteistoa muokattiin, sillä haluttiin keskittyä palamisreaktioon ja sen havaitsemiseen, ei mekaaniseen työhön.

Nguyenin ja Jacqminin (2005) laitteistossa olevaa palautusjärjestelmää ei tarvita, sillä teoriassa kaikki aine pitäisi palaa reaktiossa.

Ultraäänisauvan ja kaasunpoiston väliin lisätään sytytin. Sytytin voisi olla samantyyppinen kuin dieselmoottorissa. Siinä nesteen ja kaasun seosta puristetaan männän avulla, jolloin paine kasvaa ja seos syttyy syttymislämpötilan laskun johdosta. Kaasunpoistoon tulee kaasuanalysointilaite, jolla voidaan analysoida reaktorista poistuvat kaasut.

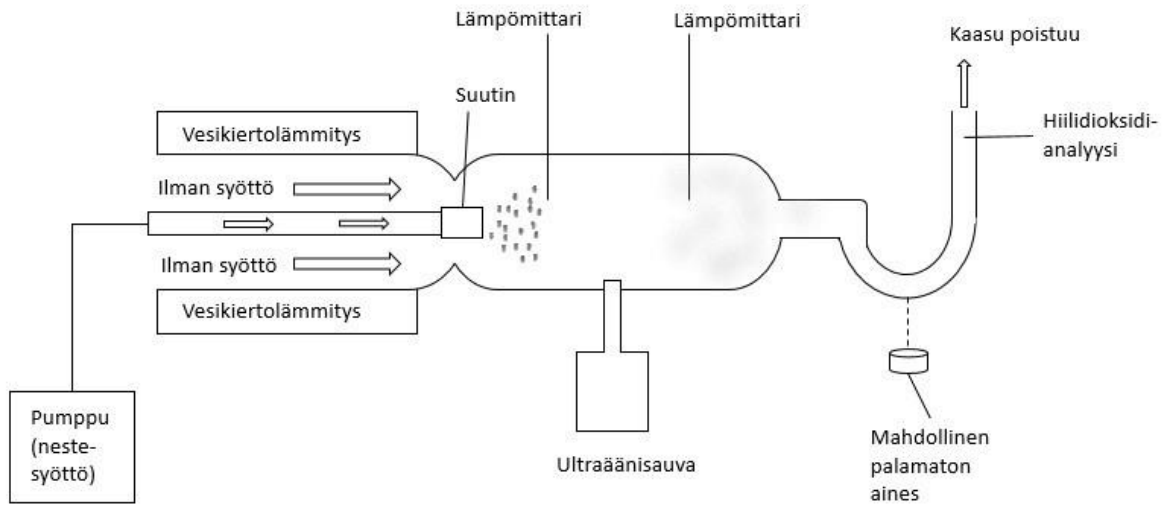
Ensimmäinen malli sisältää lähinnä komponentit, joita laitteistossa voitaisiin käyttää. Laitteistoon tarvitaan ilman ja etanolin syöttö niin, että saadaan aikaan dispersio, joka virtaa sytyttimeen. Mahdollinen vaihtoehto on syöttää nestettä suljettuun reaktoriin, ja käyttää tuuletinta dispersion siirtämiseen.

Ensimmäinen malli mahdollisesta koelaitteistosta on esitetty kuvassa 9.



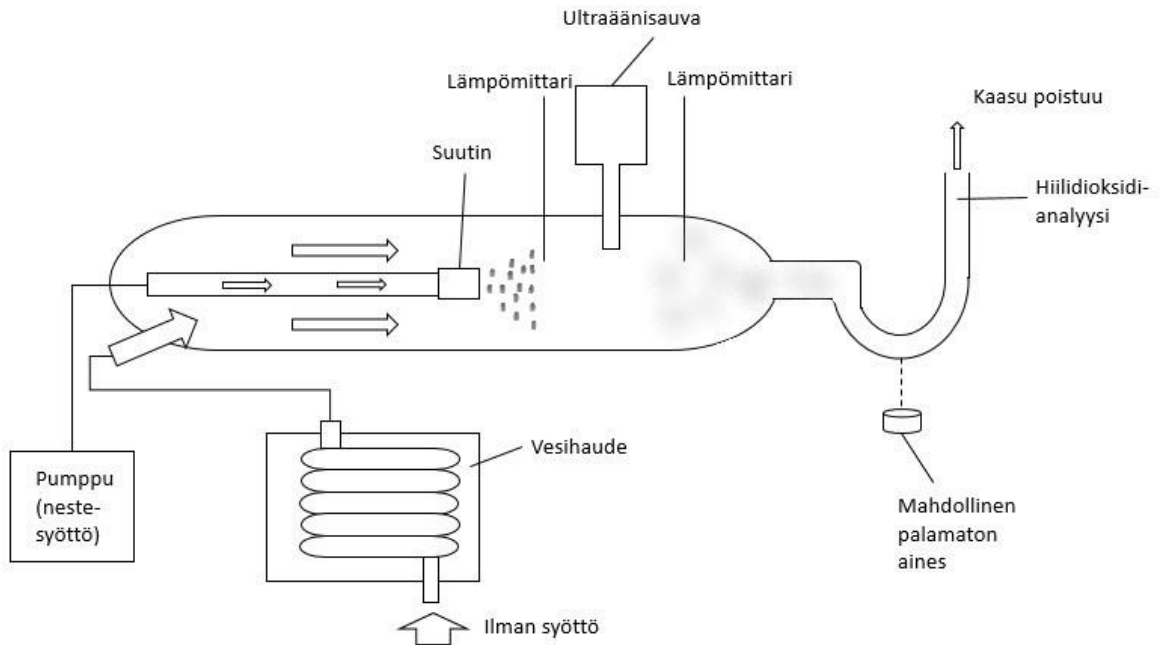
Kuva 9 Koelaitteiston malli 1. Etanoli syötetään pieninä pisaroina suuttimen läpi. Tuulettimen luoma virtaus siirtää ja sekoittaa nestepisarot ja kaasun. Seos virtaa sytyttimeen, jossa seokseen kohdistetaan ultraääni. Seosta puristetaan, jolloin paine kasvaa ja seos mahdollisesti syttyy. Seoksen lämpötilaa mitataan infrapunamittarilla.

Toinen malli on mallin 1 perusteella piirretty, tarkempi malli. Mallissa 2 komponentit on liitetty yhteen, ja mietitty tarkemmin virtausta. Mallissa 2 virtaus seoksen virtaus perustuu ilman virtaukseen. Ilmaa syötetään halutulla nopeudella, samoin etanolia. Etanoli syötetään suuttimen läpi, jolloin saadaan aikaan hyvin pieniä etanolipisaroita, jotka ilman kanssa muodostavat dispersion. Syntyvä seos liikkuisi eteenpäin laitteistossa syöttövirtauksen avulla. Ilman ja etanolin syöttö tulee sisäkkäisten putkien kautta. Uloimmassa putkessa on vesikierto, jolloin ilmaa voidaan lämmittää, ja näin tutkia alkulämpötilan vaikutusta. Syöttöalueen lopussa oleva kapeampi kohta kiihdyttää virtausta. Syttymisalueella on nyt pelkkä ultraäänisauva, sillä mäntä on poistettu laitteistosta. Ilman mäntää voidaan edelleen todeta lämpötilan nousu, eli puristusta ei tarvita. Kaasunpoistossa on edelleen analysaattori. Koelaitteiston malli 2 on esitetty kuvassa 10.



Kuva 10 Koelaitteiston malli 2. Etanoli syötetään suuttimen läpi. Suuttimen ympäriltä tulee ilmavirta, joka lämmitetään vesikierron avulla. Etanolipisarat ja ilma sekoittuvat, ja kaasua absorboituu pisaroihin. Virtaavaan seokseen kohdistetaan ultraääni. Seoksen lämpötilaa mitataan ennen ultraäänisauvaa ja sen jälkeen. Syntyvät kaasut poistuvat letkua pitkin, ja palamaton aines putoaa pois letkussa olevasta reiästä.

Tässä mallissa ongelman aiheuttaa keskellä oleva kapeampi kohta. Tämä vaikuttaa virtaukseen, sillä kapeassa kohdassa virtausnopeus kasvaa ja kapean kohdan jälkeen putken reunoihin jää kohta, jossa virtaus on selkeästi hitaampi. Tästä mahdollisesta aiheutuva ongelma on pisaroiden putoaminen laitteiston pohjalle. Kapeampi kohta poistetaan mallista 3. Malli 3 on esitetty kuvassa 11.



Kuva 11 Koelaitteiston malli 3. Etanoli syötetään suuttimella, ja ilma syötetään suuttimen ympäriltä. Ilma lämmitetään vesihauteessa. Reaktori on suurempi kuin mallissa 2, jolloin virtaus on tasaisempi. Nestepisarat ja kaasu sekoittuvat, ja kaasua imeytyy pisaroihin. Virtaavaan seokseen kohdistetaan ultraääni. Seoksen lämpötilaa mitataan ennen ultraäänisauvaa ja sen jälkeen. Syntyvät kaasut poistuvat letkua pitkin, ja palamaton aines putoaa pois letkusta olevasta reiästä.

