



KLOORIDIOKSIDIN HAIHTUMINEN, LEVIÄMINEN JA RÄJÄHTÄMINEN

Kirjoittaja Risto Lautkaski

Julkisuus: Julkinen



Suorittajaorganisaatio ja osoite VTT Prosessit, Päästöjen hallinta PL 1606 02044 VTT Projektin vastuhenkilö Jyrki Tiihonen, VTT Tuotteet ja tuotanto Projektin asiakirjanumero (VTT)	Tilaaja Työsuojelurahasto, TUKES, Eka Chemicals Oy, Finnish Chemicals Oy, Stora Enso Oyj, UPM- Kymmene Oyj Tilaajan yhdyshenkilö Tilaajan tilaus- tai viitenumero	
Hankkeen nimi, lyhytnimi ja suoritettunus Klooridioksidin turvallinen valmistus ja käsittely C2SU00077, 35CLO2	Raportin numero ja sivumäärä PRO3/P34/03 vii + 90 s. + liite 10 s.	Päiväys 4.8.2003

Projektiraportin nimi ja kirjoittajat KLOORIDIOKSIDIN HAIHTUMINEN, LEVIÄMINEN JA RÄJÄHTÄMINEN Lautkaski, Risto

Tiivistelmä Raportissa tarkastellaan menetelmiä, joilla voidaan arvioida nesteen haihtumista lammikosta ja pisaroituvasta suihkusta sekä muodostuvan ilman ja kemikaalin höyryn seoksen pitoisuusjakaumaa. Menetelmiä sovelletaan klooridioksidin vesiliuokselle esimerkkitapauksissa, jotka ovat sisällä tai ulkona sattuvia vuotoja. Ulkona klooridioksidi haihtuu matalasta lammikosta muutamassa minuutissa, kun taas sisällä haihtuminen kestää kymmeniä minutteja. Tämä johtuu siitä, että ilman virtausnopeus on sisällä kertalukua pienempi kuin ulkona. Haihtuminen voi olla erittäin tehokasta, jos ulkona vuotava liuos muodostaa pisaroituvan suihkun. Sisätiloihin muodostuvan pitoisuusjakauman arviointiin ei ole käytettävissä mitään yksinkertaista menetelmää. Ulkona klooridioksidipäästö leviää passiivisesti tuulen virtauksen mukana ja tavanomaisia menetelmiä voidaan käyttää päästön vaara-alueen arviointiin. Tuulen yläpuolella olevan suuren rakennuksen synnyttämät pyörteet sekoittavat ja laimentavat päästöä. Päivällä ulkona leviävä klooridioksidi hajoaa auringon ultraviolettisäteilyn vaikutuksesta klooriksi ja hapeksi, mikä pienentää vuodon vaaraetäisyyttä. Raportissa tarkastellaan myös klooridioksidin räjähdysenomaista hajoamista: kokeita, joilla hajoamisen induktioaika, reaktorintaman etenemisnopeus ja ylipaine suljetussa astiassa on mitattu, sekä menetelmiä, joilla klooridioksidiliuoksen varastosäiliöiden paineenkevennysaukkojen ala voidaan valita.

Jakelu: Projektiryhmä	Julkisuus julkinen
---------------------------------	------------------------------

Projektin vastuhenkilö Risto Lautkaski erikoistutkija	Tarkastus- ja hyväksymisallekirjoitus Mikael Ohlström ryhmäpäällikkö
--	---

ALKUSANAT

Tämä projektiraportti on laadittu Työsuojelurahaston, Turvatekniikan keskuksen, VTT:n, Eka Chemicals Oy:n, Finnish Chemicals Oy:n, Stora Enso Oyj:n (Varkaus ja Uimaharju) sekä UPM-Kymmene Oyj:n (Kaukas) rahoittamassa hankkeessa Klooridioksidin valmistuksen ja käsittelyn turvallisuus (Työsuojelurahaston hanke n:o 101 301). Hanke toteutettiin vuosina 2002–2003. Tekijä haluaa kiittää erikoistutkija Lauri Eerikäistä (VTT Prosessit) asiantuntija-avusta sisätilan haihtumismallien vertailussa.

SISÄLLYSLUETTELO

Alkusanat

Sisällysluettelo

Symboliluettelo

1	Johdanto	1
2	Haihtuminen lammikosta	1
3	Haihtuminen ulkona	2
4	Haihtuminen sisällä	3
5	Lammikon lämpötila	11
6	Haihtuminen liuksesta	15
7	Leviäminen ulkona	19
8	Leviäminen sisällä	21
9	Päästö poistopuhaltimien kautta	24
10	Onnettomuusskenaarioita	28
11	Esimerkkejä	34
11.1	Lammikko ulkona	34
11.2	Vallitila	37
11.3	Pisaroituva vuoto	38
11.4	Jatkuva vuoto pihalle	38
11.5	Jatkuva vuoto vallitilaan	41
11.6	Lammikko sisällä	46
11.7	Päästö poistopuhaltimien kautta	47
12	Klooridioksidiräjähdykset	50
12.1	Onnettomuuskuvauksia	50
12.2	Klooridioksidin räjähdyksenomainen hajoaminen	50
13	Yhteenveto ja johtopäätökset	61
	Lähdeluettelo	66
	Kuvat	71

Liite 1. Kevennetyn räjähdysen malli 10 s.

SYMBOLILUETTELO

a	vakio
a	maan terminen diffuusiokerroin, $a = \lambda_g / (\rho_g c_g)$, m^2/s
A	lammikon ala, m^2
A_v	paineenkevennysaukkojen ala, m^2
A^*	dimensioton paineenkevennysaukkojen ala, liite 1, kaava (36)
b	vakio
B	vakio
c	vakio
c_g	maan ominaislämpökapasiteetti, $J\ kg^{-1}\ K^{-1}$
c_p	kaasun ominaislämpökapasiteetti vakiopaineessa, $J\ kg^{-1}\ K^{-1}$
c_{pl}	nesteen ominaislämpökapasiteetti vakiopaineessa, $J\ kg^{-1}\ K^{-1}$
c_u	äänien nopeus seoksessa ennen syttymistä, m/s
c_v	kaasun ominaislämpökapasiteetti vakiotilavuudessa, $J\ kg^{-1}\ K^{-1}$
C	pilvisyys, $0 \leq C \leq 1$, $C = 0$ selkeää, $C = 1$ pilvistä
C	pitoisuus, kg/m^3 tai m^3 kaasua / m^3 seosta
C_{Cl_2}	kloorin pitoisuus, m^3 kaasua / m^3 seosta
C_{ClO_2}	klooridioksidin pitoisuus, m^3 kaasua / m^3 seosta
C_D	paineenkevennysaukon kuristuskerroin
C_e	kaasun tasapainopitoisuus, m^3 kaasua / m^3 seosta
C_f	pintakitkakerroin
C_i	liunneen aineen moolipitoisuus, mol/m^3
C_L	kaavojen (16) ja (20) kerroin
C_m	liuoksen moolitiheys, mol/m^3
C_M	kaavan (16) kerroin
C_P	kaavan (16) kerroin
C_s	kylläisen höyryn pitoisuus, kg/m^3
C_0	klooridioksidin pitoisuus, kun hajoamista ei oteta huomioon
C_∞	höyryn pitoisuus etäällä lammikon pinnasta, kg/m^3
d	vakio
d	paksuus, m
d_f	välipohjan paksuus, m
d_p	lammikon tai puron syvyys, m
d_s	päästöaukon halkaisija, m
$(dP/dt)_{max}$	paineen nousunopeuden maksimiarvo, bar/s
D	lammikon halkaisija, m
D	maan akselin kaltevuuskulma, $^\circ$
D_e	kemikaalin turbulenttinen diffuusiokerroin ilmassa, m^2/s
D_m	höyryn molekylaarinen diffuusiokerroin ilmassa, m^2/s
D_{mw}	liunneen aineen molekylaarinen diffuusiokerroin vedessä, m^2/s
E	tilavuuden laajenemiskerroin
E_s	ilman virtaus, mol/s
f	aukkosuhde (vent ratio), $f = A_v/V$, m^2/m^3
F_b	terminen nosteparametri, m^4/s^3
F_m	kineettinen nosteparametri, m^4/s^2
F_*	päästön nostetta kuvaava parametri
g	putoamiskiihtyvyyden $9,81\ m/s^2$

g_0	tehollinen putoamiskiihtyvyys $g(\rho_v/\rho_a - 1)$, m/s^2
h	lämmönsiirtokerroin, $W m^{-2} s^{-1}$
h	tuntikulma, $^\circ$
h_g	maan lämmönläpäisykerroin, $W m^{-2} K^{-1}$
h_l	nesteen lämmönläpäisykerroin, $W m^{-2} K^{-1}$
h_v	nesteen höyrystymislämpö lämpötilassa T_p , J/kg
H	Henryn lain vakio, $H = H'/C_m$, $Pa \cdot mol/m^3$
H'	Henryn lain vakio, Pa
H_B	rakennuksen korkeus, m
H_e	ekvivalentin päästölähteen korkeus, m
H_s	päästöaukon korkeus maanpinnasta, m
k	massansiirtokerroin, m/s
k_l	massansiirtokerroin nesteessä, m/s
k_p	reaktionopeusvakio, $1/s$
k_w	vesihöyryn massansiirtokerroin, m/s
K	vakio
K_g	kuutiojuurilain vakio, $bar \cdot m/s$
K_l	kaksikalvomallin massansiirtokerroin, m/s
L	pituus, m
L_0	lammikon reunan etäisyys alustan reunasta, m
LA	leveysaste, $^\circ$
LG	pituusaste, $^\circ$
LT	paikallinen aika, h
m	massa, kg
m	tasapainokäyrän kulmakerroin, kaava (109)
m'	massavirta, kg/s
m''	massavirran tiheys, $kg m^{-2} s^{-1}$
m_a	massa pintayksikköä kohden, kg/m^2
m_{av}	päästön keskimääräinen massavirran tiheys, $kg m^{-2} s^{-1}$
M_a	ilman keskimääräinen moolimassa $0,029 kg/mol$
M_{Cl_2}	kloorin moolimassa $70,9 g/mol$
M_{ClO_2}	klooridioksidin moolimassa $67,45 g/mol$
M_{am}	kaavan (122) tehollinen moolimassa, kg/mol
M_m	aineen moolimassa, kg/mol
M_s	kylläisen höyryn ja ilman seoksen keskimääräinen moolimassa, kg/mol
M_u	palamattoman seoksen keskimääräinen moolimassa, kg/mol
M_w	veden moolimassa $0,018 kg/mol$
n	tuulen nopeuden korkeusriippuvuutta kuvaava parametri
N	vuodenpäivän numero
N	ilmamoolien määrä yhtä ClO_2 -moolia kohden
p_m	räjähdyksen maksimiylipaine, bar
p_r	korkein ylipaine, jonka säiliö kestää, bar
p_s	paineenkevennysaukkojen staattinen avautumisyylipaine, bar
P_a	ilmanpaine $101,3 kPa$
P_f	paine, jonka säiliö enintään kestää, Pa
P_i	komponentin i osapaine kylläisessä höyryssä, Pa
P_m	räjähdyksen maksimipaine, MPa
P_v	aineen höyrynpaine, Pa

P_{vi}	liuenneen aineen i kylläisen höyryn paine, Pa
P_w	veden höyrynpaine, Pa
P_0	alkupaine, Pa
P_1	klooridioksidin osapaine jaettuna liuoksen väkevyydellä, m^2/s^2
P_∞	höyryn osapaine etäällä lammikosta, Pa
Pr	Prandtin luku, $Pr = \rho_a v c_p / \lambda$
q_{co}	konvektiivisen lämpövirran tiheys ilman ja lammikon välillä, W/m^2
q_{ev}	nesteen haihtumisen sitoman lämpövirran tiheys, W/m^2
q_g	maasta johtuvan lämpövirran tiheys, W/m^2
q_{lw}	ympäristöstä tulevan lämpösäteilyn tehotiheys, W/m^2
q_{ra}	lammikosta poistuvan lämpösäteilyn tehotiheys, W/m^2
q_{so}	auringonsäteilystä lammikon pintaan absorboituva tehotiheys, W/m^2
Q	päästön tilavuusvirta, m^3/s
Q_a	tuloilman virta, m^3/s
R	säde, m
R	pienempi suureista $H_B^{2/3} W_B^{1/3}$ ja $2H_B$, m
R_s	klooridioksidiveden virtaus, mol/s
R_0	ekvivalentin pintalähteen säde tai korkeus, m
R^*	ideaalikaasuvakio $8,314 J mol^{-1} K^{-1}$
Re	Reynoldsin luku, $Re = uL/\nu$
Re_x	Reynoldsin luvun paikallinen arvo, $Re_x = ux/\nu$
s	stabiiliusparametri, $1/s^2$
S	oikosulkutekijä kaavassa (69)
S	haihdutuskerroin, $S = mE_s/R_s$
S_f	reaktorintaman etenemisnopeus laminaarisessa virtauksessa, m/s
S_0	seoksen palamisnopeus, m/s
Sc	Schmidtin luku $Sc = \nu/D_m$
Sc_w	liuenneen aineen Schmidtin luku vedessä, $Sc_w = \nu_w/D_{mw}$
Sh	Sherwoodin luku, $Sh = kL/D_m$
St_x^h	lämmönsiirron Stantonin luku, $St_x^h = h/(\rho_a u c_p)$
St_x^m	massansiirron Stantonin luku, $St_x^m = k/u$
t	aika, s
t_{105}	aika, jolloin liuoksen väkevyys on 105 % tasapainoarvostaan, s
T_a	ilman lämpötila, K
T_{ad}	seoksen adiabaattinen loppulämpötila vakiotilavuudessa, K
T_g	maanpinnan tasapainolämpötila, K
T_p	nesteen lämpötila, K
T_s	päästön lämpötila, K
T_0	alkulämpötila, K
TZ	aikavyöhyketekijä, h
u	ilman virtausnopeus tai tuulen nopeus, m/s
u_H	tuulen nopeus korkeudella H , m/s
u_s	tuulen nopeus päästön korkeudella, m/s
u_1	tuulen nopeus 1 m:n korkeudella, m/s
u_{10}	tuulen nopeus 10 m:n korkeudella, m/s
u^*	tuulen kitkanopeus, m/s
U_f	lattian ja lammikon rajapinnan lämmönsiirtokerroin, $W m^{-2} K^{-1}$
U_g	maan ja lammikon rajapinnan lämmönsiirtokerroin, $W m^{-2} K^{-1}$

U_1	ilman ja lammikon rajapinnan lämmönsiirtokerroin, $W m^{-2} K^{-1}$
v_d	depositionopeus, m/s
v_s	virtausnopeus päästöaukossa, m/s
V	tilavuus, m^3
V_g	huoneeseen muodostuvassa kerroksessa oleva kaasun määrä, m^3
V^*	huoneeseen muodostuvan kerroksen tilavuus, m^3
V'	liuoksen vuodon tilavuusvirta, m^3/s
w	liuoksen väkevyys, g/l tai kg/m^3
w_{av}	liuoksen keskimääräinen väkevyys, g/l tai kg/m^3
w_0	liuoksen väkevyys alussa, g/l tai kg/m^3
w_1	liuoksen väkevyys lopussa, g/l tai kg/m^3
W_B	rakennuksen leveys, m
x	etäisyys, m
x_{max}	nousun päättymisetäisyys, m
x_y	näennäislähteen etäisyys, m
x_z	näennäislähteen etäisyys, m
X_0	klooridioksidin moolisuhde liuoksessa alussa
X_1	klooridioksidin moolisuhde liuoksessa lopussa
X^*	klooridioksidin moolisuhde liuoksessa tasapainotilassa
y	klooridioksidin mooliosuus ilmassa
Y_0	klooridioksidin moolisuhde ilmassa alussa
Y_1	klooridioksidin moolisuhde ilmassa lopussa
Y^*	klooridioksidin moolisuhde ilmassa tasapainotilassa
z	korkeus maanpinnasta, m
$z_b(x)$	päästön nouseminen nosteen vaikutuksesta etäisyydellä x , m
$z_m(x)$	päästön nouseminen liikemäärän vaikutuksesta etäisyydellä x , m
α	tuulen nopeuden korkeusriippuvuutta kuvaava eksponentti
β_j	suihkun sekoittumiskerroin
γ_b	reagoineen seoksen ominaislämpökapasiteettien suhde c_p/c_v
γ_i	aktiivisuuskeroin
γ_u	reagoimattoman seoksen ominaislämpökapasiteettien suhde c_p/c_v
ΔT	päästön ja ulkoilman lämpötilaero, $\Delta T = T_s - T_a$, K
Δz_b	päästön nousukorkeus nosteen vaikutuksesta, m
Δz_m	päästön nousukorkeus liikemäärän vaikutuksesta, m
ϵ	lammikon pinnan emissiokerroin, vedellä $\epsilon = 0,97$
θ	auringon korkeuskulma, °
λ	ilman lämmönjohtavuus, $W m^{-1} K^{-1}$
λ_f	välipohjan lämmönjohtavuus, $W m^{-1} K^{-1}$
λ_g	maan lämmönjohtavuus, $W m^{-1} K^{-1}$
λ_l	nesteen lämmönjohtavuus, $W m^{-1} K^{-1}$
μ	liuotteen dynaaminen viskositeetti, $kg m^{-1} s^{-1}$
ν	ilman kinemaattinen viskositeetti, m^2/s
ν_i	kaavan (122) atomien diffuusiutilavuudet
ν_m	liuenneen aineen moolitilavuus, $m^3/kmol$
ν_w	veden kinemaattinen viskositeetti, m^2/s
ρ_a	ilman tiheys, kg/m^3
ρ_b	reagoineen seoksen tiheys, kg/m^3
ρ_g	maan tiheys, kg/m^3

ρ_l	nesteen tiheys, kg/m ³
ρ_u	reagoimattoman seoksen tiheys, kg/m ³
ρ_v	höyryn tiheys, kg/m ³
σ	Stefanin-Boltzmannin vakio $5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$
σ_y	vaakasuunnan leviämisparametri, m
σ'_y	muunnettu vaakasuunnan leviämisparametri, m
σ_z	pystysuunnan leviämisparametri, m
σ'_z	muunnettu pystysuunnan leviämisparametri, m
τ	aikavakio, s
ϕ	kaavan (41), (126) tai (168) vakio

1 JOHDANTO

Raportissa tarkastellaan aluksi menetelmiä, joilla voidaan arvioida nesteen haihtumista lammikon pinnalta yli virtaavaan ilmaan. Seuraavaksi tarkastellaan menetelmiä, joilla muodostuvan ilman ja höyryn seoksen pitoisuusjakauma voidaan arvioida. Näitä menetelmiä sovelletaan esimerkkitapauksissa klooridioksidiveden vuodoista muodostuneiden lammikoiden haihtumisen sekä ilman klooridioksidipitoisuuden arviointiin sisällä ja ulkona. Lopuksi tarkastellaan klooridioksidin räjähdyksenomaista hajoamista: kokeita, joilla hajoamisen induktioaika, reaktorintaman etenemisnopeus ja ylipaine suljetussa astiassa on mitattu, sekä menetelmiä, joilla klooridioksidiveden varastosäiliöiden paineenkevennysaukkojen ala voidaan valita.

2 HAIHTUMINEN LAMMIKOSTA

Lammikosta haihtuva höyryn massavirta m' voidaan laskea kaavasta

$$m' = m'' A = k (C_s - C_\infty) A \quad (1)$$

missä

m'' on haihtuvan höyryn massavirran tiheys, $\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$

A on lammikon ala, m^2

k on massansiirtokerroin, m/s

C_s on kylläisen höyryn pitoisuus, kg/m^3

C_∞ on höyryn pitoisuus etäällä lammikon pinnasta, kg/m^3 .

Nestepinnan yläpuolelle suljettuun astiaan muodostuva kylläisen höyryn pitoisuus on

$$C_s = \rho_v \frac{P_v}{P_a} \quad (2)$$

missä

ρ_v on höyryn tiheys, kg/m^3

P_v on aineen höyrynpaine, Pa

P_a on ilmanpaine 101,3 kPa.

Höyryn tiheys kaavassa (2) lasketaan olettamalla höyry ideaalikaasuksi

$$\rho_v = \frac{M_m P_a}{R^* T_p} \quad (3)$$

missä

M_m on aineen moolimassa, kg/mol

R^* on ideaalikaasuvakio $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

T_p on nesteen lämpötila, K.

Sijoittamalla ρ_v kaavasta (3) kaavaan (2) ja tulokseksi saatu C_s edelleen kaavaan (1) saadaan

$$m' = kA \frac{M_m}{R^* T_p} (P_v - P_\infty) \quad (4)$$

missä

P_∞ on höyryn osapaine etäällä lammikosta, Pa.

Höyryn pitoisuus C_∞ tai vastaavasti osapaine P_∞ ilmassa etäällä lammikosta on otettava huomioon veden haihtumista laskettaessa, mutta kemikaalien tapauksessa se on yleensä nolla.

Höyryn massavirta m' riippuu siis toisaalta massansiirtokertoimesta k ja toisaalta kylläisen höyryn pitoisuudesta C_s , joka puolestaan riippuu aineen ominaisuuksista ja lammin lämpötilasta T_p . Nämä voidaan usein mallintaa erikseen.

Jos kylläisen höyryn pitoisuutta C_s voidaan pitää vakiona, riittää mallintaa massansiirtokerrointa k . Yksikomponenttisilla nesteillä kylläisen höyryn pitoisuus riippuu vain nesteen lämpötilasta, joka voi muuttua haihtumisen aikana. Seoksilla ja liuoksilla kylläisen höyryn paine P_v ja keskimääräinen moolimassa M_m voivat muuttua myös siksi, että nesteen koostumus muuttuu. Lisäksi nestekerrokseen voi muodostua haihtuvien komponenttien pitoisuusgradientti, joka rajoittaa haihtumista.

3 HAIHTUMINEN ULKONA

Nesteen haihtuminen ulkona arvioidaan yleensä Mackayn ja Matsugun päättelemällä massansiirtokertoimella. Sen lähtökohtana on O. G. Suttonin 1930-luvulla kehittämä ilmakehän rajakerrosteoria. Suttonin mukaan tuulen nopeuden u [m/s] voidaan olettaa noudattavan potenssilakia

$$u(z) = u_1 z^{\frac{n}{2-n}} \quad (5)$$

missä

u_1 on tuulen nopeus 1 m:n korkeudella, m/s

z on korkeus maanpinnasta m.

Parametri n riippuu maanpinnan peitteisyydestä ja ilmakehän pystysuuntaisesta lämpötilajakaumasta ja on yleensä välillä 1/4–1. Suttonin mukaan n :n arvo 1/4 vastaa tyypillisiä sääolosuhteita. Tällä arvolla kaavan (5) eksponentti on 1/7, joka on sama kuin nopeuden eksponentti turbulenttisen putkivirtauksen tapauksessa.

Sutton johtaa von Kármánin periaatetta soveltamalla nopeusprofilia (5) vastaavan turbulenttisen diffuusion massansiirtokertoimen (Mackay & Matsugu 1973)

$$k = K u^{\frac{2-n}{2+n}} D^{-\frac{n}{2+n}} \quad (6)$$

missä

K on aineen ominaisuuksista riippuva vakio
D on lammikon halkaisija, m.

Mackay ja Matsugu (1973) päättelivät, että vakio K on verrannollinen höyryn moleky-
laarisen diffuusiokertoimen D_m [m^2/s] potenssiin $2/3$. Tyypillisiä sääolosuhteita edusta-
valla eksponentin n arvolla $1/4$ kaava (6) saa muodon

$$k = K u^{7/9} D^{-1/9} \quad (7)$$

Mackay ja Matsugu (1973) tekivät kokeita altailla, joiden mitat olivat 2,44 m x 1,22 m,
1,22 m x 1,22 m ja 0,21 m x 0,30 m. Altaat täytettiin vedellä ja ne sijoitettiin raken-
nuksen katolle. Myöhemmissä kokeissa käytettiin kumeenia ja bentseeniä ja altaat sijoit-
ettiin maanpinnalle. Kokeiden aikana ilman lämpötila vaihteli 5–30 °C ja tuulen nopeus
0–7 m/s.

Nesteen lämpötila ja massa altaissa mitattiin. Näin saatua kokeellista massansiirtoker-
rointa verrattiin kaavalla (7) laskettuun ja kertoimelle K pääteltiin arvo

$$K = 4,82 \cdot 10^{-3} Sc^{-2/3} \quad (8)$$

missä

Sc on Schmidtin luku $Sc = v/D_m$
v on ilman kinemaattinen viskositeetti, m^2/s .

Massansiirtokertoimen kaavaa (6) on kritisoitu siitä, että lähtökohtana ollut Suttonin
1930-luvulla kehittämä ilmakehän rajakerrosteoria on vanhentunut. Brighton (1984)
johtaa uudempiin rajakerrosteorioihin perustuvan analyttisen mallin massansiirrolle.
Yritys sovittaa mallin parametrit onnistui kuitenkin vain puolinaisesti olemassa olevan
koeaineiston puutteiden takia.

4 HAIHTUMINEN SISÄLLÄ

Mackayn ja Matsugun (1973) johtamaa massansiirtokerrointa on sovellettu myös nesteen
haihtumiseen sisällä. Tällöin kuitenkin ilman virtausnopeus on yleensä alle 1 m/s ja
kysymyksessä on haihtuminen laminaariseen rajakerrokseen eikä turbulenttiseen, niin
kuin kaavaa (6) johdettaessa on oletettu.

Saksan ympäristönsuojeluvirasto BAU on kehittänyt menetelmiä, joilla kemikaalien
höyryjen pitoisuudet työpaikan ilmassa voidaan arvioida etukäteen. Tätä varten Gmeh-
ling ym. (1989) ovat tehneet kokeita yleisimpien liuottimien haihtumisesta, kun ilman
lämpötila on vaihdellut 12–35 °C ja virtausnopeus 0,2–0,7 m/s. He sovittivat mittau-
sloksiin lausekkeen

$$Sh = a Re^b Sc^c \quad (9)$$

missä

Sh on Sherwoodin luku, $Sh = kL/D_m$
L on altaan pituus, m
Re on Reynoldsin luku, $Re = uL/v$.

Sovituksen tulos oli $a = 0,0111$, $b = 0,96$ ja $c = 0,81$. Kun kaavaan (9) sijoitetaan dimensiottomien suureiden Sh , Re ja Sc määritelmät, massansiirtokertoimelle saadaan lauseke

$$k = 0,0111 u^{0,96} L^{-0,04} D_m^{0,19} v^{-0,15} \quad (10)$$

USA:n ympäristönsuojeluvirasto EPA on julkaissut yksinkertaistetun version Mackayn ja Matsugun kaavasta

$$m' = 2,5 \left(\frac{M_w}{M_m} \right)^{1/3} M_m u^{0,78} A \quad (11)$$

missä

M_w on veden moolimassa 0,018 kg/mol.

