LAPPEENRANNA TEKNILLINEN YLIOPISTO

Teknillinen tiedekunta

Energiatekniikan koulutusohjelma

KANDIDAATIN TYÖ:

LÄMMÖN- JA AINEENSIIRTO HIILIPARTIKKELIN PALAMISESSA

Lappeenrannassa 1.3.2012

Elina Luttunen 0340015

TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan teknillinen yliopisto
Teknillinen tiedekunta
Energiatekniikan koulutusohjelma

Elina Luttunen

Lämmön- ja aineensiirto hiilipartikkelin palamisessa

Heat and Mass Transfer in Combustion of Coal Char Particle

Kandidaatintyö

2012

55 sivua, 5 taulukkoa, 17 kuvaa ja 5 liitettä

Tarkastaja: DI Ari Vepsäläinen
Ohjaaja: DI Ari Vepsäläinen

Hakusanat: Aineensiirto, aineominaisuudet, lämmönsiirto, palaminen, partikkeli
Keywords: Mass transfer, properties, heat transfer, combustion, particle

Tässä tutkimusraportissa käsitellään yksittäisen hiilipartikkelin palamisen teoriaa. Tutkimusraportissa tullaan esittelemään palamisen kannalta olennaiset ilmiöt kuten lämmön- ja aineensiirto sekä palamiseen liittyvät reaktiot ja palamisen vaiheet. Lisäksi tarkastellaan eri aineominaisuuksien riippuvuutta eri parametreista. Käsitellyn teorian pohjalta luodaan palamista kuvaava malli, jonka avulla kuvataan aineensiirtoa ja lämpötilajakaumaa yksittäisessä partikkelissa. Tavoitteena on mallin avulla tarkastella partikkelikoon vaikutusta yllä esitettyihin ilmiöihin.

SISÄLLYS

SYMBOLI- JA LYHENNELUETTELO 3

1 JOHDANTO 5

2 LÄMMÖN- JA AINEENSIIRTO 6

2.1 Lämmönsiirto 6

2.1.1 Johtuminen 7

2.1.2 Konvektio 7

2.1.3 Säteily 8

2.2 Aineensiirto 9

2.2.1 Diffuusio 10

2.2.2 Konvektiivinen aineensiirto 11

3 PALAMINEN 11

3.1 Palamisen vaiheet 11

3.1.1 Kuivuminen 12

3.1.2 Pyrolyysi 12

3.1.3 Haihtuvien kaasujen syttyminen 13

3.2 Jäännöshiilen palaminen 14

3.2.1 Reaktioyhtälö 15

3.2.2 Reaktionopeus 16

3.2.3 Reaktioentalpia 18

3.3 Palamisen mallintaminen 19

4 AINEOMINAISUUDET 21

4.1 Diffuusiokerroin 21

4.1.1 Efektiivinen diffusiviteetti 22

4.1.2 Efektiivisen diffusiviteetin riippuvuus hiilen konversioasteesta 24

4.2 Lämmönjohtumiskerroin 25

4.2.1 Efektiivinen lämmönjohtumiskerroin 26

4.2.2 Efektiivisen lämmönjohtumiskertoimen lämpötilariippuvuus 27

4.2.3 Efektiivisen lämmönjohtumiskertoimen riippuvuus huokoisuudesta 28

5 CASE: JÄÄNNÖSHIILEN PALAMISMALLI 29

5.1 Mallin kuvaus 30

5.2 Massan säilyvyysyhtälö 31

5.3 Energian säilyvyysyhtälö 32

6 PARTIKKELIKOON VAIKUTUS MASSAN JA ENERGIANSIIRTOON 33

6.1 Partikkelikoon vaikutus massan siirtoon ja palamisvyöhykkeeseen 34

6.3 Partikkelikoon vaikutus lämmönsiirtoon 37

6.3 Laskentaan vaikuttavien virheiden arviointi 40

7 JOHTOPÄÄTÖKSET JA YHTEENVETO 41

LÄHTEET 42

LIITTEET

Liite I: Konvektiivisen lämmönsiirtokertoimen ja konvektiivisen aineensiirtokertoimen määrittäminen

Liite II: Eräiden aineiden muodostumisentalpioita referenssitilassa (T = 298,15 K ja p = 100 kPa)

Liite III: Taulukkoentalpitoita eri aineille eri lämpötiloissa

Liite IV: Hapen diffuusioyhtälön johtaminen

Liite V: Hapen moolisen konsentraation määrittäminen

SYMBOLI- JA LYHENNELUETTELO

A	pinta-ala	[m^2]
A_i	kerroin	[mol/m^2 s], [m^3/mol s]
c	konsentraatio	[mol/m^3]
c_p	ominaislämpökapasiteetti	[J/kgK]
D	diffuusiokerroin	[m^2/s]
d	halkaisija	[m^2]
E	emissiviteetti	[W/m^2]
E_i	aktivoitumisenergia	[J/mol]
Fo	Fourierin luku	[-]
G	irradianssi	[W/m^2]
h	konvektiivinen lämmönsiirtokerroin	[W/m^{2}K]
h_m	konvektiivinen aineensiirtokerroin	[m/s]
H	entalpia	[J/mol]
J	diffuusiovuo	[mol/sm^2]
k_i	reaktionopeusvakio	[mol/m^{2}s], [m^3/mol s]
M	moolimassa	[g/mol]
N	ainevuo	[mol/s]
Nu	Nusseltin luku	[-]
p	paine	[bar]
Pr	Prandtlin luku	[-]
q''	lämpövirta	[W/m^2]
r	etäisyys partikkelin keskipisteestä	[m]
Δr	säde	[m]
Re	Reynoldsin luku	[-]
$\Re$	reaktionopeus	[mol/m^{3}s]
s	ominaispinta-ala	[m^2/m^3]
Sc	Scmidtin luku	[-]
Sh	Sherwoodin luku	[-]
T	lämpötila	[K]
t	aika	[s]
u	nopeus	[m/s]
v	stöikiömetrinen kerroin	[-]
X	konversioaste	[-]
x	etäisyys	[m]

Kereikkalaiset

α	absorptiokerroin	[-]
ε	1. emissiviteettikerroin	[-]
	2. huokoisuus	[-]
λ	lämmönjohtumiskerroin	[W/mK]
μ	dynaaminen viskositeetti	[Ns/m]
ν	kinemaattinen viskositeetti	[m^2/s]
ρ	tiheys	[kg/m^3]

ψ	muotokerroin	[-]
τ	kiemuraisuus	[-]
χ	moolinen osuus	[-]

Luonnonvakiot

σ	Stefan-Boltzmanin vakio	$5,67 \times 10^{-8}\,\mathrm{W/m^2K^4}$
R	yleinen kaasuvakio	8,314 J/molK

Yläindeksit

*	alkuarvaus
new	uusi iteraatiokierros

Alaindeksit

0	alkuperäinen
A	komponentti
abs	absorptio
B	komponentti
b	musta kappale
eff	efektiivinen
f	muodostumis-
i	i = 1 heterogeeninen; i = 2 homogeeninen
j	komponentti
Knu	Knudsenin
mt	taulukko
n	laskentaelementti
p	huokoinen partikkeli
pore	huokoinen
s	pinta
sol	kiinteä aine
∞	fluidi

Alkuainemerkinnät

C	hiili
CO	hiilimokosidi
CO_2	hiilidioksidi
H_2O	vesi
O_2	haapi
CO_2	hiilidioksidi

1 JOHDANTO

Suurin osa maailman energiasta tuotetaan polttoprosessin avulla, joten on ilmeistä, että polton merkitys energiantuotannossa säilyy merkittävänä jatkossakin. Yksi tärkeimmistä tavoitteista polttoprosesseille on korkean hyötysuhteen ja laitoksen käyttövarmuuden parantaminen sekä päästöjen minimointi. Tämä vaatii vanhojen, käytössä olevien menetelmien kehittelyä ja uusien menetelmien keksimistä. Numeeristen menetelmien merkitys polttoprosessien mallintamisessa on kasvanut, sillä se mahdollistaa palamisen simuloinnin tietokoneen avulla ja näin vähentää käytännön kokeiden tarvetta, joiden huonona puolena pidetään kalliita investointikustannuksia (Kurki-Suonio, 2002, s. 28).

Palamisprosessin kokonaisuuden ymmärtäminen vaatii palamisen tarkastelua yksittäisen partikkelin tasolla. Viime vuosikymmeninä on kehitetty erilaisia palamisen malleja huokoiselle hiilipartikkelille. Aiemmissa tutkimuksissa kehitettyjä palamisen malleja on validoitu saatuihin mittaustuloksiin. (Sadhukhan et al, 2009, s. 299) Manovic et al (2007) ja Sadhukhan et al (2009) ovat tutkineet huokoisen hiilipartikkelin palamisen kannalta olennaisia parametrejä, joita ovat mm. lämpötila, hapen konsentraatio ja reaktionopeus. Aikaisemmissa tutkimuksissa edellä mainittuja parametrejä on tutkittu mm. konverioasteen funktiona.

Tässä tutkimusraportissa tullaan käsittelemään palamisen ilmiöihin liittyvää lämmön- ja aineensiirron sekä palamisen teoriaa. Käsitellyn teorian pohjalta luodaan yksinkertainen palamisen malli huokoiselle hiilipartikkelille. Palamisen sovelluksessa tullaan tarkastelemaan partikkelikoon vaikutusta hapen diffuusioon ja partikkelin lämpötilajakaumaan.

Sovelluksessa oletetaan bitumisen hiilipartikkelin palamisen tapahtuvan tulipesässä. Lämmönsiirron ilmiöistä palamisessa huomioidaan johtuminen ja konvektio. Aineensiirron ilmiöistä huomioidaan vastaavasti hapen diffuusio ja konvektiivinen aineensiirto. Lisäksi tullaan tarkastelemaan palamisen kannalta olennaisten aineominaisuuksien riippuvuutta eri parametreistä. Huomioitavaa on, että käytössä ei ole mitattua dataa, joten mallin avulla laskettuja tuloksia ei voida verrata todellisiin mittaustuloksiin.

2 LÄMMÖN- JA AINEENSIIRTO

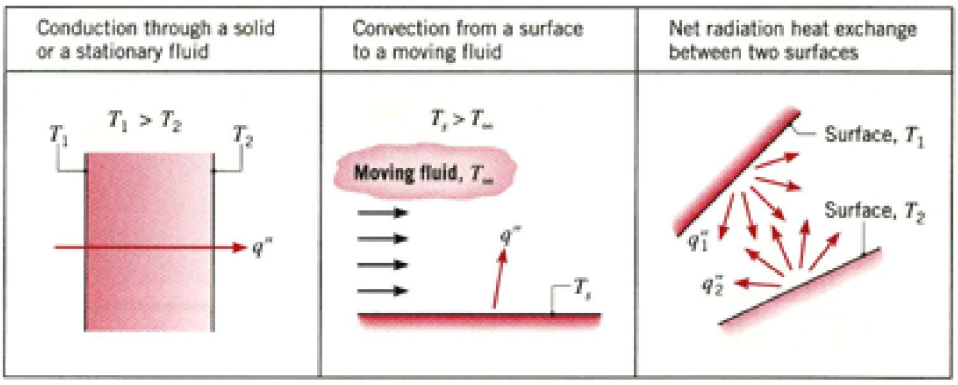
Lämmön- ja aineensiirto ovat merkittävässä osassa käsiteltäessä palamiseen liittyviä ilmiöitä. Palamisen kannalta on oleellista tietää missä muodossa lämpöä siirtyy ja mikä on lämmönsiirtymisen ajava voima. Vastaavasti on ymmärrettävä aineen siirtyminen eri muodoissaan sekä siirtymiseen vaikuttavat tekijät. Tässä kappaleessa tullaan käsittelemään lämmön- ja aineensiirron teoriaa, jota myöhemmin hyödynnetään käsiteltävässä palamisen mallissa.

2.1 Lämmönsiirto

Lämmönsiirto on yhteinen nimitys kahdelle energian siirtymismuodolle: molekylaariselle johtumiselle ja sähkömagneettiselle säteilylle (Öhman, 2002, s. 79). Lämmönsiirron edellytyksenä on lämpötilaero ja lämpöä voi siirtyä kolmessa eri muodossa:

1. johtumalla
2. konvektiolla
3. säteilemällä. (Incropera et al, 2007, s. 2)

Näitä kolmea lämmönsiirtymismuotoa havainnollistaa kuva 1. (Incropera et al, 2007, s.2)



Kuva 1. Lämmönsiirron kolme eri muotoa: johtuminen, konvektio ja säteily. (Incropera et al, 2002, s. 2)

Johtuminen kuvaa lämmönsiirtoa fluidissa tai kiinteässä aineessa, kun niiden välillä on lämpötilaero. Konvektiivista lämmönsiirtoa tapahtuu pinnan ja liikkuvan fluidin välillä silloin kun ne ovat eri lämpötiloissa. Vastaavasti kahden eri lämpötilassa olevan pinnan

välillä lämpöä siirtyy säteilemällä elektromagneettisten aaltojen avulla. (Incropera et al, 2007, s. 14) Seuraavassa käsitellään tarkemmin kolmea edellä mainittua lämmönsiirron muotoa.

2.1.1 Johtuminen

Johtumisessa lämpöä siirtyy kiinteässä aineessa, paikallaan olevassa nesteessä tai kaasussa molekyylien aktiivisuuden avulla. Lämpötila on sitä korkeampi, mitä nopeammin molekyylit aineessa liikkuvat. Lämmön johtumisesta aiheutuva lämpövirta yksidimensioisessa tapauksessa voidaan määrittää Fourierin yhtälöllä (1). (Incropera et al, 2007, s. 3-4)

$$q'' = -\lambda \frac{dT}{dx}, \tag{1}$$

missä	q''	lämpövirta	[W/m^2]
	λ	lämmönjohtumiskerroin	[W/mK]
	$\frac{dT}{dx}$	lämpötilagradientti	[K/m].

Lämmönjohtumiskerroin λ on eri aineilla erisuuruinen ja se on riippuvainen mm. aineen lämpötilasta ja olomuodosta. (Öhman, 2002, s. 80) Lämmönjohtumiskertoimeen ja sen lämpötilariippuvuuteen palataan myöhemmin kappaleessa 4.2.

2.1.2 Konvektio

Konvektiivista lämmönsiirtoa tapahtuu virtaavan fluidin ja pinnan välillä, joiden välillä siirtyvä lämpövirta voidaan määrittää Newtonin lain avulla seuraavasti (Incropera et al, 2007, s. 6):

$$q'' = h\left(T_s - T_\infty\right), \tag{2}$$

missä parametri h [W/m^{2}K] on konvektiivinen lämmönsiirtokerroin. Konvektiivinen lämmönsiirtokerroin on riippuvainen muodostuvasta rajakerroksesta, pinnan geometriasta sekä virtaavan aineen ominaisuuksista. Konvektiivinen lämmönsiirtokerroin voidaan määrittään Nusseltin luvun avulla seuraavasti: (Incropera et al, 2007, s. 7-8, 371)

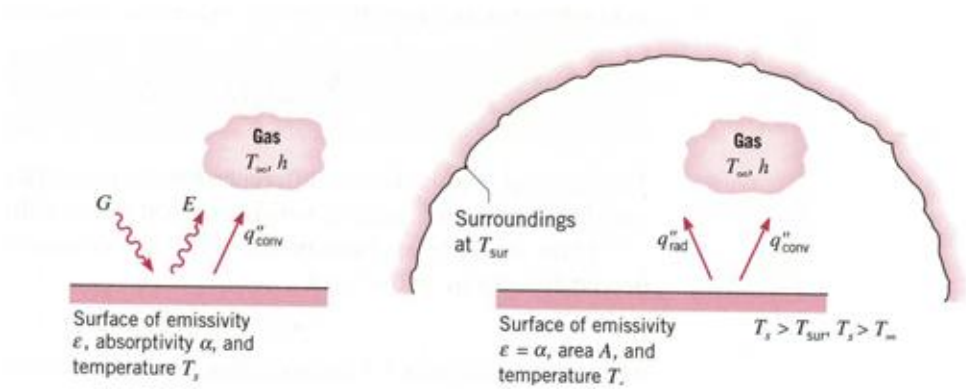
$$Nu = \frac{hd}{\lambda}, \tag{3}$$

missä d pallon halkaisija [m].

Nusseltin luvulle on erilaisia korrelaatioita, joiden tarkastelu on jätetty tämän tutkimusraportin laajuudessa pois.