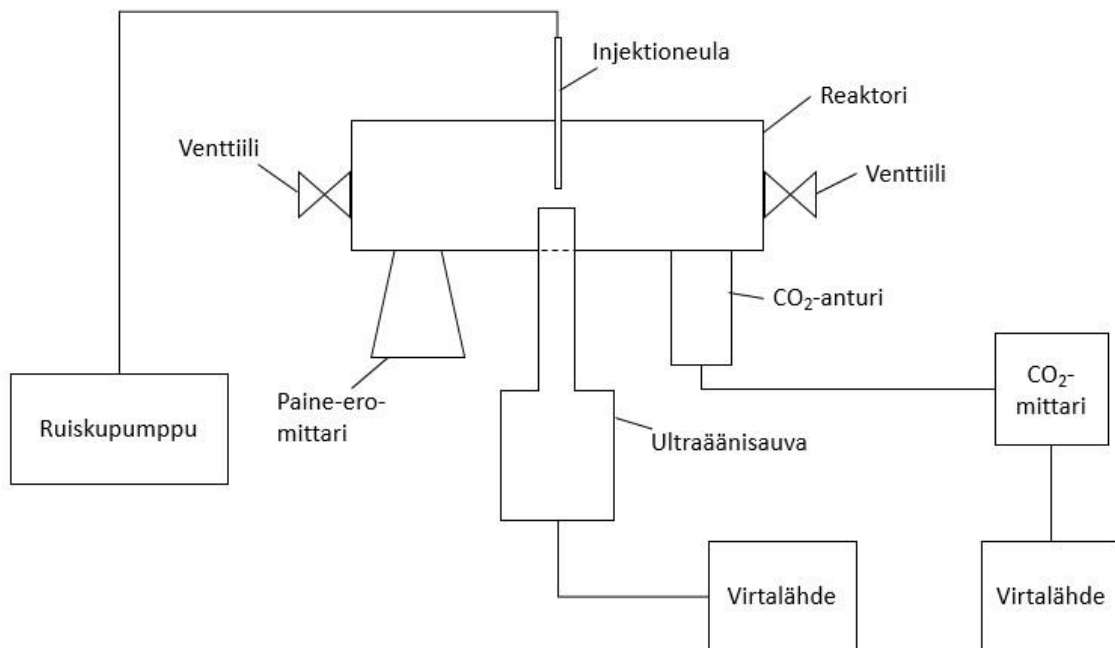
Mallien 2 ja 3 suurin ero on kavennuksen poistaminen keskeltä putkea. Ilman kapeampaa kohtaa virtausprofiili on selkeämpi, eikä pisaroiden tippumista pohjalle pitäisi tapahtua yhtä paljoa. Suora putki myös mahdollistaa etanolin syöttöputken siirtämisen putken pituussuunnassa, jolloin voidaan tutkia syötön etäisyyden vaikutusta. Putken rakenteen muuttuessa muutetaan myös lämmitysjärjestelmä. Nyt paineilma syötetään ohuen letkun läpi, joka on upotettu vesihauteeseen. Ilman syötössä pitää huomioida, että ilmaletku pitää olla mahdollisimman lyhyt vesihauteen jälkeen, jotta ilma ei ehdi jäähtymään. Malliin 3 lisätään syöttöihin mittarit, joilla voidaan tarkkailla ja säätää syöttöjä.

7.2 PVC-reaktori

Suuttimen läpi tulevat pisarat ovat niin pieniä, että kavitaatiota ja sen vaikutuksia on vaikea havaita. Suutinlaitteiston sijaan päädyttiin käyttämään panostoimista koelaitteistoa, jolla voitiin tutkia kavitaation vaikutusta yksittäiseen, paikallaan olevaan pisaraan.

Suuttimen sijaan käytetään injektioneulaa etanolin syötössä. Etanolin syöttölaitteeksi valittiin ruiskupumppu (WPI Master Dual Pump), koska sillä voidaan määrittellä tarkasti syötön määrä. Neula on kiinnitetty tiiviisti PVC-putkesta valmistettuun reaktoriin. Neulan lisäksi reaktorissa on kiinni ultraäänisauva (Bandelin Sonoplus HD 2200), paine-eromittari (Labom Pascal CV CV3100) ja hiilidioksidimittarin (VAISALA GMP251) anturi. Hiilidioksidimittari ja -anturi liitetään toisiinsa johdolla, sillä mittariosa ei mahdu ultraäänisauvan viereen. Kaikki komponentit on kiinnitetty tiiviisti, sillä reaktorin tulee olla suljettu kaasujen analysoinnin vuoksi. Ultraäänisauva ja hiilidioksidimittari tarvitsevat erilliset virtalähteet. Reaktorin kyljissä on venttiilit, joiden kautta reaktori voidaan tuulettaa. Käytetyn pyöreäpohjaisen PVC-reaktorin sisähalkaisija on 9,9 cm ja korkeus 5,0 cm.

Koelaitteisto on esitetty kuvassa 12.



Kuva 12 PVC-reaktorissa etanolia syötetään ruiskupumpulla neulan läpi. Pisara muodostuu ultraäänisauvan päälle. Pisaraan kohdistetaan ultraääni. Reaktorin paineen muutosta seurataan paine-eromittarilla, ja hiilidioksidipitoisuuden muutosta hiilidioksidimittarilla.

Laitteiston oli tarkoitus tulla toisinpäin, eli ultraäänien piti tulla ylhäältä ja neulan alhaalta. Neulan päähän ei muodostunut etanolipisaraa, vaan etanoli lähti suoraan valumaan neulaa pitkin. Laitteisto käännettiin ylösalaisin, jolloin neulan päähän jää roikkuva etanolipisara. Ultraäänisauvan ja neulan väli on 2 mm, jolloin pisara mahtuu väliin.

8. ULTRAÄÄNIKOKEET

Ultraäänikokeiden tarkoituksena on selvittää, saadaanko etanoli syttymään ja palamaan pelkän ultraäänen avulla, kun käytössä on kuvassa 12 esitetty laitteisto.

8.1 Kokeelliset menetelmät

8.1.1 Laitteiston testaus

Laitteistotestauksen tarkoituksena oli testata laitteen toimivuus. Laitteiston testauksessa syötettiin etanolia 40 µl/min viiden minuutin ajan. Käytetty etanoli oli Altia Oyj:n valmistamaa. Etanolista muodostui pisara neulan kärkeen. Suoritettiin neljä erillistä koetta, joissa kaikissa lämpötila oli 22,0 °C ja reaktorin sisäinen paine alussa 1 bar. Kokeet suoritettiin ultraäänen eri tehoilla. Käytetyt tehot olivat 0 %, 10 %, 30% ja 50 %. Kaikissa kokeissa ultraäänen taajuus oli 20 kHz. Kaikissa kokeissa ultraääni ja etanolin syöttö käynnistettiin samaan aikaan. Testauksessa tutkittiin pelkkää reaktorin paineen muutosta. Paine-eromittari antama arvo otettiin ylös kokeen alussa ja lopussa. Reaktorin ulkopuolinen paine oletettiin vakioksi koko mittauksen ajan.

Neulan ja ultraäänisauvan kunto tarkistettiin kokeiden välissä, sillä mahdollinen kavitaatio aiheuttaa eroosiota (Hobbs & McCloy 1972). Reaktori huuhdeltiin paineilmalla kokeiden välissä, jotta mahdollinen reagoimaton etanoli saatiin pois reaktorista.

8.1.2 Polttokokeet

Polttokokeissa syötettiin nestettä neulan läpi reaktoriin 40 µl/min 10 minuutin ajan. Kokeita tehtiin neljä koesarjaa, joissa kussakin tehtiin 3 ajoa. Ensimmäisessä koesarjassa syöttö oli etanolia, toisessa koesarjassa milliporevettä, kolmannessa Exxsolia ja neljännessä tolueenia. Käytetty etanoli on Altia Oyj:n, tolueeni Aspokem Oy:n ja Exxsol D80 Exxon Mobilin valmistamaa.

Kaikissa koesarjoissa tehtiin kokeet, joissa ultraäänen tehot olivat 10 %, 30 % ja 50 %. Ultraäänen taajuus oli kaikissa kokeissa 20 kHz. Etanolikokeissa ilman lämpötila oli 21,8 °C, vesikokeissa 22,4 °C, Exxsol-kokeissa 22,0 °C ja tolueenikokeissa 22,6 °C. Syötön lämpötila oletettiin samaksi kuin ilman lämpötila. Kaikissa koesarjoissa reaktorin sisäinen paine kokeen alussa oli 1 bar. Ultraääni ja nesteen syöttö käynnistettiin samaan aikaan koetta aloitettaessa.

Kaikissa kokeissa mitattiin kaasufaasin hiilidioksidipitoisuutta, reaktorin sisä- ja ulkopuolen paine-eroa, sekä ultraäänisauvan lämpötilaa. Ultraäänisauvan lämpötila mitattiin infrapuna-
mittarilla (FLUKE 62 Mini IR Thermometer). Mittaustuloksia otettiin ylös minuutin vä-
lein, kymmenen minuutin ajan kaikissa kokeissa.

8.1.3 Pesarakoe

Pesarakokeen tarkoituksena oli tutkia yksittäisen pisaran vaikutusta reaktorin sisäiseen pai-
neeseen ja hiilidioksidipitoisuuteen.