Kaavan (4) avulla saadaan vastaavaksi massansiirtokerroimeksi

$$k = 2,5 \cdot 10^{-3} \left(\frac{M_w}{M_m} \right)^{1/3} u^{0,78} \frac{R^* T}{P_v} \quad (12)$$

Gray (1974) soveltaa vanhaa ns. kalvoteoriaa, jossa höyrymolekyylien haihtumista rajoittaa diffuusio oletetun ohuen kalvon lävitse. Tällöin massansiirtokerroin k on verrannollinen suhteeseen D_m/d , missä d on kalvon paksuus [m]. Hän johtaa tuulitunnelissa vedellä ja neljällä liuottimella sekä ulkona typpitetroksidilla tehtyjen haihtumiskokeiden tuloksista lausekkeen kalvon paksuudelle d

$$\frac{1}{d} = 21,7 Sc^{-0,9} (100 u Sc)^{0,625 Sc^{0,3}} \quad (13)$$

Massansiirtokerroin k saadaan tämän jälkeen kaavasta

$$k = \frac{D_m}{d} L^{-0,11} \left(1 - \frac{P_v}{P_a} \right)^{-1/2} \quad (14)$$

Tanskan työterveyslaitos AMI on kehittänyt SUBTEC-ohjelmiston, jolla yritykset voivat valita liuottimensa siten, että niistä aiheutuva terveys- ja ympäristövaara on mahdollisimman pieni (Olsen ym. 1992). Olennainen osa ohjelmistoa on kemikaalien haihtumismalli. Mallissa massansiirtokerroin lasketaan kaavasta (Nielsen ym. 1995)

$$k = 160 D_m^{0,58} u^{0,68} \frac{R^* T}{P_a - P_v} \quad (15)$$

Massansiirtokerroimen kaavan (15) ja vastaavien kaavojen todentamista varten AMI teki haihtumiskokeita tuulitunnelissa. Aikaisemmin tehtyjen tuulitunnelikokeiden järjestelyjä ei pidetty kaikin puolin onnistuneina ja epäiltiin, että ainakin osassa kokeista altaan pinnalle oli muodostunut turbulентtinen rajakerros. AMIn käyttämässä tuulitunnelissa laminaarinen virtaus synnyttiin mehiläiskennohilalla. Massansiirolla nestepinnasta laminaariseen rajakerrokseen johdettiin teoreettinen kaava, jolle seuraavassa käytetään nimeä AMI-1 (Nielsen ym. 1995)

$$k = 0,662 D_m^{2/3} v^{-1/6} u^{1/2} C_L C_M C_P \quad (16)$$

Kerroin C_L ottaa huomioon sen, että nopeuden rajakerros muodostuu virtaussuunnassa ennen höyryn rajakerrosta silloin, kun lammikko ei ala alustan etureunasta

$$C_L = \frac{(L^{3/4} - L_0^{3/4})^{2/3}}{L - L_0} \quad (17)$$

missä

L_0 on lammikon reunan etäisyys alustan reunasta, m.

Kerroin C_M ottaa huomioon sen, että höyry on ilmaa raskaampaa

$$C_M = \frac{\ln \frac{M_s}{M_a}}{\frac{M_s}{M_a} - 1} \quad (18)$$

missä

M_s on kylläisen höyryn ja ilman seoksen keskimääräinen moolimassa, kg/mol

M_a on ilman keskimääräinen moolimassa 0,029 kg/mol.

Kerroin C_P ottaa huomioon massansiirtoon liittyvän konvektion vaikutuksen rajakerrokseen

$$C_P = \frac{P_a}{P_v} \ln \frac{P_a}{P_a - P_v} \quad (19)$$

Tuulitunnelin haihtumiskokeita tehtiin viidellä orgaanisella kemikaalilla (n-butyyliaasettaatti, tolueni, etanoli, trikloorieteeni ja metyylietyyliketoni). Kemikaalien höyrynpaine vaihteli 1,36–11,6 kPa.

Kokeita jatkettiin koekammiossa, jonka keskelle sijoitettiin lautanen, johon haihtuvaa kemikaalia kaadettiin (kuva 1). Lautasen yläpuolelle synnytettiin turbulenttinen virtaus tuulettimella. Koetuloksista johdettiin massansiirtokertoimelle yksinkertainen korrelaatio, jolle seuraavassa käytetään nimeä AMI-2 (Lennert ym. 1997)

$$k = 1.1 \cdot 10^{-6} u^{0,62} P_v^{0,02} C_L^{0,86} R^* T \quad (20)$$

Haihtumiskokeiden tuloksia verrattiin myös aineensiirron oppikirjoissa (Coulson & Richardson 1993, Kays & Crawford, 1980, Kutatelazde & Leont'ev 1964, White 1991) esitetyillä laminaarisen ja turbulenttisen rajakerroksen massansiirtokertoimilla laskettuihin arvoihin. Kaikissa tapauksissa lähtökohtana on lämmönsiirron Stantonin luvun St_x^h arvon antava teoreettinen korrelaatio.

Reynoldsin analogiaa soveltaen lämmönsiirron Stantonin luvusta St_x^h ($= h / \rho_a c_p$, missä h on lämmönsiirtokerroin [$W m^{-2} s^{-1}$], ρ_a ilman tiheys [kg/m^3] ja c_p ilman ominaisläm-

pökapasiteetti [$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$]), saadaan massansiirron Stantonin luku $St_x^m (= k/u)$ korvaamalla ilman Prandtlin luku $Pr (= \rho_a v_c p / \lambda)$ höyryn Schmidtin luvulla Sc . Tällöin massansiirtoon liittyvää konvektiota ei oteta huomioon (Spandet-Lennert 1998).

Kaikissa oppikirjoissa on sama korrelaatio laminaariselle rajakerrokselle

$$St_x^m = 0,332 Re_x^{-1/2} Sc^{-2/3} \quad (21)$$

missä

Re_x on Reynoldsin luvun paikallinen arvo, $Re_x = ux/v$.

Sen sijaan turbulenttiselle rajakerrokselle jokainen oppikirja antaa erilaisen korrelaation. Coulson ja Richardson (1993) esittävät seuraavan korrelaation:

$$St_x^m = \frac{C_f/2}{1 + 2,1 Re_x^{-1/5} (Sc - 1)} \quad (22)$$

missä

C_f on pintakitkakerroin $0,03 Re_x^{-1/5}$.

Kays ja Crawford (1980) esittävät seuraavan korrelaation:

$$St_x^m = \frac{C_f/2}{(C_f/2)^{1/2} (13,2Sc - 10,16) + 0,9} \left[1 - \left(\frac{L_0}{x} \right)^{9/10} \right]^{-1/9} \quad (23)$$

missä

C_f on pintakitkakerroin $0,0287 Re_x^{-1/5}$.

Kutatelazde ja Leont'ev (1964) esittävät seuraavan korrelaation ($x_0 = L_0?$):

$$St_x^m = \frac{C_f}{2} \left(\frac{x}{x - x_0} \right)^{0,114} \quad (24)$$

missä

C_f on pintakitkakerroin $0,0288 Re_x^{-1/5}$.

White (1991) esittää seuraavan korrelaation:

$$St_x^m \approx \frac{C_f/2}{1 + 13(Sc^{2/3} - 1)(C_f/2)^{1/2}} \quad (25)$$

missä pintakitkakerroin C_f saadaan kaavasta

$$C_f \approx \frac{0,455}{\ln^2(0,06 Re_x)} \quad (26)$$

Kuvan 1 kokeissa käytettiin kolmea ilman virtausnopeutta. Pienin virtausnopeus oli noin 0,08 m/s ja se oli seurausta koekammion ilmanvaihdosta. Virtaussuunta lautasen luona

oli ilman tuloaukkoihin päin. Tuulettimella saatiin lautasen luona aikaan turbulenttinen virtaus, jonka nopeus oli 0,38 m/s tai 0,70 m/s.

Kokeissa käytettiin kolmea liuotinta, metyyli-isobutyylketonia, toluenia ja metyyli-etyylketonia, joiden höyrynpaineet 20 °C:n lämpötilassa ovat 2,0, 2,9 ja 9,7 kPa ja Schmidtin luvun arvot 2,09, 1,77 ja 1,66. Lautasen halkaisija oli 0,2 m ja sen yläreunan ympärille asetetun rengaslevyn leveys 0,1 m tai 0,2 m. Kokeita tehtiin myös ilman rengaslevyä. Lautasella olleen nesteen massan muuttumisnopeus mitattiin, kun nesteen lämpötila oli saavuttanut tasapainoarvonsa. Parametriyhdistelmiä oli siten 27 ja jokaisella tehtiin kolme koetta eli yhteensä kokeita oli 81.

Jokaiselle kokeiden 27 parametriyhdistelmälle laskettiin teoreettinen haihtumisnopeus käyttäen edellä esitettyjä viittä kokeellista ja kuutta teoreettista kaavaa. Teoreettinen haihtumisnopeus esitettiin mitatun haihtumisnopeuden funktiona ja näin saaduille pisteille haettiin regressiosuora. Saadut suorat leikkasivat koordinaattiakselin origon lähellä, joten kaavojen pätevyyttä voitiin kuvata regressiosuoran kulmakertoimen avulla. Jos kulmakerroin on pienempi kuin 1, kaava antaa liian pienen, ja jos se on suurempi kuin 1, liian suuren haihtumisnopeuden.

Vertailun tulokset on esitetty taulukossa 1 (Spandet-Lennert 1998).

Taulukko 1. Regressiökäyrän kulmakerroin eri virtausnopeuksilla

virtausnopeus, m/s	0,08	0,38	0,70
kokeisiin perustuvat korrelaatiot			
Gray	0,75±0,05	0,96±0,08	1,00±0,09
Mackay & Matsugu	0,42±0,03	0,59±0,05	0,65±0,06
EPA	0,16±0,01	0,23±0,01	0,25±0,02
BAU	0,42±0,03	0,82±0,06	1,00±0,09
SUBTEC	0,66±0,05	0,77±0,06	0,74±0,07
teoriaan perustuvat korrelaatiot			
laminaarinen	0,90±0,02	0,82±0,03	0,76±0,01
AMI-1	0,85±0,02	0,77±0,02	0,71±0,02
Coulson & Rich.	0,31±0,03	0,49±0,03	0,57±0,04
Kays & Crawford	0,26±0,02	0,42±0,03	0,49±0,04
Kutateladze & L.	0,39±0,02	0,57±0,04	0,43±0,03
White	0,36±0,02	0,36±0,02	0,41±0,02

Taulukosta 1 voidaan tehdä seuraavat johtopäätökset (Spandet-Lennert 1998):

- Grayn ja BAUn kaavat ennustavat haihtumisen suurilla virtausnopeuksilla hyvin, mutta aliarvioivat sitä pienillä.
- Mackayn ja Matsugun kaava aliarvioi haihtumista kaikilla virtausnopeuksilla.
- EPAn kaava antaa aivan liian pieniä haihtumisnopeuksia.
- AMIn kehittämät kaavat SUBTEC ja AMI-1 aliarvioivat jonkin verran haihtumisnopeutta kaikilla virtausnopeuksilla.

- Laminaarisen rajakerroksen kaava ennustaa haihtumisen hyvin erityisesti pienellä virtausnopeudella.
- Kaikki turbulenttisen rajakerroksen kaavat aliarvioivat huomattavasti haihtumisnopeutta.

Spandet-Lennert (1998) vertailee kokeisiin perustuvia korrelaatioita myös sen perusteella, kuinka hyvin ne ennustavat haihtumisen laminaariseen ja turbulenttiseen rajakerrokseen. Laminaarisen rajakerroksen tulokset otettiin Nielsenin ym. (1995) tuulitunnelikoikeista ja turbulenttisen kuvan 1 kammiokokeista. Taulukossa 2 on vertailun tulokset esitetty taulukon 1 tavoin regressiokäyrän kulmakertoimen avulla. Tässäkin tapauksessa regressiosuorat leikkasivat koordinaattiakselin origon lähellä.

Taulukko 2. Regressiokäyrän kulmakerroin

virtaus	laminaarinen	turbulenttinen
Gray	1,82±0,03	1,01±0,04
Mackay & Matsugu	1,11±0,07	0,64±0,03
EPA	0,38±0,13	0,24±0,01
BAU	1,75±0,03	1,01±0,06
SUBTEC	1,39±0,03	0,71±0,06
AMI-1	1,04±0,02	0,70±0,02
AMI-2	1,21±0,05	1,04±0,01

Turbulenttisen rajakerroksen osalta johtopäätökset ovat samat kuin mitä taulukon 1 perusteella tehtiin. Korrelaatio AMI-2 tehtiin sovittamalla kolmen muuttujan (L_0 , u ja P_v) lauseke turbulenttisen virtauksen koeaineistoon. Höyryn diffuusiokerroin D_m jätettiin pois, koska sen vaikutus osoittautui vähäiseksi.

Laminaarisen rajakerroksen osalta on todettava, että turbulenttista rajakerroksen tapausta hyvin kuvaavat Grayn ja BAUn kaavat yliarvioivat huomattavasti haihtumista. Mackayn ja Matsugun korrelaatio sekä AMI-1 ennustavat hyvin koetulokset, kun taas SUBTEC ja AMI-2 yliarvioivat niitä jonkin verran. EPA:n kaava antaa aivan liian pieniä haihtumisnopeuksia myös laminaarisen rajakerroksen tapauksessa.

Spandet-Lennert (1998) tarkastelee myös syitä, miksi toiset korrelaatiot ennustavat koetulokset paremmin kuin toiset. Virtausnopeuden u ja lammikon pituuden L eksponentit kertovat, miten hyvin korrelaatio pystyy kuvaamaan laminaarista ja turbulenttista rajakerrosta. Laminaarisella rajakerroksella nopeuden u eksponentti on tyypillisesti 0,5 ja pituuden L eksponentti on -0,5. Turbulenttisella rajakerroksella nopeuden u eksponentti on tyypillisesti 0,8 ja pituuden L eksponentti on -0,2 (Kays ja Crawford 1980).

Grayn korrelaation oli tarkoitus kuvata vain laminaarista rajakerrosta, koska virtausnopeutta u oli kokeissa rajoitettu siten, että turbulenttista rajakerrosta ei pitänyt muodostua ($u = 0,12\text{--}3,8$ m/s). Kuitenkin Grayn kaavan (14) eksponentit (u :n 0,67–0,81 ja L :n -0,11) puhuvat turbulenttisen massansiirron puolesta. Tästä Nielsen ym. (1995) päättelivät, että useimmissa Grayn lähtöaineiston kokeista rajakerros on ollut turbulenttinen.

BAUn kokeet oli tehty tuulitunnelissa, jossa ilman virtausnopeus oli enintään 0,7 m/s. Koejärjestely viittaa siihen, että tarkoituksena oli muodostaa laminaarinen virtaus. Kuitenkin saadussa korrelaatiossa nopeuden u eksponentti oli 0,96. Tästä voidaan päätellä, että rajakerros on ollut turbulenttinen ainakin osassa kokeista. Pituuden L eksponentti on vain -0,04. Tämä johtuu siitä, että sovituslausekkeessa oli ainoastaan Mackayn ja Matsugun (1973) käyttämät dimensiottomat suureet eikä altaan pituutta L vaihdeltu kokeiden aikana (Nielsen ym. 1995).

Mackayn ja Matsugun (1973) korrelaatio on johdettu ulkona tehtyjen kokeiden (tuulen nopeus enintään 6,7 m/s) perusteella käyttämällä hyväksi turbulenttisen rajakerroksen mallia. Nopeuden u ja pituuden L eksponentit 0,78 ja -0,11 vastaavat turbulenttista rajakerrosta. Tämän mallin soveltuvuus sisäilman virtauksille on kuitenkin kyseenalainen. Silti malli antoi hyviä tuloksia Nielsenin ym. (1995) laminaarisella virtauksella tekemissä kokeissa.

EPAn kaava perustuu Mackayn ja Matsugun (1973) korrelaatioon. Kaavan perusteista ei ole julkaistu tietoa. Nopeuden u eksponentti on sama kuin Mackayn ja Matsugun korrelaatiossa. Veden moolimassan esiintyminen kaavassa viittaa siihen, että lähtökohdaksi on ollut jokin veden haihtumiskorrelaatio. AMIn kokeissa EPAn kaava aliarvioi huomattavasti haihtumista sekä laminaarisella että turbulenttisella virtauksella (Spandet-Lennert 1998).

SUBTEC-mallin korrelaatio kehitettiin kokeiden perusteella, joissa ilma virtasi yläpuolella olevasta aukosta kohti nestepintaa. Koejärjestelyn perusteella voidaan päätellä, että nestepinnan yläpuolelle ei aina muodostunut laminaarista rajakerrosta. AMIn kokeissa ilmavirtaus oli pinnan suuntainen. SUBTECin korrelaatio yliarvioi haihtumista laminaarisella rajakerroksella ja aliarvioi sitä turbulenttisella rajakerroksella. Spandet-Lennert (1998) toteaa, että korrelaation soveltuvuuden selvittämiseksi pitäisi tehdä lisää tutkimuksia.

AMI-1-korrelaatio perustuu laminaarisen rajakerroksen teoriaan, mikä näkyy myös nopeuden u ja pituuden L eksponenteista. Korrelaatio ennusti hyvin haihtumisen laminaarisella virtauksella, mutta aliarvioi sitä turbulenttisella virtauksella. Jotta korrelaatiota voitaisiin käyttää työpaikoilla, sitä on tarkistettava jonkin verran.

AMI-2-korrelaatio johdettiin kuvan 1 kammiolla tehtyjen haihtumiskokeiden tuloksista. Korrelaatio yliarvioi jonkin verran haihtumista laminaariseen virtaukseen, mutta ennustaa hyvin kokeissa mitatun haihtumisen turbulenttiseen virtaukseen. Koska työpaikoilla virtaus on yleensä turbulenttinen, korrelaation pitäisi antaa hyviä tuloksia (Lennert ym. 1997).

Kuitenkin on huomattava, että AMI-2-korrelaatiota johdettaessa altaan pituus L oli vakio (halkaisija 0,2 m) ja reunan leveyttä L_0 vaihdeltiin. Työpaikoilla $L_0 = 0$ ja korrelaatio on verrannollinen altaan pituuden potenssiin $L^{-0,43}$, kun sen turbulenttisella rajakerroksella pitäisi olla verrannollinen potenssiin $L^{-0,2}$. Tästä seuraa, että AMI-2-korrelaatio saattaa aliarvioida haihtumista suurista altaista tai lammikoista.

Oppikirjoissa oleva laminaarisen rajakerroksen teoreettinen korrelaatio ennusti haihtumisen parhaiten pienellä ilman virtausnopeudella. Suuremmilla virtausnopeuden u arvoilla korrelaatio aliarvioi jonkin verran haihtumista. Tämä viittaa siihen, että rajakerrokseen muodostui jonkin verran turbulenssia, joka voimistui virtausnopeuden kasvaessa.

Neljä turbulenttisen rajakerroksen teoreettista korrelaatiota aliarvioivat selvästi haihtumista kaikilla kolmella ilman virtausnopeudella. Ilmeisesti tämä johtuu siitä, että koekammion ilman virtauksen Reynoldsin luku oli huomattavasti pienempi kuin tapauksissa, joita varten korrelaatiot on johdettu. Spandet-Lennert (1998) päätelee, että teoreettisia korrelaatioita ei sellaisenaan voi soveltaa haihtumiseen koekammion kaltaisessa tilanteessa.

Deutsch ja Schecker (1995) ovat tehneet haihtumiskokeita meteorologisella tuulitunnelilla, johon pystytään muodostamaan ilmakehän rajakerrosta vastaava turbulenttinen rajakerros. Tuulen nopeus noudattaa potenssilakia

$$\frac{u(z)}{u_{10}} = \left(\frac{z}{10 \text{ m}}\right)^\alpha \quad (27)$$

missä

u_{10} on tuulen nopeus 10 m:n korkeudella, m/s

α on maanpinnan peitteisyydestä ja ilmakehän tasapainotilasta riippuva vakio.

Kokeet tehtiin kolmella eksponentin α arvolla: $\alpha = 0,15$ vastasi aukeaa maastoa, $\alpha = 0,24$ metsäistä maastoa tai esikaupunkialuetta ja $\alpha = 0,33$ kaupunkialuetta. Kokeissa käytettiin kolmea kemikaalia (metanolia, isopropanolia ja asetonia) Schmidtin luvun vaikutuksen testaamista varten. Koetuloksia verrattiin toisaalta Mackayn ja Matsugun (1973) kokeelliseen ja toisaalta Colburnin vuonna 1930 esittämään teoreettiseen korrelaatioon

$$Sh = 0,037 Re^{0,8} Sc^{0,33} \quad (28)$$

Mackayn ja Matsugun (1973) korrelaatio ennusti erittäin hyvin pienimmällä α :n arvolla 0,15 mitatut haihtumisnopeudet. Itse asiassa korrelaatiota johdettaessa eksponentille α oli käytetty arvoa $1/7 = 0,14$. Korrelaatio kuitenkin aliarvioi haihtumisnopeuksia suuremmilla α :n arvoilla 60 % ($\alpha = 0,24$) ja 80 % ($\alpha = 0,33$). Sen sijaan Pasquillin vuonna 1943 johtama korrelaatio

$$Sh = K\alpha^a Re^{0,76} Sc^{0,19} \quad (29)$$

missä K ja a ovat vakioita, ennusti hyvin haihtumisnopeudet (kun vakiot K ja a sovitettiin koetuloksiin?). Colburnin teoreettinen korrelaatio yliarvioi haihtumisnopeuksia noin 40 %.

Deutsch ja Schecker (1995) päätelevät, että koska teollisuuslaitokset sijaitsevat yleensä esikaupunki- tai kaupunkialueella, tämä tulisi ottaa huomioon massansiirtokertoimen k kaavaa valittaessa. Haihtumiskokeet tulisi tehdä tuulitunnelissa, jossa tuulen nopeuden korkeusriippuvuutta kuvaava parametri α saa maanpinnan peitteisyyttä vastaavan arvon. Lisäksi tuulitunnelissa on mahdollista simuloida lammikon lähellä sijaitsevien esteiden,

kuten vallien, säiliöiden ja rakennusten vaikutusta tuulen virtauskenttään.

5 LAMMIKON LÄMPÖTILA

Kawamura ja Mackay (1987) ovat kehittäneet menetelmän, jolla maanpinnalle muodostuneen kemikaalilammikon lämpötila voidaan arvioida ajan funktiona. Menetelmässä pyritään arvioimaan kaikki lammikkoon tulevat ja siitä lähtevät lämpövirran tiheydet [W/m²]. Auringonsäteilystä vedenpintaan absorboituva tehotiheys on

$$q_{so} = 1,1 \text{ kW/m}^2 (1 - 0,71 C^2)(\sin \theta - 0,1) \quad (30)$$

missä

C on pilvisyys, $0 \leq C \leq 1$, C = 0 selkeää, C = 1 pilvistä
θ on auringon korkeuskulma, °.

Kun kemikaalin ja veden absorptiokertoimen mahdollista eroa ei oteta huomioon, kaavalla (30) voidaan arvioida auringosta kemikaalilammikkoon tuleva tehotiheys.

Ympäristöstä tulevan pitkäaaltoisen lämpösäteilyn tehotiheys on

$$q_{iw} = \epsilon B \sigma T_a^4 \quad (31)$$

missä

ε on lammikon pinnan emissiokerroin, vedellä ε = 0,97
B on pilvisyydestä ja ilman kosteudesta riippuva vakio
σ on Stefanin-Boltzmannin vakio $5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$
T_a on ilman lämpötila, K.

Lammikosta poistuva lämpösäteilyn tehotiheys on

$$q_{ra} = \epsilon \sigma T_p^4 \quad (32)$$

missä

T_p on lammikon lämpötila, K.

Nesteen haihtumisen sitoma lämpövirran tiheys on

$$q_{ev} = m'' h_v \quad (33)$$

missä

h_v on nesteen höyrystymislämpö lämpötilassa T_p, J/kg.

Konvektiivisen lämpövirran tiheys ilman ja lammikon välillä on

$$q_{co} = U_l (T_a - T_p) \quad (34)$$

missä

U_l on ilman ja lammikon rajapinnan lämmönsiirtokerroin, W m⁻² K⁻¹.

Lämmönsiirtokerroin U_l arvioidaan massansiirtokerroimen k avulla käyttäen hyväksi rajakerroksessa tapahtuvan lämmön- ja massansiirron välistä analogiaa

$$U_l = k \rho_a c_p \left(\frac{Sc}{Pr} \right)^{2/3} \quad (35)$$

Maasta johtuvan lämpövirran tiheys voidaan kirjoittaa muotoon

$$q_g = h_l(T_g - T_p) = h_g(T_0 - T_g) \quad (36)$$

missä

h_l on nesteen lämmönläpäisykerroin, $W m^{-2} K^{-1}$
 T_g on maanpinnan tasapainolämpötila, K
 h_g on maan lämmönläpäisykerroin, $W m^{-2} K^{-1}$
 T_0 on maan alkulämpötila, K .

Kun maan alkulämpötila T_0 asetetaan samaksi kuin ilman lämpötila T_a , voidaan maanpinnan tasapainolämpötila T_g eliminoida yhtälöstä (36). Maasta tulevan lämpövirran tiheys voidaan tämän jälkeen kirjoittaa muotoon

$$q_g = U_g(T_a - T_p) \quad (37)$$

missä

U_g on maan ja lammikon rajapinnan lämmönsiirtokerroin, $W m^{-2} K^{-1}$.

Lämmönsiirtokerroin U_g saadaan lämmönläpäisykerroimista h_l ja h_g

$$\frac{1}{U_g} = \frac{1}{h_l} + \frac{1}{h_g} \quad (38)$$

Maan lämmönläpäisykerroimen h_g arvioimiseksi oletetaan maan pintalämpötila T_s vakioksi. Tämä on tietenkin approksimaatio. Tällöin keskimääräinen lämpövirran tiheys q_g saadaan ratkaisemalla ajasta riippuva lämmönjohtumisyhtälö puoliäärettömässä väliaineessa

$$q_g = \frac{2\lambda_g(T_i - T_s)}{\sqrt{\pi a t}} \quad (39)$$

missä

λ_g on maan lämmönjohtavuus, $W m^{-1} K^{-1}$
 a on maan termien diffuusiokerroin, m^2/s :
 $a = \lambda_g/(\rho_g c_g)$, missä ρ_g on maan tiheys [kg/m^3] ja
 c_g maan ominaislämpökapasiteetti [$J kg^{-1} K^{-1}$]
 t on aika, s .

Maan lämmönläpäisykerroin saadaan asettamalla yhtälöt (36) ja (39) yhtäsuuriksi ja ratkaisemalla h_g .

$$h_g = \frac{2\lambda_g}{\sqrt{\pi at}} \quad (40)$$

Nesteen lämmönläpäisykertoimen h_l laskemiseksi tekijät ehdottavat kaavaa

$$h_l = \frac{2\lambda_l}{\phi d_p} \quad (41)$$

missä

λ_l on nesteen lämmönjohtavuus [$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$]

d_p on lammikon syvyys [m]

ϕ on kokeellisesti määritettävä kerroin.

Kawamura ja Mackay (1987) päättelivät, että kerroin ϕ riippuu ennen kaikkea nesteen kiehumislämpötilasta T_b ja johtavat muutaman kokeellisen pisteen perusteella sille korrelaation

$$\frac{1}{\phi} = 1 + \exp[-0,06(T_b - 343 \text{ K})] \quad (42)$$

Differentiaaliyhtälö lammikon lämpötilalla T_p saadaan asettamalla lammikon saama netto lämpövirrantiheys samaksi kuin lammikon lämpökapasiteetti kertaa lämpötilan muutosnopeus. Kaavan (1) antama nesteen haihtumisnopeus m'' on sijoitettu kaavaan (33).

$$d_p \rho_l c_{pl} \frac{dT_p}{dt} = q_{so} + q_{lw} - (U_l + U_g)(T_p - T_a) - \frac{kM_m P_v(T_p) h_v}{R^* T_p} - \varepsilon \sigma T_p^4 \quad (43)$$

missä

ρ_l on nesteen tiheys, kg/m^3

c_{pl} on nesteen ominaislämpökapasiteetti vakiopaineessa, $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$

$P_v(T_p)$ on nesteen höyrynpaine lämpötilassa T_p , Pa.

Menetelmän todentamiseksi Kawamura ja Mackay (1987) suorittivat sarjan kenttäkokeita eri kemikaaleilla. Kemikaalien kiehumislämpötila vaihteli: 24 °C (diklorometaani) – 111 °C (tolueeni).

Ensimmäisessä koesarjassa käytettiin pyöreitä altaita, joiden halkaisija oli joko 61 cm tai 91 cm ja korkeus 5 cm. Altaat eristettiin maanpinnasta polystyreenilevyllä. Toisessa koesarjassa käytettiin allasta, jonka halkaisija oli 46 cm ja korkeus 10 cm. Altaan pohja peitettiin 5 cm:n hiekkakerroksella. Allas upotettiin maahan siten, että hiekkakerroksen pinta oli suunnilleen maanpinnan tasolla.