2.1.3 Säteily

Säteilylämmönsiirtoa havainnollistaa kuva 2, jossa on kuvattu säteily pinnan ja ympäristön välillä. (Incropera et al, 2007, s. 9)



Kuva 2. Säteilylämmönsiirto pinnan ja ympäristön välillä.

Säteily, jonka pinta emittoi, on peräisin pinnan lämpöenergiasta, ja lämpömäärää, joka vapautuu kappaleen säteillessä, kutsutaan emissiviteetiksi E. Stefan-Boltzmanin laki asettaa rajaehdon ideaaliselle säteilijälle, jota kutsutaan myös mustaksi kappaleeksi. Stefan-Boltzmanin lain avulla määritetään emissiviteettiteho mustalle kappaleelle E_b seuraavasti: (Incropera et al, 2007, s. 9)

$$E_{\mathrm{b}} = \sigma T_{\mathrm{s}}^{4}, \tag{4}$$

missä	E_{b}	emissiviteettiteho mustalle pinnalle	[W/m^2]
	σ	Stefan-Boltzmanin vakio	$5,67 \times 10^{-8}$ W/m^{2}K^4
	T_{s}	kappaleen lämpötila	[K]

Lämpövirta todelliselle pinnalle on aina vähemmän kuin mustalle kappaleelle ja se määritetään emissiviteettikertoimen ε avulla seuraavasti (Incropera et al, 2007, s. 9)

$$E = \varepsilon \sigma T_{\mathrm{s}}^{4}. \tag{5}$$

Emissiviteettikerroin kuvaa materiaalin kykyä emittoida säteilyä ja sen arvo on aina $0 \le \varepsilon \le 1$. Absorptiokerroin α kuvaa pinnan kykyä absorboida säteilyä. Pinnan absorboima säteilyteho voidaan siis laskea seuraavasti (Incorepra et al, 2007, s. 10)

$$G_{\mathrm{abs}} = \alpha G, \tag{6}$$

missä	G	irradianssi	[W/m^2]
	α	absorptiokerroin	[-].

Mikäli oletetaan harmaa pinta, pätee $\alpha = \varepsilon$. Tapauksessa, jossa säteilyä tapahtuu pienen pinnan ja äärettömän suuren pinnan välillä lämpövirtaa voidaan kuvata Kirchoffin yhtälön avulla (Incropera et al, 2007, s. 10)

$$q'' = E - G_{\mathrm{abs}} = \varepsilon E_{\mathrm{b}} T_{\mathrm{s}}^{4} - \alpha G = \varepsilon \sigma \left(T_{\mathrm{s}}^{4} - T_{\infty}^{4} \right). \tag{7}$$

2.2 Aineensiirto

Edellä käsiteltiin lämmönsiirtoa ja todettiin, että lämmön siirtymisen ajavana voimana on lämpötilaero. Aineen siirtyminen puolestaan vaatii konsentraatioeron. Aineensiirrolla on kaksi eri muotoa, diffusiivinen ja konvektiivinen aineensiirto, jotka ovat ilmiöinä

vastaavanlaisia kuin johtuminen ja konvektiivinen lämmönsiirto. (Incropera et al, 2007, s. 880)

2.2.1 Diffuusio

Diffuusio on yksittäisen komponentin molekyylien liikettä seoksessa. Komponentti liikkuu sellaiseen suuntaan, joka pienentää gradienttia ja pyrkii siten tasoittamaan konsentraatioeroa. Diffuusio voidaan sen luonteen mukaan jakaa kolmeen eri tyyppiin:

1. Vain seoksen yksi komponentti *A* siirtyy joko kohti rajapintaa tai siitä poispäin, ja kokonaisvirta on sama kuin virta *A*.
2. Seoksen komponentin *A* diffuusiota vastaan siirtyy sama moolimäärä komponenttia *B*, joten nettomoolivirtaa kumpaankaan suuntaan ei esiinny.
3. Sekä komponentin *A* että *B* diffuusiota vastakkaisiin suuntiin esiintyy, mutta moolivirrat ovat erisuuruisia. (Niemi, 2010, s. 11-12)

Komponentille *A* voidaan kirjoittaa diffuusiovuon määrittävä yhtälö seuraavasti (Niemi, 2010, s. 11-13)

$$J_A = -D_{AB}\frac{dc_A}{db}, \tag{8}$$

missä	J_A	diffuusiovuo	[mol/sm^2]
	D_{AB}	diffuusiokerroin	[m^2/s]
	$\frac{dc_A}{db}$	konsentraatiogradientti	[mol/m^3 m].

Yhtälö 8 on niin sanottu Fickin ensimmäinen laki ja se voidaan kirjoittaa vastaavasti komponentille *B*. Yhtälöstä 8 voidaan havaita analogisuus johtuvan lämmönsiirron yhtälön (1) kanssa. (Niemi, 2010, s. 13)

2.2.2 Konvektiivinen aineensiirto

Konvektiivista aineensiirtoa tapahtuu, mikäli liikkuva fluidi virtaa paikallaan pysyvän pinnan yli. Komponentin A konsentraation arvo virtaavassa fluidissa ja pinnalla on oltava eri, eli $c_{\mathrm{A},\infty} \neq c_{\mathrm{A},s}$. Konvektiivinen aineensiirto voidaan määrittää yhtälöllä (Incropera et al, 2007, s. 353)

$$N_{\mathrm{A}} = h_m A_{\mathrm{s}} \left(c_{\mathrm{A,s}} - c_{\mathrm{A},\infty} \right), \tag{9}$$

missä	N_{A}	ainevuo	[mol/s]
	h_m	aineensiirtokerroin	[m/s]
	A_{s}	pinnan pinta-ala	[m^2]
	c_{A}	komponentin A konsentraatio	[mol/m^3].

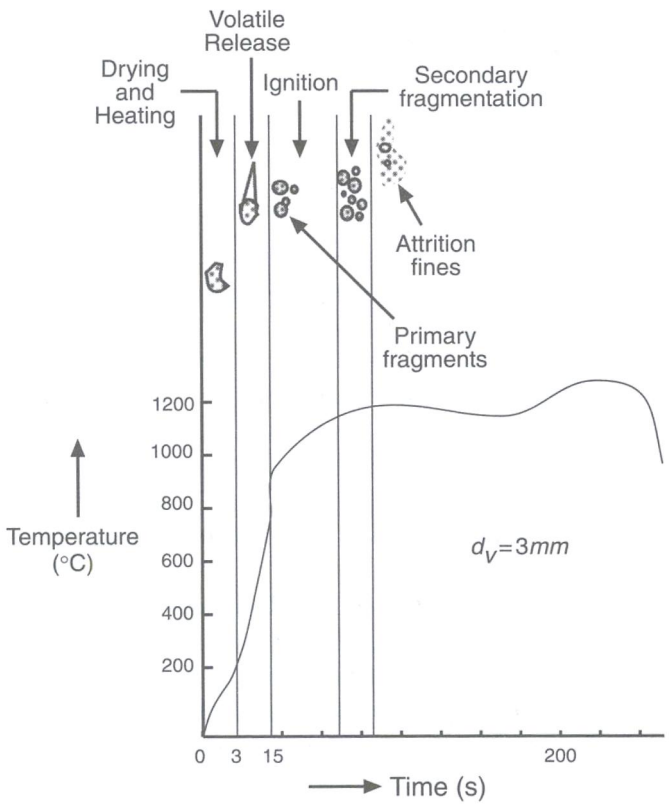
Yhtälöstä 9 voidaan havaita analogia konvektiivisen aineensiirron ja konvektiivisen lämmönsiirron (yhtälö 2) välillä. (Incropera et al, 2007, s. 353)

3 PALAMINEN

Palamisen teoreettisessa tarkastelussa olennaista on selvittää tapahtuvan lämmön- ja aineensiirron lisäksi palamisen eri vaiheet, palamiseen osallistuvien aineiden määrät ja koostumukset sekä palamisen aikana tapahtuvissa kemiallisissa reaktioissa syntyvä lämpö. (Raiko, 2002, s. 31)

3.1 Palamisen vaiheet

Palaminen voidaan jakaa neljään eri vaiheeseen: kuivuminen, pyrolyysi, haihtuvien kaasujen syttyminen ja jäännöshiilen hapettuminen. Palamisen vaiheet voivat osittain tapahtua päällekkäin ja niiden nopeutta rajoittaa lämmönsiirron ja aineensiirron lisäksi kemiallinen kinetiikka. (Raiko, 2002, s.31). Tässä kappaleessa käsitellään kuivuminen, pyrolyysi ja haihtuvien aineiden syttyminen. Jäännöshiilen palaminen käsitellään omana laajempana osiona kappaleessa 3.2. Palamisvaiheet ovat esitetty kuvassa 3.



Kuva 3. Palamisvaiheet hiilipartikkelille. (Basu, 2006, s. 104)

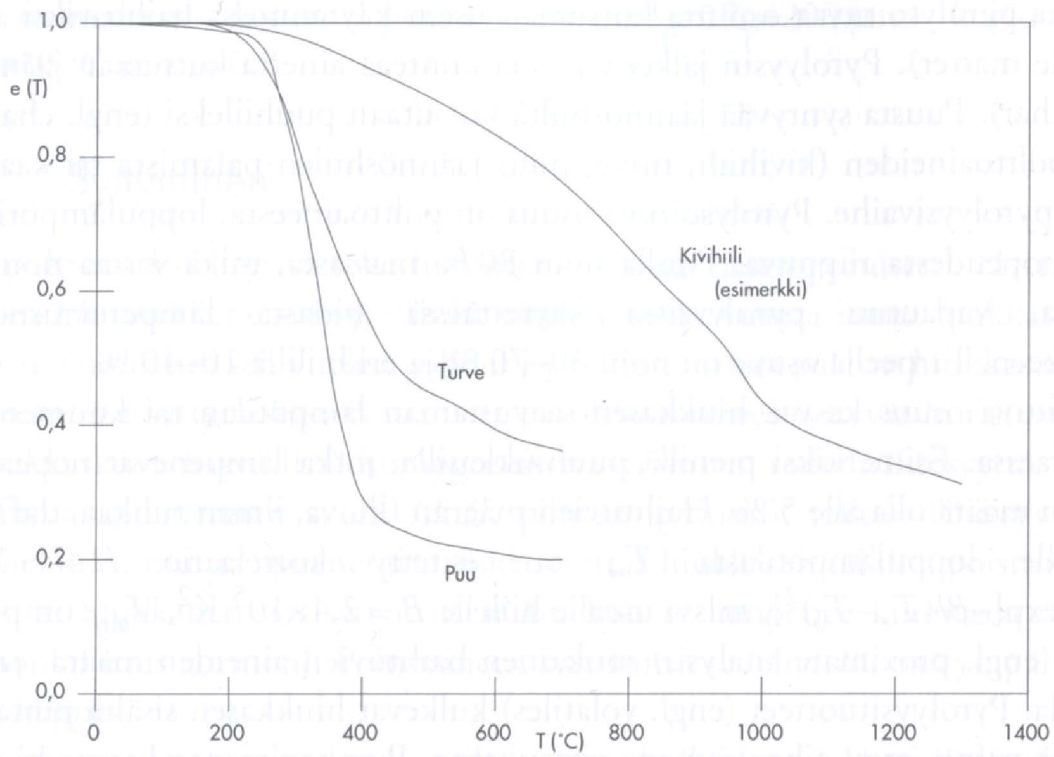
3.1.1 Kuivuminen

Aluksi polttoainepartikkeli lämpenee kuivumislämpötilaan. Palamisolosuhteissa partikkelia ympäröivän kaasun lämpötila on korkea, jolloin vesi höyrystyy kiehumislämpötilassa ja haihtuu partikkelista. Kuivumista rajoittaa lämmönsiirto ja sen katsotaan edenneen loppuun, kun partikkeli on saavuttanut kauttaaltaan 105 °C lämpötilan. Kuivumisen jälkeen partikkeli lämpiää, kunnes pyrolyysivaihe alkaa. (Saastamoinen, 2002, s. 186-190)

3.1.2 Pyrolyysi

Kun partikkeli on saavuttanut 500 °C asteen lämpötilan alkaa pyrolyysi eli haihtuvien kaasujen vapautuminen. (Basu, 2006, s. 104). Pienillä polttoainehiukkasilla pyrolyysiä rajoittaa kemiallinen kinetiikka ja suurilla hiukkasilla lämmönsiirto ympäristön ja partikkelin välillä tai diffuusio partikkelista ympäristöön. Siirtymäalueella, jolloin hiukkaskoko on 50-500 µm, kaikki yllä mainitut tekijät vaikuttavat pyrolyysin

etenemisnopeuteen. Pyrolyysin jälkeen jäävää kiinteää ainetta kutsutaan jäännöshiileksi. Pyrolysoituva osuus on polttoaineesta, loppulämpötilasta ja kuumennusnopeudesta riippuva. Puun, turpeen ja kivihiilen massan vähenemistä pyrolyysissä hitaalla lämpenemisnopeudella havainnollistaa kuva 4. (Saastamoinen, 2002, s. 192-194)



Kuva 4. Puun, turpeen ja erään kivihiilen massan väheneminen pyrolyysissä hitailla lämpötilannostonopeudella. (Saastamoinen, 2002, s. 194) *skannaa uusiks*

Kuvassa 4 merkintä e(T) tarkoittaa suhdetta massa/alkuperäinen massa. Huomataan, että puulle massan väheneminen on nopeinta pyrolyysin edetessä verrattuna turpeeseen ja kivihiileen. Puussa on myös eniten haihtuvia aineita, jolloin puun palamisessa jäljelle jäävän jäännöshiilen massa on pienin. Kivihiilellä massa vähenee hitaasti alkuun ja kiihtyy hieman pyrolyysin edetessä. Pyrolyysivaiheen lopuksi kivihiilestä on jäljellä enää noin 35 % alkuperäiseen massaan verrattuna.

3.1.3 Haihtuvien kaasujen syttyminen

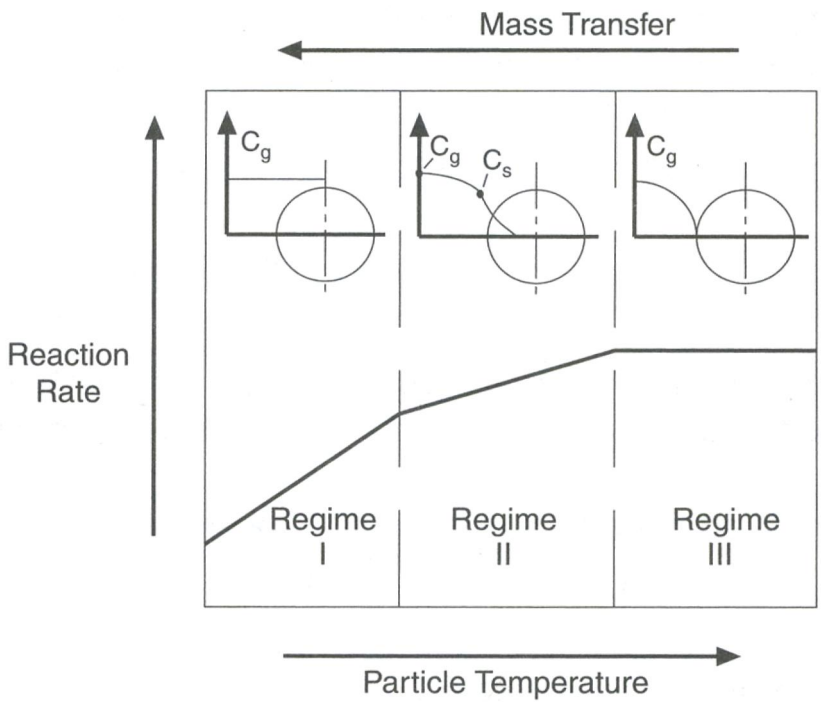
Kiinteä polttoaine voi syttyä joko homogeenisesti tai heterogeenisesti. Heterogeenisessa syttymisessä kiinteä aine syttyy, minkä jälkeen liekki saattaa irrota hiukkasen pinnalta

pyrolyysin voimistumisen vuoksi, jolloin pyrolyysituotteet palavat partikkelin ympärillä. Homogeenisessa syttymisessä poistuneet pyrolyysituotteet syttyvät hiukkasen ulkopuolella. Hiukkaskoon kasvu lisää homogeenisen syttymisen todennäköisyyttä. (Saastamoinen, 2002, s. 192) Haihtuvien kaasujen palaminen tapahtuu yli 850 °C lämpötilassa (Basu, 2006, s. 106).