Pesarakokeessa käytettiin etanolia. Etanolista muodostettiin pisara neulan päähän, jonka jäl-
keen syöttö pysäytettiin ja ultraääni laitettiin päälle. Kun pisara oli hävinnyt ultraäänien vai-
kutuksesta, ultraääni laitettiin pois päältä ja syöttö käynnistettiin uudestaan. Samaa toistet-
tiin, kunnes oltiin ajettu 15 pisaraa reaktoriin. Jokaisen pisaran jälkeen otettiin ylös paine-
ero ja hiilidioksidipitoisuus.

Kokeessa käytettiin ultraääntä, jonka taajuus oli 20 kHz ja teho 50 %. Kokeet suoritettiin
lämpötilassa 22,0 °C ja reaktorin alkupaineessa 1 bar. Reaktorin ulkopuolinen paine oletet-
tiin vakioksi koko kokeen ajan. Reaktori pidettiin suljettuna koko kokeen ajan.

8.2 Tulokset ja tulosten analysointi

8.2.1 Laitteistotestauksen tulokset

Taulukossa II on esitetty laitteistotestauksen tulokset. On oletettu, että reaktorin ulkopuoli-
nen paine pysyy vakiona koko mittauksen ajan.

Taulukko II Paineen muutos reaktorissa ultraäänien eri tehoilla.

P, %	Δp alussa, bar	Δp lopussa, bar	$\Delta p(\text{reaktori}),$ bar	t, min
0	0,03	0,03	0,00	5
10	0,03	0,04	0,01	5
30	0,03	0,06	0,03	5
50	0,03	0,10	0,07	5

Kaikissa kokeissa reaktorin sisäpinnalle tiivistyi nestettä. Tiivistyminen alkoi kaikissa ko-
keissa n. 4 minuutin kohdalla, ja tiivistyneen nesteen määrä oli silmämääräisesti sama.

Kuten taulukon II tuloksista voidaan huomata, mitä suurempi ultraäänien teho, sitä enemmän reaktorin sisäinen paine kasvaa tietyssä ajassa. Paineen nousu johtuu ainemäärän kasvusta kaasufaasissa. Kokeessa käytettiin suljettua reaktoria, joten ainemäärä kasvaa vain etanolin haihtuessa tai palaessa. Vielä ei voida sanoa kummasta on kyse, sillä laitteiston testauksessa käytettiin pelkästään paine-eromittaria.

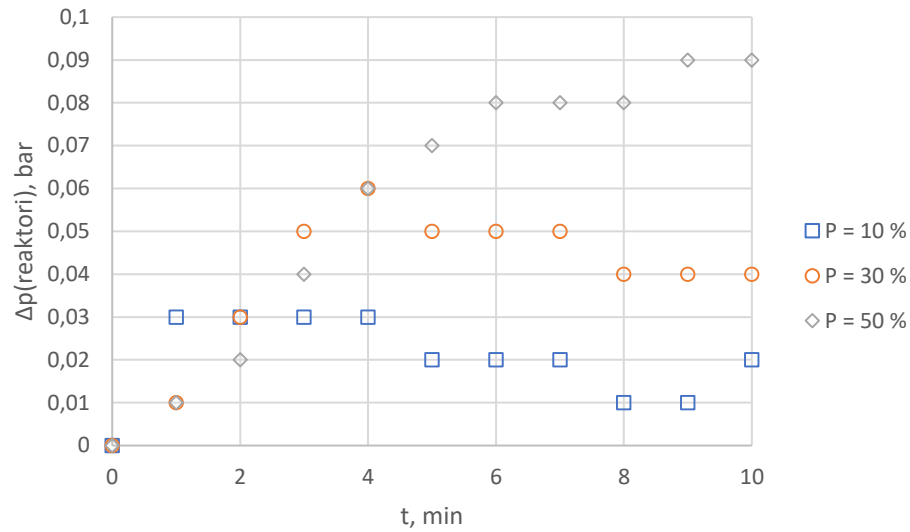
Laitteistotesteissä suurin käytetty ultraäänien teho oli 50 %. Teorian perusteella tehon nostaminen nopeuttaa reaktiota, kunnes reaktion maksiminopeus saavutetaan. Jos tehoa nostetaan vielä maksinopeuden saavuttamisen jälkeen, reaktionopeus alkaa hidastumaan. (Gutierrez & Henglein 1990) Reaktorin paineen kasvun perusteella ainakin 50 % tehoon asti tehon kasvattaminen tehostaa reaktiota.

Ultraäänisauva lämpeni kokeiden aikana. Lämpenemisellä saattaa olla vaikutusta etanolin höyrystymiseen. Kuitenkaan tätä ei voitu tarkemmin todeta, sillä sauvan lämpötilaa ei mitattu kokeiden aikana. Lämpötilan vaikutusta tutkitaan seuraavissa kokeissa.

8.2.2. Polttokokeiden tulokset

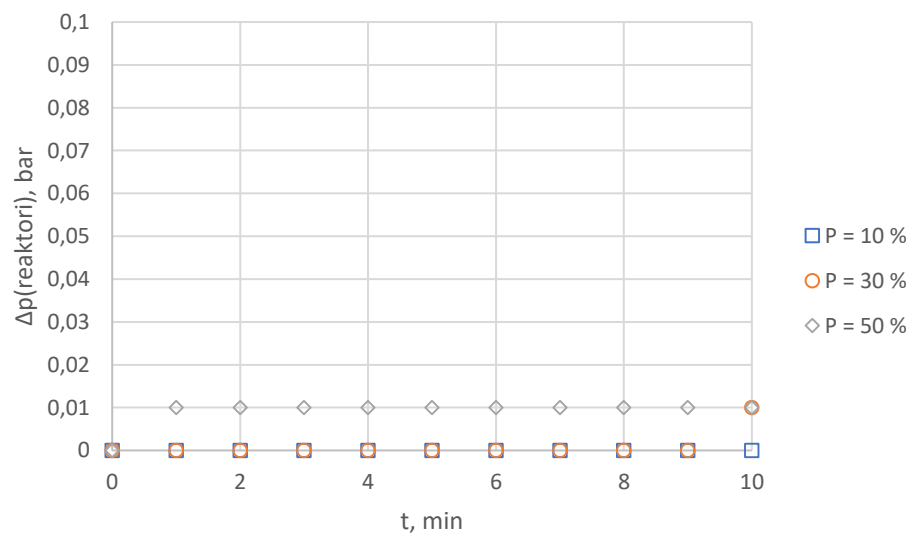
Polttokokeissa reaktorin hiilidioksidipitoisuus ei muuttunut juuri lainkaan. Hiilidioksidipitoisuudet muuttuivat enimmillään vain $\pm 0,01$ prosenttiyksikköä. Näin pienten muutosten voidaan olettaa johtuvan mittarin epätarkkuudesta ja kaasufaasin mahdollisesta epähomogeenisyydestä. Näiden tulosten perusteella palamisreaktiota ei tapahtunut suoritetuissa kokeissa. Liitteessä II on esitetty kokeiden tarkat mittausdatat.

Kuvassa 13 on esitetty graafisesti reaktorin sisäisen paineen muutos ajan funktiona ultraäänien eri tehoilla. Reaktorin sisäisen paineen muutos on oletettu samaksi, kuin reaktorin sisä- ja ulkopuolen välisen paine-eron muutos. Reaktoriin syötettiin etanolia 40 $\mu\text{l}/\text{min}$, 21,8 °C lämpötilassa. Reaktori oli suljettu. Syötön ja ilman lämpötilat oletettiin yhtä suuriksi. Lämpötilojen oletettiin pysyneen vakiona koko mittauksen ajan.



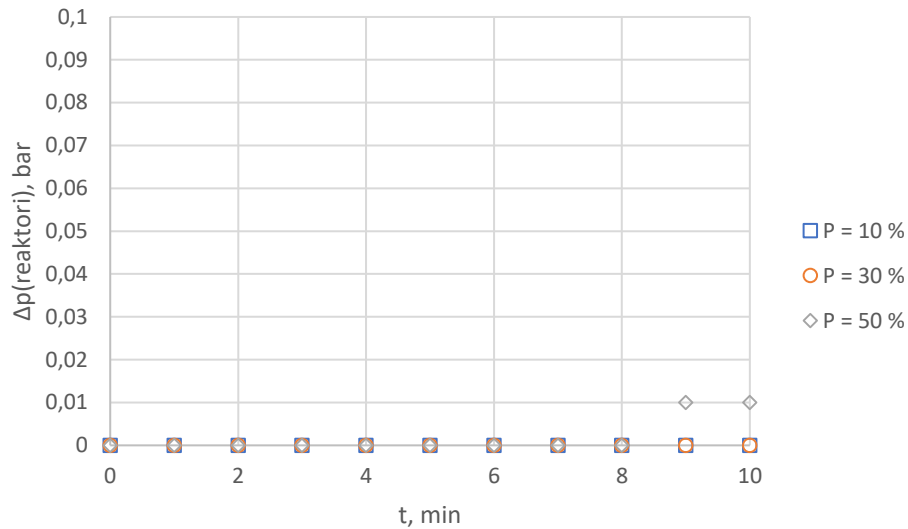
Kuva 13 Ultraäänen tehon vaikutus reaktorin sisäisen paineen muutokseen, kun syöttö oli etanolia, syötön lämpötila 21,8 °C ja reaktorin sisäinen paine alussa 1 bar.