Kokeissa mitattiin haihtumisnopeus, nestepinnan ja hiekan lämpötilat sekä tarvittavat meteorologiset suureet. Ensimmäisen koesarjan kokeet (yhteensä 17) tehtiin sekä kesällä (lämpötila 17–29 °C) että talvella (lämpötila -6...+9 °C). Kaikkien suureiden keskiarvo laskettiin ensimmäisessä koesarjassa 30–60 minuutin ajalta sen jälkeen, kun nesteen lämpötila saavutti lähes tasapainotilan (muutosnopeus alle 0,4 K/min). Toisessa koe-

sarjassa (6 koetta kesällä, lämpötila 23–31 °C) keskiarvot laskettiin koko kokeen ajalta, joka vaihteli 0,6–3,5 h.

Ensimmäisen koesarjan kokeista laskettiin massansiirtokerroin k ja verrattiin tulosta Mackayn ja Matsugun (1973) kaavasta (7) laskettuun teoreettiseen arvoon. Teoreettinen arvo vaihteli noin $\pm 40\%$ kokeelliseen verrattuna. Vaihtelu oli satunnaista eikä mitään korrelaatiota kemikaalin kiehumislämpötilan T_b tai tuulen nopeuden u arvojen kanssa pystytty osoittamaan.

Toisen koesarjan kokeista pääteltiin kertoimen ϕ korrelaatio (42). Kerroin ϕ kuvaa haihtumisen lammikossa synnyttämää sekoittumista. Sekoittuminen on sitä tehokkaampaa mitä voimakkaampaa haihtuminen on, ts. mitä alempi nesteen kiehumislämpötila on. Tällöin ϕ lähestyy nollaa. Kun kiehumislämpötila on korkea, sekoittuminen on vähäistä ja lämpö siirtyy pääasiassa johtumalla. Tällöin ϕ on lähellä ykköstä.

Kummassakin koesarjassa laskentamenetelmä ennusti haihtumisnopeuden m' keskimäärin $\pm 12\%$:n tarkkuudella. Tekijät päättelevät tämän perusteella, että mallin tarkkuus on riittävä ja sitä voidaan käyttää nesteille, joiden kiehumislämpötila on korkeampi kuin ympäristön lämpötila, sekä nesteytetyille kaasuille, joiden kiehumislämpötila on enintään 10 K ympäristön lämpötilan alapuolella.

Reinke ja Brosseau (1997) ovat kehittäneet mallin, jolla voidaan arvioida, millaisia pitoisuuksia lattialle läikkyneestä haihtuvasta kemikaalista syntyy laboratorion ilmaan. Lammikon lämpötila arvioidaan kaavaa (43) vastaavasta kaavasta. Huone oletetaan ikkunattomaksi, joten auringon suora lämpösäteily q_{so} ei kohdistu lammikkoon. Säteilylämmönsiirtoa huoneen pintojen kanssa ei oteta huomioon. Kaava (43) saa muodon

$$d_p \rho_l c_{pl} \frac{dT_p}{dt} = -(h + U_f)(T_p - T_a) - \frac{k M_m P_v(T_p) h_v}{R^* T_p} \quad (44)$$

missä

h on ilman ja pinnan välinen lämmönsiirtokerroin, $W m^{-2} K^{-1}$

U_f on lammikon ja lattian välinen lämmönsiirtokerroin, $W m^{-2} K^{-1}$.

Lämmönsiirtokerroin h saadaan sijoittamalla turbulenttisen massansiirron teoreettinen korrelaatio (28) kaavaan (35). Kaavassa (44) sen avulla lasketaan lämmönsiirto ilmasta nesteeseen. Lämmönsiirto lattiasta nesteeseen lasketaan olettamalla, että lämpö johtuu välipohjan lävitse alapuolella olevan huoneen ilmasta. Lämmönsiirtokerroin U_f voidaan tällöin arvioida kaavasta

$$\frac{1}{U_f} = \frac{1}{h} + \frac{d_f}{\lambda_f} \quad (45)$$

missä

d_f on välipohjan paksuus, m

λ_f on välipohjan lämmönjohtavuus, $W m^{-1} K^{-1}$.

Mallin testaamiseksi Reinke ja Brosseau (1997) tekivät kokeita laboratoriohuoneessa, jonka ala oli 23 m^3 ja tilavuus 40 m^3 (kuva 2). Huoneen ilma vaihtui 54 kertaa tunnissa. Lattia jaettiin $0,3 \text{ m} \times 0,3 \text{ m}$ ruutuihin ja ilman virtausnopeus mitattiin 2 cm jokaisen ruudun yläpuolella. Katossa olevan tuloilmasäleikön kohdalle lattialle kaadettiin litra isopropanolia ($Sc = 1,48$) tai butanolia ($Sc = 1,70$) ja lammikon koko mitattiin.

Massansiirtokertoimelle k käytettiin kolmea vaihtoehtoista korrelaatiota: Mackayn ja Matsugun (1973) kaavaa (7), turbulenttisen massansiirron teoreettista korrelaatiota (28) sekä ns. tunkeutumisteorian kaavaa.

Turbulenttisen massansiirron korrelaation (28) edellytyksenä on, että lammikon halkaisijaa vastaavan Reynoldsin luvun $Re (= uL/\nu)$ tulee olla vähintään $15\,000$. Kokeissa ilman virtausnopeus oli $0,36\text{--}0,41 \text{ m/s}$ ja lammikon halkaisija $1,8\text{--}1,65 \text{ m}$, mistä saadaan Reynoldsin luvuksi noin $40\,000$.

Ns. tunkeutumisteoria on kehitetty vuonna 1945 kuvaamaan kaasun liukenemista paksuun virtaavaan nestekerrokseen. Kun teoriaa sovelletaan nesteen haihtumiseen, massansiirtokerroin k saadaan kaavasta (Reinke ja Brosseau 1997)

$$k = 2\left(\frac{D_m u}{\pi L}\right)^{1/2} \quad (46)$$

Mallin ennustamia pitoisuuksia verrattiin mitattuihin pitoisuuksiin em. kolmella massansiirtokertoimen kaavalla sekä laskemalla lammikon lämpötila kaavasta (44) tai olettamalla lammikon pysyvän huoneen lämpötilassa. Höyryn sekoittumiselle huoneen ilmaan käytettiin kahta vaihtoehtoista oletusta.

Tunkeutumisteorian kaava (46) antoi suurimmat pitoisuudet ja Mackayn ja Matsugun kaava (7) lähes samat pitoisuuden arvot. Turbulenttisen massansiirron korrelaatio (28) antoi jonkin verran pienempiä arvoja pitoisuudelle. Oletus, että lammikko pysyi koko ajan samassa lämpötilassa, ennusti mitatut maksimipitoisuudet paremmin kuin lammikon lämpötilan arviointi kaavalla (44). Koska Reinke ja Brosseau (1997) eivät mitanneet lammikon lämpötilaa eikä haihtumisnopeutta, he eivät pystyneet sanomaan, mistä tämä johtui.

6 HAIHTUMINEN LIUOKSESTA

Liuokset voidaan jakaa ideaalisiin ja epäideaalisiin liuoksiin. Ideaalista liuosta sekoitettaessa ei vapaudu lämpöä ja tällaisen liuoksen kaikki ominaisuudet saadaan laskemalla sen komponenttien vastaavat ominaisuudet yhteen mooliosuuksilla x_i painotettuina. Siten tietyn komponentin osapaine P_i [Pa] kylläisessä höyryssä saadaan Raoultin laista

$$P_i = P_{vi} x_i \quad (47)$$

missä

P_{vi} on liuenneen aineen i kylläisen höyryn paine, Pa.

Epäideaalista liuosta sekoitettaessa vapautuu lämpöä, jota kutsutaan liuenneen aineen liukenemislämmöksi. Liukeneva aine reagoi liuotteen kanssa eksotermisesti. Epäideaalisilla liuksella osapaineen P_i ja liuenneen aineen mooliosuuden suhde riippuu lämpötilan ohella myös mooliosuudesta x_i . Laimeilla liuksilla ($x \ll 1$) suhde lähestyy kuitenkin vakiota H' (Henryn lain vakio) [Pa]

$$P_i = H'x_i \quad (48)$$

Ideaalisessa liuksessa olevan liuenneen aineen Henryn lain vakio on aineen höyrynpaine P_{vi} . Henryn lain vakion sijasta käytetään usein aktiivisuuserrointa γ_i , joka määritellään kaavalla

$$\gamma_i = \frac{H'}{P_{vi}} \quad (49)$$

Aktiivisuuserroimen γ avulla lausuttuna Henryn laki voidaan lausua muodossa

$$P_i = \gamma_i P_{vi} x_i \quad (50)$$

Ideaalisessa liuksessa liuenneen aineen aktiivisuuserroin on 1. Työpaikoilla esiintyy hyvin monenlaisia epäideaalisia liuksia, joiden Henryn lain vakioita ei tunneta. Liuenneen aineen aktiivisuuserroin voidaan kuitenkin arvioida aineen molekyyliirakenteen perusteella ns. UNIFAC-menetelmällä (Nielsen & Olsen 1995).

Nielsen ja Olsen (1995) ovat tehneet haihtumiskokeita epäideaalisilla liuksilla. Kokeita varten tehtiin sekä 10-prosenttisia heikosti ($\gamma_i = 0,7-4$) epäideaalisia liuksia että laimeita ($x_i = 10^{-4}-5 \cdot 10^{-3}$) erittäin epäideaalisia ($\gamma_i = 20-10\,000$) liuksia.

Haihtumiskokeet tehtiin tuulitunnelissa, johon oli järjestetty laminaarinen virtaus virtausnopeudella 0,17 m/s. Haihtumisnopeudet laskettiin kaavalla (16), aktiivisuuserroimet UNIFAC-menetelmällä ja kylläisen höyryn osapaineet kaavalla (50). Vertailuvuoksi haihtumisnopeudet laskettiin myös olettamalla liuosten olevan ideaalisia, toisinaan asettamalla aktiivisuuserroin γ_i ykköseksi.

Käytetty arviointimenetelmä ennusti mitatut haihtumisnopeudet erittäin hyvin. Tämä osoitti, että kokeessa, jossa lammikon halkaisija oli 0,125 m ja syvyys vaihtoehtoisesti 5 mm tai 15 mm, liukseen ei muodostunut pitoisuusgradienttia. Nielsen ja Olsen (1995) suosittelevat, että liuosten haihtumista arvioitaessa lasketaan aina aktiivisuuserroin γ_i , vaikka näyttäisi siltä, että liuosta voidaan pitää ideaalisena.

Kuitenkin, jos nestekerros on syvempi, siihen muodostuu pitoisuusgradientti ellei liuosta sekoiteta. Tällöin liuenneen aineen massansiirtokerroin K_1 [m/s] lasketaan ns. kaksikalvomallilla (Heinsohn 1991)

$$\frac{1}{K_1} = \frac{1}{k_1} + \frac{R^* T}{kH} \quad (51)$$

missä

k_1 on massansiirtokerroin nesteessä, m/s

H on Henryn lain vakio, $H = H'/C_m$, Pa·mol/m³

C_m on liuoksen moolitiheys, mol/m³.

Komponentin i haihtuvan höyryn massavirran tiheys m'' saadaan tämän jälkeen kaavasta

$$m'' = K_l M_m \left(C_i - \frac{P_\infty}{H} \right) \quad (52)$$

missä

C_i on liuoksen aineen moolipitoisuus, mol/m³

P_∞ on höyryn osapaine ilmassa etäällä lammikosta, Pa.

Kaavoja (51) ja (52) käytetään yleisesti kemikaalien haihtumisen arviointiin jätevesialtaista ja vesistöistä. Mackay ja Yeun (1983) ovat suorittaneet liuennneiden kemikaalien haihtumiskokeita tuulitunnelin pohjalla olevasta vesialtaasta. He suosittelevat, että massansiirtokerroin ilmassa k lasketaan kaavasta

$$k = 1,0 \cdot 10^{-3} + 4,62 \cdot 10^{-2} u^* Sc^{-0,67} \quad (53)$$

missä tuulen kitkanopeus u^* [m/s] saadaan kaavasta

$$u^* = 0,01 u \sqrt{6,1 + 0,63 u} \quad (54)$$

Massansiirtokerroin nesteessä k_l saadaan kaavasta

$$k_l = 1,0 \cdot 10^{-6} + 1,44 \cdot 10^{-4} (u^*)^{2,2} Sc_w^{-0,5} \quad (55)$$

missä

Sc_w on liuoksen aineen Schmidtin luku vedessä, $Sc_w = v_w / D_{mw}$

v_w on veden kinemaattinen viskositeetti, m²/s

D_{mw} on liuoksen aineen molekylaarinen diffuusiokerroin vedessä, m²/s.

Kaava (55) pätee, kun kitkanopeus u^* on enintään 0,3 m/s eli tuulen nopeus u alle 9 m/s. Mackay ja Yeun (1983) ovat johtaneet kaavan k_l :n laskemiseksi myös tätä suuremmilla tuulen nopeuksilla.

Cowley (1993) toteaa, että klooridioksidin vesiliuoksen varastosäiliöissä muodostetaan klooridioksidipitoisuuden gradientti nesteen pinnalle huuhtelemalla säiliön ilmatilaa ilmalla. Tämän ansiosta klooridioksidin haihtuminen nestepinnasta vähenee olennaisesti ja sen pitoisuus säiliön ilmatilassa saadaan pieneksi.

Kun epäideaalisen liuoksen lämpötila laskee ja koostumus muuttuu haihtumisen seurauksena, liuoksen fysikaaliset ominaisuudet muuttuvat. Fysikaalisia ominaisuuksia ei voi laskea olettamalla liuos ideaaliseksi.

Mikesell ym. (1991) ovat tehneet mallin, joka kuvaa epäideaalisen liuoksen haihtumista altaasta. Liuoksen aineen pitoisuus oletetaan kaikkialla samaksi, toisin sanoen liuokseen ei muodostu pitoisuusgradienttia. Kuitenkin liuoksen pintalämpötila voi poiketa keskimääräisestä lämpötilasta, jolloin liuoksen ominaisuudet ovat pinnalla erilaiset kuin syvemmillä. Pintalämpötila lasketaan jokaisella aika-askeleella ottaen huomioon seuraavat lämpövirrat:

- auringon lämpösäteily, kaava (30)
- konvektiivinen lämmönsiirto ilmasta, kaava (34)
- johtuminen maasta, kaava (40)
- johtuminen altaan seinien läpi
- johtuminen nesteessä, kaava (41)
- ilman kosteuden tiivistyminen liuoksen pinnalle
- haihtumisen sitoma lämpö, kaava (33).

Vastaavasti lasketaan jokaisella aika-askeleella nesteen lämpötila syvemmällä, pitoisuus sekä liuoksen fysikaaliset ominaisuudet: höyrynpaine, tiheys, höyrystymislämpö, kiehumislämpötila ja diffuusiokerroin ilmassa. Mallin todentamista varten Mikesell ym. (1991) ovat tehneet haihtumiskokeita ammoniakkin vesiliuoksella, jonka fysikaaliset ominaisuudet tunnetaan hyvin. Koska ammoniakkin osapaine on korkea, massasiirto liuoksessa on tehokasta eikä mitään pitoisuusgradienttia muodostu.

Kokeissa käytettiin 29-prosenttista ammoniakkiliuosta, jota kaadettiin 2,24 kg muovialtaaseen, jonka mitat olivat 0,19 m x 0,29 m. Allas oli eristetty ulkopuolelta vaahtomuovilla. Allas asetettiin vaa'alle ja ilman annettiin virrata sen yli. Ensimmäisessä kokeessa virtausnopeus oli 1,6 m/s ja toisessa 2,2 m/s. Ensimmäisessä kokeessa ilman lämpötila oli 24,5 °C ja suhteellinen kosteus 59 %. Toisessa kokeessa ilman lämpötila oli 29 °C ja suhteellinen kosteus 68 %.

Liuoksen lämpötila ja pitoisuus määritettiin puolen tunnin välein sekä 1 mm pinnan alapuolelta että 1 mm pohjan yläpuolelta. Pitoisuusgradienttia ei muodostunut kummasakaan kokeessa. Samoin mitattiin liuoksen massa ja nestekerroksen paksuus. Tiedot yhdistämällä saatiin ilmasta nestepintaan tiivistyneen vesihöyryn massavirta. Kummasakin kokeessa liuoksen veden kylläisen höyryn paine oli alempi kuin vesihöyryn osapaine ilmassa. Niinpä liuoksesta ei haihtunut vettä kokeiden aikana.

Liuoksen pintalämpötila laski ensimmäisen tunnin aikana ammoniakkin haihtumisen sitoman lämmön vaikutuksesta. Tämän jälkeen pintalämpötila alkoi nousta, kun ammoniakkin haihtuminen väheni, koska sen pitoisuus liuoksessa laski. Myös liuoksen lämpötila syvemmällä laski. Ammoniakin massansiirto ilmaan laskettiin Mackayn ja Matsugun korrelaatiolla (7). Tehty malli yliarvioi mitattuja haihtumisnopeuksia 5 %. Tämän seurauksena malli aliarvioi hieman ammoniakkin pitoisuutta liuoksessa. Mallin laskemat liuoksen lämpötilat poikkesivat enemmän mittaustuloksista.

Frie ym. (1992) kehittävät mallia edelleen niin, että sillä voidaan laskea haihtuminen laajenevasta lammikosta. Mallin todentamista varten 29-prosenttista ammoniakkiliuosta kaadettiin polystyreenilevyille, johon oli tehty keskelle päin loivasti viettävä allas. Altaan halkaisija oli 0,35 m. Ensimmäisessä kokeessa liuosta oli 0,38 kg, ilman virtausnopeus oli 2,8 m/s, ilman lämpötila 25 °C ja suhteellinen kosteus 43 %. Toisessa kokeessa liuosta oli 0,20 kg, ilman virtausnopeus oli 2,4 m/s, ilman lämpötila 23 °C ja suhteellinen kosteus 41 %.

Tässä koesarjassa lammikon syvyys (alussa 9 mm ja 7 mm) oli huomattavasti pienempi kuin edellisessä (alussa 45 mm ja 44 mm), minkä vuoksi ammoniakkin pitoisuus liuoksessa laski huomattavasti nopeammin. Kun edellisen sarjan kokeissa ammoniakkin pitoi-

suus laski 5 %:iin 5 tunnissa, niin jälkimmäisen sarjan kokeissa tämä pitoisuus saavutettiin jo 40 minuutin kuluttua.

Ilman kosteus oli alempi kuin edellisessä koesarjassa, joten lammikon pintaan tiivistyi vähemmän vettä. Veden tiivistyminen lakkasi puolen tunnin kuluttua, kun veden osapaine liuksessa saavutti ilman vesihöyryn osapaineen. Tämän jälkeen liuksesta alkoi haihtua vettä. Tiivistymisen vaikutus lammikon lämpötilaan oli vähäinen.

Koejärjestelyistä johtuen lammikon ala pysytteli lähes vakiona, kun taas sen syvyys pieneni. Tästä seurasi, että kehitetty laajenevan lammikon malli kuvasi huonosti koe-tuloksia, koska se yliarvioi lammikon koon. Sen sijaan aikaisempi altaan haihtumismalli kuvasi niitä hyvin.

7 LEVIÄMINEN ULKONA

Vaikka lammikosta haihtuvan höyryn moolimassa on suurempi kuin ilman keskimääräinen moolimassa 29 g/mol, muodostuvan kaasuvan ja ympäröivän ilman tiheys ero on yleensä pieni. Lammikosta haihtuva höyry leviää tällöin passiivisesti, ts. osana tuulen virtausta. Chang (1998) antaa kriteerin, jonka avulla voidaan päätellä, milloin kaasupäästö leviää passiivisesti

$$\frac{g_0 Q}{D u_*^3} < 50 \quad (56)$$

missä

g_0	on tehollinen putoamiskiihtyvyys $g(\rho_v/\rho_a - 1)$, m/s^2
g	on putoamiskiihtyvyys 9,81 m/s^2
ρ_v	on kaasuvan alkutiheys, kg/m^3
Q	on päästön tilavuusvirta, m^3/s .

Kun päästö leviää passiivisesti, höyryn pitoisuus tuulen alapuolella voidaan arvioida tavanomaisella gaussilaisella leviämismallilla (CPR 1992)

$$C = \frac{m'}{\pi u \sigma_y \sigma_z} \exp\left(-\frac{y^2}{2\sigma_y^2} - \frac{z^2}{2\sigma_z^2}\right) \quad (57)$$

missä

C	on pitoisuus pisteessä (x,y,z) , kg/m^3
u	on tuulen nopeus, m/s
σ_y	on vaakasuunnan leviämisparametri, m
σ_z	on pystysuunnan leviämisparametri, m .

Kaava (57) antaa maanpinnalla olevasta pistemäisestä lähteestä ilmaan pääsevän kaasun pitoisuuden tuulen alapuolella. Leviämisparametrit σ_y ja σ_z kasvavat etäisyyden x kasvaessa. Niille on erilaisia havaintoihin perustuvia sovituseusekkeitä. Käsikirjassa (CPR 1992) käytetään seuraavia sovituseusekkeitä

$$\sigma_y = ax^b; \quad \sigma_z = cx^d \quad (58)$$

Lammikon koko otetaan huomioon ns. näennäislähteen avulla (CPR 1992). Parametriin σ_y sisältyvään etäisyyteen x lisätään näennäislähteen etäisyys x_y [m], joka saadaan ehdosta, että pistemäisestä näennäislähteestä lähtevän kaasuvanan tulee lammikon kohdalla olla sen halkaisijan D levyinen. Näennäislähteen etäisyys lasketaan siten kaavasta

$$x_y = \left(\frac{D}{4,3a}\right)^{1/b} \quad (59)$$

Parametrien σ_y ja σ_z kertoimet riippuvat leviämisolosuhteita kuvaavasta stabiiliusluokasta, maaston peitteisyydestä ja tarkasteluajasta. Ilmatieteen laitos on soveltanut Suomen oloihin menetelmän, jolla stabiiliusluokka valitaan tuulen nopeuden, auringon korkeuskulman, pilvisyyden ja mahdollisen lumipeitteen perusteella (Nordlund ym. 1976).

Sijoitetaan parametrien σ_y ja σ_z lausekkeet (58) kaavaan (57), jossa $y = z = 0$

$$(x + x_y)^b x^d = \frac{m'}{\pi u a c C} \quad (60)$$

Etäisyys, jolla pitoisuus vanan keskiakselilla (x -akselilla) on laskenut arvoon C , saadaan iteroimalla kaavasta (60).

Jos kaavan (56) mukaan päästö on ilmaa raskaampi, sen leviäminen tulisi laskea jollain raskaan kaasun leviämismallilla.

Teollisuusalueella käy usein niin, että tuulen yläpuolella päästölähteeseen nähden on iso rakennus, jonka taakse muodostuvaan pyörrealueeseen päästölähde jää. Tämä koskee maanpinnalla sekä matalalla olevia päästölähteitä, sen sijaan piippupäästöt sijoittuvat yleensä pyörrealueen yläpuolelle. Pyörrealueessa päästö laimenee tehokkaammin kuin se pelkästään tuulen pyörteiden vaikutuksesta laimeneisi. Tämän seurauksena kaasun pitoisuudet ovat pienempiä kuin jos rakennusta ei olisi.

Hanna ym. (1998) ovat johtaneet tuulitunnelikokeiden perusteella kaavan ilmaa kevyemmän päästön pitoisuudelle maanpinnalla, kun tuulen yläpuolella on rakennus, jonka korkeus on H_B [m] ja leveys W_B [m].

$$\frac{CuR^2}{m'} = \frac{\exp(-6F_*^{0,4})}{[0,037 + 0,03\left(\frac{x}{H_B}\right)^2 + F_*^2\left(\frac{x}{H_B}\right)^4 + \left(\pi\frac{\sigma_y\sigma_z}{R^2}\right)^3]^{1/3}} \quad (61)$$

missä

R on pienempi suureista $H_B^{2/3}W_B^{1/3}$ ja $2H_B$, m

F_* on päästön nostetta kuvaava parametri.

Kaavan (61) nimittäjä kuvaa kaasuvanan poikkipintaa. Nimittäjän toinen termi kuvaa rakennuksen pyörrealueen vaikutusta kaasun sekoittumiseen. Yleisesti katsotaan, että tämän vaikutus päättyy etäisyydelle $50H_B$. Suuremmilla etäisyyksillä tälle termille annetaan etäisyyttä $50H_B$ vastaava arvo. Kolmas termi kuvaa päästön nosteen aiheutta-

maa sekoittumista. Neljäs termi kuvaa tuulen pyörteiden aiheuttamaa sekoittumista. Suurilla etäisyyksillä kaavan (61) mukainen pitoisuus lähestyy kaavan (57) arvoa.

Chang (1998) soveltaa kaavaa (61) tilanteeseen, jossa päästö ei ole ilmaa kevyempi. Tällöin nosteparametri F_* asetetaan nolllaksi.

$$\frac{CuR^2}{m'} = \frac{1}{[0,037 + 0,03(\frac{x}{H_B})^2 + (\pi\frac{\sigma_y\sigma_z}{R^2})^3]^{1/3}} \quad (62)$$

Leviämisen aikana kaasua poistuu ilmasta useiden tekijöiden vaikutuksesta. Kaasu voi reagoida kemiallisesti joko hajoamalla tai toisten ilmassa olevien kaasujen kanssa. Sade voi liuottaa kaasua ilmasta ja kaasumolekyylit voivat adsorboitua maanpintaan ja muille pinnoille. Edellistä ilmiötä kutsutaan märkädepositioksi ja jälkimmäistä kuivadepositioksi.

Deposition vaikutuksesta kaasuvanasta poistuva massavirran tiheys m'' on verrannollinen kaasun pitoisuuteen (CPR 1992)

$$m'' = v_d C \quad (63)$$

missä

v_d on depositionopeus, m/s.

Rikkidioksidin depositionopeus kasvillisuuden peittämässä maastossa on noin 0,01 m/s (CPR 1992). Tämä on suunnilleen sama kuin pienten hiukkasten depositionopeus. Muiden teollisuuskaasujen depositionopeuden arvo tunnetaan huonosti. Käsikirjassa (CPR 1992) on laskettu eri stabiiliusluokille etäisyydestä x riippuvat korjauskertoimet C_1 , joilla päästön suuruus on kerrottava, kun depositionopeus v_d on 0,01 m/s ja tuulen nopeus u on 1 m/s. Muilla depositionopeuden ja tuulen nopeuden arvoilla korjauskerroin saadaan kaavasta

$$C(v_d, u) = C_1 \frac{100v_d}{u} \quad (64)$$

8 LEVIÄMINEN SISÄLLÄ

British Gasin suorittamissa kokeissa maakaasun (suhteellinen tiheys 0,55) annettiin vuotaa huoneeseen (tilavuus 20,6 m³, korkeus 2,74 m). Huoneessa oli koneellinen ilmanvaihto, jonka vaikutuksesta ilma poistui katon lähellä olevasta aukosta ja korvausilma tuli lattian lähellä olevasta aukosta. Vuotokohta sijoitettiin eri korkeuksille. Vuodon tilavuusvirtaa Q vaihdeltiin 0,28–9,8 m³/h ja tuloilman virtaa Q_a 10–120 m³/h (Harris 1983).

Kokeet osoittivat, että huoneen yläosaan vuotokohdan ja katon väliin muodostui homogeeninen kaasukerros. Kaasun pitoisuus kerroksessa C [m³ kaasua / m³ seosta] oli lähellä teoreettista tasapainopitoisuutta C_e , joka saadaan olettamalla kaasun sekoittuvan

tasaisesti poistoilman virtaan $Q_a + Q$

$$C_e = \frac{Q}{Q_a + Q} \quad (65)$$

Pitoisuuden C aikariippuvuus määräytyy homogeenisen kerroksen paksuudesta ts. vuotokohdan korkeudesta. Kerroksessa oleva kaasun määrän V_g [m^3] muutosnopeus asetetaan samaksi kuin siihen tulevan ja siitä poistuvan kaasuvirran erotus (Harris 1983)

$$\frac{dV_g}{dt} = Q - (Q_a + Q)C \quad (66)$$

Toisaalta kaasun määrä kerroksessa V_g on kerroksen tilavuuden ja pitoisuuden tulo. Koska kokeiden perusteella kerroksen tilavuutta V^* [m^3] voidaan pitää vakiona, saadaan pitoisuudelle C differentiaaliyhtälö

$$V^* \frac{dC}{dt} = Q - (Q_a + Q)C \quad (67)$$

Yhtälön (67) ratkaisu alkuarvolla $C = 0$, kun $t = 0$, on

$$C(t) = C_e \left[1 - \exp\left(-\frac{Q_a + Q}{V^*} t\right) \right] \quad (68)$$

Lammikosta haihtuva höyry on ilmaa raskaampaa, joten se ei muodosta selvää kerrosta. Tällaisessa tapauksessa höyryn oletetaan usein sekoittuvan koko huoneen ilmatilavuuteen V [m^3] homogeeniseksi seokseksi. Ajasta riippuva pitoisuus saadaan tällöin kaavasta (68) asettamalla $V^* = V$. Yleensä höyryn tilavuusvirta Q on paljon pienempi kuin tuloilman virta Q_a , joten kaavoissa (65) ja (68) voidaan tehdä approksimaatio $Q_a + Q \approx Q_a$.