Syttymisaikaan vaikuttavia tekijöitä ovat hiukkaskoko, kaasun lämpötila ja happipitoisuus ja polttoaineen ominaisuudet, kuten tiheys, ominaislämpö, lämmönjohtavuus sekä reaktiivisuus. Syttyminen voi tapahtua kahdella tapaa, joko apuenergian avulla tai itsestään. Apuenergian avulla läheisyydessä on jo palava liekki tai apuenergiana käytetään esim. kipinää. Itsestään hiukkanen voi syttyä, kun se lämpenee riittävän kuumassa ympäristössä. Polttoaineen syttyminen edellyttää, että ympäröivässä kaasussa on happea. (Saastamoinen, 2002, s.192)

3.2 Jäännöshiilen palaminen

Jäännöshiilen palaminen on yleensä koko palamisprosessia rajoittava tekijä, sillä palamisen vaiheista se on kaikista hitain vaihe. Jäännöshiilen palaminen aiheutuu reagoivien molekyylien diffuusiosta polttoaineen pintaan ja sisäosiin, jossa ne reagoivat heterogeenisesti jäännöshiilen kanssa. Partikkelin korkea lämpötila nopeuttaa reaktiota. Pienten hiukkasten palamisnopeutta rajoittaa kemiallinen kinetiikka ja suurten hiukkasten palamisnopeutta diffuusio rajakerroksen läpi hiukkasen pinnalle. (Saastamoinen, 2002, s. 202) Jäännöshiilen palamisessa voidaan erottaa erilaisia kuvan 5 mukaisia vyöhykkeitä. (Saastamoinen, 2002, s. 205)



Kuva 5. Palamis- tai kaasuvyöhykkeet ja hapettavan kaasun pitoisuusjakaumat. (Basu, 2006, s. 208)

Kuvasta 5 on havaittavissa, että matalissa lämpötiloissa reaktionopeutta säätelee reaktionopeus. Reaktiovyöhykkeellä I reagoivan kaasun konsentraatio huokoisen hiukkasen sisällä on vakio, koska kaasun diffuusio on nopeaa reaktionopeuteen verrattuna. Partikkelin halkaisija pysyy vakiona, mutta tiheys pienenee heterogeenisten reaktioiden vuoksi. Korkeammassa lämpötilassa sekä kemiallinen kinetiikka, että huokosdiffuusio tulevat merkityksellisiksi ja vyöhykkeellä II sekä partikkelin halkaisija että tiheys voivat muuttua. Vyöhykkeellä III lämpötila on korkea ja reaktiot tapahtuvat heti kun oksidantti saavuttaa hiukkasen pinnan. Tällöin palamista rajoittaa reagoivan kaasun diffuusio ja halkaisija pienenee tiheyden pysyessä vakiona. (Saastamoinen, 2002, s 205)

3.2.1 Reaktioyhtälö

Kemiallinen reaktio määritellään yleisesti seuraavasti (Raiko, 2002, s. 31)

$$\sum_j v_j B_j = 0, \tag{10}$$

missä alaindeksi *j* kuvaa reaktioon osallistuvaa komponenttia, *v* kuvaa reaktioon osallistuvan aineen stöikiömetristä kerrointa ja *B* on komponentin symboli (esim. happi O_2). Yhtälössä 10 lähtöaineiden stöikiömetriset kertoimet ovat negatiivisia ja reaktiotuotteiden stöikiömetriset kertoimet positiivisia. (Raiko, 2002, s. 31)

Yleine käytetty tapa on kirjoittaa reaktioyhtälössä lähtöaineet vasemmalle ja tuotteet oikealle, esimerkiksi täydellisessä hiilen palamisessa seuraavasti

$$\mathrm{C} + \mathrm{O}_2 \rightarrow \mathrm{CO}_2 . \qquad \text{(R1)}$$

Reaktiossa (R1) yksi mooli hiiltä ja yksi mooli happea reagoivat keskenään tuottaen yhden moolin hiilidioksidia. Reaktioyhtälössä pitää kunkin aineen suhteen atomien lukumäärän olla yhtä suuri lähtöaineiden ja reaktiotuotteiden puolella. (Raiko, 2002, s. 31)

Reaktio on homogeeninen mikäli reaktio tapahtuu samassa faasissa olevien aineiden kesken ja heterogeeninen silloin, kun reaktio tapahtuu eri faaseissa olevien aineiden kesken. Esimerkkinä heterogeenisestä reaktiosta on aiemmin esitetty reaktioyhtälö (R1), jossa hiili on kiinteässä olomuodossa ja happi kaasuna. Homogeenisestä reaktiosta esimerkkinä voidaan ottaa hiilimonoksidin ja hapen keskinäinen reaktio (Raiko, 2002, s. 32)

$$\mathrm{CO} + \tfrac{1}{2}\mathrm{O}_2 \rightarrow \mathrm{CO}_2 . \qquad \text{(R2)}$$

Homogeenisessa reaktioyhtälössä (R2) sekä hiilimonoksidi että happi ovat kaasumaisessa muodossa. (Raiko, 2002, s. 32) Käytetään jatkossa heterogeeniselle reaktiolle alaindeksiä $i = 1$ ja homogeeniselle alaindeksiä $i = 2$.

3.2.2 Reaktionopeus

Palamisen kinetiikkaan vaikuttaa aineen- ja lämmönsiirron lisäksi kemiallinen kinetiikka. Yleensä palamisolosuhteissa lämpötaso on niin korkea ettei kemiallinen kinetiikka rajoita merkittävästi palamisnopeutta. Sen sijaan aineensiirron ilmiöt, kuten polttoaineen ja ilman

sekoittuminen sekä rajakerrosdiffuusio heterogeenisissä palamisreaktioissa, vaikuttavat merkittävästi palamiseen. (Raiko, 2002, s. 40)

Kemiallista kinetiikkaa kuvataan reaktionopeuden $\Re_i$ avulla, joka ilmoittaa montako reaktioyhtälön mukaista reaktiota tapahtuu aikayksikössä. Aineen syntymis- ja häviämisnopeus reaktiossa saadaan kertomalla reaktionopeus aineen *j* stöikiömetrisellä kertoimella v_j. (Raiko, 2002, s. 32)

Heterogeeniselle reaktiolle (R1) reaktionopeus saadaan seuraavasti (Manovic et al, 2007, s. 908)

$$\Re_1 = k_1 \chi_{O_2} s, \tag{11}$$

missä	$\Re_1$	reaktionopeus	[mol/m^{3}s]
	k_1	reaktionopeusvakio	[mol/m^{2}s]
	χ_{O_2}	hapen moolinen osuus	[-]
	s	ominaispinta-ala	[m^2/m^3].

Palamisen aikana heterogeeniseen reaktioon osallistuva pinta-ala muuttuu hiilen konversion myötä. Eräs tapa määrittää ominaispinta-ala on (Manovic et al, 2007, s. 908):

$$s = s_0 (1 - X_C) \sqrt{1 - \psi \ln(1 - X_C)}, \tag{12}$$

missä	s_0	alkuperäinen ominaispinta-ala	[m^2/m^3]
	X_C	hiilen konversioaste	[-]
	ψ	muotokerroin	[-].

Manovic et al (2007, s. 908) esittää myös reaktionopeuden yhtälön homogeeniselle reaktioyhtälölle (R2) seuraavasti:

$$\Re_2 = k_2 c_{CO} c_{O_2}^{0,5} c_{H_2O}^{0,5}. \tag{13}$$

Yhtälöissä 11 ja 13 ilmenevä reaktionopeusvakio k_i määritetään Arrheniuksen yhtälön avulla seuraavasti (Manovic et al, 2007, s. 908):

$$k_i = A_i \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right), \tag{14}$$

missä	A_1	kerroin	[mol/m^2 s]
	A_2	kerroin	[m^3/mol s]
	E_i	aktivoitumisenergia	[J/mol]
	R	yleinen kaasuvakio = 8,314	[J/molK].

Reaktionopeuden yhtälöissä 14 on huomattava, että reaktionopeusvakio saa eri yksikön homogeenisille ja heterogeenisille reaktioille. Heterogeeniselle reaktiolle reaktionopeusvakion yksiköksi tulee [mol/m^2 s] ja homogeenisille reaktioille [m^3/mol s]. (Manovic et al, 2007, s. 908)

3.2.3 Reaktioentalpia

Palamisessa lähtöaineiden molekyylien heikot sidokset purkautuvat ja korvautuvat uusilla vahvemmilla sidoksilla, jolloin ylimääräinen molekyylien sidosenergia vapautuu systeemiin ja saa aikaan merkittävän lämpötilannousun. Tätä lämpötilanmuutosta kuvataan reaktioentalpian H. Absoluuttisen reaktioentalpian määrittäminen on mahdotonta, mutta sen sijaan on mahdollista mitata entalpian muutoksia. Endotermisessä reaktiossa reaktioentalpia on positiivinen (lämpöä sitoutuu) ja eksotermisessä reaktiossa negatiivinen (lämpöä vapautuu). (Raiko, 2002, s. 32, 50)

Kullekin aineelle on määritettävissä muodostumisentalpia sen syntyessä lähtöaineistaan. Muodostumisentalpia voidaan asettaa nollaksi valitussa referenssitilassa, joka tässä tapauksessa on T = 298,15 K ja p = 100 kPa. Aineen entalpia lämpötilassa T(K) ja referenssipaineessa voidaan määrittää muodostumisentalpian avulla seuraavasti (Raiko, 2002, s. 50):

$$H(T) = \Delta H_{\mathrm{f}} + H_{\mathrm{mt}}(T), \tag{15}$$

missä	$H(T)$	aineen entalpia	[J/mol]
	ΔH_{f}	muodostumisentalpia referenssitilassa	[J/mol]
	$H_{\mathrm{mt}}(T)$	taulukkoentalpia	[J/mol].

Liitteessä 2 on annettu eräiden poltossa yleisten aineiden muodostumisentalpioita ja liitteessä 3 on annettu poltossa yleisten kaasujen taulukkoentalpioita eri lämpötiloissa. (Raiko, 2002, s. 50)

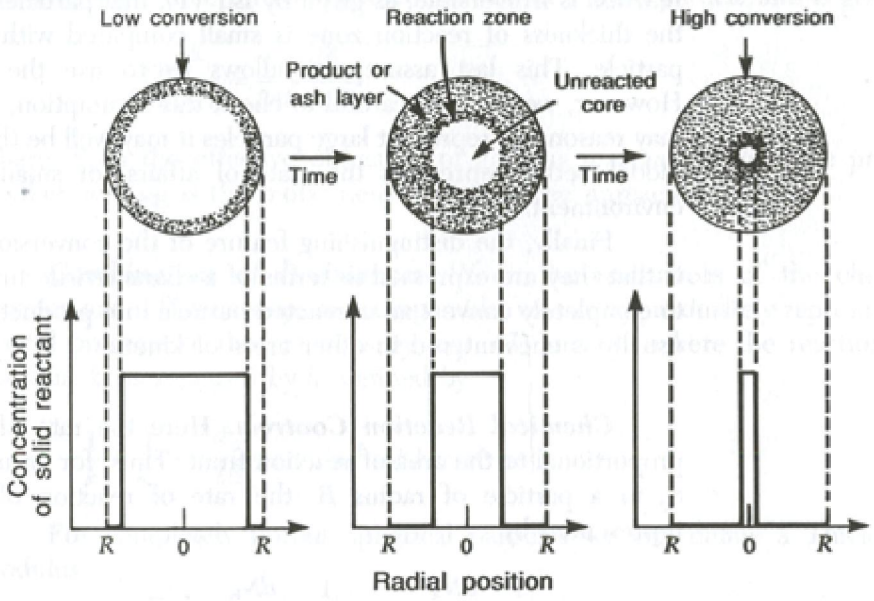
Esimerkkinä määritetään halutussa lämpötilassa (T = 850 K) reaktioentalpia hiilidioksidille. Liitteestä 2 saadaan hiilidioksidille muodostumisentalpia referenssilämpötilassa $\Delta H_{\mathrm{f}} = -393{,}505\mathrm{MJ/kmol}$ ja liitteestä 3 taulukkoentalpia halutussa lämpötilassa $H_{\mathrm{mt}}(850\mathrm{K}) = 25{,}401\mathrm{MJ/kmol}$. Yhtälön 13 mukaan saadaan hiilidioksidin reaktioentlapiaksi

$$H(850\mathrm{K}) = -393{,}505\mathrm{MJ/kmol} + 25{,}401\mathrm{MJ/kmol} = \text{-}368{,}104\mathrm{MJ/kmol}.$$

3.3 Palamisen mallintaminen

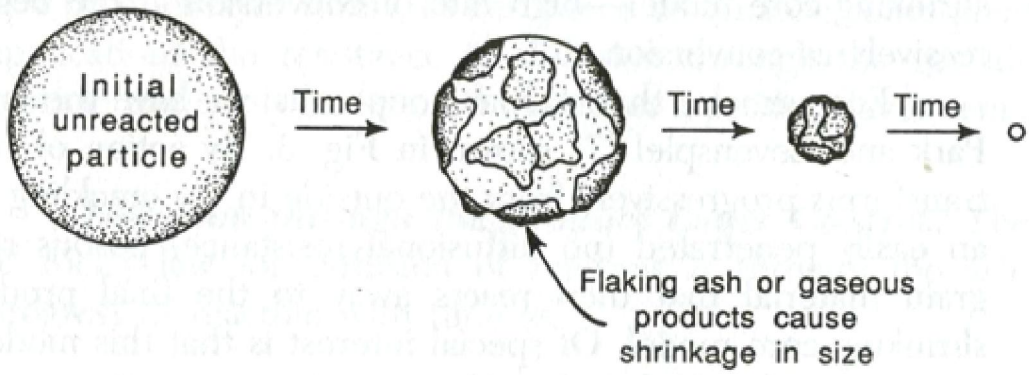
Palamisen mallintamisen kannalta on oleellista käsitellä yleisimmät käytössä olevat palamisen mallit. Yksittäisen hiilipartikkelin jäännöshiilen mallintamisessa kaksi yleisimmin käytettyä mallia ovat *shrinking core* – malli ja *shrinking particle* – malli.

Shrinking core – mallissa oletetaan partikkelin dimensioiden pysyvän muuttumattomana ja tiheyden pienenevän hiilen konverison myötä, koska tuhkakerroksen paksuus partikkelin pinnalla kasvaa. Hiilen reagoimaton osuus pienenee kunnes lopulta häivää. *Shrinking core* – mallin mukaista etenemistä havainnollistaa kuva 6.(Kunii & Levenspiel, 1991, s. 451)



Kuva 6. *Shrinking core* – mallin mukainen palamisen eteneminen. (Kunii & Levenspiel, 1991, s. 451)

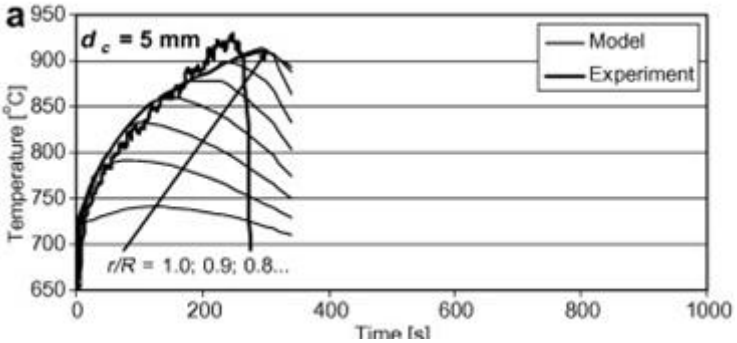
Shrinking particle – mallissa, oletetaan hiilen konversiossa syntyvän tuhkan oleva hiutaleista ja irtoavan partikkelin pinnalta tai ettei tuhkaa muodostu lainkaan. Partikkelin halkaisija pienenee konversion myötä partikkelin tiheyden pysyessä vakiona. Lopulta partikkeli häviää. Shrinking particle - malli kuvaa palamista hyvin silloin, kun partikkelikoko on suuri ja huokoisuus on pieni. Shrinking particle – mallin mukaista etenemistä havainnollistaa kuva 7.