Kuvassa 14 on esitetty graafisesti reaktorin sisäisen paineen muutos ajan funktiona ultraääneneri tehoilla. Reaktorin sisäisen paineen muutos on oletettu samaksi, kuin reaktorin sisä- ja ulkopuolen välisen paine-eron muutos. Reaktoriin syötettiin milliporevettä 40 µl/min, 22,4 °C lämpötilassa. Reaktori oli suljettu. Syötön ja ilman lämpötilat oletettiin yhtä suuriksi. Lämpötilojen oletettiin pysyneen vakiona koko mittauksen ajan.



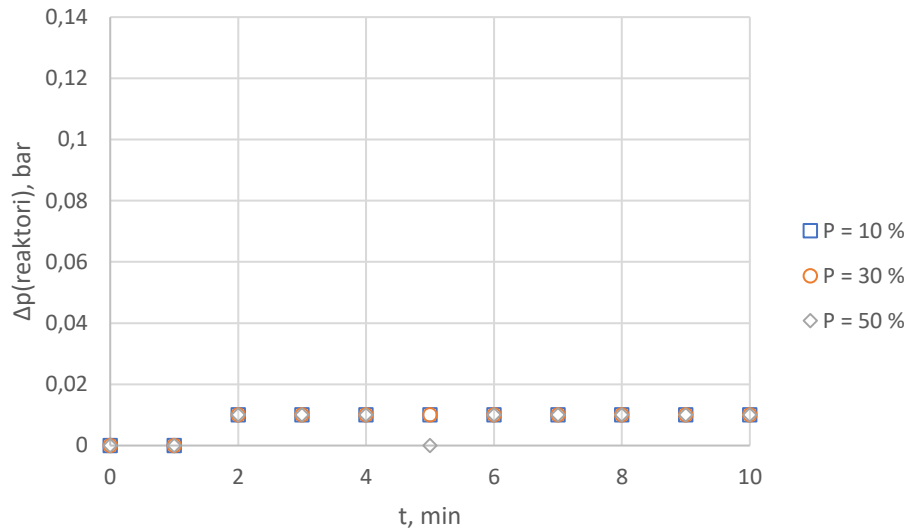
Kuva 14 Ultraäänen tehon vaikutus reaktorin sisäisen paineen muutokseen, kun syöttö oli milliporevettä, syötön lämpötila 22,4 °C ja reaktorin sisäinen paine alussa 1 bar.

Kuvassa 15 on esitetty graafisesti reaktorin sisäisen paineen muutos ajan funktiona ultraääninen eri tehoilla. Reaktorin sisäisen paineen muutos on oletettu samaksi, kuin reaktorin sisä- ja ulkopuolen välisen paine-eron muutos. Reaktoriin syötettiin Exxsolia 40 $\mu\text{l}/\text{min}$, 22,0 °C lämpötilassa. Reaktori oli suljettu. Syötön ja ilman lämpötilat oletettiin yhtä suuriksi. Lämpötilojen oletettiin pysyneen vakiona koko mittauksen ajan.



Kuva 15 Ultraääninen tehon vaikutus reaktorin sisäisen paineen muutokseen, kun syöttö oli Exxsolia, syötön lämpötila 22,0 °C ja sisäinen paine alussa 1 bar.

Kuvassa 16 on esitetty graafisesti reaktorin sisäisen paineen muutos ajan funktiona ultraääninen eri tehoilla. Reaktorin sisäisen paineen muutos on oletettu samaksi, kuin reaktorin sisä- ja ulkopuolen välisen paine-eron muutos. Reaktoriin syötettiin tolueenia 40 $\mu\text{l}/\text{min}$, 22,6 °C lämpötilassa. Reaktori oli suljettu. Syötön ja ilman lämpötilat oletettiin yhtä suuriksi. Lämpötilojen oletettiin pysyneen vakiona koko mittauksen ajan.



Kuva 16 Ultraäänen tehon vaikutus reaktorin sisäisen paineen muutokseen, kun syöttö oli tolueenia, syötön lämpötila 22,6 °C ja reaktorin sisäinen paine alussa 1 bar.

Etanolikokeissa ultraäänen tehon ollessa 10 % ja 30 %, reaktorin paine kasvoi alussa, mutta neljän minuutin ajon jälkeen paine alkoi pienentymään. Samaan aikaan reaktorin sisäpinnalle alkoi tiivistyä nestettä. Tiivistyminen voi selittää paineen pienentymistä, sillä tiivistymisessä kaasumainen aine muuttuu nesteeksi, jolloin ainemäärä kaasussa pienenee. Suljetussa reaktorissa tämä johtaa paineen alentumiseen.

Etanolijossa, jossa ultraäänen teho oli 50 %, reaktorin sisäinen paine kasvoi koko kokeen ajan. Nyt tiivistyminen alkoi vasta kuuden minuutin ajon jälkeen. Paine-ero jatkoi kasvuaan tiivistymisen jälkeen, toisin kuin kokeissa, joissa tehot olivat 10 % ja 30 %. Paineen kasvun perusteella voidaan todeta, että etanolikokeissa tapahtui höyrystymistä.

Muilla aineilla tehtyjen kokeiden aikana reaktorin sisäinen paine ei muuttunut juuri lainkaan. Sen perusteella voidaan olettaa, että muissa kokeissa ei ole tapahtunut höyrystymistä. Käytetyistä polttoaineista etanolilla oli alhaisin kiehumispiste ja suurin höyrinpaine, eli aineominaisuuksien puolesta etanolia pitikin höyrystyä enemmän kuin muita polttoaineita. Käytettyjen polttoaineiden kiehumispisteet ja höyrinpaineet on esitetty liitteessä IV.

Taulukossa III on esitetty ultraäänisauvan lämpötilan muutokset eri kokeille. Sauvan lämpötila alussa ja sauvan lämpötila lopussa ovat kunkin yksittäisen kokeen alussa ja lopussa mitattuja sauvan kärjen lämpötiloja.

Taulukko III Ultraäänen tehon vaikutus ultraäänisauvan lämpötilaan 10 minuutin aikana eri polttoaineilla.

Polttoaine	P, %	T(sauva alussa), °C	T(sauva lopussa), °C	ΔT (sauva), °C
Etanoli	10	22,8	25,4	2,6
Vesi	10	23,4	24,2	0,8
EXXSOL D80	10	23,0	23,6	0,6
Tolueeni	10	23,0	24,4	1,4
Etanoli	30	23,0	27,2	4,2
Vesi	30	22,8	24,6	1,8
EXXSOL D80	30	22,4	23,8	1,4
Tolueeni	30	23,8	26,4	2,6
Etanoli	50	23,4	29,6	6,2
Vesi	50	24,2	26,2	2,0
EXXSOL D80	50	22,0	23,8	1,8
Tolueeni	50	24,2	27,6	3,4

Taulukon III tuloksista voidaan nähdä, että ultraäänen tehon muuttaminen vaikuttaa ultraäänisauvan lämpenemiseen. Mitä suurempi on käytetty teho, sitä enemmän sauva lämpenee samassa ajassa. Kun syöttö on etanolia, sauva lämpenee enemmän kuin syötön ollessa vettä. Vedellä on korkea ominaislämpökapasiteetti (4,19 kJ/(K·kg)) (Kervinen et al. 2013), eli luultavasti sauvan pinnalla olevat pienet vesipisararat absorboivat lämpöä kuumenevasta ultraäänisauvasta, mikä jäädyttää ultraäänisauvaa. Exxsol käyttäytyy kuten vesi, eli sekin oletettavasti absorboi lämpöä sauvasta.

Etanoli höyrystyy kokeen aikana, jolloin se ei absorboi lämpöä sauvasta. Etanolia höyrystyy enemmän kuin vettä, sillä etanolilla on alhainen ominaishöyrystymislämpö (0,84 kJ/kg) verrattuna veden ominaishöyrystymislämpöön (2,26 kJ/kg) (Kervinen et al. 2013). Höyrystyminen on toinen mahdollinen syy sille, että ultraäänisauva kuumenee huomattavasti enemmän kuin vedellä ja Exxsolilla tehdyissä kokeissa. Myös tolueenikokeissa sauvan lämpötila kasvaa enemmän kuin vesi- ja Exxsol-kokeissa. Tolueeni ei näyttänyt höyrystyvän, mutta se kertyi reaktorin pohjalle, kuten tapahtui etanolikokeessa, eli sauvan pinnasta ei absorboitunut lämpöä, ja sauva kuumeni. Luultavasti ultraäänisauvan kuumeneminen johtuu aineiden erilaisten ominaislämpökapasiteettien ja ominaishöyrystymislämpöjen yhteisvaikutuksesta.

8.2.3 Pisarakokeen tulokset

Yksittäinen pisara ei vaikuttanut reaktorin sisäiseen paineeseen lainkaan. Pisaroita ajettiin yhteensä 15, eikä reaktorin paine muuttunut lainkaan. Hiilidioksidipitoisuus muuttui vain

0,01 prosenttiyksikköä kokeen aikana. Näin pieni muutos johtuu luultavimmin mittarin epätarkkuudesta. Koska paine ja hiilidioksidipitoisuus eivät muuttuneet, tulosten perusteella ei voitu päätellä, että palamisreaktio tapahtuisi.