Toinen mahdollisuus on käyttää ns. oikosulkumallia, jonka mukaan päästö sekoittuu vain osaan tuloilman virrasta Q_a (kuva 3). Mallissa huone jaetaan kahteen osaan. Huoneen yläosan tilavuus on SV , missä S on ns. oikosulkutekijä ($0 < S < 1$), ja alaosan $(1 - S)V$. Lammikosta haihtuva höyry sekoittuu huoneen alaosan ilmavirtaan $(1 - S)Q_a$ homogeeniseksi seokseksi (Reinke ja Brosseau 1997). Tällöin tasapainopitoisuuden C_e kaava (65) tulee muotoon (oletettu $Q \ll Q_a$):

$$C_e = \frac{Q}{(1 - S)Q_a} \quad (69)$$

Oikosulkutekijä S supistuu kaavasta (68):

$$C(t) = C_e \left[1 - \exp\left(-\frac{Q_a}{V} t\right) \right] \quad (70)$$

Reinke ja Brosseau (1997) totesivat, että kaava (69) antoi kuvan 2 laboratoriossa mitatun tasapainopitoisuuden riittävällä tarkkuudella, kun oikosulkutekijä S valittiin huoneen tuloilmasäleikköjen ilmavirtojen perusteella.

Roach (1981) on tutkinut kemikaalien päästöjä vetokaapeista laboratorion ilmaan. Hän approksimoi huoneen seinäpintoja ja ilmanvaihtoa huokoisella pallonkuorella (säde R [m], jonka pienistä rei'istä ilmanvaihdon tulo- ja poistoilman virta kulkevat. Kemikaalin höyryn hän olettaa pääsevän huoneeseen sen keskipisteessä olevasta pistemäisestä lähteestä. Tasapainotilassa pitoisuus C keskipistettä ympäröivällä pallonkuorella on vakio ja saadaan ratkaisemalla diffuusioyhtälö

$$-D_e \frac{dC}{dr} = \frac{m'}{4\pi r^2} \quad (71)$$

missä

D_e on kemikaalin turbulenttinen diffuusiokerroin ilmassa, m^2/s .

Reunaehdon $C \rightarrow m'/Q_a$, kun $r \rightarrow R$, toteuttava ratkaisu on

$$C = \frac{m'}{Q_a} + \frac{m'}{4\pi D_e} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R} \right) \quad (72)$$

Scheff ym. (1992) ovat tutkineet liuottimen haihtumista elektroniikkateollisuuden avoimista rasvanpoistolaitteista. Huoneen ilmanvaihdon synnyttämä virtaus kulkee laitteen yli x-akselin suuntaan nopeudella u . Lisäksi höyry leviää turbulenttisen diffuusion vaikutuksesta kaikkiin suuntiin. Pitoisuus C saadaan ratkaisemalla differentiaaliyhtälö

$$u \frac{dC}{dx} = D_e \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad (73)$$

Yhtälön (71) ratkaisu, kun huoneen seiniä ei oteta huomioon, on

$$C = \frac{m'}{4\pi D_e r} \exp\left[-\frac{u}{2D_e}(r-x)\right] \quad (74)$$

Lennert ym. (1997) ovat tutkineet, miten kaavat (65), (72) ja (74) ennustavat kuvan 1 kammiossa mitatut pitoisuudet. Kaavoilla (72) ja (74) voidaan periaatteessa ennustaa myös pitoisuusjakaumat. Kaavaa (65) todennettaessa lähtökohdaksi olivat mitatut tasapainotilan massavirrat m' ja ilman virtausnopeudet u . Tasapainopitoisuudet C_e laskettiin kaavalla (65). Lasketut pitoisuudet poikkesivat mitatuista seuraavasti:

- $u = 0,08$ m/s: 18 ± 3 %
- $u = 0,38$ m/s: 13 ± 6 %
- $u = 0,70$ m/s: 4 ± 7 %.

Roachin (1981) kaava (72) tarvitsee lähtötietona päästön massavirran m' ja ilmavirran Q_a lisäksi aineen turbulenttisen diffuusiokerroimen D_e . Lennert ym. (1997) valitsivat lähtökohdaksi mitatun tasapainotilan massavirran m' . Ilmavirta Q_a ja diffuusiokerroin D_e laskettiin sovittamalla kaava (72) mitattuihin pitoisuuden C arvoihin. Tulokseksi saadut ilmavirrat Q_a olivat yli miljoonakertaisia ja diffuusiokerroimet D_e yli 10 000-kertaisia todellisiin verrattuina. Tämä osoittaa, että kaava (72) ei sovellu pitoisuuden laskemiseen kuvan 1 epäsymmetrisessä virtauksessa.

Scheffin ym. (1992) kaava (74) tarvitsee lähtötietona päästön massavirran m' ja ilman virtausnopeuden u lisäksi aineen turbulenttisen diffuusiokerroimen D_e . Lennert ym. (1997) valitsivat lähtökohdaksi mitatun tasapainotilan massavirran m' . Ilman virtausnopeus u ja diffuusiokerroin D_e laskettiin sovittamalla kaava (74) neljässä pisteessä mitattuihin pitoisuuden C arvoihin. Tulokset olivat:

- $u = 0,08$ m/s: laskettu/mitattu 52 ± 2 %, $D_e = 0,30 \pm 0,03$ m²/min, $u = 0,23 \pm 0,04$ m/s
- $u = 0,38$ m/s: laskettu/mitattu 56 ± 2 %, $D_e = 0,26 \pm 0,17$ m²/min, $u = 0,26 \pm 0,11$ m/s
- $u = 0,70$ m/s: laskettu/mitattu 54 ± 2 %, $D_e = 0,25 \pm 0,03$ m²/min, $u = 0,19 \pm 0,03$ m/s.

Malli antoi siis vain noin puolet mitatuista pitoisuuksista. Poikkeamat pitoisuussuhteen laskettu/mitattu keskiarvosta olivat kuitenkin suuria erityisesti alaspäin. Kaava (74) voi siten aliarvioida pitoisuuksia pahastikin. Laskettu turbulenttinen diffuusiokerroin D_e ei juurikaan riippunut ilman virtausnopeudesta. Sen lukuarvo oli samaa luokkaa, mitä Scheff ym. (1992) olivat raportoineet ($D_e = 0,11$ – $0,23$ m²/min).

Sovituksen antamat ilman virtausnopeudet eivät vastanneet mitattuja. Tosin virtauksen suunta (nopeuden etumerkki) vastasi mitattua. Tämä ilmeisesti johtuu siitä, että Scheff ym. (1992) tarkoittavat u :lla huoneen poikkipinnan yli laskettua keskimääräistä virtausnopeutta, kun taas Lennert ym. (1997) tarkoittavat u :lla päästölähteen kohdalla mitattua paikallista virtausnopeutta.

9 PÄÄSTÖ POISTOPUHALTIMIEN KAUTTA

Jo suhteellisen pieni klooridioksidiveden vuoto rakennuksen lattialle muodostaa huone-tilaan terveydelle haitallisia pitoisuuksia. Suurehko vuoto synnyttää vastaavasti välittömästi vaarallisia pitoisuuksia. Tällaisessa tilanteessa on tarpeen arvioida, aiheuttaako rakennuksesta ilmanvaihdon mukana poistuva klooridioksidi ulkona vaaraa ja jos aiheuttaa, niin millä alueella vaara esiintyy.

Tyypillisen valkaisuorakennuksen poistopuhaltimet ovat katolla noin 25 m maanpinnan yläpuolella. Poistoilma puhalletaan ylöspäin ja se on ympäröivää ilmaa lämpimämpää. Näistä syistä päästö nousee jonkin verran puhaltimia korkeammalle ennen kuin alkaa levitä passiivisesti tuulen mukana. Päästön nousukorkeuden Δz [m] laskemiseen käytetään yleisesti amerikkalaisen Gary Briggsin kehittämää menetelmiä. Päästön liikemäärän vaikutusta kuvataan ns. kineettisellä nosteparametrilla F_m [m⁴/s²] (Anon. 1995)

$$F_m \equiv v_s^2 d_s^2 \frac{T_a}{4T_s} \quad (75)$$

missä

- v_s on virtausnopeus päästöaukossa, m/s
- d_s on päästöaukon halkaisija, m
- T_s on päästön lämpötila, K.

Päästön ja ulkoilman lämpötilaeron $\Delta T = T_s - T_a$ [K] vaikutusta kuvataan ns. termisellä nosteparametrilla F_b [m^4/s^3] (Anon. 1995)

$$F_b \equiv g v_s d_s^2 \frac{\Delta T}{4 T_s} \quad (76)$$

Päästön nouseminen etäisyyden x kasvaessa määräytyy parametrien F_m ja F_b arvoista sekä tuulen nopeudesta u_s [m/s] päästön korkeudella. Usein riittää kuitenkin ottaa huomioon vain toinen parametreista F_m ja F_b . Labiililla ja neutraalilla säätilanteella tarvitsee ottaa huomioon vain parametri F_m , jos lämpötilaero ΔT toteuttaa ehdon

$$\Delta T < 0,03 T_s \frac{v_s^{1/3}}{d_s^{2/3}} \quad (77)$$

Kaava (77) on voimassa, kun $F_b < 55 m^4/s^3$ (Anon. 1995). Päinvastainen tapaus ($F_b > 55 m^4/s^3$) ei esiinny poistopuhaltimien tapauksessa. Jos ehto (77) ei toteudu, tarvitsee ottaa huomioon vain parametri F_b .

Labiililla tai neutraalilla säätilanteella päästön voidaan olettaa nousevan liikemäärän vaikutuksesta korkeudelle

$$\Delta z_m = 3 d_s \frac{v_s}{u_s} \quad (78)$$

ja nosteen vaikutuksesta korkeudelle (kun $F_b < 55 m^4/s^3$)

$$\Delta z_b = 21,4 \frac{F_b^{3/4}}{u_s} \quad (79)$$

Vastaavasti stabiililla säätilanteella riittää tarkastella liikemäärän vaikutusta, jos lämpötilaero ΔT toteuttaa ehdon

$$\Delta T < 0,02 T_s v_s \sqrt{s} \quad (80)$$

missä ns. stabiiliusparametri s [$1/s^2$] määritellään ilman lämpötilan korkeusriippuvuuden $\partial T_a / \partial z$ [K/m] avulla

$$s \equiv \frac{g}{T_a} \left(\frac{\partial T_a}{\partial z} + 0,01 \text{ K/m} \right) \quad (81)$$

Jos ehto (80) ei toteudu, tarvitsee ottaa huomioon vain parametri F_b .

Stabiililla säätilanteella nousukorkeus liikemäärän vaikutuksesta on

$$\Delta z_m = 1,5 \left(\frac{F_m}{u_s \sqrt{s}} \right)^{1/3} \quad (82)$$

ja nosteen vaikutuksesta

$$\Delta z_b = 2,6 \left(\frac{F_b}{u_s s} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (83)$$

Kaikilla säätilanteilla päästön nouseminen nosteen vaikutuksesta $z_b(x)$ [m] lasketaan kaavalla (joka on voimassa, kun $z_b(x) \leq \Delta z_b$)

$$z_b(x) = 1,6 \frac{F_b^{1/3} x^{2/3}}{u_s} \quad (84)$$

Nousu liikemäärän vaikutuksesta $z_m(x)$ [m] labiililla ja neutraalilla säätilanteella lasketaan kaavalla

$$z_m(x) = \left(\frac{3 F_m x}{\beta_j^2 u_s^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (85)$$

missä suihkun sekoittumiskerroin β_j määritellään kaavalla

$$\beta_j \equiv \frac{1}{3} + \frac{u_s}{v_s} \quad (86)$$

Nousu päättyy etäisyydellä

$$x_{\max} = \frac{4 d_s (v_s + 3 u_s)^2}{v_s u_s} \quad (87)$$

Stabiilissa tilanteessa päästön nouseminen liikemäärän vaikutuksesta lasketaan kaavalla

$$z_m(x) = \left(\frac{3 F_m \sin(x\sqrt{s}/u_s)}{\beta_j^2 u_s \sqrt{s}} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (88)$$

ja nousu päättyy etäisyydellä

$$x_{\max} = \frac{\pi u_s}{2\sqrt{s}} \quad (89)$$

Lisäksi on otettava huomioon poistopuhaltimien päästön sekoittuminen ja painuminen alaspäin rakennuksen pyörrealueessa (building downwash). Ilmiö kasvattaa klooridioksidin pitoisuuksia maanpinnalla. Maanpintapitoisuudet voidaan laskea USA:n ympäristönsuojeluviraston EPA:n suosittelemalla ohjelmalla ISC3 (Anon. 1995). Malli perustuu 1970-luvulla tehtyihin tuulitunnelikokeisiin, joissa mallirakennuksen korkeus H_B oli puolet sen leveydestä W_B . Tuulitunneliin synnytetyn virtauksen turbulenssi vastasi heikosti labiilia tai neutraalia säätilannetta. Kun rakennuksen muoto tai säätilanne poikkeavat näistä arvoista, malli saattaa yliarvioida maanpintapitoisuuksia.

Malli ei ota huomioon päästölähteen sijaintia rakennukseen nähden, vaan käsittelee kaikkia rakennuksen katolla tai sen lähellä olevia, yhtä korkeita päästölähteitä samalla tavalla. Todellinen päästölähde korvataan rakennuksen tuulen alapuolisen seinän yläreunan keskipisteeseen sijoitetulla ekvivalentilla päästölähteellä. Aluksi malli laskee vanan korkeuden etäisyydellä $2H_B$ kaavalla $H_e = H_s + z_m(2H_B)$, missä H_s [m] on päästöaukon korkeus maanpinnasta (vain päästön liikemäärän vaikutus otetaan huomioon). Jos H_e on suurempi kuin $1,2H_B$, ohjelma muuntaa pystysuunnan leviämispärametrin σ_z vastaamaan rakennuksen mittoja. Muunnettu leviämispärametri σ_z' [m] määritellään kaavoilla

$$\sigma_z' = C_A [0,7H_B + 0,067(x - 3H_B)] , \text{ kun } 3H_B \leq x < 10H_B \quad (90)$$

ja

$$\sigma_z' = C_A \sigma_z(x + x_z) , \text{ kun } x \geq 10H_B \quad (91)$$

Kerros C_A riippuu suhteesta H_e/H_B (oletettu, että $H_B < W_B$)

$$C_A \equiv \frac{3}{2} - \frac{H_e}{2H_B} , \text{ kun } H_B < H_e \leq 3H_B \quad (92)$$

Näennäislähteen etäisyys x_z [m] saadaan ehdosta, että parametris σ_z' tulee olla jatkuva pisteessä $x = 10H_B$

$$\sigma_z(10H_B) = c(10H_B + x_z)^d = 1,17H_B \quad (93)$$

Etäisyys x_z voidaan ratkaista yhtälöstä (93)

$$x_z = \left(\frac{1,17H_B}{c} \right)^{\frac{1}{d}} - 10H_B \quad (94)$$

Jos korkeus H_e on pienempi kuin $1,2H_B$, ohjelma muuntaa myös vaakasuunnan leviämispärametrin σ_y vastaamaan rakennuksen mittoja. Muunnettu leviämispärametri σ_y' [m] määritellään kaavoilla

$$\sigma_y' = 0,35H_B + 0,067(x - 3H_B) , \text{ kun } 3H_B \leq x < 10H_B \quad (95)$$

ja

$$\sigma_y' = \sigma_y(x + x_y) , \text{ kun } x \geq 10H_B \quad (96)$$

Näennäislähteen etäisyydeksi x_y [m] saadaan

$$x_y = \left(\frac{0,82H_B}{a} \right)^{\frac{1}{b}} - 10H_B \quad (97)$$

Tämän jälkeen ohjelma laskee leviämispärametrien σ_y ja σ_z arvot etäisyydellä $x = 3H_B$. Jos σ_y tai σ_y' on pienempi kuin σ_z' , päästölähde korvataan pyöreällä pintalähteellä, jonka säde R_0 [m] on $1,41\sigma_z(3H_B)$. Päinvastaisessa tapauksessa käytetään suorakaiteen muotoista pintalähdettä, jonka korkeus on R_0 ja leveys $2,51[\sigma_y(3H_B) - \sigma_z'(3H_B)]$.

Lähteessä (Anon. 1995) on kolmannen asteen yhtälöt tällaisten pintalähteiden päästövan korkeudelle. Ohjelma ISC3 laskee korkeudet $z_m(x)$ ja $z_b(x)$ ja käyttää näistä suurempaa. Ohjelma laskee pitoisuudet lähialueen ulkopuolella, toisin sanoen etäisyydestä $x = 3H_B$ lähtien.

Ohjelma ISC3 täyttää viranomaisten vaatimukset siinä, että se on konservatiivinen ts. ei millään päästö- ja säätilanteella aliarvioi pitoisuuksia. USA:n teollisuus on kuitenkin kritisoinut ohjelmaa sen vuoksi, että ohjelma yliarvioi pitoisuuksia stabiileilla säätilanteilla huomattavan paljon. Ohjelma toimii epätyytyvästi myös silloin, kun rakennuksen korkeuden ja leveyden suhde H_B/W_B poikkeaa huomattavasti tuulitunnelikokeiden mallirakennuksen vastaavan suhteen arvosta 0,5. Merkittävänä puutteena on pidetty sitä, että ohjelma ei ota huomioon päästölähteen sijaintia rakennukseen nähden.

USA:n voimayhtiöiden tutkimuslaitos EPRI on teettänyt uuden ohjelman PRIME, joka mallintaa rakennuksen ympärille muodostuvaa virtauskenttää ja päästön käyttäytymistä tässä kentässä. Päästön nouseminen saadaan ratkaisemalla massan, energian ja liikemäärän säilymlait numeerisesti. PRIME arvioi pyörrealueeseen sekoittuvan päästön osuuden, mallintaa päästön turbulenttisen sekoittumisen tässä alueessa ja laskee pitoisuudet myös tässä alueessa. PRIME on liitetty osaksi ISC3-ohjelmaa siten, että yhdistettyä ISC3-PRIME-ohjelmaa voidaan käyttää kuten ISC3-ohjelmaa. PRIME-ohjelmaa on todennettu sekä tuulitunnelikokeiden että kenttämittausten tuloksilla ja sen on todettu ennustavan koetulokset sekä havainnot ISC3-ohjelmaa paremmin. Ohjelma on silti konservatiivinen (Schulman ym. 2000).

10 ONNETTOMUUSKENAARIOITA

Seuraavassa tarkastellaan kirjallisuudessa julkaistuja klooridioksidin onnettomuusskenaarioita, jotka kaikki ovat klooridioksidiveden vuotoja. Klooridioksidia voi vapautua myös liuotus- tai kaasunpesuprosessin häiriön seurauksena, mutta päästöt jäävät tällöin pieniksi (Hopmans 1999).

USA:ssa kemikaaleja varastoivan yrityksen on arvioitava pahimman mahdollisen onnettomuuden sekä tapauksesta riippuen myös lievempien onnettomuuksien vaaraetäisyydet. Liuoksina varastoitavien myrkyllisten kemikaalien osalta seuraustarkastelu on tehtävä vain, jos liuoksen väkevyys on vähintään 10 g/l.

Pahin mahdollinen onnettomuus tarkoittaa suurimman varastosäiliön tyhjenemistä. Jos vuodossa muodostuvan lammikon kokoa ei ole rajoitettu valleilla, sisällön oletetaan muodostavan lammikon, jonka syvyys on 1 cm. Haihtuminen on laskettava ympäristön lämpötilassa, joka on kolmen viimeksi kuluneen vuoden aikana mitattu maksimilämpötila. Leviäminen on laskettava pahimmassa mahdollisissa olosuhteissa eli voimakkaan lämpötilainversion (stabiiliusluokka F) vallitessa ja tuulen nopeudella 1,5 m/s. Klooridioksidilla vaaraetäisyys määritellään etäisyytenä, jolla pitoisuus on laskenut arvoon 1 ppm (EPA 1999).

Ohje (EPA 1999) antaa yksinkertaiset laskentamenetelmät, jotka on valittu niin, että ne usein yliarvioivat vaaraetäisyyksiä. Myös kehittyneempiä menetelmiä saa käyttää. Kemikaalin haihtuminen liuoksesta lasketaan Mackayn ja Matsugun (1973) kaavasta muunnetulla korrelaatiolla

$$m' = 2,1 \cdot 10^{-4} u^{0,78} M_m^{2/3} \frac{P_v}{T} A \quad (98)$$

Kaavan (4) nojalla vastaavaksi massansiirtokertoimeksi k saadaan

$$k = 1,75 \cdot 10^{-3} u^{0,78} M_m^{-1/3} \quad (99)$$

USA:ssa varastoidaan klooridioksidia myös väkevämpinä liuoksina aina väkevyyteen 14 g/l saakka. Tällainen liuos varastoidaan jäädytettyinä ja nykyään usein kelluvakattoisessa säiliössä. Sung (1998) laskee esimerkkinä 378 m³:n klooridioksidisäiliön tyhjennemisen vallitilaan, jonka mitat ovat 21,3 m x 21,3 m. Nestekerroksen syvyys on tällöin 0,83 m. Liuoksen väkevyys on 10 g/l ja varastointilämpötila alle 7 °C.

Ilman lämpötilaksi oletetaan 25 °C. Lasku tehdään sekä EPAn yksinkertaisella menetelmällä että edellä kuvatulla Kawamuran ja Mackayn (1987) menetelmällä. Lammikon oletetaan olevan sekoittunut niin, että siihen ei muodostu klooridioksidin pitoisuusgradienttia. Klooridioksidin osapaine yksiköissä kPa saadaan kaavasta (Kirk-Othmer 1993)

$$P_v = w \exp\left(10,717 - \frac{3102}{T_p}\right) \quad (100)$$

missä

w on klooridioksidiliuoksen väkevyys, g/l.

Yksinkertaisessa menetelmässä lammikon lämpötila on vakio eli tässä tapauksessa varastointilämpötila 7 °C. Kawamuran ja Mackayn menetelmää käytettäessä on valittava ilman lämpötilan ohella myös pilvisuus, vuodenaika ja vuorokaudenaika. EPAn ohjeen edellyttämä voimakas lämpötilainversio esiintyy (lumettomana aikana) vain selkeinä ja heikkotuulisina öinä. Sung (1998) valitsee menetelmien vertailua varten laskentahetkeksi kesäkuun 29 päivän kello 7. Taivas on selkeä ja tuulen nopeus siis 1,5 m/s.

Kawamuran ja Mackayn (1987) menetelmällä lammikon lämpötila laskee aluksi 3 °C:seen, mutta alkaa tämän jälkeen nousta niin, että tunnin kuluttua se on 16 °C. Väkevyyden w pieneneminen alentaa klooridioksidin osapainetta P_v , kun taas lammikon lämpeneminen nostaa sitä. Sungin (1998) esimerkissä osapaine P_v nousee siten, että haihtuva massavirta kasvaa tunnin aikana arvosta 0,32 kg/s arvoon 0,36 kg/s.

Yksinkertaisella menetelmällä massavirta vähenee arvosta 0,56 kg/s arvoon 0,32 kg/s väkevyyden w pienenemisen vuoksi. Keskimääräinen massavirta on Kawamuran ja Mackayn menetelmällä 0,35 kg/s eli 23 % pienempi kuin yksinkertaisella menetelmällä saatu 0,45 kg/s.

Klooridioksidin pitoisuutta 1 ppm vastaava vaaraetäisyys on ohjeen (EPA 1999) taulukoista katsottuna 16–18 km. Esimerkkitapauksessa päästö oli hieman ilmaa raskaampi ja sen leviäminen laskettiin kolmella raskaan kaasun leviämismallilla. Pitoisuutta 1 ppm vastaavat vaaraetäisyydet olivat mallista riippuen 5–11 km (Sung 1998).

Sung ja Bryer (1998) esittävät saman esimerkin, kuitenkin olettamalla varastointilämpötilaksi 10 °C ja ilman lämpötilaksi 32 °C. Tällöin klooridioksidin massavirralle saadaan seuraavat tulokset:

- yksinkertainen menetelmä: alussa 1,28 kg/s, tunnin kuluttua 0,34 kg/s, keskimäärin 0,78 kg/s
- Kawamuran ja Mackayn menetelmä (aamu, kello 7): alussa 0,39 kg/s, tunnin kuluttua 0,41 kg/s, keskimäärin 0,40 kg/s
- Kawamuran ja Mackayn menetelmä (yö): alussa 0,34 kg/s, tunnin kuluttua 0,28 kg/s, keskimäärin 0,31 kg/s.

Vastaava vaaraetäisyys on EPAn taulukoista katsottuna 24 km ja raskaan kaasun leviämismalleilla laskettuna 5–12 km. Sung ja Bryer (1998) huomauttavat lisäksi, että ilmakehään päässeen klooridioksidin tiedetään hajoavan ultraviolettisäteilyn vaikutuksesta klooriksi ja hapeksi. Tällöin yhdestä moolista ClO₂:ta tulee puoli moolia Cl₂:ta. Lisäksi Cl₂ on vähemmän myrkyllistä (raja-arvo 3 ppm) kuin ClO₂ (raja-arvo 1 ppm). Ilmakehässä tapahtuvia kemiallisia reaktioita ei oteta huomioon EPAn ohjeen mukaisia vaaraetäisyyksiä laskettaessa. Klooridioksidin tapauksessa ne kuitenkin pienentävät päästön vaaraetäisyyttä.

Michalowicz ja Alp (1997) ovat arvioineet teoreettisesti klooridioksidin hajoamisnopeuden ilmakehässä. Lähtökohtana ovat Stittin (1954) laboratorikokeet, joissa mitattiin valon absorboitumista klooridioksidiveteen. Stitt totesi, että klooridioksidi absorboi valoa, jonka aallonpituus λ on 310–450 nm. Tämä on ultraviolettia (UV A) tai näkyvää (violettia) valoa. Absorptio on suurimmillaan aallonpituudella 360 nm ja vastaava molaarinen vaimennuskerroin on 1250 l mol⁻¹ cm⁻¹. Klooridioksidiveden absorptiospektri on sama kuin kaasumaisen klooridioksidin (Kirk-Othmer 1993).

Näistä tiedoista Michalowicz ja Alp (1997) ovat laskeneet klooridioksidin absorptiovakutusalan $\sigma(\lambda)$ [cm²/molekyyli]. Absorptioreaktion tuotto (overall quantum yield) $\phi(\lambda)$ tarkoittaa yhden fotonin synnyttämien molekyyliden lukumäärää (Finlayson-Pitts & Pitts 1986). Tässä tapauksessa reaktio tuottaa kloorimolekyylejä Cl₂, joita aallonpituudella 365 nm syntyy kaksi jokaista fonia kohden. Tuotto vähenee, kun aallonpituus lyhenee tai pitenee, mutta sen riippuvuutta aallonpituudesta ei tunneta. Michalowicz ja Alp (1997) olettaen tuoton olevan normaalijakautunut aallonpituuden 365 nm ympärille siten, että se on 0,2 aallonpituudella 310 nm.

Auringonvalon aallonpituuksia, jotka aiheuttavat ilmakehässä valokemiallisia reaktiota kutsutaan aktiiniseksi säteilyksi. Aktiivinen vuo $J(\lambda)$ [fotonia cm⁻² s⁻¹] tarkoittaa maanpinnan pintayksikköön aikayksikössä osuvien fotonien lukumäärää. Aktiivinen vuo riippuu ennen kaikkea auringon korkeuskulmasta θ . Auringon korkeuskulma θ saadaan kaavasta (Kawamura & Mackay 1987)

$$\sin \theta = \sin LA \sin D + \cos LA \cos D \cos h \quad (101)$$

missä

LA on leveysaste, °
D on maan akselin kaltevuuskulma, °
h on tuntikulma, °.