Kuva 7. Shrinking particle – mallin mukainen eteneminen. (Kunii & Levenspiel, 1991, s. 451)

Manovic et al ja Sadhukhan et al ovat tutkineet yksittäisen, palavan hiilipartikkelin lämpötilan käyttäytymistä ja hapen diffuusiota. He ovat mallintaneet palamista epästationaarissa tilassa, joka huomioi lämmön- ja aineensiirron huokoisen hiilipartikkelin läpi, heterogeeniset ja homogeeniset reaktiot sekä hiilipartikkelin rakenteen. Lisäksi

mallintamalla saatuja tuloksia on verrattu kokeellisesti saatuihin tuloksiin. (Manovic et al, 2007, s.907 ; Sadhukhan et al, 2008, s. 299-300) Esimerkkinä Manovic et al (2007) tekemästä aiemmasta tutkimuksesta on kuva 8, jossa on määritetty partikkelin keskustan lämpötila ajan funktiona siten, että samaan kuvaan on piirretty sekä laskemalla että kokeellisesti saadut tulokset.



Kuva 8. Partikkelin keskustan lämpötila ajan funktiona kun partikkelin hakaisija on 5 mm. (Manovic et al, 2007, s. 912)

Kuvassa 8 käsitellään halkaisijaltaan 5 mm partikkelia. Kokeellisesti mitatuista tuloksista on huomattavissa keskustan lämpötilassa epätasaisuutta. Vastaavasti mallintamalla saadut tulokset kasvavat hyvin tasaisesti lämpötilan noustessa. Voidaan myös havaita, että mallintamalla päästään lähes samoihin tuloksiin, kuin kokeellisesti määrittämällä. Pientä virhettä kuitenkin esiintyy ja virhe kasvavaa lämpötilan noustessa.

4 AINEOMINAISUUDET

Tässä kappaleessa tullaan tarkastelemaan diffuusio- ja lämmönjohtumiskerrointa, jotka ovat palamisen kannalta olennaisia aineominaisuuksia. Usein sovelluksissa on käytetty aineominaisuuksille vakioarvoja, mutta tapauksessa, jossa esimerkiksi lämpötila ei ole vakio, aineominaisuuksien lämpötilariippuvuus on huomioitava.

4.1 Diffuusiokerroin

Käsitellään tässä tapauksessa vain hapen diffuusiota, joka on palamisen kannalta merkittävä diffunoituva komponentti. Diffuusiviteetti eli diffuusiokerroin voidaan

määrittää eri aineille joko kokeellisesti tai kirjallisuudessa esitettyjen yhtälöiden perusteella. Alle 5 baarin paineessa diffusiviteetti voidaan katsoa olevan konsentraatiosta riippumaton, mutta riippuu kuitenkin paineesta ja lämpötilasta. Kun palamisen oletetaan tapahtuvan vakiopaineessa (p = 1 bar), tarkastelun kohteeksi jää ainoastaan diffuusiokertoimen lämpötilariippuvuus. (Niemi, 2010, s. 17)

4.1.1 Efektiivinen diffusiviteetti

Hapen aineensiirtoa huokoisen hiilipartikkelin läpi kuvaa efektiivinen diffuusiokerroin $D_{\mathrm{eff,O_2}}$, joka voidaan määrittää hapen diffuusion avulla yhtälöllä 16. (Salvador, 2003, s 3-4)

$$D_{\mathrm{eff,O_2}} = \frac{\varepsilon}{\tau} \frac{1}{\frac{1}{D_{\mathrm{O_2}}} + \frac{1}{D_{\mathrm{Knu}}}}, \tag{16}$$

missä	$D_{\mathrm{eff,O_2}}$	efektiivinen diffuusiokerroin	[m^2/s]
	ε	huokoisuus	[-]
	τ	kiemuraisuus	[-]
	D_{Knu}	Knutsenin diffusiviteetti	[m^2/s]
	$D_{\mathrm{O_2}}$	hapen diffuusiokerroin	[m^2/s].

Kiemuraisuus *(tortuosity factor)* ottaa huomioon, ettei partikkelin sisältämien huokoisten pinta ole tasainen. Kiemuraisuus määritetään yleensä kokeellisesti ja arvot vaihtelevat välillä 1,5 … 2,9. (Sadhukan et al, 2009, s. 304) Laskennassa tullaan käyttämään vaihteluvälin keskimääräistä arvoa τ = 2,2.

Partikkelin huokoisuus voidaan määrittää yhtälöllä (Salvador, 2003, s 3-4)

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{\mathrm{p}}}{\rho_{\mathrm{sol}}}, \tag{17}$$

missä	ρ_{p}	huokoisen partikkelin tiheys	[kg/m^3]
	ρ_{sol}	kiinteän aineen tiheys ilman huokosia	[kg/m^3].

Hapen diffuusiokerroin tietyssä lämpötilassa voidaan määrittää yhtälöllä (Incropera et al, 2007, s. 884):

$$D_{O_2,T} = D_{O_2,298K} \times \left(\frac{T}{298K} \right)^{3/2} . \tag{18}$$

Eri aineille diffuusiokertoimien arvoja referenssilämpötilassa on taulukoitu kirjallisuuteen. Hapelle diffuusiokertoimen arvo referenssilämpötilassa on $D_{O_2,\,298K} = 17{,}8 \times 10^{-6}\,\mathrm{m^2/s}$ (Niemi, 2010, s. 17)

Knudsenin diffusiviteetti määritellään seuraavasti (Salvador, 2003, s 3-4)

$$D_{Knu} = \frac{d_{pore}}{3} \left(\frac{8RT}{\pi M_{O_2}} \right)^{1/2} , \tag{19}$$

missä	d_{pore}	keskimääräinen huokosen halkaisija	[m]
	M_{O_2}	hapen moolimassa	[g/mol].

Knutsenin diffusiviteetin yhtälössä ilmenevä keskimääräinen huokosen halkaisija voidaan määrittää yhtälöllä (Salvador, 2003, s 3-4):

$$d_{pore} = \frac{4\varepsilon}{\rho_p s} . \tag{20}$$

Ominaispinta-ala on määritetty aiemmin kappaleessa 3.2 yhtälön 12 avulla. Seuraavaan taulukoon 1 on koottu arvot, joita käytetään efektiivisen diffuusiokertoimen laskemisessa. Oletetaan palamisen tapahtuvan 800 K lämpötilassa. Oletetaan myös, että palaminen on edennyt puoleen väliin, jolloin hiilen konversioaste saa arvon 0,5.

Taulukko 1. Efektiivisen diffusiviteetin määrityksessä tarvittavat alkuarvot.

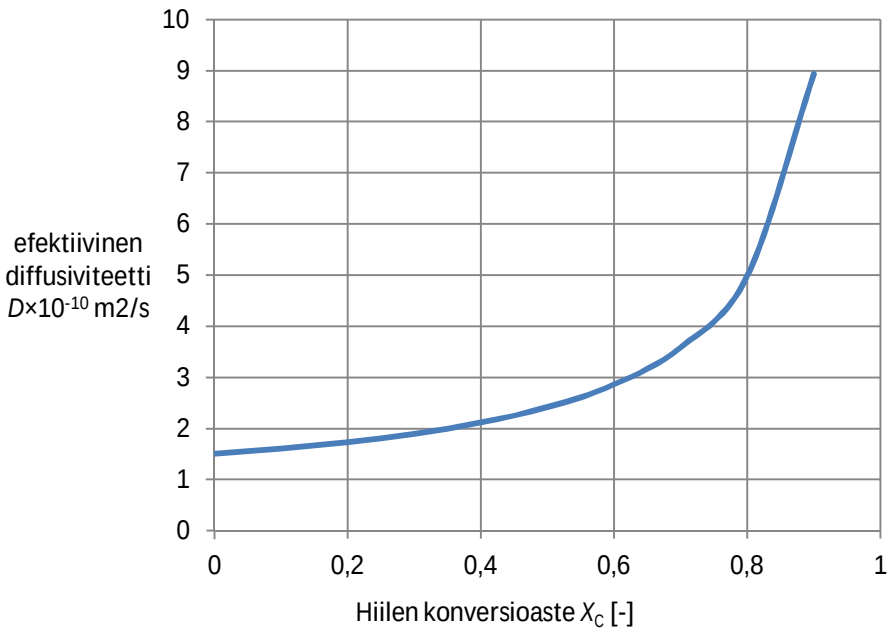
Symboli	Alkuarvo	Lähde
T	800 K	Oletus
ρ_{sol}	1950 kg/m^3	Incropera et al, 2007, s. 933
ρ_p	1800 kg/m^3	Oletus
ε	0,0769	Yhtälö 17
τ	2,2	Sadhukan et al, 2009, s. 304
s_0	1×10^8 m^2/m^3	Oletus
X_C	0,5	Oletus
ψ	0,8	Oletus
s	$6{,}23\times10^7$ m^2/m^3	Yhtälö 12
d_{pore}	$5{,}88\times10^{-11}$ m	Yhtälö 20
M_{O_2}	32 g/mol	MAOL-taulukkokirja
D	$7{,}82\times10^{-5}\,\mathrm{m^2/s}$	Yhtälö 18
D_{Knu}	$6{,}92\times10^{-9}$ m^2/s	Yhtälö 19

Taulukon 1 arvoilla saadaan efektiivisen diffuusiokertoimen arvoksi yhtälöllä 16 $D_{\mathrm{eff,O_2}} = 2{,}42\times10^{-10}\,\mathrm{m^2/s}$.

4.1.2 Efektiivisen diffusiviteetin riippuvuus hiilen konversioasteesta

Aiemmin todettiin efektiivisen diffusiviteetin riippuvuus lämpötilasta ja paineesta. Lämpötilariippuvuutta merkittävämpää kuitenkin on diffuusiokertoimen riippuvuus hiilen konverioasteesta. Hiilen konversioaste on alussa 0, kun palaminen ei ole vielä alkanut. Tämän jälkeen konversioaste kasvaa palamisen edetessä ja saa arvon 1, kun palaminen on edennyt loppuun. Hiilen konversioasteen vaikutus hapen diffuusiokertoimeen huomioidaan ominaispinta-alan yhtälön (12) avulla.

Seuraavaksi tullaan tarkastelemaan hapen efektiivisen diffuusiokertoimen riippuvuutta hiilen konversioasteesta. Kaikki muut arvot pidetään taulukon 1 mukaisena, mutta ainoastaan hiilen konverioastetta X_C muutetaan välillä X_C = 0 … 0,9. Kuvassa 8 on piirretty kuvaaja, jossa ilmenee efektiivinen diffusiviteetti konverioasteen funktiona.

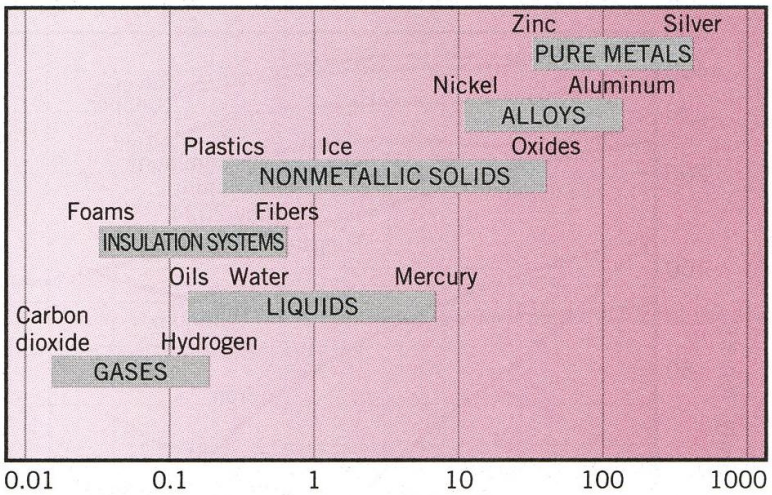


Kuva 9. Efektiivinen diffusiviteetti hiilen konverioasteen funktiona.

Kuvaajasta 9 nähdään, että diffusiviteetti kasvaa hiilen konversioasteen kasvaessa. Aluksi kasvu on hidasta. Kun konversioaste on saavuttanut arvon 0,6, alkaa hapen diffuusiokertoimen arvo kasvaa nopeasti saavuttaen konversioasteen arvon 0,9 kohdalla arvon $D_{\mathrm{eff,O2}} = 9 \times 10^{-10}\ \mathrm{m^2/s}$.

4.2 Lämmönjohtumiskerroin

Lämmönjohtumiskerroin kuvaa nimensä mukaan aineen kykyä siirtää lämpöä. Mitä suurempi lämmönjohtumiskerroin on, sitä paremmin lämpö siinä siirtyy. Esimerkiksi eristeenä käytetään aineita, joilla on pieni lämmönjohtumiskerroin. Lämmönjohtavuuskerroin aineelle on riippuvainen sen lämpötilasta ja olomuodosta. Kuvassa 10 on esitetty lämmönjohtumiskertoimien arvoja eri aineille (Incropera et al, 2007, s. 61).



Kuva 10. Lämmönjohtumiskertoimen arvoja eri aineille. (Incropera et al, 2007, s. 61)

Kuvasta 10 voi havaita, kuinka erityyppiset aineet voidaan luokitella lämmönjohtavuuden perusteella. Kaasuilla on huonoin lämmönjohtumiskyky, kun taas metallit johtavat hyvin lämpöä. Kuvasta ei voi havaita aineen lämpötilan vaikutusta sen lämmönjohtuvuuteen. Seuraavaksi tullaan tarkastelemaan lämmönjohtavuuskertoimen lämpötilariippuvuutta hiilipartikkelille.

4.2.1 Efektiivinen lämmönjohtumiskerroin

Oletetaan huokoisen partikkelin koostuvan kiinteästä hiilestä ja huokoisista, joissa on kaasumaista ilmaa. Tällöin saadaan efektiivinen lämmönjohtumiskerroin huokoiselle hiilipartikkelille seuraavasti (Zhang et al, 2006, s. 370):

$$\lambda_{\mathrm{eff}} = (1-\varepsilon)\lambda_{\mathrm{C}} + \varepsilon\lambda_{\mathrm{a}} . \tag{21}$$

Lämmönjohtumiskertoimet hiilelle λ_{C} ja ilmalle λ_{a} voidaan määrittää kirjallisuutta apuna käyttäen. Taulukkoon 2 on kerätty hiilen ja ilman lämmönjohtuvuuskertoimia eri lämpötiloissa.

Taulukko 2. Lämmönjohtuvuuskertoimia hiilelle ja ilmalle eri lämpötiloissa. (Incropera et al, 2002, s. 933&941)

Lämpötila [K]	λ_C [W/m K]	λ_a 10^{-3} [W/m K]
400	1,89	33,8
600	2,19	46,9
800	2,37	57,3
1000	2,53	66,7
1200	2,84	76,3
1500	3,48	100

Taulukon 2 arvoista voidaan havaita, että kiinteälle hiilelle lämmönjohtumiskertoimien arvot ovat monta kertaluokkaa suurempia kuin kaasumaiselle ilmalle. Määritellään seuraavaksi efektiivinen lämmönjohtumiskerroin huokoiselle hiilipartikkelille silloin kun se on 800 K lämpötilassa. Käytetään laskennassa taulukon 3 alkuarvoja.

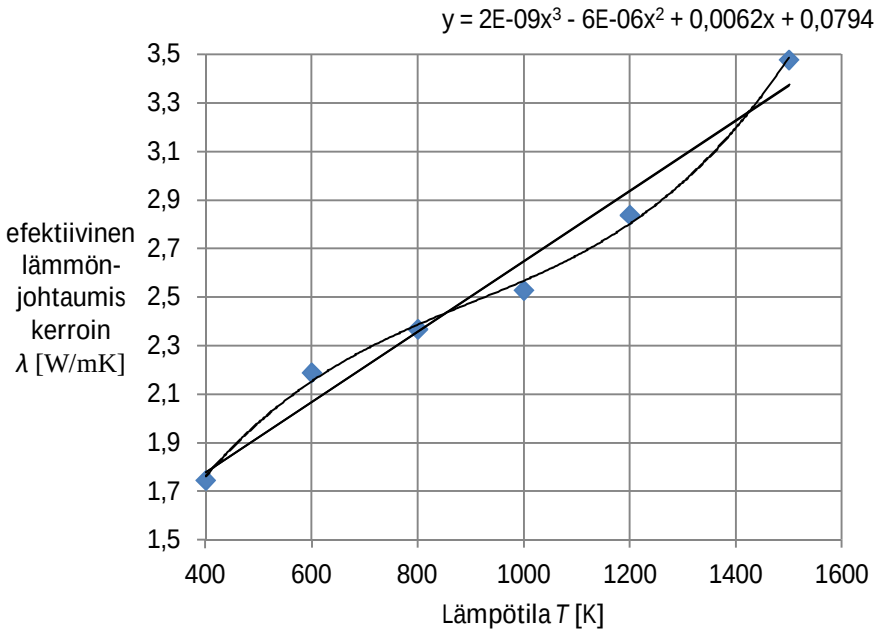
Taulukko 3. Efektiivisen lämmönjohtumiskertoimen määrityksessä tarvittavat alkuarvot.