Pisarakokeen mittausdata on esitetty liitteessä III.

8.3 Virhearvio

Laitteistotestauksessa, polttokokeissa ja pisarakokeissa kokeet suoritettiin samalla tavalla ja samalla laitteistolla, jolloin myös virhelähteet ovat samoja.

Neulan kautta syötettäessä pisara ei muodostunut aina samalla tavalla. Välillä neulan päähän näytti muodostuneen selkeä pisara, mutta osa pisaroista näytti siroavan jo muodostumisvaiheessa. Pisaroiden koon epätasaisuus aiheutti virhettä, sillä ultraääni vaikutti eri kokoisiin pisaroihin eri pituisen ajan.

Vaikka paine-eromittari ja hiilidioksidimittari antoivat tarkkoja tuloksia halutulla mittausvälillä, kaikissa mittareissa on aina pientä virhettä. Virhettä minimoitiin siten, että laitteistoa ei muutettu tai liikuteltu kokeiden aikana, jolloin mittarit olivat samassa kohdassa laitteistoa, ja samalla syvyydellä reaktorissa. Virhettä minimoitiin myös suorittamalla kokeet mittareiden suositusolosuhteissa.

Sauvan kärjen lämpötilaa mitattiin käsin infrapunalämpömittarilla, joka saattaa aiheuttaa pientä virhettä lämpötilan mittaukseen. Ultraäänen teho heilui hieman mittauksen aikana. Tehon epätasaisuuden aiheuttama virhe ei kuitenkaan ollut merkittävä tulosten kannalta, sillä heittäminen oli enimmilläänkin vain 3 prosenttiyksikköä.

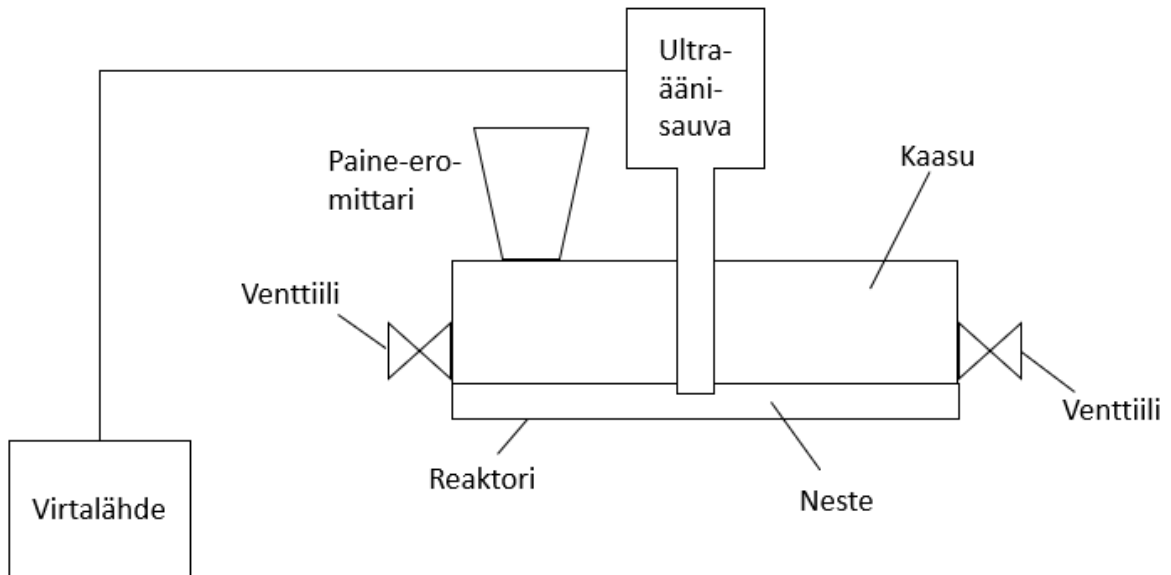
9. ULTRAÄÄNIKOKKEET MUOKATULLA LAITTEISTOLLA

Ultraäänikokeiden tarkoituksena oli selvittää, saadaanko hiilivedyn lämpötilaa nostettua ultraäänen avulla, kun käytössä oli kuvassa 17 esitetty laitteisto. Muokatun laitteiston tarkoitus on lähestyä ongelmaa eri näkökulmasta kuin laitteiston edellisessä versiossa.

9.1 Laitteisto

Polttokokeiden tulosten perusteella laitteisto ei toimi kuten haluttiin. Ultraäänen vaikutuksesta pisarat näyttävät hajoavan ennen kuin kavitaatiota ehtii tapahtumaan. Muokataan käytettyä laitteistoa niin, että laitteisto käännetään ylösalaisin, samoin päin kuin sen alun perin

piti tulla. Ruiskupumppu ja neula poistetaan. Neulan tilalle laitetaan tulppa, jolloin pohja on tasainen ja tiivis. Nyt etanoli laitetaan laitteiston pohjalle, ja ultraäänisauvan kärki on nesteen pinnan alapuolella. Hiilidioksidimittari poistetaan, sen sijaan reaktiota seurataan lämpökameran avulla. Koelaitteisto on esitetty kuvassa 17.



Kuva 17 Käännetty koelaitteisto. Neulan kautta tulevan etanolin syötön sijasta etanoli laitetaan laitteiston pohjalle. Ultraäänisauvan kärki on nesteen pinnan alapuolella. Reaktorin paineen muutosta seurataan paine-eromittarilla. Reaktori on suljettu, ja reaktori tuuletetaan venttiilien kautta.

9.2 Kokeelliset menetelmät

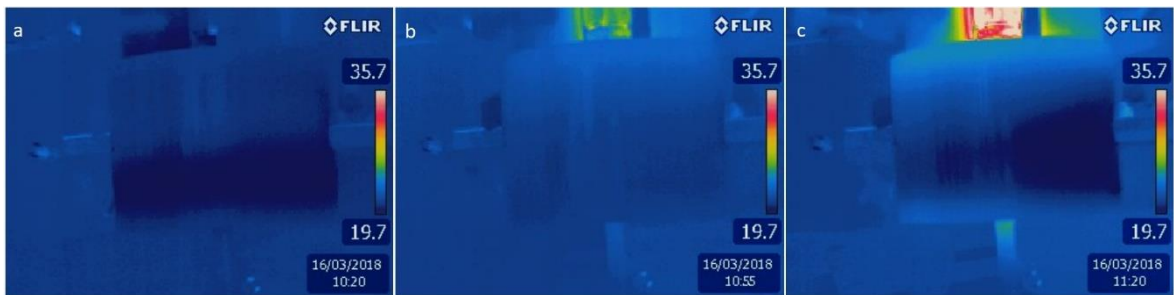
Muokatulla PVC-reaktorilla ajettiin kolme koetta. Kokeissa käytetty aine oli Altia Oyj:n valmistamaa etanolia. Kaikissa kokeissa reaktorin pohjalle laitettiin 80 ml etanolia. Reaktorissa ollut kaasu oli ilmaa. Kokeissa käytettiin ultraääntä, jonka taajuus oli 20 kHz. Käytetyt tehot olivat 10 %, 30 % ja 50%. Kokeet suoritettiin tilassa, jonka lämpötila oli 22,0 °C

Ajojen aikana seurattiin reaktorin ja reaktorin ulkopuolisen paineen eroa kokeen alussa ja lopussa. Reaktorin ulkopuolinen paine oletettiin vakioksi kokeiden aikana, ja reaktorin sisäinen paine alussa oli 1 bar. Lämpökameralla otettiin kuva ennen kokeen aloittamista ja ajanhetkillä 1 min, 3 min ja 5 min.

9.3 Tulokset ja tulosten analysointi

Muokatulla laitteistolla tehtyjen kokeiden aikana reaktorin paine ei muuttunut. Kokeissa, joissa ultraäänen teho oli 10 % ja 30 %, paine-ero oli koko ajan 0,05 bar. Kokeessa, jossa ultraäänen teho oli 50 %, paine-ero oli koko kokeen ajan 0,04 bar.

Lämpökameran lämpötila-asteikko näkyy kuvissa. Kuvassa 18 on esitetty lämpökamerakuvat, jotka on otettu ennen kokeen aloittamista. Etanoli on lisätty reaktoriin ennen kuvan ottamista. Kokeissa käytettiin ultraäänen tehoja 10 % (a), 30 % (b) ja 50 % (c).



Kuva 18 Lämpökamerakuvat koejärjestelystä ennen kokeen aloitusta. Etanoli oli reaktorissa. Käytetyt ultraäänen tehot olivat 10 % (a), 30 % (b) ja 50 % (c).