Kaltevuuskulma D saadaan kaavasta

$$D = 23,45^\circ \sin [(N-80)0,97^\circ] \quad (102)$$

missä

N on vuodenvuorokauden numero.

Tuntikulma h saadaan kaavasta

$$h = 15^\circ [12 - (LT + TZ - LG/15)] \quad (103)$$

missä

LT on paikallinen aika, h
TZ on aikavyöhyketekijä, h
LG on pituusaste, °.

Aikavyöhyketekijä TZ on -2 h talvi- ja -3 h kesäajalla. Finlayson-Pitts & Pitts (1986) antavat auringon aktiivisen vuoron auringon korkeuskulman α eri arvoilla. Lasku on tehty maanpinnan heijastuskertoimen (albedon) tyypillisillä arvoilla. Aktiivinen vuo kasvaa heijastuskertoimen kasvaessa. Ilmassa oleva pöly ja utu pienentävät aktiivista vuota. Aktiivinen vuo riippuu lisäksi maan ja auringon välisestä etäisyydestä, jonka vaikutus on enintään $\pm 3,3$ %. Pilvet absorboivat auringonsäteilyä, mutta niiden vaikutusta aktiiviseen vuohon ei ole pystytty mallintamaan.

Klooridioksidin reaktionopeusvakio k_p [1/s] saadaan kaavasta

$$k_p = \sum_{\lambda} \sigma(\lambda) \phi(\lambda) J(\lambda) \quad (104)$$

Kuvassa 4 on laskettu reaktionopeusvakion k_p arvo leveysasteella 60° huhti-, touko-, kesä- ja heinäkuun 1. päivinä. Aika-akselilla on paikallinen aika, joka on runsaan tunnin jäljessä Suomen kesäajasta. Käyrät ovat symmetrisiä keskipäivän suhteen. Heinäkuun 1. päivänä kello 12 k_p on noin 0,1 1/s ja huhtikuun 1. päivänä kello 6 vastaavasti noin 0,005 1/s. Vastaavat klooridioksidin pitoisuuden puoliintumisajat ovat 7 s (kello 12) ja 140 s (kello 6). Leveysasteella 65° saadaan reaktionopeusvakiolle touko-, kesä- ja heinäkuun 1. päivinä noin 5 % ja huhtikuun 1. päivänä noin 15 % pienempi arvo. Pitoisuuden puoliintumisajat ovat vastaavasti 5 % ja 15 % pitempiä kuin leveysasteella 60° .

Klooridioksidin pitoisuus ilmassa etäisyydellä x voidaan arvioida kaavasta

$$C_{ClO_2}(x) = C_0(x) \exp\left(-k_p \frac{x}{u}\right) \quad (105)$$

missä

$C_0(x)$ on pitoisuus, kun hajoamista ei oteta huomioon.

Yhdestä moolista klooridioksidia ClO_2 muodostuu puoli moolia klooria Cl_2 , joka on pysyvä kaasu. Klooridioksidipäästöstä muodostuva kloorin pitoisuus saadaan siten kaavasta

$$C_{\text{Cl}_2}(x) = C_0(x) \frac{M_{\text{Cl}_2}}{2M_{\text{ClO}_2}} [1 - \exp(-k_p \frac{x}{u})] \quad (106)$$

missä

M_{Cl_2} on kloorin moolimassa 70,9 g/mol

M_{ClO_2} on klooridioksidin moolimassa 67,45 g/mol.

Michalowicz ja Alp (1997) huomauttavat, että laskussa ei ole arvioitu reaktionopeutta, jolla klooritrioksidi ClO_3 hajoaa klooriksi ja hapeksi, eikä sen mahdollista dimeroitumista klooriheksoksidiksi Cl_2O_6 . Myöskään ilman kosteutta, jonka vaikutuksesta syntyy kloorin eri happihappoja, ei ole otettu huomioon.

Hopmans (1999) ehdottaa seuraavia skenaarioita EPA:n edellyttämiksi vaihtoehtoisiksi klooridioksidiveden onnettomuuksiksi:

1. Klooridioksidi haihtuu avoimesta säiliöstä tai altaasta lähes tyynellä säällä, kun aurinko ei lämmitä liuosta.
2. Kahden varastosäiliön välinen putki murtuu ja liuos pisaroituu purkautuessaan murtumasta ilmaan (kuva 5).

Hopmans (1999) soveltaa ensimmäiseen tapaukseen mittaustuloksia kiinteäkattoisten varastosäiliöiden ilmatilan huuhteluilman klooridioksidin pitoisuudesta. Tasapainotilassa nestepinnasta haihtuu $0,008\text{--}0,14 \text{ g m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, joka vastaa klooridioksidin pitoisuutta $0,1\text{--}2 \%$ välittömästi nestepinnan yläpuolella. Haihtumisnopeuden riippuvuutta liuoksen pitoisuudesta ja lämpötilasta ei ole tutkittu. Hopmans (1999) antaa kuitenkin suosituksen, miten nämä varastosäiliön parametrit voitaisiin ottaa huomioon liuoksen haihtumista arvioitaessa.

Hopmansin (1999) taulukon mukaan liuksesta, jonka väkevyys on 10 g/l ja lämpötila $7 \text{ }^\circ\text{C}$ haihtuisi $0,06\text{--}0,08 \text{ g m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Tämä on kertalukua pienempi kuin Sungin (1998) arvioima haihtuminen 455 m^2 :n vallitilasta tuulen nopeudella 1,5 m/s: $0,32 \text{ kg/s} / 455 \text{ m}^2 = 0,7 \text{ g m}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Onnettomuusskenaarioita varten USA:ssa on määritelty tuulen nopeudeksi 1,5 m/s. Tämä on myös pienin kysymykseen tuleva tuulen nopeus, jolla tuuli säilyttää suuntansa. Lähes tyynellä säällä, josta Hopmans (1999) puhuu, tuulen suunta vaihtelee hyvin paljon ja kaasu leviää vaikeasti ennakoitavalla tavalla päästölähteen ympäristöön. Kaasun leviämismallit olettavat tuulen säilyttävän suuntansa, joten niillä ei voi laskea vaaraetäisyyksiä tällaisessa tilanteessa.

Hopmansin (1999) toinen vaihtoehtoinen skenaario on kuvan 5 esittämän pisaroituvan vuoto. Tuulen oletetaan puhaltavan kohtisuoraan katkenneen putken suuntaa vastaan. Klooridioksidin haihtuminen riippuu pisaroiden kokonaispinta-alasta, jota on vaikea arvioida. Hopmans korvaa todellisen haihtumistapahtuman ideaalisella poikkivirtahaih-

dutusprosessilla (Treybal 1980, s. 125).

Tässä prosessissa R_s [mol/s] on klooridioksidiveden virtaus katkenneesta putkesta ja E_s [mol/s] ilman virtaus puolipallon muotoisen pisarapilven (kuva 5) lävitse. Klooridioksidin ja veden moolisuhde liuoksessa on aluksi X_0 ja haihtumisen jälkeen X_1 . Vastaavasti klooridioksidin moolisuhde ilmassa on aluksi Y_0 ja haihtumisen jälkeen Y_1 . Tasapainotilassa klooridioksidin moolisuhde ilmassa Y^* on kaavassa (100) annetun osapaineen P_v avulla lausuttuna:

$$Y^* = \frac{P_v}{P_a - P_v} \quad (107)$$

Tasapainotilan moolisuhde liuoksessa X^* on

$$X^* = \frac{18w}{67,45(1000 - w)} \quad (108)$$

Tasapainokäyrän kulmakerroin m saadaan tämän jälkeen kaavasta

$$m = \frac{Y^*}{X^*} \quad (109)$$

Klooridioksidin virta neste- ja kaasufaasissa on yhtä suuri, joten

$$R_s(X_1 - X_0) = E_s(Y_0 - Y_1) \quad (110)$$

Sijoitetaan yhtälöön (110) $Y_1 = mX_1$ sekä ns. haihdutuskerroin $S = mE_s/R_s$ (Treybal 1980, s. 124)

$$X_1 - X_0 = \frac{S}{m}Y_0 - SX_1 \quad (111)$$

Tulevan ilman klooridioksidipitoisuus on nolla eli $Y_0 = 0$. Ratkaistaan liuoksen moolisuhde haihdutuksen jälkeen X_1

$$X_1 = \frac{X_0}{(S+1)} \quad (112)$$

Liuoksen pitoisuus haihdutuksen jälkeen w_1 saadaan ratkaisemalla kaavasta (108), jossa $X^* = X_1$

$$w_1 = \frac{1000}{1 + \frac{18}{67,45 X_1}} \quad (113)$$

Haihtuvan klooridioksidin massavirta saadaan tämän jälkeen kaavasta

$$m' = V'(w - w_1) \quad (114)$$

missä

V' on vuodon tilavuusvirta, m^3/s .

11 ESIMERKKEJÄ

11.1 LAMMIKKO ULKONA

Tarkastellaan aluksi haihtumista klooridioksidiveden muodostamasta lammikosta. Lammikon oletetaan olevan koko haihtumisen ajan hyvin sekoittunut, toisin sanoen liuoksen väkevyys w on sama kaikkialla lammikossa. Klooridioksidin massa lammikon pintayksikköä kohden m_a [kg/m²] on tällöin

$$m_a = w d_p \quad (115)$$

Lammikosta haihtuvan klooridioksidin massavirran tiheys m'' on yhtä suuri kuin suureen m_a muutos aikayksikössä

$$m'' = -\frac{dm_a}{dt} = \frac{dw}{dt} d_p + w \frac{dd_p}{dt} \quad (116)$$

Yhtälön oikean puolen jälkimmäinen termi on pieni ensimmäiseen verrattuna ja se voidaan jättää pois. Kirjoitetaan klooridioksidin osapaine P_v muotoon wP_1 , jolloin suure P_1 [m²/s²] on riippumaton liuoksen väkevyydestä w . Suure P_1 saadaan jättämällä pitoisuus w pois kaavasta (100). Sijoitetaan yhtälöön (116) massavirran tiheys m'' kaavasta (4)

$$\frac{dw}{dt} d_p = -\frac{kM_m P_1}{R^* T_p} w \quad (117)$$

Yhtälö (117) ratkeaa erottamalla muuttujat

$$\frac{dw}{w} = -\frac{kM_m P_1}{d_p R^* T_p} dt \quad (118)$$

Lisäksi oletetaan, että lammikon pintalämpötila T_p pysyy haihtumisen ajan vakiona. Alkuarvolla $w = w_0$, kun $t = 0$, ratkaisu on

$$w = w_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (119)$$

missä aikavakio τ saadaan kaavasta

$$\tau = -\frac{d_p R^* T_p}{kM_m P_1} \quad (120)$$

Leviämislaskuissa tarvitaan päästön keskimääräistä massavirran tiheyttä m_{av} [kg m⁻² s⁻¹]. Merkitään tarkasteltavan aikavälin pituutta t_1 :llä [s]. Päästön keskimääräinen massavirran tiheys on

$$m_{av} = -\frac{d_p w_0}{t_1} \int_0^{t_1} e^{-\frac{t}{\tau}} dt = \frac{d_p w_0}{t_1} (1 - e^{-\frac{t_1}{\tau}}) \quad (121)$$

Tarkastellaan esimerkkinä klooridioksidin haihtumista lammikosta, jonka halkaisija D on 2 m ja syvyys $d_p = 0,02$ m. Lammikossa on siis $0,063 \text{ m}^3$ klooridioksidivettä. Liuoksen lämpötilaksi valitaan $15 \text{ }^\circ\text{C}$, jossa lämpötilassa $P_1 = 953 \text{ m}^2/\text{s}^2$. Lammikko on ulkona, ilman lämpötila T_a on $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ja tuulen nopeus u 5 m/s. Klooridioksidin molekylaarinen diffuusiokerroin ilmassa D_m voidaan arvioida Fullerin menetelmällä (Smith 2001)

$$D_m = \frac{1.43 \cdot 10^{-7} T^{7/4}}{P_a M_{am}^{1/2} [(\sum v_i)_a^{1/3} + (\sum v_i)_m^{1/3}]^2} \quad (122)$$

missä

M_{am} [g/mol] määritellään kaavalla

$$\frac{2}{M_{am}} = \frac{1}{M_a} + \frac{1}{M_m} \quad (123)$$

missä M_a on ilman ja M_m kaasun moolimassa [g/mol] ja P_a ilmanpaine [bar]. Suuret v_i ovat kokeellisesti määritetyjä "atomien diffuusiutilavuuksia". Ensimmäinen summa on ilman v_i -suureiden summa ja sen arvo on 19,70. Kloorilla v_i on 21,00 ja hapella 6,11, joten toisen summan arvo on 33,22. Klooridioksidin diffuusiokertoimeksi D_m $20 \text{ }^\circ\text{C}$:n lämpötilassa saadaan $0,131 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$. Koska ilman kinemaattinen viskositeetti ν samassa lämpötilassa on $0,153 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$, klooridioksidin Schmidtin luvuksi Sc saadaan 1,17.

Massansiirtokertoimen vakion K arvoksi saadaan kaavasta (8) $4,34 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$ ja massansiirtokertoimeksi k kaavasta (7) $1,41 \cdot 10^{-2} \text{ m/s}$. Aikavakion τ arvoksi saadaan 53 s. Valitaan tarkasteluaika siten, että hetkellä t_1 klooridioksidin osapaine on laskenut 5 %:iin alkuarvostaan. Koska lammikon pintalämpötila T_p oletettiin vakioksi, tämä vastaa tilannetta, jossa klooridioksidiveden väkevyys w on laskenut 5 %:iin alkuarvostaan. Kaavan (119) perusteella tämä hetki on $-\tau \cdot \ln 0,05 = 3,00\tau$. Tällöin siis 95 % klooridioksidista on haihtunut. Sijoitetaan τ kaavasta (120) kaavaan (121), joka tulee muotoon

$$m_{av} = \frac{0,95 d_p w_0}{3,00\tau} = \frac{0,32 k M_m P_1}{R * T_p} w_0 \quad (124)$$

Lammikon syvyys d_p siis supistuu kaavasta (121). Valituissa olosuhteissa ($T_p = 15 \text{ }^\circ\text{C}$, $u = 5 \text{ m/s}$ ja $D = 2 \text{ m}$) saadaan kaavan (124) murtolausekkeen m_{av}/w_0 arvoksi $0,12 \text{ g m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Lammikon syvyydellä $d_p = 0,02 \text{ m}$ tarkasteluaika on $3,00 \times 53 \text{ s} = 158 \text{ s}$. Keskimääräinen haihtumisnopeus m_{av} on suoraan verrannollinen liuoksen alkuperäiseen väkevyyteen w_0 .

Arvioidaan seuraavaksi lammikon lämpötila Kawamuran ja Mackayn menetelmällä kaavasta (43). Klooridioksidiveden tiheys ρ_l voidaan asettaa samaksi kuin veden tiheys 1000 kg/m^3 ja ominaislämpökapasiteetti c_{pl} samaksi kuin veden $4188 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Veden

lämmönjohtavuus λ_1 on $0,595 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$. Kaavan (41) kertoimen ϕ arvoksi saadaan 0,86. Nesteen lämmönläpäisykertoimen h_1 arvoksi saadaan kaavasta (41) $69,2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Maan lämmönjohtavuudeksi λ_1 valitaan $0,96 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ ja termiseksi diffuusiokertoimeksi a $4,6 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$. Maan alkulämpötilaksi T_0 valitaan $15 \text{ }^\circ\text{C}$ ja tarkasteluajaksi edellä arvioitu 158 s. Maan lämmönläpäisykertoimeksi h_g saadaan kaavasta (40) $127 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ja lämmönsiirtokertoimeksi U_g kaavasta (38) $44,8 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Ilman ja maan väliseksi lämmönsiirtokertoimeksi U_1 saadaan kaavasta (35) $23,6 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Jotta kaavaa (43) voitaisiin käyttää liuoslammikon tasapainolämpötilan arviointiin, haihtumiseen sitoutuvan lämpövirran q_{ev} termiä on muunnettava. Klooridioksidin haihtuessa sitoutuu klooridioksidin liukenemislämpö $h_s = 397 \text{ kJ/kg}$. Vesihöyryn haihtuessa sitoutuu veden höyrystymislämpö h_w , joka $15 \text{ }^\circ\text{C}$:n lämpötilassa on 2464 kJ/kg . Lisäksi on otettava huomioon ilman vesihöyryn osapaine P_∞ . Termi q_{ev} tulee siis muotoon

$$q_{ev} = - \frac{k M_m P_v h_s + k_w M_w (P_w - P_\infty) h_w}{R^* T_p} \quad (125)$$

missä

- k_w on vesihöyryn massansiirtokerroin, m/s
- M_w on veden moolimassa, 0,018 kg/mol
- P_w on veden höyrinpaine, Pa.

Vesihöyryn Schmidtin luku Sc on 0,54. Vastaavaksi massansiirtokertoimeksi k_w saadaan kaavasta (7) $2,34 \cdot 10^{-2} \text{ m/s}$.

Auringonsäteilyn tehotiheyden q_{so} ja ympäristön lämpösäteilyn tehotiheyden q_{lw} summa on Etelä-Suomessa selkeänä kesäpäivänä 995 W/m^2 , puolipilvisenä kesäpäivänä 895 W/m^2 ja pilvisenä kesäpäivänä 555 W/m^2 . Kaikki nämä suureiden lukuarvot sijoitettiin kaavaan (43), joka integroitiin numeerisesti Rungen-Kuttan menetelmällä.

Ilman suhteelliseksi kosteudeksi valittiin 50 %, jolloin P_∞ oli 1,17 kPa. Koska lammikon höyrinpaine P_v $15 \text{ }^\circ\text{C}$:n lämpötilassa oli 1,70 kPa, vesihöyryä haihtui lammikosta. Lasku lopetettiin hetkenä, jolloin 95 % klooridioksidista oli haihtunut liuksesta. Tulokset olivat seuraavat:

- Selkeä kesäpäivä: $T_p = 15,7 \text{ }^\circ\text{C}$, $m_{av}/w_0 = 0,12 \text{ g m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $t_1 = 157 \text{ s}$.
- Puolipilvinen kesäpäivä: $T_p = 15,6 \text{ }^\circ\text{C}$, $m_{av}/w_0 = 0,12 \text{ g m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $t_1 = 158 \text{ s}$.
- Pilvinen kesäpäivä: $T_p = 15,0 \text{ }^\circ\text{C}$, $m_{av}/w_0 = 0,12 \text{ g m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $t_1 = 159 \text{ s}$.

Kun suhteelliseksi kosteudeksi valittiin 80 % (kastepiste $16,5 \text{ }^\circ\text{C}$), P_w oli koko ajan pienempi kuin P_∞ eikä lammikosta haihtunut vesihöyryä. (Ilman kosteuden mahdollista lauhtumista lammikon pintaan ei otettu huomioon.) Tällöin saatiin seuraavat tulokset:

- Selkeä kesäpäivä: $T_p = 16,1 \text{ }^\circ\text{C}$, $m_{av}/w_0 = 0,12 \text{ g m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $t_1 = 156 \text{ s}$.
- Puolipilvinen kesäpäivä: $T_p = 16,0 \text{ }^\circ\text{C}$, $m_{av}/w_0 = 0,12 \text{ g m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $t_1 = 157 \text{ s}$.
- Pilvinen kesäpäivä: $T_p = 15,4 \text{ }^\circ\text{C}$, $m_{av}/w_0 = 0,12 \text{ g m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $t_1 = 158 \text{ s}$.

Kun ilman suhteellinen kosteus oli 50 %, veden haihtuminen lammikosta alensi lammikon lämpötilaa T_p laskun päättymishetkellä 0,4 °C ja pidensi haihtumisaikaa 1 s. Lammikon ja ympäristön välisen lämmönsiirron sekä haihtumisen sitoman lämmön yhteisvaikutuksesta lammikon lämpötila nousi vajaassa 3 minuutissa 0–1 °C. Siten las-
kujen yksinkertaistamiseksi edellä tehty oletus, että lammikon lämpötila T_p ei muutu, piti erittäin hyvin paikkansa.

Kun klooridioksidi on haihtunut pois liuoksesta, jäljelle jääneen vesilammikon lämpötila lähestyy tasapainoarvoa, joka esimerkin tapauksessa (ilman suhteellinen kosteus 50 %) on selkeällä säällä 21 °C, puolipilvisellä säällä 20 °C ja pilvisellä säällä 17 °C.

11.2 VALLITILA

Seuraavaksi tarkastellaan tilannetta, jossa maahan vuotaneen klooridioksidiveden syvyys on suurempi kuin lammikkoesimerkissä. Näin käy, kun maanpinnan muodot tai vallit estävät vuotanutta liuosta leviämästä. Tällöin voidaan olettaa, että nestekerrokseen muodostuu klooridioksidin pitoisuusgradientti. Klooridioksidin massansiirtokerroin K_1 lasketaan tässä tapauksessa kaksikalvomallin kaavasta (51).

Jotta massansiirtokerroin nesteessä k_1 voitaisiin laskea kaavalla (55), on tunnettava klooridioksidin molekylaarinen diffuusiokerroin vedessä D_{mw} . Tämä voidaan arvioida Wilken-Changin menetelmällä (Treybal 1980, s. 35)

$$D_{mw} = \frac{1,173 \cdot 10^{-16} (\phi M_m)^{1/2} T}{\mu v_m^{0,6}} \quad (126)$$

missä

ϕ	on vakio, vedellä 2,26
M_m	on liuoksen aineen moolimassa, kg/kmol
μ	on liuotteen dynaaminen viskositeetti, kg m ⁻¹ s ⁻¹
v_m	on liuoksen aineen moolitilavuus, m ³ /kmol.

Moolitilavuus v_m voidaan arvioida käyttämällä liuoksen aineen tiheyttä sen kiehumis-
lämpötilassa. Klooridioksidin tiheys on 1614 kg/m³ ja moolimassa 67,45 kg/kmol. Tästä saadaan moolitilavuuden v_m arvoksi 0,0418 m³/kmol. Veden dynaaminen viskositeetti μ on 1,15 · 10⁻³ kg m⁻¹ s⁻¹. Klooridioksidin diffuusiokertoimeksi vedessä D_{mw} 15 °C:n lämpötilassa saadaan kaavasta (122) 1,26 · 10⁻⁹ m²/s. Veden kinemaattinen viskositeetti v_w on 1,15 · 10⁻⁶ m²/s ja klooridioksidin Schmidtin luku vedessä $Sc_w = 913$. Klooridioksidin Schmidtin luku ilmassa Sc on 1,17 (20 °C).

Oletetaan tuulen nopeudeksi edelleen 5 m/s. Tuulen kitkanopeudeksi u^* saadaan kaavasta (54) 0,15 m/s. Tämän jälkeen massansiirtokertoimet ilmassa k ja vedessä k_1 voidaan laskea kaavoista (53) ja (55): $k = 7,3 \cdot 10^{-3}$ m/s ja $k_1 = 8,6 \cdot 10^{-6}$ m/s. Klooridioksidin Henryn lain vakion H arvo on 64,3 Pa · mol/m³ (15 °C). Kaksikalvomallin massansiirtokertoimeksi K_1 saadaan kaavasta (51) 8,2 · 10⁻⁶ m/s. Tämä on lähes sama kuin massansiirtokerroin vedessä k_1 eli klooridioksidin haihtumista liuoksesta rajoittaa diffuusio vedessä.

Merkitään klooridioksidiveden väkevyttä w_0 :lla. Vastaava moolipitoisuus C_i on $w_0 \cdot 14,8 \text{ mol/m}^3$. Lammikosta haihtuvaksi massavirran tiheydeksi saadaan kaavasta (52) $m''/w_0 = 0,008 \text{ g m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Tämä on vain noin 7 % edellä lasketun lammikkoesimerkin haihtumisnopeudesta.

11.3 PISAROITUVA VUOTO

Tarkastellaan esimerkkinä kuvan 5 tilannetta. Klooridioksidiveden väkevyudeksi oletetaan 7 g/l ja lämpötilaksi 15 °C. Tuulen nopeudeksi oletetaan 5 m/s. Muut parametrit ovat samat kuin Hopmansin (1999) esimerkissä. Katkenneesta putkesta oletetaan vuotavan 0,40 m³/s liuosta, joka muodostaa säteeltään 3 m:n suuruisen, puolipallon muotoisen pisarapilven.

Kaavasta (100) saadaan klooridioksidin osapaineeksi 6,7 kPa. Kaavat (107) ja (108) antavat tasapainotilan moolisuhteeksi ilmassa $Y^* = 0,0705$ ja liuoksessa $X^* = 0,00188$. Tasapainokäyrän kulmakertoimeksi m saadaan kaavasta (109) 37,5. Klooridioksidivettä virtaa vuotoaukosta ulos $R_s = 22\,200 \text{ mol/s}$. Ilman virtaus pisarapilven lävitse on 2935 mol/s. Haihdutuskerroin S on 4,95.

Kaavasta (112) saadaan liuoksen moolisuhteelle haihdutuksen jälkeen X_1 arvo 0,000315, joka vastaa liuoksen väkevyttä $w_1 = 1,18 \text{ g/l}$. Haihtuvan klooridioksidin massavirraksi m' saadaan kaavasta (114) 2,33 kg/s. Toisin sanoen 83 % liuoksen mukana vuotavasta klooridioksidista haihtuu pisaroista. Lisäksi klooridioksidia haihtuu maahan muodostuvasta lammikosta.

11.4 JATKUVA VUOTO PIHALLE

Tarkastellaan klooridioksidiveden jatkuvaa vuotoa kestopäällystetylle pihalle, josta liuos valuu sadevesiviemäriin. Merkitään etäisyyttä vuotokohdasta viemäriin L :llä. "Puron" leveys W määräytyy vuodon tilavuusvirrasta V' [m³/s], pihan kaadosta ja päällysteen rosoisuudesta. Liuoksen väkevyden w "purossa" voidaan olettaa riippuvan vain etäisyydestä x . Tarkastellaan puron tilavuusalkiota välillä $(x, x+dx)$. Alkioon tulee liuoksen mukana klooridioksidia $V'w$ ja siitä poistuu samoin liuoksen mukana $V'(w + dw)$. Lisäksi alkioista haihtuu klooridioksidia

$$\frac{kM_m P_1 W dx}{R^* T_p} (w + \frac{1}{2} dw) \quad (127)$$

Asetetaan alkioon tuleva klooridioksidin massavirta yhtä suureksi kuin siitä poistuva massavirta

$$V'w = V'(w + dw) + \frac{kM_m P_1 W dx}{R^* T_p} (w + \frac{1}{2} dw) \quad (128)$$

Jaetaan yhtälö (128) puolittain suureella V' ja siirretään dw :n termit vasemmalle puolelle

$$\left(1 + \frac{kM_m P_1 W dx}{2R^* T_p V'}\right) dw = -\frac{kM_m P_1 W dx}{R^* T_p V'} w \quad (129)$$

Määritellään vakio a [1/m]

$$a \equiv \frac{kM_m P_1 W}{R^* T_p V'} \quad (130)$$

Yhtälö (129) voidaan kirjoittaa muotoon

$$\frac{dw}{w} = -\frac{a dx}{1 + \frac{a}{2} dx} \approx -a dx \left(1 - \frac{a}{2} dx\right) \approx -a dx \quad (131)$$

Differentiaaliyhtälön (131) muuttujat on erotettu ja alkuehdon $w = w_0$ toteuttava yhtälön ratkaisu on

$$w(x) = w_0 e^{-ax} \quad (132)$$

Liuksen keskimääräinen väkevyys välillä $(0,L)$ on

$$w_{av} = \frac{1}{L} \int_0^L w dx = \frac{w_0}{aL} (1 - e^{-aL}) \quad (133)$$

Käyttämällä vakion a määritelmää (130) "purosta" haihtuvan massavirran kaava saadaan yksinkertaistettua muotoon

$$m' = a V' L w_{av} \quad (134)$$

Oletetaan klooridioksidiveden lämpötilaksi 15°C ja väkevyudeksi w_0 7 g/l. Vuodon tilavuusvirraksi V' oletetaan $0,004 \text{ m}^3/\text{s} = 4 \text{ l/s}$ ja "puron" leveydeksi W valitaan 2 m. Jos virtausnopeus on esimerkiksi 0,2 m/s, "puron" syvyys on 0,01 m = 1 cm. Tuulen oletetaan puhaltavan kohtisuoraan "puron" suuntaan vastaan, jolloin lammikon halkaisijan D sijasta kaavassa (7) on käytettävä puron leveyttä W . (Jos tuulen ja "puron" suuntien välinen kulma on ϕ , D :n sijasta on käytettävä suuretta $W/\sin \phi$.)