Symboli	Alkuarvo	Lähde
T	800 K	Oletus
ε	0,0769	Yhtälö 15
λ_c	2,37 W/m K	Taulukko 2
λ_a	$57{,}3\times10^{-3}$ W/m K	Taulukko 2

Sijoittamalla taulukon 3 arvot yhtälöön 21 saadaan efektiiviseksi lämmönjohtumiskertoimeksi $\lambda_{\mathrm{eff}} = 2{,}22\mathrm{W/mK}$. Huomataan, että efektiivinen lämmönjohtumiskerroin on hyvin lähellä vastaavassa lämpötilassa määritettyä hiilen lämmönjohtumiskerrointa, jolloin voidaan todeta ilman lämmönjohtumisen olevan hyvin vähäistä verrattuna hiilen lämmönjohtumiskertoimeen.

4.2.2 Efektiivisen lämmönjohtumiskertoimen lämpötilariippuvuus

Seuraavaksi tullaan tarkastelemaan efektiivisen lämmönjohtumiskertoimen lämpötilariippuvuutta. Kuvaan 11 on piirretty efektiivinen lämmönjohtavuuskerroin huokoiselle hiilipartikkelille lämpötilan funktiona.



Kuva 11. Efektiivinen lämmönjohtumiskerroin lämpötilan funktiona.

Kuvaajasta 11 voidaan havaita, että edelleen efektiivinen lämmönjohtumiskerroin kasvaa lämpötilan noustessa. Lisäksi efektiivinen lämmönjohtumiskerroin ei kasva lineaarisesti lämpötilan funktiona vaan efektiivisen lämmönjohtumisen arvot seurailevat hyvin kolmannen asteen käyrää, jonka yhtälö on muotoa

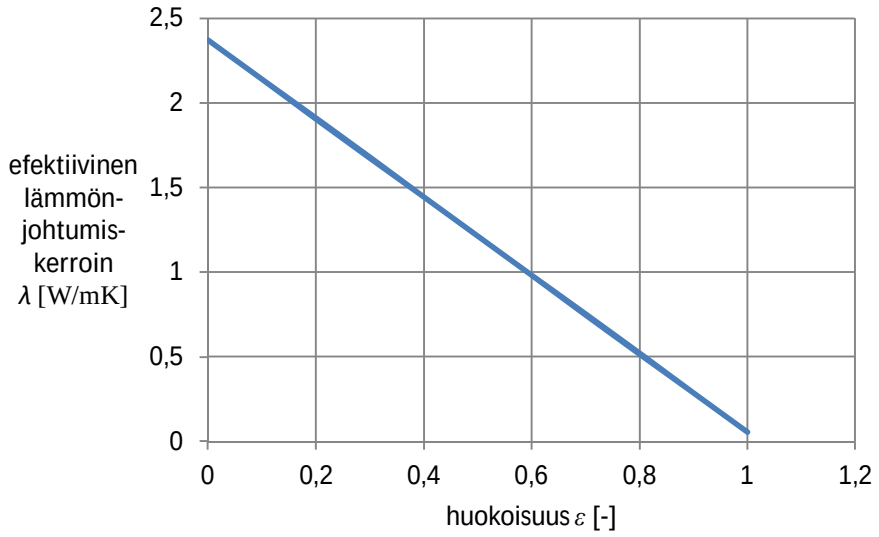
$$y = 2\times10^{-9}x^3 - 6\times10^{-2}x^2 + 0{,}0062x + 0{,}0794. \qquad (22)$$

Efektiivinen lämmönsiirtokerroin voidaan siis approksimoida käyrän yhtälön avulla siten, että sijoitetaan haluttu lämpötila muuttujan x paikalle. Toisin sanoen lämpötilassa T = 1000 K yhtälön 20 avulla saadaan efektiiviseksi lämmönjohtumiskertoimeksi $y = \lambda_{\text{eff}} = 2{,}57\text{W/mK}$. Verrattaessa laskemalla approksimoitua lämmönjohtumiskertoimen arvoa kuvan 11 vastaavaan arvoon, huomataan, ettei approksimaatio aiheuta suurta virhettä.

4.2.3 Efektiivisen lämmönjohtumiskertoimen riippuvuus huokoisuudesta

Partikkelin sisällä olevat huokoiset kasvavat hiilen palamisen edetessä. Seuraavaksi tullaan tarkastelemaan efektiivisen lämmönjohtumiskertoimen arvoa ja miten se muuttuu partikkelin huokoisuuden kasvaessa. Käytetään taulukon 3 arvoja siten, että ainoastaan

huokoisuuden arvo muuttuu välillä $\varepsilon = 0 \ldots 1$. Piirretään kuvaan 12 partikkelin efektiivisen lämmönjohtumiskertoimen arvo partikkelin huokoisuuden funktiona.



Kuva 12. Efektiivinen lämmönjohtavuus huokoisuuden funktiona.

Kuvasta 12 nähdään, että partikkelin efektiivinen lämmönjohtumiskerroin on kääntäen verrannollinen partikkelin huokoisuuteen. Lämmönjohtavuuskertoimen arvo siis laskee huokoisuuden kasvaessa. Tämä johtuu siitä, että huonommin lämpöä johtavan ilman osuus partikkelissa kasvaa. Verrattaessa kuvasta 12 saatavaa arvoa taulukossa 2 annettuihin lämmönjohtumiskertoimen arvoihin huomataan, että lämmönjohtavuuden arvo lähestyy hiilen lämmönjohtumiskertoimen arvoa kun huokoisuuden arvo lähestyy 0. Vastaavasti huomataan, että huokoisuuden lähestyessä arvoa 1 lämmönjohtavuuden arvo lähenee ilman lämmönjohtumiskertoimen arvoa.

5 CASE: JÄÄNNÖSHIILEN PALAMISMALLI

Tässä kappaleessa tullaan käsittelemään bitumin palamista soveltavaa mallia. Aikaisemmin kappaleessa 3.2 todettiin jäännöshiilen palamisen olevan palamisprosessia rajoittava tekijä, jolloin seuraavassa palamismallissa ei tulla huomioimaan kuivumista, pyrolyysiä ja haihtuvien aineiden syttymistä. Näin ollen palamisen mallissa huomioidaan ainoastaan jäännöshiilen palaminen.

Palamismallin kuvaamisessa käytetään hyväksi aiemmin esitettyä teoriaa palamisesta, lämmön- ja aineensiirrosta sekä aineominaisuuksista. Jotta saadaan mallista helposti laskettava, on tehtävä joitakin oletuksia, jotka esitetään tämän kappaleen yhteydessä. Lopuksi tullaan tarkastelemaan saatuja tuloksia ja arvioimaan laskentaan vaikuttavia virheitä.

5.1 Mallin kuvaus

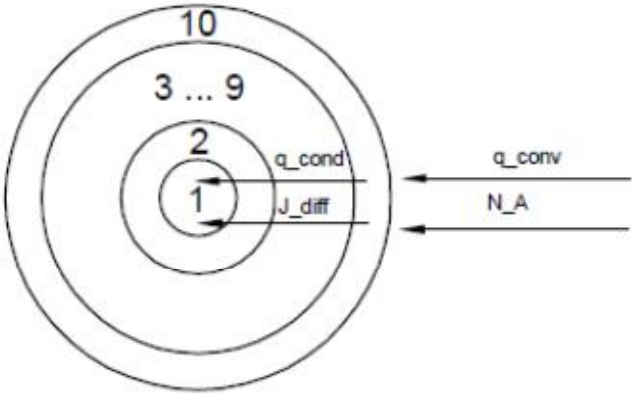
Partikkelin palamisen mallintaminen edellyttää yksinkertaistavia oletuksia, jotka tehdään kuitenkin siten, että palamisen mallintamisen idea tulee ymmärretyksi. Oletetaan huokoisen ja pallon muotoisen bitumisen hiili partikkelin lämpötilan olevan 527 °C = 800 K ja partikkelia ympäröivän ilman lämpötila on 1000 K. Mallinnettaessa partikkelin palamista, käytetään *shrinking core* – mallia, kuitenkin sillä poikkeuksella, että partikkelin tiheys oletetaan vakioksi. Rikin ja typen reaktioiden merkitys tässä tapauksessa oletetaan olemattomaksi ja keskitytään vain hiilen heterogeeniseen palamisreaktioon (R1), joka on aiemmin esitetty kappaleessa 3.2.1.

Mallin yksinkertaistamiseksi tehdään seuraavat oletukset:

- yksidimensioinen aineen- ja lämmönsiiro
- huomioidaan johtuminen ja konvektiivinen lämmönsiirto (säteily jätetään huomiotta)
- huomioidaan diffusiivinen ja konvektiivinen aineensiirto
- reaktioentalpia oletetaan vakioksi
- tiheys ja ominaislämpökapasiteetti oletetaan vakioksi.

Jatkossa tullaan tekemään tapauskohtaisesti lisää yksinkertaistavia oletuksia, jotka tullaan esittelemään asian yhteydessä.

Jaetaan hiilipartikkeli kuvan 13 mukaisesti kymmeneen laskentaelementtiin. Kuvaan on myös piirretty huomioitavat aine- ja lämpövirrat. Numeerisena laskentamenetelmän käytetään implisiittistä differenssimenetelmää. Eri laskentamenetelmien tarkempi kuvaus jätetään tämän tutkimusraportin laajuudessa käsittelemättä.



Kuva 13. Partikkelin jakaminen laskentaelementteihin ja käsiteltävät aine- ja lämpövirrat.

5.2 Massan säilyvyysyhtälö

Massansiirron differentiaaliyhtälö (23) hapen diffuusiolle huokoisen partikkelin läpi voidaan kirjoittaa muotoon (Manovic et al, 2007, s. 907):

$$\frac{\partial c_{\mathrm{O}_2}}{\partial t} = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 D_{\mathrm{eff},\mathrm{O}_2} \frac{\partial c_{\mathrm{O}_2}}{\partial r} \right) + \sum v_1 \Re_1 \,, \tag{23}$$

missä	t	aika	[s]
	r	etäisyys partikkelin keskipisteestä	[m].

Massansiirron differentiaaliyhtälössä (23) oikean puolen ensimmäinen termi on diffuusiotermi, johon sisältyvä efektiivinen diffuusiokerroin kuvaa hapen diffuusiota partikkelin läpi. Toinen termi oikealla on lähdetermi, joka huomioi kemiallisista reaktioista aiheutuvat muutokset. (Manovic et al, 2007, s. 907) Diskretoidaan hapen diffuusiolle esitetty differentiaaliyhtälö (23), jolloin saadaan hapen konsentraatio laskentaelementille seuraavasti:

$$c^{new} = c_{n,\mathrm{O}_2} + Fo\left(c_{n-1,\mathrm{O}_2} + c_{n+1,\mathrm{O}_2} - 2c_{n,\mathrm{O}_2} \right) + \Re_1 \Delta t \,, \tag{24}$$

missä	Fo	Fourierin luku	[-].

Differentiaaliyhtälön johtaminen ratkaistavaan muotoon on esitetty liitteessä 4. Alaindeksi *n* kuvaa laskentaelementtiä. Yläindeksillä *new* tarkoitetaan iteraatiokierrokselta saatua uutta arvoa, joka sijoitetaan aina seuraavalla iteraatiokierroksella c_n arvoksi.

Keskimmäinen ja uloin elementti asettavat hiukan erilaiset reunaehdot ja hapen diffuusioyhtälö tulee näillä laskentaelementeille erilaiseen muotoon. Laskettaessa hapen konsentraatiota keskimmäiselle elementille yksidimensioisessa tapauksessa, voi kuvasta 13 havaita, että $c_{\mathrm{O}_2,n+1} = c_{\mathrm{O}_2,n-1}$, jolloin hapen konsentraatio saadaan laskettua yhtälöllä:

$$c^{new} = c_{n,\mathrm{O}_2} + Fo\left(2c_{n+1,\mathrm{O}_2} - 2c_{n,\mathrm{O}_2}\right) + \Re_1 \Delta t\,. \tag{25}$$

Kuvasta 13 voi havaita, että uloimmalle laskentaelementille $c_{n+1} = 0$. Partikkelin ulkopuolelle syntyy rajakerros, jonka läpi happea siirtyy konvektiivisen aineensiirron myötä. Uloimman elementin yhtälöön lisätään konvektiivista aineensiirtoa kuvaava termi, jolloin saadaan yhtälö muotoon:

$$c^{new} = c_{n,\mathrm{O}_2} + Fo\left(c_{n-1,\mathrm{O}_2} - 2c_{n,\mathrm{O}_2}\right) + \Re_1 \Delta t + h_m A_s \left(c_{\mathrm{O}_2,\infty} - c_{\mathrm{O}_2,\mathrm{s}}\right). \tag{26}$$

Laskennassa hapen konsentraatio partikkelin pinnalla oletetaan olevan sama, kuin edellisen iteraatiokierroksen hapen konsentraation arvo partikkelin reunaelementissä, eli $c_{\mathrm{O}_2,\mathrm{s}} = c_{10}$.

5.3 Energian säilyvyysyhtälö

Manovic et al (2007, s. 907) määrittelevät lämmönsiirron säilymisyhtälön huokoiselle, pallon muotoiselle partikkelille yhtälön 27 mukaan.

$$\rho_{\mathrm{p}} c_{\mathrm{p,C}} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \lambda_{\mathrm{eff}} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \sum H_{\mathrm{CO}_2} \Re_1\,, \tag{27}$$

missä $c_{\mathrm{p,C}}$ ominaislämpö hiilipartikkelille [J/kgK].

Yhtälössä 27 vasemman puolen ensimmäinen termi kuvaa lämmönsiirtoa huokoisen hiilipartikkelin lävitse. Toinen termi on lähdetermi, joka huomioi hiilidioksidin kemiallisen reaktion aiheuttaman lämpöenergian muutoksen partikkelissa. (Manovic et al, 2007, s. 907)

Diskretoidaan partikkelin lämmönsiirrolle esitetty differentiaaliyhtälö (27), jolloin saadaan määritettyä lämpötila laskentaelementille seuraavasti:

$$T^{\text{new}} = T_n + \frac{\Delta t}{\rho_{\text{p}} c_{\text{p}}} \left(\frac{\lambda_{\text{eff}} r_{n+1}^2}{r_n^2} \frac{T_{n+1} - T_n}{\Delta r} + \frac{\lambda_{\text{eff}} r_{n-1}^2}{r_n^2} \frac{T_{n-1} - T_n}{\Delta r} + H_{\text{CO}_2} \Re_1 \right). \quad (28)$$

Kuten hapen konsentraatiolle, myös lämpötilalle keskimmäinen ja uloin laskentaelementti poikkeavat hiukan yhtälöstä 28. Oletetaan keskimmäinen elementti eristetyksi, jolloin reunaehdoksi voidaan asettaa $\frac{\lambda_{\text{eff}} r_{n-1}^2}{r_n^2} \frac{T_{n-1} - T_n}{\Delta r} = 0$. Nyt saadaan keskimmäiselle elementille lämpötilan yhtälöksi

$$T^{\text{new}} = T_n + \frac{\Delta t}{\rho_{\text{p}} c_{\text{p}}} \left(\frac{\lambda_{\text{eff}} r_{n+1}^2}{r_n^2} \frac{T_{n+1} - T_n}{\Delta r} + H_{\text{CO}_2} \Re_1 \right). \quad (29)$$

Lämpöä ei johdu uloimman elementin reunan yli, jolloin reunaehdoksi asetetaan $\frac{\lambda_{\text{eff}} r_{n+1}^2}{r_n^2} \frac{T_{n+1} - T_n}{\Delta r} = 0$. Lämpöä siirtyy kuitenkin uloimpaan elementtiin konvektiivisen lämmönsiirron johdosta partikkelia ympäröivästä ilmasta. Konvektiivinen lämmönsiirto huomioiden uloimmalle elementille lämpötilan yhtälöksi saadaan:

$$T^{\text{new}} = T_n + \frac{\Delta t}{\rho_{\text{p}} c_{\text{p}}} \left(\frac{\lambda_{\text{eff}} r_{n-1}^2}{r_n^2} \frac{T_{n-1} - T_n}{\Delta r} + hA_s \left(T_s - T_\infty \right) + H_{\text{CO}_2} \Re_1 \right). \quad (30)$$

6 PARTIKKELIKOON VAIKUTUS MASSAN JA ENERGIANSIIRTOON

Seuraavaksi tullaan tarkastelemaan partikkelikoon vaikutusta hapen tunkeutumaan ja lämmönjohtumiseen partikkelin sisällä kappaleessa 5 esitetyn palamisen mallin mukaan.