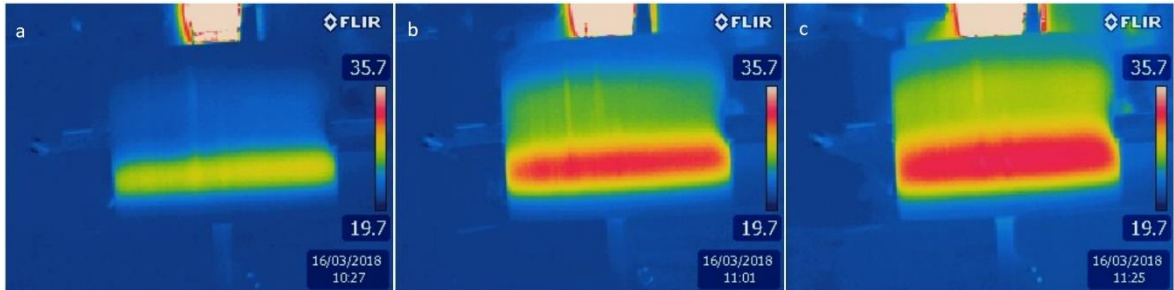
Kuvassa 19 on esitetty lämpökamerakuvat kokeista ajanhetkellä 1 min. Kokeissa käytettiin ultraäänen tehoja 10 % (a), 30 % (b) ja 50 % (c). Jo minuutin ajan jälkeen voidaan havaita etanolin lämpenemistä. Tehon vaikutus alkaa jo nyt näkymään, sillä 10 % teholla ajatussa kokeessa etanoli on lämpökamerakuvien perusteella lämmennyt vähemmän kuin kokeissa, joissa ultraäänen teho oli 30 % ja 50 %.



Kuva 19 Lämpökamerakuvat kokeista ajanhetkellä 1 min. Käytetyt ultraäänen tehot olivat 10 % (a), 30 % (b) ja 50 % (c).

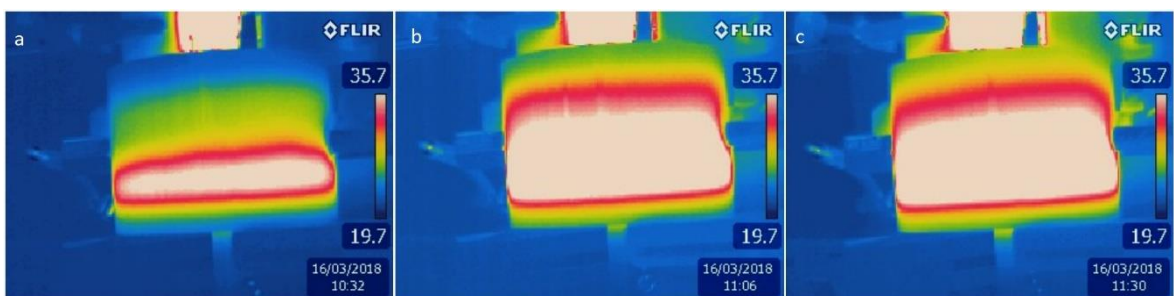
Kuvassa 20 on esitetty kokeesta 5 minuutin ajan kohdalla otetut lämpökamerakuvat. Kokeissa käytettiin ultraäänen tehoja 10 % (a), 30 % (b) ja 50 % (c). Kuvien perusteella voidaan

selvästi havaita etanolin lämpötilan nousu. Myös tehon vaikutus näkyy selvemmin kuin minuutin ajon jälkeen otetuissa kuvissa. Mitä suurempi ultraäänen teho on, sitä korkeampi etanolin lämpötila on saman ajan kuluttua, kun etanolia on kaikissa kokeissa ollut saman verran. 10 % teho ei viiden minuutin ajon jälkeen riittänyt lämmittämään kaasua, mutta 30 % ja 50 % teho riitti. Kuvien perusteella voidaan selvästi todeta kaasun lämpötilan nousu.



Kuva 20 Lämpökamerakuvat kokeista ajanhetkellä 5 min. Käytetyt ultraäänen tehot olivat 10 % (a), 30 % (b) ja 50 % (c).

Kuvassa 21 on esitetty kokeesta otetut lämpökamerakuvat, kun ajoja on suoritettu 10 min. Kokeissa käytettiin ultraäänen tehoja 10 % (a), 30 % (b) ja 50 % (c). Kaikissa kokeissa voidaan etanolin lämpötilan nousun lisäksi havaita myös kaasun lämpötilan nousu. Nyt tehon vaikutus ei ole niin selvä 30 % tehon ja 50 % tehon kokeissa, sillä lämpökameran aseteikko ei riittänyt kunnolla. Kuitenkin edelleen tehon vaikutus on havaittavissa, sillä kuumin alue on hieman isompi 50 % tehon kokeessa kuin 30 % tehon kokeessa. Alkutilanteeseen verrattuna etanolin lämpötila on noussut ainakin 15 °C kaikissa kokeissa, joten ultraäänellä on selkeä vaikutus etanolin lämpötilaan.



Kuva 21 Lämpökamerakuvat kokeista ajanhetkellä 10 min. Käytetyt ultraäänen tehot olivat 10 % (a), 30 % (b) ja 50 % (c).

Kaikissa kokeissa tapahtui myös kaasun lämpenemistä reaktorissa. Reaktorin paine ei kuitenkaan muuttunut, jonka perusteella voidaan päätellä, että palamisreaktioita ei tapahdu.

Palamisreaktiota ei tässä kokeessa oletettu tapahtuvan, sillä hapen määrä suljetussa reaktorissa ei ole tarpeeksi suuri verrattuna etanolin määrään. Paineen vakiona pysymisen vuoksi vaikuttaa myös siltä, että höyrystymistä ei tapahtunut. Todellisuudessa höyrystymistä on kuitenkin tapahtunut, sillä etanoli on höyrystynyt jo ennen kokeiden aloittamista, eli etanolin osapaine on noussut lähelle kylläistä ennen kokeen aloittamista. Koska höyrystyminen tapahtui ennen kokeen aloitusta, reaktorin sisäinen paine ei muuttunut kokeiden aikana. Kokeiden aikana höyrystyminen ja tiivistyminen olivat tasapainossa, jolloin reaktorin sisäinen paine ei muuttunut.

Edellisten kokeiden perusteella ultraäänisauva lämpenee kokeiden aikana. Enimmillään ultraäänisauva lämpeni 6,2 °C. Nyt kaikissa kokeissa etanolin lämpötila nousi yli 15 °C, joten voidaan olettaa, että etanolin lämpeneminen johtuu nimenomaan kavitaatiosta, eikä sauvan lämpenemisestä. Ultraäänisauvan lämpenemisen aiheuttama etanolin lämpeneminen voidaan olettaa vähäiseksi.

9.4 Virhearvio

Lämpökamerakuvien analysoinnissa on havaittavissa epätarkkuutta, sillä lämpökameran asteikko oli liian pieni. Kuvien perusteella ei voida sanoa etanolin tarkkoja lämpötiloja. Paineeromittarin luonnollinen epätarkkuus saattaa aiheuttaa pientä virhettä tuloksiin. Ultraäänien teho ei pysynyt vakiona mittauksen ajan, vaan se heilui muutaman prosenttiyksikön verran molempiin suuntiin halutusta arvosta. Tehon epätasaisuuden aiheuttama virhe ei kuitenkaan ollut merkittävä tulosten kannalta.

10. JOHTOPÄÄTÖKSET

Tämän työn tarkoituksena oli selvittää, onko etanoli mahdollista saada palamaan kavitaation avulla ilman erillistä sytytintä. Työn alussa tutkittiin kokeellisesti erilaisia tapoja havaita mahdollinen palamisreaktio vapautuvan hiilidioksidin avulla. Hiilidioksidikokeiden jälkeen kehitettiin prototyyppi laitteistosta, jolla mahdollisesti voitaisiin saada aikaiseksi haluttu palamisreaktio. Laitteistoa testattiin käytännössä ja kokeiltiin, saadaanko aikaiseksi palamisreaktio. Kokeita suoritettiin eri ultraäänien tehoilla ja eri polttoaineilla.

PVC-reaktorilla tehdyissä polttokokeissa, joissa käytettiin vettä, tolueenia ja Exxsolia, reaktorin sisäinen paine ei kasvanut juuri lainkaan. Paine kasvoi vain kokeissa, joissa käytettiin etanolia. Yhdessäkään polttokokeessa reaktorin kaasufaasin hiilidioksidipitoisuus ei

kasvanut. Polttokokeiden tulosten perusteella paineen kasvu reaktorissa johtuu pelkästään höyrystymisestä. Voidaan todeta, että polttokokeen koejärjestelyllä ei saada aikaiseksi haluttua palamisreaktiota.

Mahdollinen syy siihen, että palamisreaktiota ei ensimmäisellä PVC-reaktorilla tehdyissä kokeissa tapahtunut, on ultraäänen lyhyt kontaktiaika pisaran kanssa. Riippumatta ultraäänen tehosta, ultraääni rikkoi syntyvän pisaran, jolloin pisara sirosi ja neste levisi ympäri reaktoria. Käytännössä siis pisara hajosi ennen kuin kavitaatiota ehtii tapahtumaan. Todennäköisesti sama ongelma tulisi, jos käytettäisiin suutinlaitteistoa, eli suutinlaitteistollakaan ei saataisi palamisreaktiota tapahtumaan.

Toinen mahdollinen ongelma on siemenkaasun puute. Yhdessäkään kokeessa nestesyöttöön ei lisätty siemenkaasua kavitaation edesauttamiseksi. Siemenkaasua lisäämällä palamisreaktio voisi olla mahdollinen. Siemenkaasun käyttö vaatisi kuitenkin muutoksia käytettyyn laitteistoon, sillä siemenkaasu pitää saada syötettyä nestevirtaan. Mikäli ongelma on nimenomaan lyhyt kontaktiaika ja pisaran siroaminen, siemenkaasua lisäämällä palamisreaktiota ei saada aikaan. Tällöin vaihtoehdoksi jää laitteiston muokkaaminen.