Tuulen nopeuden u arvoja 5 m/s, 4 m/s ja 2 m/s vastaavat massansiirtokertoimen k , vakion a , liuksen keskimääräisen väkevyuden w_{av} sekä klooridioksidin massavirran m' arvot ovat taulukossa 3.

Vuodon oletetaan sattuvan kesäkuun 1. päivänä joko kello 6 tai kello 12. Kello 6 aurin-
gon korkeuskulma α on 19° ja kello 12 se on 52° . Ilmatieteen laitoksen luokittelun (Nordlund ym. 1976) mukaan kello 6:n stabiiliusluokka on D ja kello 12:n C (5 m/s) tai B (2 m/s). Lisäksi tarkastellaan samaa vuotoa selkeänä yönä, jolloin tuulen nopeus on vaihtoehtoisesti 4 m/s tai 2 m/s. Ilmatieteen laitoksen luokittelun mukaan edellisen tilanteen stabiiliusluokka on E ja jälkimmäisen F. Yöllä ei tietenkään tapahdu klooridioksidin valokemiallista hajoamista.

Taulukko 3. Massansiirtokerroin k , väkevyys (w_{av} ja $w(L)$) sekä päästö (m' ja Q)

tuulen nopeus	5 m/s	4 m/s	2 m/s
k , m/s	0,014	0,012	0,007
a , 1/m	0,19	0,16	0,09
w_{av} , g/l	3,2	3,5	4,6
m' , g/s	24	22	17

Kuvassa 6 on kaavasta (57) stabiiliusluokalle D ja tuulen nopeudelle 5 m/s laskettu klooridioksidin pitoisuus $C(x,0,0)$. Kun vuoto sattuu kesäkuun 1. päivänä kello 6, kuvasta 4 saadaan klooridioksidin reaktionopeusvakion k_p arvoksi 0,024 1/s. Vastaava klooridioksidin pitoisuuden puoliintumisaika on 29 s. Kaavalla (105) laskettu klooridioksidin pitoisuus on merkitty kuvaan 6 pisteviivalla. Vastaava kloorin pitoisuus on laskettu kaavasta (106) ja merkitty kuvaan 6 katkoviivalla. Kuvassa 7 on vastaavat pitoisuudet, kun vuoto sattuu kesäkuun 1. päivänä kello 12. Reaktionopeusvakion k_p arvo on tällöin 0,095 1/s ja puoliintumisaika 7 s.

Stabiiliusluokalla C päästön laimeneminen on tehokkaampaa kuin luokalla D ja kuvan 7 pitoisuudet ovat tästä syystä pienemmät kuin kuvan 6. Kello 12 klooridioksidi hajoaa noin neljä kertaa nopeammin kuin kello 6, minkä vuoksi klooridioksidin pitoisuus laskee kuvassa 7 jyrkemmin kuin kuvassa 6.

Klooridioksidipäästön vaaraetäisyyksien arviointia varten on ns. OVA-ohjeita (OVA 2002) varten valittu eristysrajaksi 3 ppm ja varoitusrajaksi 0,3 ppm. Eristysraja on pitoisuus, jonka perusteella lasketaan vuodon sattuessa sivullisista tyhjennettävän ja eristettävän alueen pituus. Vastaavasti varoitusraja on pitoisuus, jonka perusteella lasketaan sen alueen pitoisuus, jolla olevia ihmisiä varoitetaan ja kehoitetaan suojautumaan sisätiloihin. Kloorin eristysrajaksi on valittu 10 ppm ja varoitusrajaksi 1 ppm.

Tässä tapauksessa tietyllä alueella ilmassa on sekä klooridioksidia että sen hajoamistuotetta klooria. Työhygieniassa arvioidaan vaikutuksiltaan samankaltaisten ilman epäpuhtauksien yhteisvaikutus jakamalla jokaisen aineen pitoisuus raja-arvolla ja laskemalla osamäärät yhteen. Jos summa on suurempi kuin 1, pitoisuudet katsotaan haitallisiksi (HTP 2002). Kun tätä sovelletaan eristysrajoihin, saadaan kriteeriksi

$$\frac{C_{ClO_2}}{3 \text{ ppm}} + \frac{C_{Cl_2}}{10 \text{ ppm}} = 1 \quad (135)$$

Varoitusrajoista saadaan vastaavanlainen kriteeri

$$\frac{C_{ClO_2}}{0,3 \text{ ppm}} + \frac{C_{Cl_2}}{1 \text{ ppm}} = 1 \quad (136)$$

Taulukossa 4 on laskettu oletetun jatkuvan vuodon eristys- ja varoitusalueiden pituudet.

Taulukko 4. Eristys- ja varoitusalueiden pituudet (m), jatkuva vuoto pihalle

	ei hajoa	hajoaa
eristetään		
selkeä aamu, 5 m/s, luokka D	140	105
selkeä päivä, 5 m/s, luokka C	90	50
selkeä aamu, 2 m/s, luokka D	210	105
selkeä päivä, 2 m/s, luokka B	85	40
selkeä yö, 4 m/s, luokka E	245	–
selkeä yö, 2 m/s, luokka F	650	–
varoitetaan		
selkeä aamu, 5 m/s, luokka D	660	325
selkeä päivä, 5 m/s, luokka C	400	145
selkeä aamu, 2 m/s, luokka D	950	310
selkeä päivä, 2 m/s, luokka B	375	120
selkeä yö, 4 m/s, luokka E	1170	–
selkeä yö, 2 m/s, luokka F	3150	–

Klooridioksidin hajoamisesta johtuva eristys- tai varoitusalueiden pituuksien suhteellinen muutos on sitä suurempi mitä kauemmin päästön kulkeutuminen alueen päähän kestää. Kulkeutumisaika x/u pitenee tuulen nopeuden u pienetessä. Päästön kasvattaminen kasvattaa alueen pituutta ja siten kulkeutumisaikaa.

11.5 JATKUVA VUOTO VALLITILAAN

Tarkastellaan klooridioksidiveden jatkuvaa vuotoa vallitilaan. Liuksen oletetaan yksinkertaisuuden vuoksi täyttävän vallitilan pohjan vuodon alkuhetkestä lähtien. Oletetaan edelleen, että vuotava liuos sekoittuu täysin vallitilaan kertyneeseen liuokseen, jolloin liuksen väkevyys on kaikkialla sama. Näillä yksinkertaistuksilla voidaan laskea liuksen väkevyys w ajan funktiona.

Johdetaan differentiaaliyhtälö vallitilassa olevalle klooridioksidin massalla $m = wAd_p$. Vallitilaan tulee klooridioksidiveden tilavuusvirta V' , joten siinä olevan liuksen syvyys d_p on $V't/A$

$$\frac{dm}{dt} = \frac{dw}{dt}Ad_p + wA\frac{dd_p}{dt} = t\frac{dw}{dt}V' + wV' \quad (137)$$

Kaavan (137) mukainen massan m muutosnopeus asetetaan yhtä suureksi kuin vallitilaan tulevan ja sieltä haihtumalla poistuvan klooridioksidin massavirtojen erotus

$$t\frac{dw}{dt}V' + wV' = w_0V' - \frac{kM_m P_1 A}{R^*T_p}w \quad (138)$$

Jaetaan yhtälö (138) puolittain suureella V' ja siirretään muuttujasta w riippuvat termit yhtälön vasemmalle puolelle

$$t \frac{dw}{dt} + \left(1 + \frac{kM_m P_1 A}{R^* T_p V'}\right) w = w_0 \quad (139)$$

Merkitään suureen w kerrointa a :lla

$$a \equiv 1 + \frac{kM_m P_1 A}{R^* T_p V'} \quad (140)$$

Yhtälö (139) on siis muotoa

$$t \frac{dw}{dt} + aw = w_0 \quad (141)$$

Yhtälö (141) on lineaarinen ensimmäisen kertaluvun differentiaaliyhtälö, joka on yleisesti muotoa

$$\frac{dC}{dt} + p(t)C = q(t) \quad (142)$$

Alueella, jossa $p(t)$ ja $q(t)$ ovat jatkuvia, yhtälön (142) yleinen ratkaisu on (Kaplan 1964)

$$C(t) = \frac{\int P(t)q(t)dt + B}{P(t)} \quad (143)$$

missä integroiva tekijä $P(t)$ on

$$P(t) \equiv e^{\int p(t)dt} \quad (144)$$

Integroivan tekijän $P(t)$ eksponentti on

$$\int p(t)dt = \int \frac{adt}{t} = a \ln t \quad (145)$$

Integroiva tekijä $P(t)$ on siten t^a . Integraali $\int P(t)q(t)dt$ on

$$\int P(t)q(t)dt = \int t^a \frac{w_0}{t} dt = \frac{w_0}{a} t^a + B \quad (146)$$

Yhtälön (142) ratkaisu on siten

$$w(t) = \frac{w_0}{a} + Bt^{-a} \quad (147)$$

Ratkaisu on voimassa, kun $t > 0$. Asetetaan reunaehdoksi, että $w = w_0$, kun $t = 1$ s. Tämän reunaehdon toteuttava ratkaisu on

$$w(t) = w_0 \left[\frac{1}{a} + \left(1 - \frac{1}{a}\right) t^{-a} \right] \quad (148)$$

Liuoksen väkevyys w lähestyy tasapainoarvoa w_0/a . Aika, joka kuluu siihen, että w on 105 % tasapainoarvostaan, on

$$t_{105} = \left(\frac{a-1}{0,05}\right)^{\frac{1}{a}} \quad (149)$$

Liuoksen pinnasta haihtuvan klooridioksidin massavirralle m' vallitilan täyttymisen aikana saadaan yksinkertainen lauseke sijoittamalla kaavaan (4) $P_v = P_1 w_0/a$ ja käyttämällä vakion a määritelmää (140)

$$m' = \frac{k w_0}{\frac{R^* T_p}{M_m P_1 A} + \frac{k}{V'}} \quad (150)$$

Yhtälö (138) ja sen ratkaisu (148) ovat voimassa siihen saakka, kunnes vallitila täyttyy. Tämän jälkeen klooridioksidivettä valuu vallin yli maahan. Oletetaan, että liuos imeytyy maahan eikä mitään lammikkoa muodostu. Tässä tilanteessa vallitilassa olevan klooridioksidin massan m muutosnopeus on

$$\frac{dm}{dt} = d_m A \frac{dw}{dt} = V' w_0 - V' w - \frac{k M_m P_1 A}{R^* T_p} w \quad (151)$$

Jaetaan yhtälö (151) puolittain suureella $d_m A$ ja siirretään muuttujasta w riippuvat termit yhtälön vasemmalle puolelle

$$\frac{dw}{dt} + \left(\frac{V'}{d_m A} + \frac{k M_m P_1}{d_m R^* T_p}\right) w = \frac{V' w_0}{d_m A} \quad (152)$$

Merkitään suureen w kerrointa b :lla

$$b \equiv \frac{V'}{d_m A} + \frac{k M_m P_1}{d_m R^* T_p} \quad (153)$$

ja yhtälön oikealla puolella olevaa vakiota c :llä

$$c \equiv \frac{V' w_0}{d_m A} \quad (154)$$

Yhtälö (152) on siis muotoa

$$\frac{dw}{dt} + b w = c \quad (155)$$

Yhtälö (155) on vakiokertoiminen ensimmäisen kertaluvun differentiaaliyhtälö ja sen ratkaisu on (Kaplan 1964)

$$w(t) = B e^{-bt} + \frac{c}{b} \quad (156)$$

Itse asiassa suhde c/b on sama kuin liuoksen väkevyyden tasapainoarvo w_0/a . Asetetaan reunaehdoksi $w = w_1$ vallitilan täyttymishetkellä t_1

$$w(t) = (w_1 - \frac{w_0}{a})e^{-a(t-t_1)} + \frac{w_0}{a} \quad (157)$$

Jos vallitilassa oleva liuoksen väkevyys on saavuttanut tasapainoarvonsa ennen vallitilan täyttymistä, $w_1 = w_0/a$ ja liuoksen väkevyys pysyy tasapainoarvossaan vallitilan täyttymisen jälkeenkin.

Tarkastellaan sovelluksena klooridioksidiveden vuotoa vallitilaan, jonka ala on 20 m^2 . Kuten edellisessä esimerkissä, liuoksen ja ilman lämpötilaksi oletetaan $15 \text{ }^\circ\text{C}$ ja liuoksen väkevyydeksi w_0 7 g/l . Tuulen nopeus u on joko 5 m/s , 4 m/s tai 2 m/s . Vuodon tilavuusvirraksi V' oletetaan $1 \text{ m}^3/\text{min} = 16,7 \text{ l/s}$. Tuulen nopeudella 5 m/s vakion a arvo on $1,41$ ja t_{105} on $4,5 \text{ s}$. Vastaavasti tuulen nopeudella 4 m/s $a = 1,34$ ja $t_{105} = 4,2 \text{ s}$ sekä nopeudella 2 m/s $a = 1,20$ ja t_{105} on $3,2 \text{ s}$.

Nämä ajat ovat lyhyempiä kuin mitä vallitilan pohjan peittymiseen todellisuudessa kuluu, joten riittää arvioida päästön suuruus w :n tasapainoarvolla, joka tuulen nopeudella 5 m/s on $5,0 \text{ g/l}$ sekä nopeuksilla 4 m/s ja 2 m/s vastaavasti $5,2 \text{ g/l}$ ja $5,8 \text{ g/l}$. Lammikosta haihtuva massavirta m' on suoraan verrannollinen suureeseen w , joten tuulen nopeudella 5 m/s haihtuu $0,034 \text{ kg/s}$ sekä tuulen nopeuksilla 4 m/s ja 2 m/s vastaavasti $0,030$ ja $0,020 \text{ kg/s}$.

Eristys- ja varoitusalueiden pituudet vallitilan täyttymiseen aikana ovat taulukossa 5.

Taulukko 5. Eristys- ja varoitusalueiden pituudet (m), hajoamisen vaikutus

	ei hajoa	hajoaa
eristetään		
selkeä aamu, 5 m/s , luokka D	190	135
selkeä päivä, 5 m/s , luokka C	120	65
selkeä aamu, 2 m/s , luokka D	245	120
selkeä päivä, 2 m/s , luokka B	100	45
selkeä yö, 4 m/s , luokka E	320	–
selkeä yö, 2 m/s , luokka F	740	–
varoitetaan		
selkeä aamu, 5 m/s , luokka D	840	385
selkeä päivä, 5 m/s , luokka C	510	180
selkeä aamu, 2 m/s , luokka D	1050	345
selkeä päivä, 2 m/s , luokka B	410	135
selkeä yö, 4 m/s , luokka E	1450	–
selkeä yö, 2 m/s , luokka F	3500	–

Liuoksen väkevyys w oli vallitilavuodolla 55% (5 m/s), 50% (4 m/s) ja 25% (2 m/s) suurempi kuin vuodolla pihalle. Vastaavasti klooridioksidin massavirta oli 40% (5 m/s), 35% (4 m/s) ja 20% (2 m/s) suurempi. Alueiden pituudet olivat noin 30% suuremmat tuulen nopeudella $4\text{--}5 \text{ m/s}$ ja noin 15% suuremmat tuulen nopeudella 2 m/s .

Kun vuoto on kestänyt yli 10 min, klooridioksidivettä valuu vallin yli ja tehdyn oletuksen mukaan imeytyy maahan. Vallitilassa olevan liuoksen väkevyys ei muutu ja vaaraetäisyydet pysyvät taulukon 5 arvoissa.

Tarkastellaan seuraavaksi tuulen yläpuolella olevan rakennuksen ($H_B = 25$ m ja $W_B = 125$ m) vaikutusta eristys- ja varoitusalueiden pituuksiin. Rakennuksen pyörteet saattavat muuttaa vallitilasta haihtuvaa massavirtaa. Rakennuksen mahdollista vaikutusta päästön massavirtaan ei kuitenkaan arvioida. Mukana myös pilvinen päivä tai yö, jolloin klooridioksidi ei hajoa valokemiallisesti. Lasketut etäisyydet ovat taulukossa 6.

Taulukko 6. Eristys- ja varoitusalueiden pituudet (m), rakennuksen vaikutus

	ei rakennusta $H_B = 25$ m, $W_B = 125$ m	
eristetään		
selkeä aamu, 5 m/s, luokka D	135	25
selkeä päivä, 5 m/s, luokka C	65	15
pilvistä, 5 m/s, luokka D	190	30
selkeä aamu, 2 m/s, luokka D	120	35
selkeä päivä, 2 m/s, luokka B	45	15
pilvistä, 2 m/s, luokka D	245	65
selkeä yö, 4 m/s, luokka E	320	65
selkeä yö, 2 m/s, luokka F	740	110
varoitetaan		
selkeä aamu, 5 m/s, luokka D	385	285
selkeä päivä, 5 m/s, luokka C	180	130
pilvistä, 5 m/s, luokka D	840	770
selkeä aamu, 2 m/s, luokka D	345	220
selkeä päivä, 2 m/s, luokka B	135	110
pilvistä, 2 m/s, luokka D	1050	1010
selkeä yö, 4 m/s, luokka E	1450	1350
selkeä yö, 2 m/s, luokka F	3500	3200

Rakennuksen synnyttämät pyörteet laimentavat päästöä tehokkaasti lähialueella. Esimerkin tapauksessa eristettävän alueen pituus pienenee huomattavasti verrattuna tilanteeseen, jossa rakennusta ei ole. Rakennuksen vaikutus pienenee etäisyyden kasvaessa, joten varoitettavan alueen pituuden muutos on suhteellisesti pienempi.

Tarkastellaan vielä kuivadeposition vaikutusta eristys- ja varoitusalueiden pituuksiin. Rajoitutaan tapauksiin (pilvinen sää, yö), joissa klooridioksidi ei hajoa valokemiallisesti. Toisaalta tilanteissa, joissa hajoamista tapahtuu, vaaraetäisyydet ovat suhteellisen pieniä ja deposition vaikutus siksi vähäinen. Depositionopeudeksi v_d oletetaan paremman tiedon puutteessa 0,01 m/s. Lasketut etäisyydet ovat taulukossa 7.

Deposition vaikutus on sitä suurempi mitä kauempana olevassa pisteessä pitoisuutta lasketaan. Lisäksi deposition vaikutus kasvaa tuulen nopeuden pienentyessä. Taulukon 7 tilanteista depositiolla on suurin vaikutus selkeänä yönä, kun tuulen nopeus on 2 m/s.

Tässä tilanteessa vaaraetäisyydet pienenevät noin puoleen. Toisaalta tämän tilanteen etäisyydet ovat suurimmat heikon sekoittumisen takia.

Taulukko 7. Eristys- ja varoitusalueiden pituudet (m), deposition vaikutus

	ei rakennusta ei dep. $v_d = 0,01$ m/s		$H_B = 25$ m, $W_B = 125$ m ei dep. $v_d = 0,01$ m/s	
eristetään				
pilvistä, 5 m/s, luokka D	190	180	30	25
pilvistä, 2 m/s, luokka D	245	205	65	45
selkeä yö, 4 m/s, luokka E	320	280	65	40
selkeä yö, 2 m/s, luokka F	740	435	110	45
varoitetaan				
pilvistä, 5 m/s, luokka D	840	760	770	680
pilvistä, 2 m/s, luokka D	1050	810	1010	750
selkeä yö, 4 m/s, luokka E	1450	1150	1350	1050
selkeä yö, 2 m/s, luokka F	3500	1650	3200	900

11.6 LAMMIKKO SISÄLLÄ

Tarkastellaan klooridioksidin haihtumista tehdashallin lattialle muodostuneesta lammi-kosta, jonka halkaisija D on 2 m ja syvyys d_p on 0,02 m. Liuoksen lämpötila on 15 °C. Tilanne on siis sama kuin ulkona olevan lammikon esimerkissä, mutta ilman virtausno-peus u on sisällä yleensä huomattavasti pienempi. Oletetaan ilman virtaavan lammikon yli nopeudella 0,2 m/s. Virtauksen Reynoldsin luku Re_L on 26 000 eli haihtuminen ta-pahtuu laminaariseen rajakerrokseen. Reynoldsin luvun arvo, jolla rajakerros muuttuu turbulenttiseksi, on yleensä välillä 100 000–300 000 (Nielsen ym. 1995).

Useimmat luvussa 3 käsitellyistä massansiirtokertoimen k korrelaatioista soveltuvat tähän tapaukseen. EPA:n aikaisempi korrelaatio (11) sekä turbulenttisen rajakerroksen teoreettiset korrelaatiot, kaavat (22)–(25), jätetään pois. Taulukossa 8 on esitetty muilla korrelaatioilla lasketut massansiirtokertoimen k arvot.

Taulukko 8. Lammikon haihtuminen sisällä, $u = 0,2$ m/s

	k m/s	m''/w_0 $g\ m^{-2}\ s^{-1}$	t_1 min	m_{av}/w_0 $g\ m^{-2}\ s^{-1}$
Gray	$1,87 \cdot 10^{-3}$	0,050	20	0,016
Mackay & Matsugu	$1,15 \cdot 10^{-3}$	0,031	32	0,010
BAU	$1,44 \cdot 10^{-3}$	0,039	26	0,012
SUBTEC	$2,00 \cdot 10^{-3}$	0,054	19	0,017
AMI-1	$1,03 \cdot 10^{-3}$	0,028	36	0,009
AMI-2	$1,16 \cdot 10^{-3}$	0,031	32	0,010
laminaarinen	$0,74 \cdot 10^{-3}$	0,020	50	0,006

Kaavasta (4) saadaan haihtuvan massavirran tiheys m'' alkuhetkellä, jolloin liuoksen väkevyys on w_0 ja klooridioksidin osapaine tulevassa ilmassa P_∞ on nolla. Taulukossa 8 on esitetty suure m''/w_0 .

Jos oletetaan, että ilmanvaihto vie haihtuneen klooridioksidin pois siten, että sitä ei ole tulevassa ilmassa, massavirran tiheys m'' ei tästä syystä pienene. Grayn korrelaatio sekä korrelaatiot SUBTEC, AMI-1 ja AMI-2 riippuvat heikosti haihtuvan aineen höyrynpaineesta P_v , kun taas Mackayn ja Matsugun sekä BAUn kokeelliset korrelaatiot sekä laminaarisen rajakerroksen teoreettinen korrelaatio eivät riipu.

Jos riippuvuutta P_v :stä ei oteta huomioon, niin klooridioksidin poistuminen lammikosta voidaan laskea kuten ulkona olevan lammikon tapauksessa. Merkitään jälleen t_1 :llä aikaa, johon mennessä 95 % klooridioksidista on haihtunut ja m_{av} :llä keskimääräistä haihtumisnopeutta tänä aikana. Tulokset ovat taulukossa 8. Taulukosta 8 käy ilmi, että lammikosta haihtuva massavirta sisällä (ilman virtausnopeus $u = 0,2$ m/s) on korrelaatiosta riippuen 5–14 % ulkona tuulen nopeudella $u = 5$ m/s lasketusta massavirrasta. Jos tilan ilmanvaihto kierrättää klooridioksidipitoista ilmaa, niin haihtuminen vähenee kaavan (4) mukaisesti.

11.7 PÄÄSTÖ POISTOPUHALTIMIEN KAUTTA

Oletetaan, että klooridioksidivettä vuotaa tai on vuotanut tehdashallin lattialle. Lammikosta haihtuva kaasu muodostaa halliin välitöntä vaaraa aiheuttavan pitoisuuden ja klooridioksidia poistuu ulkoilmaan rakennuksen katolla olevien poistopuhaltimien kautta. Tällaisessa tapauksessa päästön leviäminen ulkona ei riipu sisäilman kaasupitoisuudesta. Siten kaasun leviämistä ulkona voidaan tarkastella erillisenä ongelmana. Jos klooridioksidia pääsee ulkoilmaan vain yhden puhaltimen kautta, leviämislasku antaa tulokseksi suureen $C(x,y,z)/m'$, missä m' on klooridioksidin massavirta [g/s] tämän puhaltimen kautta ja pitoisuus C on lausuttu yksiköissä g/m^3 . Jos klooridioksidia pääsee ulkoilmaan usean poistopuhaltimen kautta, leviämislasku tehdään jokaiselle puhaltimelle erikseen ja tulokset lasketaan yhteen tarkastelupisteissä.

Valitaan rakennuksen korkeudeksi H_B 25 m, pituudeksi (tuulen suunnassa) L_B 45 m ja leveydeksi (tuulen suuntaa vastaan kohtisuorassa suunnassa) W_B 85 m. Oletetaan, että klooridioksidia pääsee ulkoilmaan kahden, rakennuksen katolla olevan poistopuhaltimen kautta. Klooridioksidin massavirta m' on sama kummallakin puhaltimella. Puhaltimet sijaitsevat 10 m rakennuksen tuulen suuntaisen keskiviivan kummallakin puolella ja 10 m:n etäisyydellä rakennuksen tuulen alapuolisesta seinästä. Puhaltimien korkeus on 2 m, poistoaukon halkaisija d_s on 1,04 m ja puhallusteho 6 m³/s. Ilman virtausnopeudeksi poistoaukossa v_s saadaan 7,1 m/s. Sisäilman lämpötilaksi oletetaan 30 °C ja ulkoilman 20 °C.

Kineettiseksi nosteparametriksi F_m saadaan kaavasta (75) 13,0 m⁴/s² ja termiseksi nosteparametriksi F_b kaavasta (76) 0,62 m⁴/s³. Tuulen nopeus u_s päästökorkeudella 27 m saadaan sijoittamalla kaavaan (28) $z = 27$ m. Tarkastellaan vain neutraalia säätilannetta. Ohjelma ISC3 käyttää vakiolle α arvoa 0,15 aukeassa maastossa ja 0,25 kaupungin keskustassa. Suhteelle u_s/u saadaan aukeassa maastossa arvo 1,16 ja kaupungin keskustassa 1,28. Tarkastellaan aluksi tuulen nopeutta $u = 5$ m/s. Vastaava nopeuden u_s arvo

on aukeassa maastossa 5,8 m/s ja kaupungin keskustassa 6,4 m/s.

Kaavan (77) oikean puolen arvoksi saadaan 17 K. Koska lämpötilaero ΔT on 10 K, tarvitsee ottaa huomioon vain kineettinen nosteparametri F_m . Vastaavaksi nousukorkeudeksi Δz_m saadaan kaavasta (78) aukeassa maastossa 3,8 m ja kaupungin keskustassa 3,4 m. Kun tähän lisätään päästökorkeus $H_s = 27$ m, saadaan päästön lopulliseksi korkeudeksi H aukeassa maastossa 30,8 m ja kaupungin keskustassa 30,4 m. Kaavasta (87) saadaan nousun päättymisetäisyydeksi x_{max} aukeassa maastossa 61 m ja kaupungin keskustassa 63 m.

Kun rakennuksen vaikutusta päästön leviämiseen ei oteta huomioon, pitoisuudet C maanpinnalla tuulen alapuolella voidaan laskea kaavasta

$$\frac{C(x,y)}{m'} = \frac{1}{\pi \sigma_y \sigma_z u_H} \exp\left(-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right) \exp\left(-\frac{H^2}{2\sigma_z^2}\right) \quad (158)$$

missä

u_H on tuulen nopeus korkeudella H , m/s.

Rakennuksen vaikutus on mahdollista ottaa huomioon luvussa 9 kuvatuilla, ISC3-ohjelman käyttämillä menetelmillä. Käsien laskemalla menetelmien soveltaminen on kuitenkin melko työlästä. Kehittyneempi PRIME-ohjelma on numeerinen malli, jonka menetelmiä ei voi käyttää käsinlaskussa. Rakennuksen vaikutusta päästön leviämiseen tarkastellaan seuraavassa laskemalla päästön leviäminen ilman rakennusta ja rakennuksen kanssa ISC3- ja ISC3-PRIME-ohjelmilla.