Partikkelin halkaisijana käytetään 0,2 mm ja 1,6 mm. Laskenta suoritetaan Excel taulukkolaskentaohjelmalla, jonka on alustanut tämän työn ohjaaja Ari Vepsäläinen.

6.1 Partikkelikoon vaikutus massan siirtoon ja palamisvyöhykkeeseen

Määritetään hapen tunkeutuma huokoisen hiilipartikkelin sisälle. Toisin sanoen tullaan määritetään hapen konsentraatio partikkelin eri laskentaelementeissä, ja piirretään sitä vastaava käyrä eri ajanhetkillä. Oletetaan partikkelin lämpötila tässä tapauksessa tasaiseksi.

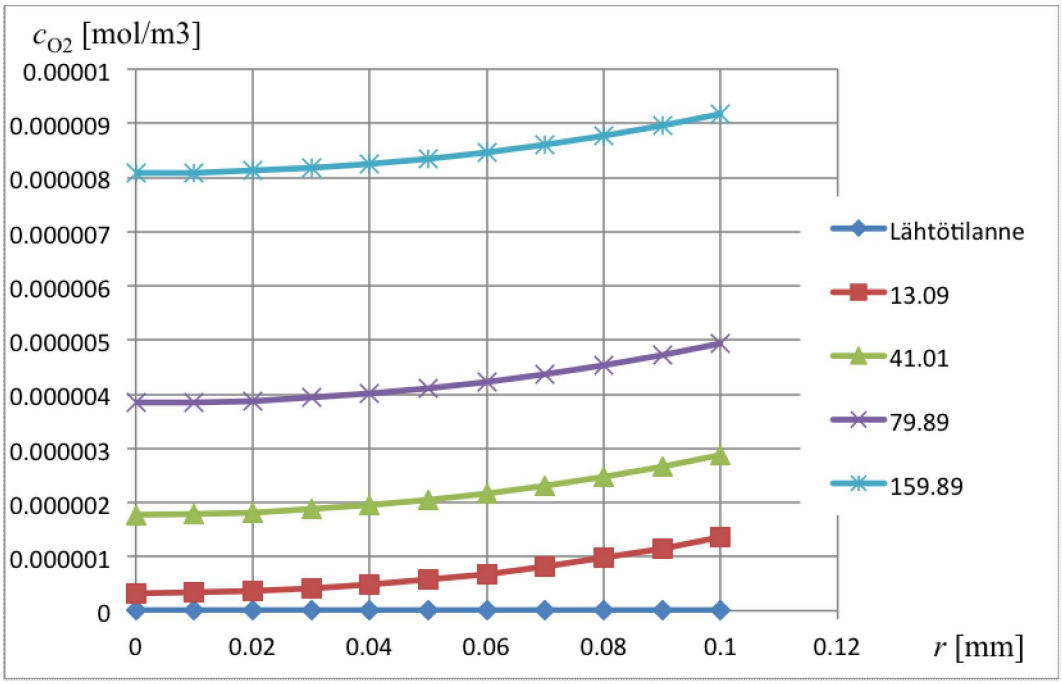
Laskennassa käytetyt arvot ovat taulukossa 4. Oletetaan palamisen tapahtuvan lämpötilassa T = 800 K. Lisäksi oletetaan laskennan aikana hapen efektiivisen diffusiviteetin olevan vakio, vaikka kappaleessa 4.1.2 todettiinkin sen olevan sekä lämpötilasta että hiilen konversiosta riippumaton. Käytetään hapen diffuusiokertoimelle arvoa, joka on määritetty aikaisemmin lämpötilassa T = 800 K ja X_C = 0,5. Oletetaan hapen moolisen osuuden olevan $\chi_{O_2} = 0{,}1$.

Taulukko 4. Hapen konsentraation laskennassa käytetyt alkuarvot.

Symboli	Alkuarvo	Lähde
T	800 K	Oletus
D_{eff}	$2{,}42 \times 10^{-10}\,\mathrm{m^2/s}$	yhtälö 16
Δr	0,2 mm 0,8 mm	Oletus
Δt	0,004 s	Oletus
A_i	25,42 mol/m^2 s	Manovic et al, 2007, s. 908
E_i	179,4 kJ/mol	Manovic et al, 2007, s. 908
k_1	4,9×10^{-8} mol/m^{2}s	yhtälö 14
χ_{O_2}	0,1	Oletus
s	6,23×10^7 m^2/m^3	Yhtälö 12
h_m	0,89 m/s 0,17 m/s	Liite 1
$c_{O_2,\infty}$	2,53 mol/m^3	Liite 5

Laskennassa käytetään aika-askeleen arvoa Δt = 0,004 ja edetään kunnes aikaa on kulunut 160 s. Ajan hetkellä t = 0 s oletetaan, ettei partikkelissa ole happea, jolloin käytetään hapen

konsentraatiolle alkuarvona jokaisessa laskentaelementissä $c^*_{O_2} = 0$. Laskennan aikana verrattaessa kahta eri partikkelikokoa vain partikkelin koon arvoa muutetaan ja loput arvot pysyvät taulukon 4 mukaisina. Suoritetaan laskenta ensin pienemmälle partikkelille. Saadut tulokset ovat kuvassa 14.

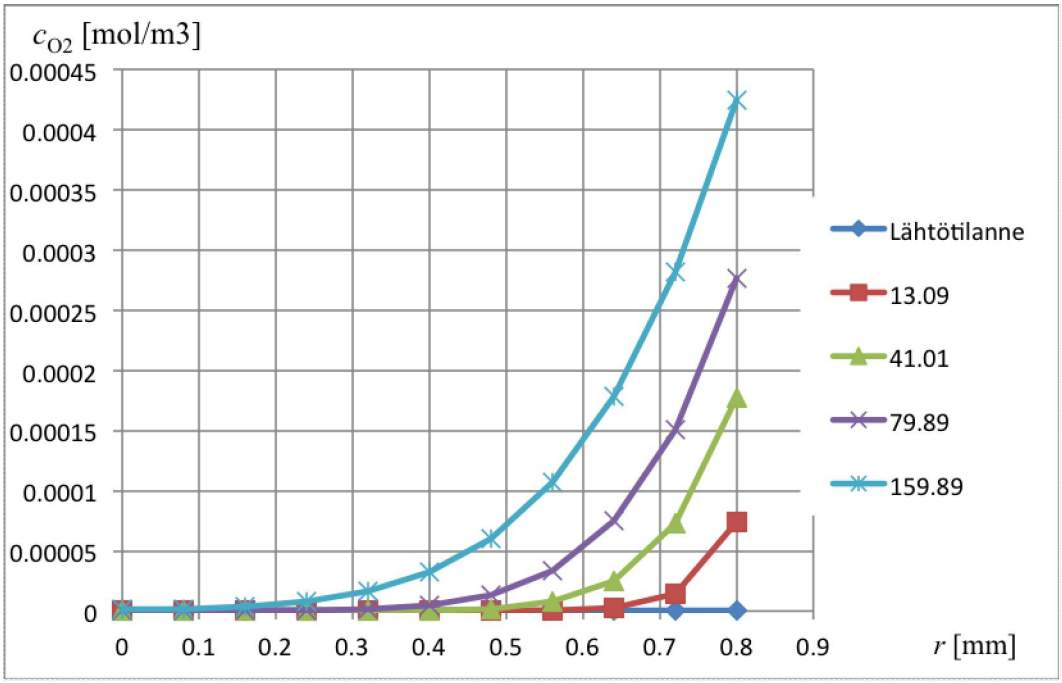


Kuva 14. Hapen konsentraatio partikkelissa paikan funktiona, kun partikkeli säde on Δr = 0,1 mm.

Kuvaajaan 14 on piirretty hapen konsentraatio partikkelissa säteittäisen paikan funktiona ajan hetkillä 0 s; 13,09 s; 79,89 s ja 159,89 s. Huomataan, että ajan kuluessa hapen tunkeuma partikkelin keskelle kasvaa. Kun aikaa on kulunut n. 160 sekuntia hapen konsentraatio on kasvanut partikkelin keskellä nollasta arvoon $c_{O2} = 8 \times 10^{-6}$ mol/m^3.

Lisäksi huomataan, että partikkelin sisälle muodostuu vain pieni konsentraatiogradientti, jolloin happi on tasaisesti jakautunut partikkeliin ja tällöin hiilen heterogeeniset reaktiot tapahtuvat tasaisesti partikkelin sisällä. Tällöin diffuusio on nopeaa reaktionopeuteen verrattuna ja palamista rajoittaa ainoastaan kemiallinen kinetiikka, jonka vuoksi palamisen katsotaan kuuluvan palamisvyöhykkeeseen I. Palamisvyöhykkeitä käsiteltiin aiemmin kappaleessa 3.2.

Seuraavaksi suoritetaan laskenta suuremmalle partikkelille. Laskennassa saadut tulokset ovat kuvassa 15.



Kuva 15. Hapen konsentraatio partikkelissa paikan funktiona, kun partikkeli säde on Δr = 0,8 mm.

Kuvaan 15 on piirretty hapen konsentraatio partikkelissa säteittäisen paikan funktiona samoilla ajanhetkillä, kuin pienemmän partikkelin tapauksessa. Huomataan, että partikkeliin muodostuu konsentraatiogradientti keskustan ja reunan välille. Konsentraatioero tulee sitä selvemmin esille, mitä kauemmin aikaa kuluu. Vaikka n. 160 sekunnin kohdalla palaminen on reunalla edennyt jo pitkälle ja hapen konsentraatio on saavuttanut arvon c_{O2} = 4,5 × 10^{-4} mol/m^3 niin happi ei ole vielä saavuttanut partikkelin keskustaa.

Hapen konsentraatiojakauman perusteella voidaan palamisen katsoa kuluvan tässä tapauksessa palamisvyöhykkeeseen II, jossa sekä kemiallinen kinetiikka että diffuusio rajoittavat palamista. Hapen keskiosassa palamista rajoittaa hapen diffuusio ja reunemmalle siirryttäessä kemiallinen kinetiikka on palamista rajoittava tekijä. Konsentraatiogradientista johtuen hiilen heterogeeniset reaktiot eivät tapahdu tasaisesti partikkelissa, vaan reaktiot käynnistyvät partikkelin reunaosissa aiemmin ja etenevät nopeammin.

Verrattaessa kuvia 14 ja 15 toisiinsa voidaan havaita partikkelin koon merkityksen hapen tukeumaan. Pienellä partikkelilla happi tunkeutuu hyvin partikkeliin, joka mahdollistaa

sen, että palamisen heterogeeniset reaktiot tapahtuvat koko partikkelin alueella melko tasaisesti. Isolla partikkelikoolla happi ei tunkeudu yhtä hyvin partikkelin keskustaan, jolloin palamisen heterogeeniset reaktiot tapahtuvat partikkelin pinnalla tai sen läheisyydessä.

Mikäli partikkelikokoa kasvatettaisiin edelleen, happi ei tunkeutuisi partikkelin keskustaan juuri lainkaan ja palamisen heterogeeniset reaktiot tapahtuisivat vain partikkelin pintaosissa. Tällöin palaminen siirtyy palamisvyöhykkeelle III, jota rajoitta partikkelin rajakerrosdiffuusio.

6.3 Partikkelikoon vaikutus lämmönsiirtoon

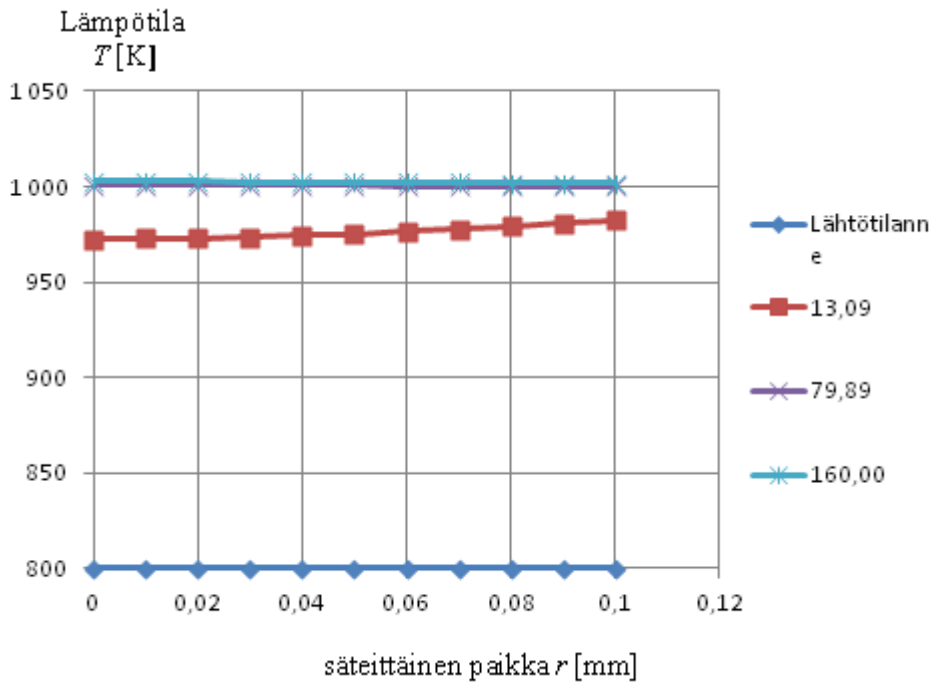
Seuraavaksi määritetään lämpötilajakauma partikkelille. Määritetään partikkelin lämpötila kullekin laskentaelementille ja piirretään sitä vastaava käyrä eri ajan hetkillä. Käytetään tarkastelussa samoja partikkelikokoja, kuin aiemmassa tapauksessa, jossa määritettiin hapen tunkeuma partikkeliin.

Oletetaan nyt, että koko hiilipartikkelin lämpötila alussa (t = 0 s) on T^* = 800 K, josta lämpötila alkaa nousta ympäröivän ilman lämpötilan vaikutuksesta, joka on T_∞ = 1000 K. Efektiivinen lämmönjohtavuus muuttuu lämpötilan funktiona laskennan edetessä ja sen lämpötilariippuvuus on määritetty kappaleessa 4.2.2. Oletetaan reaktioentalpian pysyvän vakiona palamisen ajan, vaikka aiemmin kappaleessa 3.2.3 todettiinkin sen olevan lämpötilasta riippuvainen. Hapen tunkeuman määrittämisen yhteydessä reaktionopeus on määritetty hapen moolisen osuuden avulla, jolloin lämpötilajakauman laskennassa tulee huomioitua aiemmin määritetty hapen konsentraation kasvu palamisen edetessä. Muut laskennassa käytetyt arvot ovat taulukossa 5.

Taulukko 5. Lämpötilan laskennassa käytetyt alkuarvot.

Symboli	Alkuarvo	Lähde
Δt	0,004 s	Oletus
Δr	0,1 mm	Oletus
	0,8 mm	
ρ_p	1800 kg/m^3	Oletus
c_p	709 J/kgK	Incropera et al, 2007, s. 933
H_{CO_2}	- 368,104MJ/ kmol	yhtälö 13
h	927,3 W/m^{2}K 181,3 W/m^{2}K	Liite 1

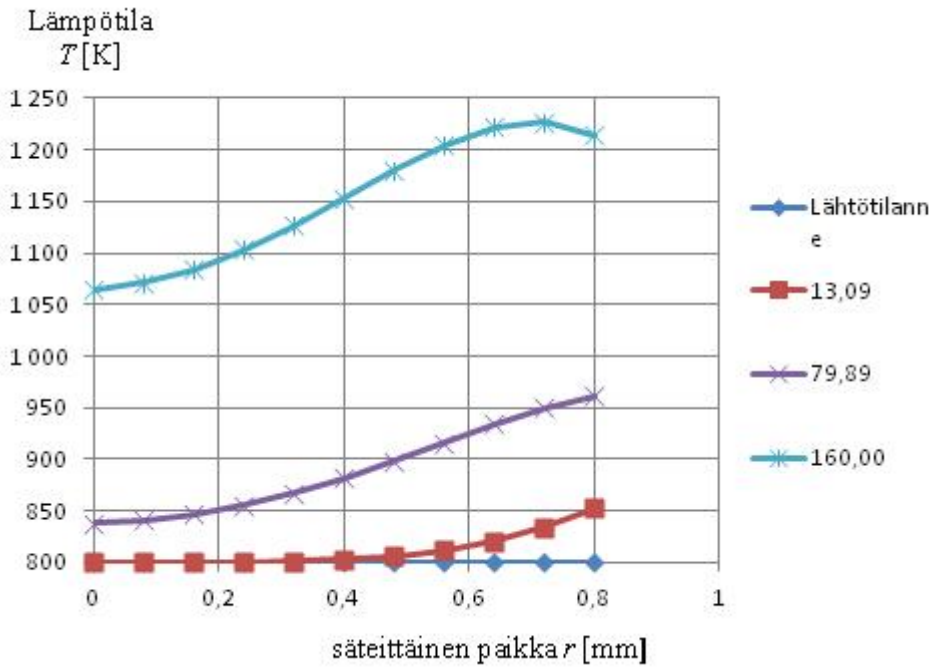
Vastaavasti, kuten hapen konsentraatiota määritettäessä, käytetään aika-askeleen arvoa Δt = 0,004 s ja edetään, kunnes aikaa on kulunut 160 s. Pidetään alkuarvot taulukon 5 mukaisina, ainoastaan partikkelin kokoa muutetaan. Suoritetaan laskenta ensin pienemmälle partikkelille ja saadut tulokset ovat kuvassa 16.