Muokatulla PVC-reaktorilla saatiin nostettua etanolin lämpötilaa selvästi. Oletettavasti syttymistä ei saatu vieläkään aikaiseksi, sillä reaktorin hiilidioksidipitoisuus ei kasvanut. Lämpötilan nousu on kuitenkin merkki siitä, että palamisreaktio voisi olla mahdollinen käytetylle koelaitteistolle. Nyt pisaran siroaminen ei ole ongelma, jolloin ratkaisu tähän voisi olla siemenkaasun lisääminen. Siemenkaasun lisääminen vaatisi nytkin laitteistokehitystä, sillä nykyisissä laitteistossa ei ole siemenkaasulle syöttökohtaa.

Jatkotutkimuksissa voitaisiin siis tutkia siemenkaasun käytön vaikutusta verrattuna kokeisiin, joissa ei käytetä siemenkaasua. Siemenkaasun syötön lisäämiseksi laitteistokehityksessä tulisi ottaa enemmän huomioon materiaalien kemikaali- ja lämmönkestävyys. Jatkotutkimusten laitteiston pohjana voisi käyttää muokattua PVC-reaktoria, sillä kyseisellä laitteistolla saatiin jo aikaiseksi etanolin lämpenemistä.

Periaatteessa koko aihetta voitaisiin lähteä lähestymään toisesta näkökulmasta. Akustisen kavitaation sijasta voitaisiin tutkia hydrodyaamista kavitaatiota, ja yrittää sen avulla saada aikaiseksi palamisreaktio. Hydrodyaamisen kavitaation tutkiminen ja testaaminen vaatisi täysin uudenlaisen laitteiston, sillä hydrodyaaminen kavitaatio vaatii nesteen virtauksen. Kuitenkin edelleen voitaisiin tutkia kavitaation vaikutusta palamisreaktioon.

11. KIRJALLISUUSVIITTEET

Antila, A.; Karppinen, M.; Leskelä, M.; Mölsä, H.; Pohjakallio M. 2000. Tekniikan kemia. 6. uud. p. Helsinki: Edita. pp. 101, 106, 107.

Benitez, J. 2002. Principles and modern applications of mass transfer operations. New York: Wiley. pp. 243.

Byju's 2015 [viitattu 20.3.2018]. saatavilla:
<https://byjus.com/chemistry/adsorption-intensification-on-surface-area/>

Byju's 2017 [viitattu 21.3.2018]. saatavilla:
<https://byjus.com/chemistry/adsorption-absorption-differences/>

Campagna, M. 1975. The Ignition of Liquid Propellants By Acoustic Cavitation.

Carl Roth GmbH & Co. Kg. 2015. Käyttöturvallisuustiedote Etanoli 96%, with approx. 1% MEK [verkkodokumentti]. [viitattu 22.3.2018]. saatavilla: https://www.carlroth.com/downloads/sdb/fi/6/SDB_6726_FI_FL.pdf

Contamine, F.; Faid, F.; Wilhelm, A. M.; Berlan, J.; Delmas, H. 1994. Chemical Reactions Under Ultrasound: Discrimination of Chemical and Physical Effects. *Chem. Eng. Sci.*, 49 (24B), pp. 5865-5873.

Crum, L. A. 1995. Comments on the Evolving Field of Sonochemistry by a Cavitation Physicist. *Ultrason. Sonochem.*, 2 (2). pp. 147-152.

Entezari, M. H.; Kruus, P.; Oton, R. 1997. The Effect of Frequency on Sonochemical Reactions. III: Dissociation of Carbon Disulfide. *Ultrason. Sonochem.*, 4, pp. 49-54.

ExxonMobil. 2014. EXXSOL™ D80 FLUID SAFETY DATA SHEET. [verkkodokumentti]. [viitattu 29.3.2018]. saatavilla: http://ezychem.com/?module=file&act=procFile-Download&file_srl=140868&sid=db164f47a3f6e99a97b174fbb85e70cc

Franc, J. & Michel, J. 2005. Fundamentals of Cavitation. Dordrecht: Springer Science + Business Media, Inc.

Gutierrez, M.; Henglein, A. 1990. Chemical Action of Pulsed Ultrasound: Observation of an Unprecedented Intensity Effect. *J. Phys. Chem.*, 94 (9). pp. 3625-3628.

Hielscher 2018a, [viitattu 4.1.2018]. [saatavilla]: https://www.hielscher.com/sonocatalysis_catalysis.htm

Hielscher 2018b, [viitattu 8.1.2018]. [saatavilla]:
<https://www.hielscher.com/ultrasonic-crystallization-and-precipitation.htm>

Hielscher 2018c, [viitattu 22.3.2018]. [saatavilla]: https://www.hielscher.com/sonochem_01.htm

- Hobbs, J.M. & McCloy, D. 1972. Cavitation Erosion in Oil Hydraulic Equipment, Metals and Materials. pp 27-35.
- Jones, A.Z. 2017. Thermodynamic: Adiabatic process. [viitattu 15.3.2018]. [saatavilla]: <https://www.thoughtco.com/adiabatic-process-2698961>
- Kervinen, M.; Konttinen, P.; Parkkila, I. 2013. MAOL-taulukot. Keuruu, Otavan Kirjapaino Oy. pp. 81
- Lord Rayleigh. 1917. On Pressure Developed in a Liquid During the Collapse of a Spherical Cavity, *Phil. Mag.* 34. p. 94.
- Moulton, K. J.; Koritala, S.; Frankel, E. N. 1983. Ultrasonic Hydrogenation of Soybean Oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 60 (7). pp. 1257- 1258.
- Moulton, K. J.; Koritala, S.; Warner, K.; Frankel, E. N. 1987. Continuous Ultrasonic Hydrogenation of Soybean Oil. II. Operating Conditions and Oil Quality. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 64 (4). pp. 542- 547.
- Nguyen, Q.; Jacqmin D. 2005. A Study of Cavitation-Ignition Bubble Combustion. National Aeronautics and Space Administration, Glenn Research Center.
- NIST Chemistry WebBook. 2017a. Ethanol. [viitattu 29.3.2018] [saatavilla]: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C64175&Units=SI&Mask=4#Thermo-Phase>
- NIST Chemistry WebBook. 2017b. Toluene. [viitattu 29.3.2018] [saatavilla]: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C108883&Units=SI&Mask=4#Thermo-Phase>
- NIST Chemistry WebBook. 2017c. Water. [viitattu 29.3.2018] [saatavilla]: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=water&Units=SI&cTP=on>
- Ramshaw, C. 1995. The Incentive for Process Intensification, Proceedings, 1st Intl. Conf. *Proc. Intensif. for Chem. Ind.*, 18, BHR Group, London, p. 1.
- Stankiewicz, A.I. & Moulijn, J.A. 2000. Process intensification: Transforming chemical engineering. *Chemical Engineering Progress*. vol. 96, no. 1, pp. 22-33.
- Thompson, L.H. & Doraiswamy, L.K. 1999. Sonochemistry: Science and Engineering. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 38.4. pp. 1215-1249.

LIITTEET

Liite I Hiilidioksidianalyysin mittausdata

Liite II Polttokokeiden mittausdata

Liite III Pisarakokeen mittausdata

Liite IV Höyrynpainetaulukko

Taulukoissa IV–VI on esitetty tehtyjen hiilidioksidianalyysien 1–3 pH-arvot ja syötön hiilidioksidipitoisuudet eri ajan hetkillä.

Taulukko IV Mittausdata hiilidioksidianalyysista, jossa puhtaan hiilidioksidin syöttö oli 1,0 l/min.

t, min	pH, -	c(CO ₂) _t , %
0	13,25	26,50
1	12,87	26,95
2	10,82	27,10
3	9,97	27,19
4	9,33	27,32
5	8,10	27,42
6	7,43	27,39
7	7,34	27,68
8	7,33	27,83

Taulukko V Hiilidioksidianalyysin 2 mittausdata, jossa puhtaan hiilidioksidin syöttö oli 0,2 l/min.

t, min	pH, -	c(CO ₂) _f , %
0	13,18	7,75
1	13,09	7,90
2	12,94	7,96
3	12,74	8,02
4	12,45	8,08
5	11,92	8,15
6	11,26	8,22
7	10,86	7,33
8	10,63	7,15
9	10,46	7,21
10	10,33	7,31
11	10,20	7,40
12	10,10	7,49
13	10,00	7,54
14	9,90	7,64
15	9,80	7,74
16	9,70	7,90
17	9,61	8,10
18	9,50	8,16
19	9,38	7,51
20	9,26	7,14
21	9,13	7,33
22	8,99	7,55
23	8,82	7,42
24	8,61	7,94
25	8,35	8,04
26	8,11	8,19
27	7,98	7,40
28	7,92	7,20
29	7,90	7,36
30	7,88	7,61
31	7,86	7,78
32	7,85	7,97
33	7,83	8,17
34	7,82	7,70
35	7,83	7,20

Taulukko VI Hiilidioksidianalyysin 3 mittausdata, jossa puhtaan hiilidioksidin syöttö oli 0,0 l/min.

t, min	pH, -	c(CO ₂) _t , %
0	13,16	0,02
5	13,22	0,03
10	13,25	0,03
15	13,23	0,03
20	13,19	0,03
25	13,13	0,02
30	13,07	0,02
35	13,00	0,03
40	12,98	0,03
45	13,00	0,03
50	13,03	0,02
55	13,05	0,02
60	13,07	0,02
65	13,08	0,03
70	13,09	0,03
75	13,10	0,03
80	13,11	0,03
85	13,12	0,02
90	13,13	0,02
95	13,14	0,02
100	13,14	0,03
105	13,15	0,03
110	13,15	0,03
115	13,15	0,03
120	13,16	0,03

Taulukoissa VII–XVIII on esitetty eri polttokokeiden mittausdatat. Kokeissa on käytetty eri ultraäänen tehoja ja eri polttoaineita.