Kun rakennuksen vaikutusta ei oteta huomioon, päästön oletetaan tapahtuvan kahdesta 27 m korkeasta piipusta. Piippupäästöjä laskettaessa ohjelma olettaa, että päästö painuu piipun takana (stack downwash) virtausnopeudesta v_s ja tuulen nopeudesta u_s riippuvan matkan. Lisäksi ohjelma olettaa, että päästö nousee välittömästi lopulliseen korkeuteensa Δz_m . Nämä oletukset voi kuitenkin ohittaa, jolloin ohjelma käsittelee piippupäästöjä samalla tavalla kuin päästöjä rakennuksen katolta.

Maaston karheuden suhteen kummallakin ohjelmalla voi käyttää vain kahta oletusta, nimittäin aukeaa maastoa ja kaupungin keskustaa. Suomalaisten sellutehtaiden ympäristöä voidaan luonnehtia metsäksi tai esikaupunkialueeksi. Maaston karheuden kannalta tällainen ympäristö sijoittuu ohjelman ääritapausten väliin.

Ohjelma ISC3 ja sitä korvaava ISC3-PRIME on tehty teollisuuden normaalipäästöjen leviämiselvityksiä varten. Ohjelmat käyttävät säähavaintosarjoja ja laskevat niiden avulla viranomaisten edellyttämät ilman epäpuhtauspitoisuuksien suurimmat lyhyt- ja pitempiaikaiset keskiarvot. Ohjelmien tämä piirre voidaan kuitenkin ohittaa määrittelemällä vuorokauden mittainen säähavaintosarja, jossa joka tunti on sama lämpötila, tuulen nopeus ja stabiiliusluokka.

Pitoisuus maanpinnalla on suurin rakennuksen keskiviivan jatkeella, koska tuuli on sen suuntainen ja poistopuhaltimet sijaitsevat yhtä kaukana sen kummallakin puolella. Ohjelmilla ISC3 ja ISC3-PRIME lasketut pitoisuudet tällä suoralla on esitetty kuvassa

8. Vastaavat laskut on tehty myös tuulen nopeudella 2 m/s sekä pilvisellä säällä että selkeänä yönä. Laskuista poimitut pitoisuuden maksimi-arvot ja etäisyydet, joilla nämä arvot saavutetaan, on esitetty taulukossa 9.

Taulukko 9. Päästö poistopuhaltimien kautta

	aukea maasto		kaupungin keskusta	
	C/m' µg/m ³ g	x m	C/m' µg/m ³ g	x m
pilvistä, 5 m/s, luokka D				
rakennus, ISC3	130	150	85	75
rakennus, ISC3-PRIME	80	75–125	100	75–125
ei rakennusta	40	600	65	125
pilvistä, 2 m/s, luokka D				
rakennus, ISC3	285	175	195	150
rakennus, ISC3-PRIME	135	75–125	195	75–125
ei rakennusta	70	700	120	175
selkeä yö, 2 m/s, luokka F				
rakennus, ISC3	250	240	200	150
rakennus, ISC3-PRIME	110	250	155	75–125
ei rakennusta	20	>1500	60	450

Kuvasta 8 ja taulukosta 9 voidaan tehdä mm. seuraavat johtopäätökset:

- Rakennus kasvattaa pitoisuuksia huomattavasti lähialueella vanan painuman (building downwash) vaikutuksesta. Rakennuksen vaikutus on suurin stabiililla säätilanteella (luokka F).
- Rakennuksen vaikutus pitoisuuksiin vähenee etäisyyden kasvaessa. Aukeassa maastossa vaikutus ulottuu ainakin 1000 m:n, mutta kaupungin keskustassa noin 400 m:n etäisyydelle.
- Aukeassa maastossa yksinkertaisen ISC3-mallin laskemat pitoisuudet ovat noin kaksinkertaiset kehittyneen ISC3-PRIME-mallin laskemiin verrattuna. Kaupungin keskustassa mallit antavat suunnilleen samat pitoisuudet.
- ISC3-malli ei ole voimassa lähialueella ($x < 3H_B = 75$ m). ISC3-PRIME mallintaa myös tätä aluetta ja sen mukaan pitoisuus saavuttaa suurimman arvonsa alueella $3H_B = 75$ m $< x < 5H_B = 125$ m. (On huomattava, että taulukossa 9 on laskettu yhteen kahden päästölähteen aiheuttamat pitoisuudet rakennuksen keskiakselin jatkeella. Tässä tapauksessa stabiililla säätilanteella saadaan keskiakselilla 250 m:n etäisyydellä hieman suurempi pitoisuus kuin alueella 75–125 m, jossa suoraan tuulen alapuolella päästölähteistä pitoisuus on suurin.)

12 KLOORIDIOKSIDIRÄJÄHDYKSET

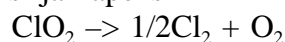
12.1 ONNETTOMUUSKUVAUKSIA

Cowley (1993) on tehnyt yhteenvedon tuntemistaan teollisuudessa sattuneista klooridioksidiräjähdyksistä. Hän toteaa, että räjähdyksistä ei aikaisemmin ole julkaistu yhteenvedoa ja yksittäisiä onnettomuuksia ei ole raportoitu joko kaupallisten tai oikeudellisten syiden takia. Ainoastaan yksi USA:ssa sattunut räjähdys on aiheuttanut henkilövahinkoja; muut räjähdykset ovat aiheuttaneet aineellisia vahinkoja ja/tai tuotantokatkon.

1. Mathieson-reaktorin räjähdysluukku repeytyi kehyksineen irti Itä-Kanadassa. Räjähdysten syynä oli tehottomasta ilmahuuhtelusta johtuva riittämätön sekoittuminen.
2. Solvey-prosessilaitos tuhoutui täysin pohjoisessa USA:ssa. Syy ei ole tiedossa.
3. R-2-prosessilaitos eteläisessä USA:ssa räjähti alasajon yhteydessä. Reaktorilla ei oltu riittävästi huuhdeltu ennen alasajoa. Kaksi kunnossapitotyöntekijää sai pahoja palovammoja ja he joutuivat sairaalahoitoon usean kuukauden ajaksi.
4. Mathieson-reaktorin kupera pääty irtosi Länsi-Kanadassa aiheuttaen huomattavat vahingot. Syynä oli tehoton sekoittaminen sekä lukitusjärjestelmän vika.
5. Klooridioksidireaktori tuhoutui täysin Ranskassa. Kysymyksessä oli kokeiltavana ollut prosessi, jonka kehittelystä tämän jälkeen luovuttiin. Klooridioksidin osapaine reaktorissa oli aivan liian korkea.
6. Varastosäiliö räjähti eteläisessä USA:ssa. Säiliön pohjasauma avautui ja noin 1000 m³ väkevää klooridioksidivettä valui maahan.
7. USA:ssa (Michigan ja Georgia) sekä Länsi-Kanadassa ovat useat varastosäiliöt menettäneet kattonsa. Säiliön paineistuminen on johtunut joko siitä, että klooridioksidi on hajonnut suunniteltua nopeammin, tai että räjähdysluukut ovat olleet liian pieniä liuoksen väkevyyteen nähden.
8. Betoninen varastosäiliö tuhoutui täysin Georgian osavaltiossa. Klooridioksidiveden väkevyys oli 18 g/l eikä säiliöllä ollut minkäänlaisia painevarolaitteita.
9. Klooridioksidin imujärjestelmissä on sattunut useita räjähdyksiä, jolloin absorptiotornien pohjat ja miesluukut ovat lentäneet pois. Tämä johtuu suuresta klooridioksidipitoisuudesta sekä liekkirintaman nopeuden kiihtymisestä, kun se on edennyt reaktorista absorptiotorniin. Syynä on yleensä ollut riittämätön huuhtelu ja jäähdytys prosessin alasajon jälkeen.
10. Klooridioksidiräjähdykset ovat tuhonneet jätehapposäiliöitä lukuisilla tehtailla. Yleensä säiliöitä on huuhdeltu liian pienellä ilmavirralla ja niiden paineenkevenys on ollut riittämätön.

12.2 KLOORIDIOKSIDIN RÄJÄHDYKSENOMAINEN HAJOAMINEN

Sattuneiden räjähdysten syynä on ollut klooridioksidin räjähdysnomainen hajoaminen klooriksi ja hapeksi



Hajoamisen yhteydessä vapautuu klooridioksidin muodostumislämpö, jolle Kirk-Othmer (1993) antaa arvon 102,5 kJ/mol (24,5 kcal/mol). Croce ja Sicre (2000) antavat muodos-

tumislämmölle hieman alemman arvon 96 ± 4 kJ/mol (23 ± 1 kcal/mol). Laboratorioko-keissa klooridioksidin on havaittu hajoavan täydellisesti tai lähes täydellisesti klooriksi ja hapeksi.

Hajoaminen tapahtuu lämpötilasta riippuvan induktioajan jälkeen. Gray ja Ip (1972) ovat mitanneet puhtaan klooridioksidin induktioajan $0,5 \text{ dm}^3$:n ja $0,25 \text{ dm}^3$:n astioissa. Kaasun lämpötila vaihteli $42\text{--}86$ °C ja paine $0,13\text{--}4,7$ kPa. Eri parametrijohdistelmillä tehtiin satoja kokeita, joista jokaisessa mitattiin astian paineen aikariippuvuus.

Kun klooridioksidin lämpötila oli yli 50 °C, sen paine pysyi vakiona melkein hajoamishetkeen saakka (kuva 9a). Alemmissa lämpötiloissa paine nousi aluksi suoraviivaisesti ja sitten eksponentiaalisesti (kuva 9b). Noin sekunnin kuluttua hajoamisesta absoluuttinen paine oli 1,5 kertaa alkupaine, mikä vastaa reaktion moolisuhdetta. Toisin sanoen klooridioksidi oli hajonnut täydellisesti.

Tietyllä lämpötilan arvolla induktioaika ei juurikaan riippunut klooridioksidin paineesta, kunhan tämä oli suurempi kuin noin 1 kPa. Kuvassa 10 on Grayn ja Ipin (1972) käyristä poimittu induktioajat kolmella klooridioksidin paineella: 1,3 kPa, 2,0 kPa ja 2,7 kPa. Alimmalla lämpötilalla 42 °C induktioaika on noin 7 tuntia ja ylimmällä lämpötilalla 86 °C se on vain noin 20 s. Pienemmällä, $0,25 \text{ dm}^3$:n koeastialla saatiin jonkin verran lyhyemmät induktioajat.

Kuvassa 10 on myös McHalen ja von Elben (1968) puhtaalla klooridioksidilla tekemien hajoamiskokeiden tulokset. Kokeet tehtiin $0,2 \text{ dm}^3$ ja $0,1 \text{ dm}^3$:n astioissa. Mittaukset on tehty $80,7$ °C:n lämpötilassa ja kuvaan on poimittu lähteen käyristä 1,3 kPa:n ja 2,0 kPa:n painetta vastaavat induktioajat. Kuvasta 10 käy ilmi, että eniten induktioaikaan vaikuttaa klooridioksidin lämpötila. Astian tilavuuden pienetessä induktioaika lyhenee. Klooridioksidin paineen kasvaessa induktioaika pitenee alle 60 °C:n lämpötiloissa, mutta lyhenee korkeammissa lämpötiloissa.

Cowley (1993) on mitattujen induktioaikojen perusteella tehnyt kuvan 11, joka tarkoituksena on havainnollistaa klooridioksidin turvallisen varastoinnin edellytyksiä. Vaaka-akselilla on lämpötila ja pystyakselilla klooridioksidin paine tai osapaine yksiköissä mmHg ($1 \text{ kPa} = 7,5 \text{ mmHg}$). Induktioajat 400 min ja 60 min on otettu Grayn ja Ipin (1972) $0,5 \text{ dm}^3$:n astialla saamista mittaustuloksista (kuva 10), kun taas lyhyin induktioaika 20 s on McHalen ja von Elben (1968) $0,2 \text{ dm}^3$:n astialla mittaama.

Jos varastosäiliön lämpötila ja klooridioksidin osapaine sijoittuvat kuvan 11 viivoitetulle alueelle, induktioaika on niin pitkä, että klooridioksidin hajoamiseen ei tarvitse varautua. Lähteestä ei käy ilmi, millä perusteilla viivoitettu alue on valittu. Cowley (2002) esittää saman turvallisen alueen klooridioksidiveden väkevyyden ja lämpötilan funktiona (kuva 12).

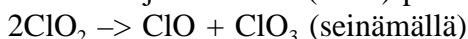
Muussa tapauksessa varastosäiliön ilmatilaa tulee huuhdella ja/tai varastointilämpötilaa laskea. Cowley (1993) antaa myös käyrästä, jonka avulla vaadittava huuhtelun ilmavirta voidaan valita.

Owen ym. (2002) tekivät vuonna 1986–87 klooridioksidin käyttöä koskevan kyselyn 33:lle amerikkalaiselle sellutehtaalle. Klooridioksidiveden väkevyys oli 6,9–10,4 g/l ja lämpötila 4–13 °C. Kymmenellä yrityksellä varastosäiliöiden ilmatilaa huuhdeltiin ja kuudella huuhtelukaasut pestiin. Samoin kymmenen yritystä ilmoitti, että varastosäiliöiden räjähdysluukut avautuivat ajoittain. Kaksi yritystä ilmoitti, että räjähdykset olivat vahingoittaneet säiliöitä.

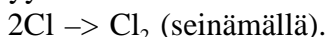
Hajoaminen pitkän induktioajan jälkeen liittyy ns. degeneroituneeseen haarautuvaan ketjureaktioon. Lähtöaineesta muodostuu stabiili välituote, jonka pitoisuuden on noustava riittävän korkeaksi, jotta reaktio voi jatkua.

McHale ja von Elbe (1968) ehdottavat tämän välituotteen olevan aikaisemmin tunnetun kloorin oksidi Cl_2O_3 . Gray ja Ip (1972) päättelevät reaktiotasapainon perusteella, että Cl_2O_3 tuskin on tällainen välituote. Sen sijaan he ehdottavat monoklooriperoksidiradikaalia ClOO . López ym. (1994) toteavat, että Cl_2O_3 :n osuus klooridioksidin hajoamisessa on edelleen epävarma.

Tutkijat ovat kuitenkin yksimielisiä siitä, että astian seinämällä tapahtuvat reaktiot ovat merkittäviä klooridioksidin hajoamisessa. Sen sijaan välireaktiot tapahtuvat kaasufaasissa. McHale ja von Elbe (1968) päättelevät, että hajoaminen alkaa reaktiolla



ja päättyy reaktiolla



Tästä seuraa, että kun astian pinta-alan suhde tilavuuteen kasvaa, induktioaika lyhenee jonkin verran. Kuitenkin astiassa oleva huokoinen aine estää klooridioksidin hajoamisen. Reaktioiden välituotteet todennäköisesti adsorboituvat täyteaineen pinnalle.

McHale ja von Elbe (1968) yrittivät johtaa tyypellä laimennettua klooridioksidia halkaisijaltaan 8 mm:n U-putken lävitse, joka oli 100 °C:n lämpötilassa. Tämä ei ollut mahdollista, koska klooridioksidi räjähti joka kerta putken suulla. Kun putki täytettiin lasivillalla, seosta saattoi johtaa sen kautta määräämättömän ajan.

Torregrossa ym. (1976) täyttivät puolet koeastian tilavuudesta 1,24 dm³ valkaistulla sellulla. Astian kaasutila täytettiin klooridioksidin ja kostean ilman seoksella, joka sytytettiin sähkökipinällä. Klooridioksidin hajoaminen ei yhdessäkään kokeessa edennyt selluun, vaikka klooridioksidipitoisuus oli enimmillään 32 %. Tämä oli helposti todettavissa klooridioksidin oranssin värin perusteella.

Haller ja Northgraves (1955) ovat mitanneet liekin etenemisnopeuden 12,2 m pitkässä, lasisessa, vesihauteeseen upotetussa kierukkaputkessa (halkaisija 6 mm). Seos sytytettiin sähkökipinällä putken suljetusta päästä. Etenemisnopeus mitattiin kolmessa lämpötilassa (27,5 °C, 40 °C ja 60 °C) sekä klooridioksidin pitoisuuksilla 15–38 % (kuva 13). Noin 40 %:n pitoisuudella liekki eteni huomattavasti nopeammin, minkä tulkittiin merkitsevän detonaation tapaista räjähdystä.

Alimmalla lämpötilalla 27,5 °C nopeus vaihtelee arvosta 0,8 m/s (pitoisuudella 16 %) arvoon 3,2 m/s (pitoisuudella 38 %). Mittauspisteet sijoittuvat varsin hyvin suoralle,

jonka jatke leikkaa koordinaattiakselin pitoisuudella 8 %. Koska liekki etenee alle 8 %:n pitoisuuksillakin, todellinen riippuvuus olisi käyrä, joka lähestyisi nolaa pienillä pitoisuuksilla.

Ben Caid (1966) on määrittänyt pienimmän pitoisuuden, jossa klooridioksidi saadaan hajoamaan 0,1 dm³:n astiassa sähkökipinällä sytytettynä. Klooridioksidia sekoitettiin ilmaan ja muihin kaasuihin (mm. argon, happi, typpi, hiilidioksidi ja dityppioksidi) eri suhteissa ja määritettiin pienin tiettyä klooridioksidin osapainetta vastaava kokonaispaine, jolla seos saatiin hajoamaan. Klooridioksidin ja ilman seoksella tämä kokonaispaine oli suunnilleen 25 kertaa klooridioksidin osapaine eli pienin klooridioksidin pitoisuus oli noin 4 %.

Ben Caid (1966) mittasi klooridioksidin reaktorintaman etenemisnopeuden liekiön muotoisessa lasiastiassa, jonka halkaisija oli 0,2 m ja korkeus 0,18 m. Seos sytytettiin kipiinällä astian keskipisteestä ja rintaman etenemistä seurattiin nopealla kameralla. Tässä geometriassa liekkirintama on aluksi pallonkuoren muotoinen, jolloin sen etenemisnopeus on reaktorintaman etenemisnopeus laminaarisessa virtauksessa S_f . Puhtaassa klooridioksidissa nopeus S_f vaihteli 2,1–3,1 m/s, kun paine vaihteli 9,3–26,7 kPa.

Ben Caid (1966) on tutkinut klooridioksidin detonaatiota 7,5 m pitkällä suorilla lasiputkilla (halkaisijat 8 mm, 10,5 mm, 14,5 mm ja 28 mm). Halkaisijaltaan suurimman (28 mm) putken alkupäähän sijoitettiin lasinen spiraali kiihdyttämään liekkirintaman nopeutta. Halkaisijaltaan pienemmillä putkilla räjähdys muuttui detonaatioksi pelkästään seinämän virtauskitkan vaikutuksesta. Putket olivat rinnakkain, ne täytettiin samalla seoksella ja sytytettiin samanaikaisesti.

Mitatut detonaationopeudet olivat kääntäen verrannollisia putken halkaisijaan d . Ekstrapoloimalla saatiin detonaationopeudeksi halkaisijaltaan äärettömässä putkessa ($1/d = 0$) 1250–1323 m/s, kun klooridioksidin paine vaihteli 6,7–80 kPa. Vastaavasti ekstrapoloimalla saatiin pienimmäksi klooridioksidin paineeksi, jolla liekkirintama voi edetä halkaisijaltaan äärettömässä putkessa, 1 kPa. Tällöin on kysymyksessä deflagraatio, joka etenee pienellä nopeudella.

Torregrossa ym. (1976) ovat mitanneet klooridioksidin ja kostean ilman seoksen paineen suljetussa astiassa (tilavuus 1,24 dm³) klooridioksidin hajoamisen jälkeen. Klooridioksidi haihdutettiin ilmalla ja höyryllä liuoksesta, jonka lämpötila oli hieman koelämpötilaa korkeampi. Klooridioksidin pitoisuutta säädeltiin ilmavirtaa vaihtelemalla. Saatu seos johdettiin koelämpötilassa olevan lauhduttimen lävitse ja johdettiin koeastiaan. Näin saadun seoksen suhteellinen kosteus oli 100 %. Klooridioksidin hajoaminen käynnistettiin sähkökipinällä. Seoksen klooridioksidipitoisuus hajoamisen jälkeen mitattiin. Kaikissa kokeissa yli 95 % klooridioksidista hajosi.

Kokeet tehtiin kahdella seoksen lämpötilalla: 21 °C ja 56 °C. Tulokseksi saadut yli-paineet ja paineen nousuajat ovat taulukossa 10. Tulosten arviointia varten laskettiin adiabaattisen hajoamisen paine kaavasta

$$P_{ad} = EP_a = \frac{N+1,5}{N+1} \frac{T_{ad}}{T_0} P_a \quad (159)$$

missä

E	on tilavuuden laajenemiskerroin
N	on ilmamoolien määrä yhtä ClO ₂ -moolia kohden
T _{ad}	on seoksen adiabaattinen loppulämpötila vakiotilavuudessa, K
T ₀	on seoksen alkulämpötila, K.

Koska loppulämpötila T_{ad} on suhteellisen alhainen, reaktiotuotteet eivät dissosioidu. Klooridioksidin reaktiolämpö kuumentaa kloorin, hapen ja ilman seoksen vakiotilavuudessa lämpötilaan T_{ad}. Lisäksi oletettiin, että 100 % klooridioksidista hajoaa.

Kloorin ominaislämpökapasiteetille vakiopaineessa c_p käytettiin Yawsin (1999) sovitusekettä. Ullmann (1986) antaa kloorin ominaislämpökapasiteetin vakiotilavuudessa c_v viidelle lämpötilalle alueella 0–1000 °C. Näissä lämpötiloissa laskettiin ominaislämpökapasiteettien suhde c_p/c_v, joka sitten interpoloitiin suoraviivaisesti. Yawsin (1999) sovitusekettä saadut c_p:n arvot jaettiin tällä suhteella. Hapen, vesihöyryn ja ilman ominaislämpökapasiteetit vakiopaineessa c_p saatiin Kurki-Suonion (1969) taulukoista. Suhteelle c_p/c_v käytettiin arvoa 1,40 (happi ja ilma) tai 1,33 (vesihöyry).

Taulukossa 10 on annettu adiabaattinen ylipaine P_{ad} - P_a. Mitattuja ylipaineita on vertailtu adiabaattisiin kuvissa 15 ja 16.

Torregrossa ym. (1972) toteavat, että koelaitteessa mitatut ylipaineet olivat vain 40–60 % vastaavista adiabaattisen hajoamisen ylipaineista. He arvelevat eron johtuvan lämpöhäviöistä. Lähteen kuvasta 2 käy ilmi, että lasketut adiabaattisen hajoamisen ylipaineet ovat liian korkeita. Ilmeisesti kysymyksessä on laskuvirhe. Taulukosta 10 saadaan suhteen vaihteluväliksi 50–80 % (kuva 16).

Žarova ym. (1979) ovat tehneet vastaavanlaisen koesarjan astiassa, jonka tilavuus oli 0,82 dm³. Klooridioksidi valmistettiin johtamalla kloorin ja ilman seosta natriumkloriitiliuokseen. Klooridioksidin pitoisuus vaihteli 3,25–10 % ja ilman suhteellinen kosteus oli valmistustavasta johtuen korkea (ei mainita lähteessä).

Alle 3,25 %:n pitoisuuksilla klooridioksidin hajoamista ei pystytty havaitsemaan. Reaktiotuotteiden analyysi osoitti, että kaikissa tapauksissa vähintään 92 % (useimmissa tapauksissa yli 95 %) klooridioksidista hajosi. Tämä osuus ei juurikaan riippunut klooridioksidin pitoisuudesta. Mitatut ja lasketut paineet ovat taulukossa 11 sekä kuvassa 17.

Kuvasta 14 käy ilmi, että Žarovin ym. (1979) 20 °C:n lämpötilassa mitaamat ylipaineet vastaavat erittäin hyvin Torregrossan ym. (1972) 21 °C:n lämpötilassa mitaamia.

Žarova ym. (1979) päättelevät, että mitattu paine jäi paljon teoreettisesti laskettua alemmaksi kemiluminesenssin vuoksi, jossa huomattava osa reaktiolämmöstä muuttui suoraan valoksi. Kaasuseoksen lämpötila oli suhteellisen alhainen eikä siinä ollut kolmiatomisia molekyyliä, jotka virityttyään lämpöliikkeen seurauksena voisivat säteillä.

Taulukko 10. Hajoamisen synnyttämä ylipaine, bar

pitoisuus	100 % hajoaa	mitattu	nousuaika
lämpötila 21 °C			
5,3 %	0,92	0,44	
6,2 %	1,06	0,63	0,82 s
8,0 %	1,34	0,92	0,40 s
9,4 %	1,57	1,06	0,25 s
10,1 %	1,68	1,26	0,21 s
12,0 %	1,98	1,58	0,12 s
12,4 %	2,04	1,64	0,11 s
13,2 %	2,17	1,70	0,09 s
lämpötila 56 °C			
6,0 %	0,88	0,47	0,41 s
10,0 %	1,40	0,83	0,14 s
12,6 %	1,73	1,07	0,11 s
14,3 %	1,96	1,20	0,079 s
19,3 %	2,60	1,85	0,040 s
22,1 %	2,97	2,08	0,034 s
26,7 %	3,56	2,49	0,023 s
30,8 %	4,09	2,83	0,019 s
37,5 %	4,96	3,67	0,010 s

Taulukko 11. Hajoamisen synnyttämä ylipaine, bar

pitoisuus	100 % hajoaa	92–100 % hajosi	mitattu
3,25 %	0,58	0,51	0,10
5 %	0,88	0,81	0,44
7,5 %	1,30	1,20	0,83
10 %	1,71	1,60	1,13

Aikaisemmin tämä oli havaittu mm. kloorin reaktioissa vedyn tai alkalimetallien kanssa, jolloin 40–60 % reaktiolämmöstä muuttui suoraan valoksi. Klooridioksidin hajoamisen tapauksessa tämä osuus saattaa heidän mukaansa olla vieläkin suurempi.

Paineen nousuaika oli 5 %:n pitoisuudella 0,5 s ja 10 %:n pitoisuudella 0,15 s. Koska liekkirintama eteni 0,048 m, sen keskimääräinen etenemisnopeus S_f oli 0,1 m/s (5 %) ja 0,32 m/s (10 %).

Žarova ym. (1979) tekivät kokeita myös lasiputkella, jonka halkaisija oli 0,05 m. Putki täytettiin 10-prosenttisella klooridioksidin ja ilman seoksella ja seos sytytettiin putken alapäästä. Liekkirintamaa oli vaikea havaita, mutta kaasun väri muuttui reaktiossa. Tällä

perusteella pääteltiin, että liekkirintama eteni noin 0,1 m/s.

Leung ym. (1994a) ovat tehneet klooridioksidin hajoamiskokeita lieriömäisellä 1,49 dm³:n astialla. Klooridioksidin pitoisuus vaihteli 5–40 % ja vesihöyryn 3,7–20 %. Vesihöyryn pitoisuuden ei havaittu vaikuttavan mitattuun paineeseen. Seoksen lämpötila oli 23 °C tai 60 °C ja se sytytettiin kipinällä astian keskipisteestä. He johtivat räjähdysen maksimipaineelle P_m [MPa] korrelaation klooridioksidin mooliosuuden y ja alkulämpötilan T_0 [K] funktiona. Maksimiylipaineelle p_m [bar] muutettuna tämä korrelaatio on

$$p_m = 3,134 + 10,98y - 0,0103T_0 \quad (160)$$

Leung ym. (1994a) huomauttavat, että sovitusta tehtäessä ei ole otettu huomioon sitä, että korrelaatiokäyrän tulee kulkea origon ($p_m = 0$, kun $y = 0$) kautta. Kuvaan 14 on merkitty koepisteet ja sovitussuora alkulämpötilalla 23 °C ja kuvaan 15 alkulämpötilalla 60 °C. Kuvasta 14 käy ilmi, että pitoisuudella 5 % mitattu ylipaine on hieman adiabaattista korkeampi, mikä saattaa johtua mittausvirheestä. Kuvassa 16 on mitatun ylipaineen suhde adiabaattiseen ylipaineeseen. Edellä mainittua 5 %:n pitoisuudella saatua poikkeavaa tulosta lukuun ottamatta suhde pitää varsin hyvin yhtä Torregrossan ym. (1976) ja Žarovnan ym. (1979) mittaustuloksista laskettujen suhteen arvojen kanssa.