Kuva 16. Partikkelin lämpötila paikan funktiona, kun partikkeli säde on Δr = 0,1 mm.

Pienellä partikkelilla lämpötila on jakautunut tasaisesti partikkeliin, jolloin partikkeli on keskeltä yhtä lämmin kuin reunalta. Lisäksi partikkelin lämpiää n. 80 sekunnin aikana kauttaaltaan ympäristön lämpötilaan T_∞ = 1000K.

Seuraavaksi suoritetaan laskenta suuremmalle partikkelille. Laskennan tulokset ovat kuvassa 17.



Kuva 17. Partikkelin lämpötila paikan funktiona, kun partikkeli säde on Δr = 0,8 mm.

Isommalla partikkelilla lämpötila on jo selkeästi jakautunut partikkelin keskustan ja reunan välillä. 13,09 sekunnin aikana partikkelin keskusta ei ole lämminnyt lainkaan alkulämpötilasta, kun taas vastaavasti partikkelin reunalla lämpötila on noussut 850 K. 79,89 sekunnin kuluttua partikkelin keskusta on jo lämmennyt jonkin verran alkulämpötilasta ja reunan lämpötila on jo 960 K.

Kuvaajassa 17 on syytä kiinnittää huomiota ajan hetkellä 160 sekuntia piirrettyyn käyrään. Partikkelin lämpötila on kauttaaltaan jo lämpimämpi kuin ympäröivän ilman lämpötila. Tämä johtuu siitä, että hiilen palaminen on jo edennyt pitkälle partikkelin keskustaan synnyttäen siellä lämpöä hiilen heterogeenisten reaktioiden tuloksena. Siirryttäessä partikkelin keskeltä reunalle partikkelin lämpötila kasvaa edelleen, kunnes etäisyydellä 0,7 mm lämpötila alkaa laskea. Tämä johtuu siitä, että ympäröivä ilma jäähdyttää partikkelin reunaa konvektiivisen lämmönsiirron ansiosta.

Verrattaessa kuvia 16 ja 17 voidaan havaita partikkelikoon vaikuttavan merkittävästi lämpötilajakaumaan partikkelin sisällä. Suuremmalle partikkelille syntyy suurempi

lämpötilagradientti partikkelin sisälle kuin pienemmälle lämpötilagradienttia ei synny juuri lainkaan. Suuremman partikkelikoon kohdalla käsiteltiinkin jo hiilen heterogeenisten reaktioiden synnyttämän reaktiolämmön merkittävä vaikutus partikkelin lämpötilaan, joka aiheuttaa monimutkaisemman lämpötilajakauman partikkelin sisälle.

6.3 Laskentaan vaikuttavien virheiden arviointi

Laskennassa aiheutuvan virheen suuruutta on vaikea arvioida, sillä mitattua dataa ei ole käytössä. Laskennassa aiheutuneet virheet johtuvat tehdyistä yksinkertaistavista oletuksista. Partikkelille oletettiin, etteivät tiheys, ominaislämpökapasiteetti ja reaktioentalpia muutu, vaikka todellisuudessa ne muuttuvat lämpötilan funktiona. Myös hapen efektiivinen diffusiviteetti oletettiin vakioksi palamisen aikana, vaikka todellisuudessa se muuttuu sekä lämpötilan että hiilen konversioasteen funktiona. Sama oletus tehtiin myös efektiiviselle lämmönsiirtymiskertoimelle.

Oletettiin myös aineensiirto ja lämmönsiirto yksidimensioiseksi. Kehittyneet numeeriset laskentamenetelmät mahdollistavat myös palamisen mallintamisen kaksi- ja kolmedimensioisena, mutta ne vaativat huomattavasti enemmän laskentatehoa.

Kappaleessa 6.2 määritetyn hapen konsentraation arvo partikkelissa on virheellinen. Todellisuudessa arvojen tulisi lähestyä hapen konsentraation arvoa ilmassa, joka on $c_{\mathrm{O2},\infty} = 2,53 \mathrm{mol/m^3}$. Laskentamallin arvot ovat tähän verrattuna liian pienet; esimerkkinä hapen konsentraation arvo, joka on saatu pienelle partikkelille, kun palamista on kulunut 160 sekuntia ($c_{\mathrm{O2}} = 8 \times 10^{-6}$ mol/m^3). Voidaan todeta, että tältä osin sovellus, jolla malli on ratkaistu, ei toimi. Tärkeintä kuitenkin oli todeta partikkelikoon vaikutus palamisvyöhykkeeseen, joka tulee kuitenkin hyvin esille kuvaajista 14 ja 15.

7 JOHTOPÄÄTÖKSET JA YHTEENVETO

Tämän tutkimusraportin tarkoituksen oli käsitellä partikkelin palamiseen liittyvää teoriaa sekä tarkastella partikkelin koon vaikutusta palamisvyöhykkeeseen, hapen tunkeumaan ja partikkelin lämpötilajakaumaan. Esitettyjen tulosten perusteella tutkimusraportin tarkoituksenmukaiseen tavoitteeseen päästiin eli saatiin luotua yksikertainen yksittäistä hiilipartikkelin palamista kuvaava malli.

Palamismallin tulosten perusteella huomattiin partikkelikoon vaikuttavan mm. mille palamisvyöhykkeelle palaminen missäkin tapauksessa kuuluu ja edelleen mitkä tekijät palamista rajoittaa. Tästä tiedosta on hyötyä esimerkiksi tarkasteltaessa palamista kokonaisuutena ja suunniteltaessa palamisreaktoreita.

Tutkimuksen aikana selvisi, että palamisen mallintamisessa on omat haasteensa. Aivan kaikki palamiseen vaikuttavat tekijät on haastava huomioida. Tässäkin tapauksessa huomiotta jätettiin mm. säteily, joka on palamisen kannalta olennainen ilmiö. Toisekseen jätettiin huomioimatta parametrien riippuvuuksia aineominaisuuksista. Parametrit voivat olla riippuvaisia monista eri tekijöistä ja ne muodostavat joissain tapauksissa suljettuja ketjuja.

Yllä esitetyt haasteet luovat rajaehdot palamisen mallintamisen käytölle. Mallintamisella ei vielä päästä todellisiin arvoihin, joita esimerkiksi demonstraatiolaitoksissa kokeellisesti saadaan. Kuitenkin mallintamisen merkitys palamiseen liittyvissä tutkimuksissa tulee jatkossa kasvamaan.

LÄHTEET

Basu, Prabir. 2006. *Combustion and Gasifigation in fluidized bes.* Boca Raton, CRC: Taylor & Francis, 2006. ISBN 0-8493-3396-2.

Incropera, Frank; Dewitt, David; Bergman, Theodore; Lavine, Adrienne. 2007. *Fundamentals of Heat and Mass Transfer. Sixth edition.* Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2007. ISBN 978-0-471-45728-2.

Kilpinen, Pia. 2002. *Palamisen kemiaa*. Teoksessa: Raiko et al. (toim.) *Poltto ja palaminen*. Jyväskylä: Gummerus kirjapaino oy. 2002. ISBN 951-666-604-3. ss 60-78.

Kurki-Suonio, Ilmari. 2002. *Johdanto*. Teoksessa: Raiko et al. (toim.) *Poltto ja palaminen*. Jyväskylä: Gummerus kirjapaino oy. 2002. ISBN 951-666-604-3. ss 23-30.

Manovic, Vasilije; Komatina, Mirko; Oka, Simeon. 2007. *Modeling the temperature in coal char particle during fluidized bed combustion.* Fuel, 2007. ss. 905-914. Vuosik. 87.

Niemi, Harri. 2010. *Aineensiirtotekniikan perusteet.* Aineensiirtotekniikan perusteet – opintojakson kurssimateriaali. Lappeenranta, Lappeenrannan teknillinen yliopisto.

Raiko, Risto. 2002. *Palamisen termodynaamiset perusteet*. Teoksessa: Raiko et al. (toim.) *Poltto ja palaminen*. Jyväskylä: Gummerus kirjapaino oy. 2002. ISBN 951-666-604-3. ss 31-59.

Saastamoinen, Jukka. 2002. *Kiinteän polttoaineen palaminen ja kaasutus*. Teoksessa: Raiko et al. (toim.) *Poltto ja palaminen*. Jyväskylä: Gummerus kirjapaino oy. 2002. ISBN 951-666-604-3. ss 186-232.

Sadhukhan, Anup Kumar; Gupta, Parthapratim; Saha, Ranajit Kumar. 2009. *Modeling and Experimental Studies on Combustion Characteristics of Porous Coal Char: Volume reaction Model.* Teoksessa: International Journal of Chemical Kinetics, 2010. ss. 299-315. Vuosik. 42.

Salvador, Sylvian. 2003. *How do I estimate the heat released by combustion of a carbonaceous particle and the heat it loses to the surroundings?* IRF Online Combustion Handbook. Combustion file no: 268. ISSN 1607-9116.

Zhang, H.-F.; Ge, X.-S.; Ye, H.; Jiao, D.-S. 2006. *Heat conduction and storage characteristics of soil.* Applied Thermal Engineering, 2006. ss. 369-373. Vuosik. 23.

Öhman, Göran. 2002. *Lämmön- ja aineensiirtoa palamisen tarpeisiin*. Teoksessa: Raiko et al. (toim.) *Poltto ja palaminen*. Jyväskylä: Gummerus kirjapaino oy. 2002. ISBN 951-666-604-3. ss79-116.

Konvektiivisen lämmönsiirtokertoimen ja konvektiivisen aineensiirtokertoimen määrittäminen

Oletetaan ympäröivän ilman virtausnopeuden olevan u_∞ = 2 m/s ja lämpötilan T_∞ = 1000 K. Ilmalle saadaan kinemaattiseksi viskositeetiksi lämpötilan funktiona ν = 121,9 × 10^{-6} m^2/s (Incropera et al, 2007, s. 941).

Lasketaan Reynoldin luku yhtälöllä (Incropera et al, s. 435):

$$Re = \frac{u_\infty d}{\nu}$$

Kun halkaisija on 0,2 mm, Reynoldsin luvuksi saadaa Re = 3,28
Kun halkaisija on 1,6 mm, Reynoldsin luvuksi saadaan Re = 26,25

Nusseltin korrelaatio pallolle (Incropera et al, 2007, s. 434)

$$Nu = 2 + \left(0{,}4Re^{1/2} + 0{,}06Re^{2/3}\right)\mathrm{Pr}^{0{,}4}\left(\frac{\mu}{\mu_s}\right)^{1/4}$$

Prandtlin luku ilmalle Pr = 0,726, dynaaminen viskositeetti virtauksen lämpötilassa μ = 424,4 × 10^{-6} N×s/m^2 ja partikkelin lämpötilassa μ_s = 669,8 N×s/m^2 (Incropera et al, 2007, s. 941).

Kun halkaisija on 0,2 mm, Nusseltin korrelaatioksi saadaan Nu = 2,78
Kun halkaisija on 1,6 mm, Nusseltin korrelaatioksi saadaan Nu = 4,35

Nyt saadaan konvektiivinen lämmönsiirtokerroin yhtälöllä (Incropera et al, 2007 s. 435)

$$h = \frac{Nu\lambda}{d}.$$

Lämmönjohtumiskerroin ilmalle on λ = 66,7 × 10^{-3} W/mK (Incropera et al, 2007, s. 941)

Kun partikkelin halkaisija on 0,2 mm, lämmönsiirtymiskerroin saa arvon h = 927,3 W/m^{2}K.
Kun partikkelin halkaisija on 1,6 mm, lämmönsiirtymiskerroin saa arvon h = 181,3 W/m^{2}K.

Hapen diffuusio voidaan määrittää virtauksen lämpötilassa approksimaatiolla (Incropera et al, 2007, s. 884)

$$D_{T=1000\,\mathrm{K}} = D_{T=298\mathrm{K}} \times \left(\frac{1000\mathrm{K}}{298\mathrm{K}}\right)^{3/2} = 3{,}99 \times 10^{-5}\,\mathrm{m}^2/\mathrm{s}\,.$$

Schmidtin luku määritetään seuraavasti (Incropera et al, 2007, s. 378)

$$Sc = \frac{v}{D_{T=1000\mathrm{K}}} = 3{,}06$$

Sherwoodin luku määritetään seuraavasti (Incropera et al, 2007, s. 378)

$$Sh = \frac{Sc^n Nu}{\mathrm{Pr}^n}\,.$$

Yleensä käytetään potenssille n arvoa 1/3.

Kun partikkelin halkaisija on 0,2 mm, saadaan Sherwoodin luvuksi Sh = 4,49
Kun partikkelin halkaisija on 1,6 mm, saadaan Sherwoodin luvuksi Sh = 7,02

Nyt voidaan määrittää konvektiivisen aineensiirtokertoimen arvo yhtälöllä (Incropera et al, 2007, s. 377)

$$h_m = \frac{Sh * D_{T=1000\mathrm{K}}}{d}\,.$$

Kun partikkelin halkaisija on 0,2 mm, saadaan h_m = 0,89 m/s.

Kun partikkelin halkaisija on 1,6 mm, saadaan h_m = 0,17 m/s

Eräiden aineiden muodostumisentalpioita referenssitilassa (T = 298,15 K ja p = 100 kPa)

Lähde: Raiko, 2002, s. 50

	ΔH_f (MJ/kmol)		ΔH_f (MJ/kmol)
CO_2	–393,505	SO_2	–296,813
CO	–110,541	SO_3	–395,765
H_2O (g)	–241,826	NO	90,291
H_2O (l)	–285,830	NO_2	33,095
CH_4 (g)	–74,873	N_2O	82,048
C_2H_6 (g)	–84,684	NH_3	–45,940
C_3H_8 (g)	–103,847	HCN	135,143
C_4H_{10} (g)	–126,148	CaO	–635,089
H_2S	–20,502	$CaCO_3$(calcite)	–1206,921
COS	–138,407	$Ca(OH)_2$	–986,085