Taulukko VII Mittausdata kokeesta, jossa ultraäänen teho oli 10 % ja syöttö etanolia.

t, min	c(CO ₂), %	Δp, bar	T(sauva), °C
0	0,02	0,05	22,8
1	0,02	0,08	23,0
2	0,02	0,08	23,2
3	0,03	0,08	23,4
4	0,03	0,08	23,6
5	0,03	0,07	23,8
6	0,02	0,07	24,2
7	0,02	0,07	24,2
8	0,02	0,06	24,6
9	0,02	0,06	25,2
10	0,02	0,07	25,4

Taulukko VIII Mittausdata kokeesta, jossa ultraäänen teho oli 30 %, ja syöttö oli etanolia.

t, min	c(CO ₂), %	Δp, bar	T(sauva), °C
0	0,03	0,03	23,0
1	0,03	0,04	23,4
2	0,03	0,06	23,4
3	0,03	0,08	23,6
4	0,02	0,09	23,8
5	0,02	0,08	24,4
6	0,02	0,08	25,4
7	0,02	0,08	25,8
8	0,02	0,07	26,0
9	0,02	0,07	26,8
10	0,02	0,07	27,2

Taulukko IX Mittausdata kokeesta, jossa ultraäänen teho oli 50 %, ja syöttö oli etanolia.

t, min	c(CO ₂), %	Δp, bar	T(sauva), °C
0	0,02	0,03	23,4
1	0,02	0,04	23,6
2	0,02	0,05	23,8
3	0,02	0,07	24,2
4	0,02	0,09	24,6
5	0,02	0,10	24,8
6	0,02	0,11	26,0
7	0,02	0,11	27,2
8	0,03	0,11	27,8
9	0,03	0,12	28,2
10	0,03	0,12	29,6

Taulukko X Mittausdata kokeesta, jossa ultraäänen teho oli 10 %, ja syöttö oli milliporevettä.

t, min	c(CO ₂), %	Δp, bar	T(sauva), °C
0	0,02	0,03	23,4
1	0,02	0,03	23,4
2	0,02	0,03	23,6
3	0,01	0,03	23,6
4	0,01	0,03	23,8
5	0,02	0,03	23,8
6	0,02	0,03	23,6
7	0,02	0,03	23,8
8	0,02	0,03	24,0
9	0,01	0,03	24,0
10	0,01	0,03	24,2

Taulukko XI Mittausdata kokeesta, jossa ultraäänen teho oli 30 %, ja syöttö oli milliporevettä.

t, min	c(CO ₂), %	Δp, bar	T(sauva), °C
0	0,01	0,03	22,8
1	0,01	0,03	23,2
2	0,02	0,03	23,4
3	0,02	0,03	23,4
4	0,02	0,03	23,4
5	0,01	0,03	23,6
6	0,01	0,03	23,6
7	0,02	0,03	23,8
8	0,02	0,03	24,6
9	0,02	0,03	24,6
10	0,02	0,04	24,6

Taulukko XII Mittausdata kokeesta, jossa ultraäänen teho oli 50 %, ja syöttö oli milliporevettä.

t, min	c(CO ₂), %	Δp, bar	T(sauva), °C
0	0,03	0,03	24,2
1	0,02	0,04	24,2
2	0,02	0,04	24,4
3	0,03	0,04	24,6
4	0,03	0,04	24,8
5	0,03	0,04	25,2
6	0,02	0,04	25,2
7	0,02	0,04	25,4
8	0,02	0,04	25,8
9	0,03	0,04	25,6
10	0,03	0,04	26,2

Taulukko XIII Mittausdata kokeesta, jossa ultraäänen teho oli 10 %, ja syöttö oli EXXSOL D80:tä.

t, min	c(CO ₂), %	Δp, bar	T(sauva), °C
0	0,04	0,03	23,0
1	0,04	0,03	23,2
2	0,04	0,03	23,2
3	0,05	0,03	23,2
4	0,04	0,03	23,4
5	0,04	0,03	23,4
6	0,04	0,03	23,4
7	0,04	0,03	23,6
8	0,04	0,03	23,6
9	0,04	0,03	23,6
10	0,03	0,04	23,6

Taulukko XIV Mittausdata kokeesta, jossa ultraäänen teho oli 30 %, ja syöttö oli EXXSOL D80:tä.

t, min	c(CO ₂), %	Δp, bar	T(sauva), °C
0	0,02	0,03	22,4
1	0,02	0,03	22,6
2	0,02	0,03	22,8
3	0,02	0,04	22,8
4	0,03	0,04	22,8
5	0,03	0,03	23,2
6	0,03	0,03	23,2
7	0,02	0,03	23,2
8	0,03	0,03	23,4
9	0,03	0,03	23,6
10	0,03	0,03	23,8

Taulukko XV Mittausdata kokeesta, jossa ultraäänen teho oli 50 %, ja syöttö oli EXXSOL D80:tä.

t, min	c(CO ₂), %	Δp, bar	T(sauva), °C
0	0,03	0,03	22,0
1	0,03	0,03	22,4
2	0,03	0,03	22,4
3	0,03	0,03	22,6
4	0,03	0,03	22,8
5	0,03	0,03	22,8
6	0,03	0,03	22,8
7	0,03	0,03	23,2
8	0,03	0,03	23,4
9	0,03	0,04	23,6
10	0,03	0,04	23,8

Taulukko XVI Mittausdata polttokokeesta, jossa ultraäänisauvan teho oli 10 %, ja syöttö oli toluenia.

t, min	c(CO ₂), %	Δp, bar	T(sauva), °C
0	0,03	0,04	23,0
1	0,03	0,04	23,2
2	0,02	0,05	23,2
3	0,03	0,05	23,4
4	0,03	0,05	23,4
5	0,03	0,05	23,6
6	0,03	0,05	23,6
7	0,02	0,05	23,8
8	0,02	0,05	24,0
9	0,02	0,05	24,4
10	0,02	0,05	24,4

Taulukko XVII Mittausdata polttokokeesta, jossa ultraäänisauvan teho oli 30 %, ja syöttö oli toluenia.

t, min	c(CO ₂), %	Δp, bar	T(sauva), °C
0	0,02	0,04	23,8
1	0,02	0,04	24,2
2	0,02	0,05	24,4
3	0,02	0,05	24,8
4	0,02	0,05	25,2
5	0,02	0,05	25,5
6	0,02	0,05	25,6
7	0,02	0,05	25,8
8	0,02	0,05	26,0
9	0,02	0,05	26,2
10	0,02	0,05	26,4

Taulukko XVIII Mittausdata polttokokeesta, jossa ultraäänisauvan teho oli 50 %, ja syöttö oli toluenia.

t, min	c(CO ₂), %	Δp, bar	T(sauva), °C
0	0,02	0,05	24,2
1	0,02	0,05	24,4
2	0,02	0,06	24,6
3	0,02	0,06	25,4
4	0,02	0,06	26,2
5	0,02	0,05	26,8
6	0,02	0,06	26,8
7	0,02	0,06	27,0
8	0,02	0,06	27,2
9	0,02	0,06	27,6
10	0,02	0,06	27,6

Taulukossa XIX on esitetty pesarakokeen mittausdata. Syötössä käytettiin etanolia, ja ultraäänien teho oli 50 %. Pizaroita syötettiin yksitellen.

Taulukko XIX Mittausdata pesarakokeesta, jossa etanolipizaroita syötettiin yksitellen, ja ultraäänien teho oli 50 %.

n, kpl	c(CO ₂), %	Δp, bar
0	0,03	0,03
1	0,03	0,03
2	0,03	0,03
3	0,03	0,03
4	0,03	0,03
5	0,03	0,03
6	0,03	0,03
7	0,02	0,03
8	0,02	0,03
9	0,02	0,03
10	0,02	0,03
11	0,02	0,03
12	0,03	0,03
13	0,02	0,03
14	0,02	0,03
15	0,02	0,03

Taulukko XX Aineiden höyrynpaineet lämpötilassa 20 °C ja kiehumislämpötilat normaalissa ilmanpaineessa.

Materiaali	p_v , bar	T_{boil} , °C	Lähde
Etanoli	0,0585	78	NIST Webbook, 2017a
Tolueeni	0,0292	110	NIST Webbook, 2017b
Vesi	0,0234	100	NIST Webbook, 2017c
Exxsol D80	0,0001	208-236	ExxonMobil, 2014