Taulukkoentalpitoita eri aineille eri lämpötiloissa

Lähde: Raiko, 2002, s. 698-670

Aine	kuiva ilma (g)		O_2 (g)		N_2 (g)		N_{2r} (g)	
M	28,9647 kg/kmol		31,999 kg/kmol		28,013 kg/kmol		28,1606 kg/kmol	
ΔH_f	–0,126 kJ/mol		0,000 kJ/mol		0,000 kJ/mol		–0,157 kJ/mol	
T [K]	H_{mt} [kJ/mol]	h_t [MJ/kg]	H_{mt} [kJ/mol]	h_t [MJ/kg]	H_{mt} [kJ/mol]	h_t [MJ/kg]	H_{mt} [kJ/mol]	h_t [MJ/kg]
200,00	-2,852	-0,098	-2,870	-0,090	-2,860	-0,102	-2,848	-0,101
250,00	-1,400	-0,048	-1,412	-0,044	-1,403	-0,050	-1,397	-0,050
298,15	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
300,00	0,054	0,002	0,054	0,002	0,054	0,002	0,054	0,002
350,00	1,511	0,052	1,531	0,048	1,511	0,054	1,506	0,053
400,00	2,975	0,103	3,025	0,095	2,971	0,106	2,962	0,105
450,00	4,448	0,154	4,543	0,142	4,437	0,158	4,422	0,157
500,00	5,932	0,205	6,084	0,190	5,911	0,211	5,891	0,209
550,00	7,430	0,257	7,652	0,239	7,396	0,264	7,371	0,262
600,00	8,944	0,309	9,244	0,289	8,894	0,317	8,865	0,315
650,00	10,475	0,362	10,860	0,339	10,408	0,372	10,373	0,368
700,00	12,023	0,415	12,499	0,391	11,937	0,426	11,896	0,422
750,00	13,588	0,469	14,158	0,442	13,483	0,481	13,437	0,477
800,00	15,171	0,524	15,836	0,495	15,046	0,537	14,994	0,532
850,00	16,770	0,579	17,531	0,548	16,626	0,594	16,568	0,588
900,00	18,386	0,635	19,241	0,601	18,222	0,650	18,159	0,645
950,00	20,017	0,691	20,965	0,655	19,835	0,708	19,765	0,702
1000,00	21,662	0,748	22,703	0,709	21,463	0,766	21,385	0,759
1050,00	23,322	0,805	24,452	0,764	23,105	0,825	23,021	0,817
1100,00	24,994	0,863	26,212	0,819	24,760	0,884	24,669	0,876
1150,00	26,678	0,921	27,982	0,874	26,428	0,943	26,331	0,935
1200,00	28,373	0,980	29,761	0,930	28,109	1,003	28,004	0,994
1250,00	30,080	1,038	31,549	0,986	29,801	1,064	29,688	1,054
1300,00	31,796	1,098	33,344	1,042	31,503	1,125	31,383	1,114
1350,00	33,521	1,157	35,147	1,098	33,215	1,186	33,088	1,175
1400,00	35,256	1,217	36,957	1,155	34,936	1,247	34,802	1,236
1450,00	36,998	1,277	38,774	1,212	36,666	1,309	36,524	1,297
1500,00	38,749	1,338	40,598	1,269	38,405	1,371	38,255	1,358
1550,00	40,506	1,398	42,429	1,326	40,151	1,433	39,993	1,420
1600,00	42,271	1,459	44,266	1,383	41,904	1,496	41,738	1,482
1650,00	44,042	1,521	46,108	1,441	43,663	1,559	43,489	1,544
1700,00	45,819	1,582	47,957	1,499	45,429	1,622	45,247	1,607
1750,00	47,602	1,643	49,812	1,557	47,201	1,685	47,011	1,669
1800,00	49,391	1,705	51,673	1,615	48,978	1,748	48,780	1,732
1850,00	51,185	1,767	53,540	1,673	50,761	1,812	50,554	1,795
1900,00	52,984	1,829	55,413	1,732	52,548	1,876	52,333	1,858
1950,00	54,788	1,892	57,292	1,790	54,340	1,940	54,117	1,922
2000,00	56,597	1,954	59,176	1,849	56,137	2,004	55,905	1,985
2050,00	58,410	2,017	61,066	1,908	57,938	2,068	57,697	2,049
2100,00	60,228	2,079	62,961	1,968	59,742	2,133	59,492	2,113
2150,00	62,049	2,142	64,862	2,027	61,550	2,197	61,292	2,177
2200,00	63,875	2,205	66,769	2,087	63,361	2,262	63,095	2,241
2250,00	65,704	2,268	68,682	2,146	65,176	2,327	64,901	2,305
2300,00	67,537	2,332	70,600	2,206	66,994	2,392	66,711	2,369
2350,00	69,374	2,395	72,524	2,266	68,816	2,457	68,523	2,433
2400,00	71,214	2,459	74,453	2,327	70,640	2,522	70,339	2,498
2450,00	73,057	2,522	76,387	2,387	72,467	2,587	72,157	2,562
2500,00	74,904	2,586	78,327	2,448	74,296	2,652	73,977	2,627

Aine	CO_2 (g)		CO (g)		H_2O (g)		H_2 (g)	
M	44,010 kg/kmol		28,010 kg/kmol		18,015 kg/kmol		2,016 kg/kmol	
ΔH_f	–393,505 kJ/mol		–110,541 kJ/mol		–241,826 kJ/mol		0,000 kJ/mol	
T [K]	H_{mt} [kJ/mol]	h_t [MJ/kg]	H_{mt} [kJ/mol]	h_t [MJ/kg]	H_{mt} [kJ/mol]	h_t [MJ/kg]	H_{mt} [kJ/mol]	h_t [MJ/kg]
200,00	-3,410	-0,077	-2,870	-0,102	-3,280	-0,182	-2,770	-1,374
250,00	-1,726	-0,039	-1,409	-0,050	-1,613	-0,090	-1,371	-0,680
298,15	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
300,00	0,069	0,002	0,054	0,002	0,062	0,003	0,053	0,026
350,00	1,985	0,045	1,514	0,054	1,748	0,097	1,500	0,744
400,00	4,004	0,091	2,977	0,106	3,451	0,192	2,959	1,468
450,00	6,114	0,139	4,449	0,159	5,176	0,287	4,419	2,192
500,00	8,307	0,189	5,932	0,212	6,924	0,384	5,882	2,918
550,00	10,574	0,240	7,429	0,265	8,698	0,483	7,346	3,644
600,00	12,909	0,293	8,942	0,319	10,500	0,583	8,811	4,371
650,00	15,304	0,348	10,473	0,374	12,331	0,684	10,279	5,098
700,00	17,756	0,403	12,023	0,429	14,191	0,788	11,749	5,828
750,00	20,259	0,460	13,591	0,485	16,081	0,893	13,223	6,559
800,00	22,809	0,518	15,177	0,542	18,001	0,999	14,702	7,293
850,00	25,401	0,577	16,781	0,599	19,953	1,108	16,186	8,029
900,00	28,033	0,637	18,401	0,657	21,937	1,218	17,676	8,768
950,00	30,700	0,698	20,038	0,715	23,952	1,330	19,174	9,511
1000,00	33,400	0,759	21,690	0,774	25,999	1,443	20,680	10,258
1050,00	36,130	0,821	23,356	0,834	28,079	1,559	22,195	11,009
1100,00	38,888	0,884	25,035	0,894	30,190	1,676	23,719	11,765
1150,00	41,671	0,947	26,727	0,954	32,332	1,795	25,253	12,526
1200,00	44,477	1,011	28,430	1,015	34,505	1,915	26,797	13,292
1250,00	47,304	1,075	30,144	1,076	36,708	2,038	28,352	14,064
1300,00	50,151	1,140	31,867	1,138	38,941	2,162	29,918	14,840
1350,00	53,017	1,205	33,600	1,200	41,203	2,287	31,495	15,622
1400,00	55,899	1,270	35,342	1,262	43,492	2,414	33,082	16,410
1450,00	58,797	1,336	37,092	1,324	45,808	2,543	34,681	17,203
1500,00	61,709	1,402	38,850	1,387	48,150	2,673	36,290	18,001
1550,00	64,635	1,469	40,614	1,450	50,516	2,804	37,910	18,805
1600,00	67,573	1,535	42,385	1,513	52,907	2,937	39,541	19,614
1650,00	70,522	1,602	44,162	1,577	55,321	3,071	41,183	20,428
1700,00	73,483	1,670	45,945	1,640	57,757	3,206	42,835	21,248
1750,00	76,454	1,737	47,733	1,704	60,214	3,342	44,497	22,072
1800,00	79,435	1,805	49,526	1,768	62,692	3,480	46,168	22,901
1850,00	82,425	1,873	51,324	1,832	65,189	3,619	47,850	23,735
1900,00	85,423	1,941	53,126	1,897	67,704	3,758	49,541	24,574
1950,00	88,429	2,009	54,933	1,961	70,238	3,899	51,242	25,417
2000,00	91,443	2,078	56,744	2,026	72,789	4,040	52,951	26,265
2050,00	94,464	2,146	58,558	2,091	75,357	4,183	54,669	27,118
2100,00	97,492	2,215	60,376	2,156	77,940	4,326	56,396	27,974
2150,00	100,526	2,284	62,197	2,221	80,538	4,471	58,131	28,835
2200,00	103,566	2,353	64,021	2,286	83,151	4,616	59,875	29,700
2250,00	106,612	2,422	65,849	2,351	85,778	4,761	61,627	30,569
2300,00	109,664	2,492	67,679	2,416	88,419	4,908	63,386	31,441
2350,00	112,721	2,561	69,512	2,482	91,073	5,055	65,153	32,318
2400,00	115,783	2,631	71,348	2,547	93,739	5,203	66,928	33,198
2450,00	118,850	2,701	73,186	2,613	96,417	5,352	68,710	34,082
2500,00	121,921	2,770	75,027	2,679	99,107	5,501	70,498	34,969

Aine	SO_2 (g)		COS (g)		H_2S (g)		CH_4(g)	
M	64,065 kg/kmol		60,076 kg/kmol		34,082 kg/kmol		16,043 kg/kmol	
ΔH_f	–296,813 kJ/mol		–138,407 kJ/mol		–20,502 kJ/mol		–74,873 kJ/mol	
T [K]	H_{mt} [kJ/mol]	h_t [MJ/kg]	H_{mt} [kJ/mol]	h_t [MJ/kg]	H_{mt} [kJ/mol]	h_t [MJ/kg]	H_{mt} [kJ/mol]	h_t [MJ/kg]
200,00	-0,058	-0,004					-3,370	-0,210
250,00	-0,029	-0,002					-1,681	-0,105
298,15	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
300,00	0,074	0,001	0,077	0,001	0,063	0,002	0,066	0,004
350,00	2,103	0,033	2,214	0,037	1,790	0,053	1,906	0,119
400,00	4,228	0,066	4,455	0,074	3,552	0,104	3,858	0,240
450,00	6,442	0,101	6,787	0,113	5,351	0,157	5,956	0,371
500,00	8,736	0,136	9,199	0,153	7,189	0,211	8,197	0,511
550,00	11,103	0,173	11,677	0,194	9,070	0,266	10,590	0,660
600,00	13,533	0,211	14,216	0,237	10,994	0,323	13,128	0,818
650,00	16,015	0,250	16,806	0,280	12,964	0,380	15,811	0,986
700,00	18,544	0,289	19,443	0,324	14,978	0,439	18,633	1,161
750,00	21,113	0,330	22,121	0,368	17,038	0,500	21,589	1,346
800,00	23,718	0,370	24,836	0,413	19,142	0,562	24,673	1,538
850,00	26,353	0,411	27,585	0,459	21,289	0,625	27,880	1,738
900,00	29,017	0,453	30,366	0,505	23,479	0,689	31,203	1,945
950,00	31,705	0,495	33,175	0,552	25,710	0,754	34,637	2,159
1000,00	34,416	0,537	36,010	0,599	27,980	0,821	38,175	2,380
1050,00	37,146	0,580	38,869	0,647	30,287	0,889	41,813	2,606
1100,00	39,895	0,623	41,750	0,695	32,629	0,957	45,544	2,839
1150,00	42,660	0,666	44,651	0,743	35,005	1,027	49,363	3,077
1200,00	45,441	0,709	47,571	0,792	37,413	1,098	53,266	3,320
1250,00	48,236	0,753	50,508	0,841	39,851	1,169	57,246	3,568
1300,00	51,043	0,797	53,462	0,890	42,317	1,242	61,299	3,821
1350,00	53,862	0,841	56,431	0,939	44,809	1,315	65,421	4,078
1400,00	56,691	0,885	59,413	0,989	47,327	1,389	69,607	4,339
1450,00	59,530	0,929	62,408	1,039	49,869	1,463	73,853	4,603
1500,00	62,378	0,974	65,414	1,089	52,433	1,538	78,155	4,872
1550,00	65,235	1,018	68,432	1,139	55,017	1,614	82,510	5,143
1600,00	68,100	1,063	71,459	1,189	57,621	1,691	86,914	5,418
1650,00	70,972	1,108	74,495	1,240	60,243	1,768	91,364	5,695
1700,00	73,851	1,153	77,540	1,291	62,883	1,845	95,858	5,975
1750,00	76,736	1,198	80,593	1,342	65,539	1,923	100,392	6,258
1800,00	79,626	1,243	83,654	1,392	68,211	2,001	104,964	6,543
1850,00	82,522	1,288	86,722	1,444	70,897	2,080	109,572	6,830
1900,00	85,424	1,333	89,796	1,495	73,598	2,159	114,214	7,119
1950,00	88,330	1,379	92,877	1,546	76,312	2,239	118,889	7,411
2000,00	91,241	1,424	95,963	1,597	79,038	2,319	123,594	7,704
2050,00	94,156	1,470	99,055	1,649	81,776	2,399	128,328	7,999
2100,00	97,074	1,515	102,152	1,700	84,526	2,480	133,090	8,296
2150,00	99,996	1,561	105,254	1,752	87,286	2,561	137,879	8,594
2200,00	102,922	1,607	108,361	1,804	90,057	2,642	142,690	8,894
2250,00	105,851	1,652	111,474	1,856	92,838	2,724	147,519	9,195
2300,00	108,784	1,698	114,591	1,907	95,628	2,806	152,370	9,498
2350,00	111,720	1,744	117,713	1,959	98,425	2,888	157,244	9,801
2400,00	114,659	1,790	120,840	2,011	101,230	2,970	162,140	10,107
2450,00	117,601	1,836	123,973	2,064	104,045	3,053	167,056	10,413
2500,00	120,546	1,882	127,111	2,116	106,870	3,136	171,990	10,721

Hapen diffuusioyhtälön johtaminen

Keskielementit 2 … 9

$$\frac{\partial c_{\mathrm{O}_2}}{\partial t} = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 D_{\mathrm{eff},\mathrm{O}_2} \frac{\partial c_{\mathrm{O}_2}}{\partial r} \right) + \sum v_i \Re_{\mathrm{O}_2}$$

Diskretoidaan.

$$\frac{c^{new} - c}{\Delta t} = \frac{D_{\mathrm{eff},\mathrm{O}_2}}{r^2}\frac{r^2}{\Delta r}\left(\frac{c_{n-1} - c_n}{\Delta r} \right) + \frac{D_{\mathrm{eff},\mathrm{O}_2}}{r^2}\frac{r^2}{\Delta r}\left(\frac{c_{n+1} - c_n}{\Delta r} \right) + \sum v_i \Re_{\mathrm{O}_2}$$

Stöikiömetrinen kerroin hapelle reaktioyhtälön (R1) mukaan on $v_i = 1$.

Reaktionopeus saadaan yhtälöllä $\Re_1 = k_1 \chi_{\mathrm{O}_2} s$

$$c^{new} - c_{n,\mathrm{O}_2} = \frac{D_{\mathrm{eff},\mathrm{O}_2}\Delta t}{\Delta r^2}\left(c_{n-1,\mathrm{O}_2} + c_{n+1,\mathrm{O}_2} - 2c_{n,\mathrm{O}_2} \right) + \Re_1 \Delta t$$

Sijoitetaan yhtälöön Fourierin luku.

$$Fo = \frac{D_{\mathrm{eff}}\Delta t}{\Delta r^2}$$

Ja nyt saadaan hapen konsentraatioksi.

$$c^{new} = c_{n,\mathrm{O}_2} + Fo\left(c_{n-1,\mathrm{O}_2} + c_{n+1,\mathrm{O}_2} - 2c_{n,\mathrm{O}_2} \right) + \Re_1 \Delta t$$

Elementti 1

Sijoitetaan reuanehto: $c_{n+1} = c_{n-1}$

$$c^{new} = c_{n,\mathrm{O}_2} + Fo\left(2c_{n+1,\mathrm{O}_2} - 2c_{n,\mathrm{O}_2} \right) + \Re_1 \Delta t$$

Elementti 10

Lisätään konvektiivista aineensiirtoa kuvaava termi $h_m A_s \left(c_{\mathrm{O}_2,\infty} - c_{\mathrm{O}_2,\mathrm{s}} \right)$

Reunehto: $c_{n+1} = 0$

$$c^{new} = c_{n,\mathrm{O}_2} + Fo\left(c_{n-1,\mathrm{O}_2} - 2c_{n,\mathrm{O}_2} \right) + \Re_1 \Delta t + h_m A_s \left(c_{\mathrm{O}_2,\infty} - c_{\mathrm{O}_2,\mathrm{s}} \right)$$

Hapen moolisen konsentraation määrittäminen

Oletetaan hapen moolisen osuuden olevan 21 % sen osapaine on p_{O2} = 0,21 bar. Nyt virtauksen lämpötilassa T_∞ = 1000 K voidaan määrittää hapen moolinen konsentraatio seuraavasti (Incropera et al, 2007, s. 905):

$$c_{O2,\infty} = \frac{p_{O2}}{RT} = \frac{0{,}21\text{bar}}{8{,}314 \times 10^{-2}\text{m}^3\text{bar/molK}*1000\text{K}} = 2{,}53\text{mol/m}^3 .$$