Säiliöräjähdysen paineenkevennys perustuu yleensä koelaitteessa mitattuun paineen nousunopeuden maksimiarvoon $(dP/dt)_{\max}$. Kun tämä kerrotaan koelaitteen tilavuuden V kuutiojuurella, saadaan tilavuudesta riippumaton vakio, ns. kuutiojuurilain vakio K_g [bar·m/s]

$$K_g \equiv \left(\frac{dP}{dt}\right)_{\max} V^{1/3} \quad (161)$$

Vakio K_g tulisi määrittää 1 m³:n koelaitteessa tai tilavuudeltaan pienemmässä koelaitteessa ja menetelmällä, jonka on osoitettu antavan yhtäpitäviä tuloksia 1 m³:n koelaitteen kanssa. Nykyään käytetään yleensä pallomaista koelaitetta, jonka keskipisteestä seos sytytetään. Tarkoituksena on pitää reaktiorintama mahdollisimman pitkään pallonkuoren muotoisena. Esimerkiksi metaanin ja ilman seoksilla on kuutiojuurilain (161) todettu pätevän koelaitteen tilavuudesta 1 dm³ lähtien (Bartknecht 1993).

Cowleyn (1993) mukaan vakiota K_g ei ole määritetty klooridioksidille. Hän on kuitenkin laskenut K_g :n arvoja Torregrossan ym. (1972) 56 °C:n lämpötilassa tekemien kokeiden tuloksista. Tämä lasku on toistettu taulukossa 12 ($V^{1/3} = 0,107$ m).

Taulukossa 13 on Leungin ym. (1994a) koetuloksista poimitut ylipaineen P_m ja paineen nousunopeuden dP/dt arvot. Kaavalla (161) on laskettu vastaavat kuutiojuurilain vakion arvot ($V^{1/3} = 0,114$ m).

Taulukko 12. Kuutiojuurilain vakio K_g (Torregrossa ym. 1972)

pitoisuus	paine bar	nousuaika s	K_g bar·m/s
6,0 %	0,47	0,41	0,1
10,0 %	0,83	0,14	0,6
12,6 %	1,07	0,11	1,0
14,3 %	1,20	0,079	1,6
19,3 %	1,85	0,040	4,9
22,1 %	2,08	0,034	6,5
26,7 %	2,49	0,023	12
30,8 %	2,83	0,019	16
37,5 %	3,67	0,010	39

Taulukko 13. Kuutiojuurilain vakio K_g (Leung ym. 1994a)

pitoisuus	paine bar	dP/dt bar/s	K_g bar·m/s
lämpötila 23 °C			
5 %	0,95	4,7–6,0	0,5–0,7
10 %	1,35–1,95	17–27	1,9–3,1
15 %	2,1	75	8,5
20 %	2,65	170–190	19–22
30 %	3,5–3,8	315–405	36–46
40 %	4,55	620	71
lämpötila 60 °C			
5 %	0,55	1,4–3,2	0,15–0,35
10 %		20–22	2,2–2,6
15 %	1,65	61–69	7,0–7,9
20 %	2,0–2,15	115–130	13–15

Kuvassa 18 on taulukon 12 K_g -arvot yhdistetty viivoilla ja taulukon 13 K_g -arvot on merkitty symboleilla. Kuvasta 18 käy ilmi, että Leungin ym. (1994a) mittaustuloksista saadut K_g -arvot ovat jonkin verran Torregrossan ym. (1972) kokeista laskettuja suurempia. Leungin ym. (1994a) mukaan tämä johtuu koejärjestelyjen eroista:

1. Torregrossan ym. (1972) koetuloksista laskettiin paineen keskimääräinen nousunopeus jakamalla maksimipaine P_m paineen nousuajalla. Leungin ym. (1994a) koetuloksista poimittiin paineen nousunopeuden suurin arvo.
2. Torregrossan ym. (1972) kokeissa seos sytytettiin lieriömäisen astian päästä, kun taas Leungin ym. (1994a) kokeissa sytytyslähde oli samanlaisen astian keskipisteessä. Paineen nousunopeus on verrannollinen seoksessa etenevän reaktiorintaman pinta-alaan. Päästä sytytettäessä reaktiorintama on aluksi puolipallon muo-

toinen, kun taas keskeltä sytytettäessä se on aluksi pallon muotoinen.

Cowley (1993) suosittelee taulukon 12 lukuarvojen perusteella, että klooridioksidisäiliöiden paineenkevennyksen suunnittelussa käytettäisiin metaanin K_g -arvoa 55 bar·m/s, jonka mukaan mitoitettujen paineenkevennysaukkojen on käytännössä todettu riittäviksi. Bartknecht (1993) on johtanut kokeellisen korrelaation paineenkevennysaukkojen alan A_v [m²] valintaa varten. Korrelaatio perustuu satoihin 1970- ja 1980-luvulla suoritettuihin kaasuräjähdykskokeisiin

$$A_v = \left[\frac{0.1265 \log K_g - 0.0567}{p_r^{0.5817}} + \frac{0.1754(p_s - 0.1)}{p_r^{0.5722}} \right] V^{2/3} \quad (162)$$

missä

p_r on korkein ylipaine, jonka säiliö kestää, bar

p_s on paineenkevennysaukkojen staattinen avautumisylipaine, bar.

Leung ym. (1994a) pitävät kuutiojuurilain vakion K_g sijasta parempana suurena reaktorintaman etenemisnopeutta laminaarisessa virtauksessa S_f . Tämä nopeus on reaktorintaman etenemisnopeuden ja seoksen laajenemisen synnyttämän virtausnopeuden summa. Kun reaktorintama on pallonkuoren muotoinen, sen etenemisnopeus S_f on (Harris 1983)

$$S_f = ES_0 \quad (163)$$

missä

S_0 on seoksen palamisnopeus, m/s.

Palavien kaasujen seoksilla seoksen palamisnopeus S_0 määritetään antamalla liekki-rintaman edetä laminaarista virtausta vastaan samalla nopeudella kuin seos virtaa. Esimerkiksi metaanin palamisnopeus S_0 on 0,45 m/s, laajenemiskerroin E 7,4 ja liekkirintaman etenemisnopeus S_f 3,5 m/s. Kaasuseoksen palamisnopeutta S_0 käytetään kuvaamaan seoksen reaktiivisuutta vähän painetta kestävien tilojen paineenkevennysaukkojen mitoituskäytössä (Harris 1983). Klooridioksidin palamisnopeutta ei tietyvästi ole mitattu.

Leung ym. (1994a) ovat laskeneet klooridioksidin reaktorintaman etenemisnopeuden S_f suljetussa astiassa mitatusta paineen nousunopeudesta dP/dt liitteessä 1 kuvattuun kevennetyn kaasuräjähdyksen mallin avulla. Malli on tehty pallonmuotoiselle säiliölle, jonka keskipisteestä seos sytytetään. Tällöin reaktorintama on pallonkuoren muotoinen palamisen ajan. Mallia voidaan soveltaa Leungin ym. (1994a) kokeissa käyttämälle liekiön muotoiselle astialle siihen saakka, kunnes reaktorintama koskettaa liekiön vaippaa.

Leungin ym. (1994a) kokeissa ei tosin ollut kysymyksessä kevennetty räjähdys, vaan räjähdys suljetussa astiassa. Liitteen 1 mallia voidaan kuitenkin soveltaa tähän tapaukseen asettamalla massavirran tiheys paineenkevennysaukossa G nolllaksi ja turbulenssitekijä ϕ ykköseksi. Nopeus S_f lasketaan hetkellä, jolloin reaktorintaman säde r on saman kuin astian säde R . Näillä oletuksilla liitteen 1 kaava (13) tulee muotoon

$$\frac{V}{\gamma_b} \frac{1}{P} \frac{dP}{dt} = 4\pi R^2 S_f \left(\frac{\rho_u}{\rho_b} - 1 \right) \quad (164)$$

missä

- V on astian tilavuus, m³
 γ_b on reagoineen seoksen ominaislämpökapasiteettien suhde c_p/c_v
 ρ_u on reagoimattoman seoksen tiheys, kg/m³
 ρ_b on reagoineen seoksen tiheys, kg/m³.

Tiheyksien suhde ρ_u/ρ_b on likimain sama kuin jos seos puristettaisiin adiabaattisesti alkupaineesta P_0 suljetun säiliön räjähdysen maksimipaineeseen P_m

$$\frac{\rho_u}{\rho_b} \approx \left(\frac{P_m}{P_0} \right)^{1/\gamma_b} \quad (165)$$

Sijoitetaan approksimaatio (165) yhtälöön (164), ja ratkaistaan etenemisnopeus S_f

$$S_f = \frac{\frac{V}{\gamma_b} \frac{1}{P} \frac{dP}{dt}}{4\pi R^2 \left[\left(\frac{P_m}{P_0} \right)^{1/\gamma_b} - 1 \right]} \quad (166)$$

Leungin ym. (1994a) kokeissa käyttämän astian muodosta seuraa, että kaikki astiassa oleva seos ei ole vielä ehtinyt reagoida, kun reaktorintama saavuttaa astian seinämän. Tämän jälkeen reaktorintama ei enää ole pallonkuoren muotoinen, vaan muodostuu kahdesta pallonkuoren osasta, jotka etenevät kohti lieriön päätyjä. Koska reaktorintaman pinta-ala pienenee, reaktion tuotto vähenee ja paineen nousunopeus hidastuu. Tämä havaittiin myös kokeissa: paineen nousunopeus oli suurimmillaan, kun noin 60 % seoksesta oli reagoinut. Mitattua paineen nousunopeuden suurinta arvoa vastaa siis paine $P = P_0 + 0,6(P_m - P_0)$, joka sijoitetaan kaavaan (166).

Leungin ym. (1994a) tällä tavalla lasketut nopeudet S_f on esitetty kuvassa 19. Kuvaan 18 on myös piirretty nopeuden S_f koepisteisiin sovitettu käyrä

$$S_f = 10,633 y^{1,365} \quad (167)$$

Leung ym. (1994a) vertaavat saamiaan nopeuden S_f arvoja Hallerin ja Northgravesin (1955) sekä Torregrossan (1974) koetuloksiin (kuva 19). Tuloksia ei voida pitää täysin vertailukelpoisina, koska ne on saatu eri menetelmillä:

1. Haller ja Northgraves (1955) mittasivat klooridioksidin reaktorintaman etenemisnopeuden 12,2 m pitkässä halkaisijaltaan 6 mm:n kierukkaputkessa. Reaktorintaman kulkuaika putken lävitse saatiin sytytyshetken ja putken toisessa päässä olevan tulpan avautumishetken erona.
2. Torregrossa ym. (1974) käyttivät lieriömäistä astiaa, jonka halkaisija oli 0,10 m ja pituus 0,15 m. Seos sytytettiin lieriön toisesta päästä ja paineen nousuaika maksimipaineeseen P_m mitattiin. Leung ym. (1994a) jakavat lieriön pituden

paineen nousuajalla saaden tulokseksi reaktorintaman keskimääräisen nopeuden kokeen aikana.

Kuvassa 19 kaikkien koesarjojen mittauspisteet ovat suhteellisen lähellä toisiaan ja sovituslausekkeen (160) käyrää, kun klooridioksidin pitoisuus on enintään 10 %. Tätä suuremmilla pitoisuuksilla Hallerin ja Northgravesin (1955) 27 °C:n lämpötilassa mitatut nopeudet vastaavat parhaiten sovituslausekkeen käyrää, kun taas 60 °C:n lämpötilassa mitatut nopeudet nousevat jyrkemmin. Torregrossan ym. (1974) kokeista johdetut nopeudet eivät sen sijaan riipu lämpötilasta, mutta nousevat selvästi muita jyrkemmin klooridioksidin pitoisuuden kasvaessa.

Leung ym. (1994a) suosittelivat, että klooridioksidiveden varastosäiliöiden paineenkevennysaukkojen ala lasketaan liitteen 1 kaavalla (45), joka on saatu sijoittamalla yhtälöön (164) sarjakehitelmä ja ratkaisemalle sen ensimmäisen termin kerroin. Tulos pätee pienillä ylipaineen $P_f - P_a$ arvoilla ja yliarvioi suuretta A^* tätä suuremmilla ylipaineen arvoilla

$$\frac{C_D A_v c_u}{4 \pi R^2 \phi S_f} = \frac{\left(\frac{\gamma_u}{2}\right)^{1/2} \left[\left(\frac{P_m}{P_0}\right)^{1/\gamma_u} - 1\right]}{\left(\frac{P_f}{P_0} - 1\right)^{1/2} \left(\frac{P_f}{P_0}\right)^{\frac{\gamma_u - 1}{2\gamma_u}}} \quad (168)$$

missä

C_D	on paineenkevennysaukon kuristuskerroin
c_u	on äänen nopeus seoksessa ennen syttymistä, m/s
ϕ	on turbulenssitekijä, jolle suositellaan arvoa 5
γ_u	on reagoimattoman seoksen ominaislämpökapasiteettien suhde c_p/c_v
P_f	on paine, jonka säiliö enintään kestää, Pa.

Leung ym. (1994b) ovat ratkaisseet yhtälön (164) numeerisesti (katso liite 1) ja esittävät tulokset nomogrammien muodossa. Kuvassa 20 vertailtu kaavan (168) likimääräisratkaisua numeeriseen ratkaisuun kolmella paineen P_m arvolla: $P_m = 2P_a$, $3P_a$ ja $5P_a$. Kaavan (168) antamat riippuvuudet on piirretty katkoviivalla ja numeerisen ratkaisun yhteisellä viivalla.

Esimerkkinä kaavan (168) soveltamisesta Leung ym. (1994a) tarkastelevat klooridioksidiveden varastosäiliötä, jonka halkaisija on 6,1 m ja korkeus 12,2 m. Säiliö kestää 0,35 baarin ylipaineen eli absoluuttisen paineen $P_f = 1,36$ bar. Säiliön tilavuus on 356 m³, josta enintään 97 % eli 345 m³ on kaasutilaa. Kaasutila korvataan tilavuudeltaan yhtä suurella pallolla, jonka säde R on 4,35 m.

Klooridioksidin pitoisuus säiliön kaasutilassa on 8,6 %. (Tämä vastaa liuoksen väkevyyttä w_0 12 g/l ja lämpötilaa T_0 8 °C. Leung ym. (1994a) eivät anna oletettuja w_0 :n ja T_0 :n arvoja). Korrelaatiosta (167) saadaan vastaavaksi palamisnopeudeksi S_f 0,37 m/s. Sovituslauseke (160) antaa räjähdysten ylipaineeksi p_m 1,18 bar (kun $T_0 = 8$ °C) eli vastaava absoluuttinen paine P_m on 2,2 bar. Leung ym. (1994a) olettavat räjähdysten maksimipaineeksi P_m kuitenkin 2,52 bar, joka vastaa ylipaineen p_m arvoa 1,51 bar.

Ilmeisesti tämä vastaa mitattujen paineiden vaihtelun alueen ylärajaa ja on toisaalta suunnilleen sama kuin räjähdysen adiabaattinen ylipaine (vertaa kuvaan 14).

Palamaton seos ja palamiskaasut ovat pääasiassa ilmaa, joten $\gamma_u = \gamma_b = 1,4$. Seoksen keskimääräinen moolimassa M_u on 32 g/mol ja äänen nopeudeksi c_u saadaan liitteen 1 kaavalla (37) 320 m/s, kun lämpötila T_0 on 8 °C. Kaava (168) antaa paineenkevennysaukon teholliseksi alaksi $C_D A_v$ 1,7 m². Leungin ym. (1994b) nomogrammista saadaan $C_D A_v = 1,15$ m². Jos aukkoa ei ole muotoiltu virtausteknisesti, sen kuristuskerroin C_D saattaa olla vain 0,61. Tällöin aukon ala A_v on 2,8 m² (kaava (168)) tai 1,9 m² (nomogrammi).

Tämä on selvästi pienempi ala kuin mitä aikaisemmat menetelmät antavat. Cowleyn (1993) suosittelema mitoitus metaanin K_g -arvon 55 bar·m/s perusteella antaa kaavasta (162) laskettuna $A_v = 12,3$ m³. Aikaisemmat paineenkevennysaukon mitoitusuositukset on annettu ns. aukkosuhteena (vent ratio) $f = A_v/V$. Hallerin ja Northgravesin (1955) mukaan klooridioksidilla voidaan käyttää aukkosuhdetta $f = 0,295$ m²/m³ (0,09 ft²/ft³) ja Torregrossan ym. (1972) mukaan suhdetta 0,066 m²/m³ (0,02 ft²/ft³). Esimerkitapauksessa edellinen aukkosuhteen f arvo antaa paineenkevennysaukon alaksi A_v 105 m² ja jälkimmäinen 23 m². Aukkosuhdemenetelmää ei nykyään enää käytetä, koska sitä ei voi perustella fysikaalisesti ja koska se johtaa suurilla säiliön tilavuuksilla V paineenkevennysaukkojen ylimitoitukseen (British Gas 1990).

13 YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET

Nestemäisten kemikaalien haihtuminen ulkona olevasta lammikosta lasketaan yleensä Mackayn ja Matsugun päättelemällä massansiirtokertoimella. Kertoimen riippuvuus tuulen nopeudesta ja lammikon halkaisijasta on tosin johdettu vanhentuneesta rajakerrosteoriasta, mutta uudemman teorian soveltaminen ei onnistunut kokeellisen tiedon puutteiden vuoksi. Kertoimen numeerinen vakio on johdettu ulkona eri kokoisilla altailla tehtyjen haihtumiskokeiden tuloksista. Deutsch ja Scheker osoittivat tuulitunnelikokeilla, että tämä massansiirtokerroin kuvaa haihtumista aukeassa maastossa.

Sisällä ilman virtausnopeudet ovat kertalukua pienemmät ja siksi rajakerros on usein laminaarinen eikä turbulентtinen, jollaiseksi se Mackayn ja Matsugun massansiirtokerrointa johdettaessa on oletettu. Sisällä tapahtuva haihtuminen lasketaan oppikirjoissa yleensä laminaarisen rajakerroksen teoreettisella korrelaatiolla, joka on saatu vastaavasta lämmönsiirtokertoimesta Reynoldsin analogiaa soveltamalla.

Viime aikoina on ollut tarpeen arvioida laskennallisesti kemikaalien haihtumisen synnyttämiä pitoisuuksia työpaikoilla. Massansiirtokertoimen määrittämiseksi on tehty haihtumiskokeita tuulitunnelissa. Gray sovelsi vanhaa ns. kalvototeoriaa ja käytti hyväksi tuulitunnelissa ja ulkona tehtyjen haihtumiskokeiden tuloksia. Saksan ympäristönsuojeluvirasto BAU teki tuulitunnelikokeita ja sovitti tuloksiin yksinkertaisen lausekkeen.

Tanskan työterveyslaitos AMI ei pitänyt aikaisempien kokeiden järjestelyjä kaikin puolin onnistuneina, koska saman koesarjan kokeista rajakerros oli osassa laminaarinen

ja osassa turbulenttinen. Tämä käy ilmi siitä, että virtausnopeuden ja lammikon pituuden eksponentit vastaavat turbulenttisen rajakerroksen teoreettisia arvoja.

AMI teki kokeita läpimitaltaan pienellä tuulitunnelilla, johon synnyttiin laminaarinen rajakerros mehiläiskennohilalla. Toisessa koesarjassa käytettiin kammiota, johon sijoitetun lautasen yläpuolelle synnyttiin turbulenttinen rajakerros tuulettimella. Toisen sarjan kokeista johdettiin uusi sovitusekso AMI-2.

AMI vertasi massansiirtokertoimen kokeellisilla ja teoreettisilla korrelaatioilla laskettuja massavirtoja mittaustuloksiin. Grayn ja BAUn kokeelliset korrelaatiot kuvasivat erittäin hyvin haihtumista turbulenttiseen rajakerrokseen, mutta yliarvioivat 75–80 % haihtumista laminaariseen rajakerrokseen. Mackayn ja Matsugun kaava ja AMIn johtama teoreettinen korrelaatio AMI-1 kuvasivat hyvin haihtumista laminaariseen rajakerrokseen, mutta aliarvioivat 35–40 % haihtumista turbulenttiseen rajakerrokseen. Turbulenttisen rajakerroksen kokeista johdettu korrelaatio AMI-2 yliarvioi haihtumista laminaariseen rajakerrokseen noin 20 %.

Tällä perusteella voidaan valita sekä laminaarisen että turbulenttisen rajakerroksen tapausta parhaiten kuvaavat massansiirtokertoimet. AMI:n kokeissa kumpaakin tapausta kuvasi parhaiten korrelaatio AMI-2. Tätä korrelaatiota johdettaessa ei altaan pituutta kuitenkaan vaihdeltu, minkä seurauksena massansiirtokerroin riippuu altaan pituudesta voimakkaammin kuin mitä sen turbulenttisen rajakerroksen teoreettisen kaavan mukaan pitäisi riippua. Niinpä AMI-2 saattaa aliarvioida jonkin verran haihtumista suurista lammikoista.

Kemikaalin haihtumiseen lammikosta on suoraan verrannollinen kylläisen höyryn paineeseen lammikon lämpötilassa (jos tulevassa ilmassa ei ole aineen höyryä). Maanpinnalle muodostuneen lammikon lämpötila ajan funktiona voidaan arvioida Kawamuran ja Mackayn kehittämällä menetelmällä. Menetelmässä arvioidaan kaikki lammikkoon tulevat ja siitä poistuvat lämpövirrat. Menetelmä on todennettu ulkona tehdyillä altaiden haihtumiskokeilla.

Reinke ja Brosseau ovat muuntaneet menetelmää niin, että sillä voidaan arvioida ikkunattoman laboratoriohuoneen lattialle läikkyneen kemikaalin lämpötila. Mikesell ym. ovat muuntaneet menetelmää epäideaalisen liuoksen lämpötilan laskemista varten. Tällöin on oletettu, että liuokseen muodostuu pystysuuntainen lämpötilajakauma, mutta liuoksen väkevyys on paikasta riippumaton.

Lammikosta haihtuva höyry ei yleensä muodosta ilmaa raskaampaa päästöä. Niinpä kemikaalin pitoisuus ilmassa tuulen alapuolella voidaan laskea tavanomaisella passiivisen leviämisen mallilla. Kemikaalia poistuu ilmasta deposition vaikutuksesta. Kaasumaisten kemikaalien depositionopeus tunnetaan huonosti.

Kun kemikaalin höyryä haihtuu sisällä, höyryn oletetaan tavallisesti muodostavan homogeenisen seoksen, joka täyttää koko huoneen. Pitoisuus lähestyy tällöin tasapainopitoisuutta, joka on päästön tilavuusvirran ja huoneen poistoilmavirran suhde. Huoneen ilmanvaihto saattaa kuitenkin olla sellainen, että päästö sekoittuu vain osaan huonetta ja tuloilmavirtaa. Tämä otetaan huomioon ns. oikosulkumallilla.

Joissain tapauksissa on ollut tarpeen arvioida kemikaalin pitoisuusjakaumaa huoneessa. Tällöin on oletettu, että päästö sekoittuu huoneilmaan turbulenttisen diffuusion vaikutuksesta. Lisäksi huoneessa voi olla ilmanvaihdon synnyttämä ilman virtaus. AMI on todentanut kahta tällaista laskentamenetelmää kammiossa tehtyjen haihtumiskokeiden tuloksien avulla. Tällöin turbulenttisen diffuusiokertoimen arvo sovitetiin mittaustuloksiin.

Malli, jossa ei ollut ilman virtausta, ei antanut mielekkäitä tuloksia. Sen sijaan malli, jossa ilma virtasi, antoi pitoisuusjakauman, jonka pitoisuudet olivat noin puolet mitatuista. Paikoin malli kuitenkin aliarvioi huomattavasti mitattuja pitoisuuksia. Tästä voidaan päätellä, että huoneeseen muodostuvan pitoisuusjakauman laskeminen on vaikeaa jo yksinkertaisessa koetilanteessa.

Jo suhteellisen pieni klooridioksidiveden vuoto rakennuksen lattialle muodostaa huone-tilaan terveydelle haitallisia pitoisuuksia. Suurehko vuoto synnyttää vastaavasti välittömästi vaarallisia pitoisuuksia. Tällaisessa tilanteessa on tarpeen arvioida, aiheuttaako rakennuksesta ilmanvaihdon mukana poistuva klooridioksidi ulkona vaaraa ja jos aiheuttaa, niin millä alueella vaara esiintyy. Pitoisuudet tuulen alapuolella rakennuksesta voidaan laskea päästön kohoamista liikemäärän ja nosteen vaikutuksesta sekä painumista rakennuksen pyörrealueessa kuvaavilla malleilla.

Kirjallisuudessa on julkaistu klooridioksidin onnettomuusskenaarioita, jotka kaikki ovat klooridioksidiveden vuotoja. USA:ssa klooridioksidia varastoivien yritysten on arvioitava pahimman mahdollisen onnettomuuden seuraukset, jos liuoksen väkevyys on vähintään 10 g/l. Viranomaiset ovat määritelleet pahimmaksi mahdolliseksi onnettomuudeksi suurimman varastosäiliön tyhjenemisen. Tapauksesta riippuen on laskettava myös todennäköisempien ja seurauksiltaan lievempien onnettomuuksien vaaraetäisyydet. Klooridioksidilla vaaraetäisyys tarkoittaa etäisyyttä, jolla pitoisuus on laskenut arvoon 1 ppm.

Päiväsaikaan vaaraetäisyyttä pienentää jonkin verran klooridioksidin hajoaminen aurinгон ultravioletti säteilyn vaikutuksesta klooriksi ja hapeksi. Tällöin yhdestä moolista ClO_2 :ta tulee puoli moolia Cl_2 :ta. Lisäksi Cl_2 on vähemmän myrkyllistä (raja-arvo 3 ppm) kuin ClO_2 (raja-arvo 1 ppm). Michalowicz ja Alp ovat laskeneet teoreettisesti klooridioksidin hajoamisnopeuden selkeänä päivänä. Pilvien ja ilman kosteuden vaikutusta ei pystytä ottamaan huomioon. Yöaikaan hajoamista ei tapahdu.

Hopmans ehdottaa vaihtoehtoiseksi onnettomuusskenaarioksi tilannetta, jossa kahden varastosäiliön yhdysputki katkeaa. Muodostuva suihku pisaroituu ja klooridioksidi haihtuu, kun tuuli tuo koko ajan uutta ilmaa pisaroituvaan suihkuun. Hopmans arvioi skenaarion päästön ideaalisen poikkivirtahaihdutusprosessin kaavoilla.

Näitä menetelmiä sovellettiin muutama onnettomuusskenaarioon. Matalasta lammikosta klooridioksidi haihtui ulkona niin nopeasti, että lammikon lämpötilaa voitiin pitää vakiona. Laskussa otettiin huomioon myös veden haihtumisen vaikutus lammikon lämpötilaan. Vallitilaan kertyneen klooridioksidiveden tapauksessa laskettiin haihtuminen siinä vaiheessa, kun liuokseen oli muodostunut pystysuuntainen pitoisuusgradientti. Esimerkkitapauksessa vallitilan haihtuminen oli vain 7 % lammikon haihtumisesta. Pisaroituvan vuodon oletettiin syntyvän kahden varastosäiliön yhdysputkeen. Skenaariossa 83

% pisaroiden klooridioksidista haihtui.

Seuraavaksi tarkasteltiin klooridioksidiveden jatkuvaa vuotoa kestopäällystetylle pihalle ja edelleen sadevesiviemäriin. Lammikon ala oletettiin vakioksi. Vuodon oletettiin sattuvan selkeänä kesäpäivänä, jolloin auringon UV-säteily hajottaa klooridioksidia. OVA-ohjeiden eristys- ja varoitusrajaa vastaavat vaaraetäisyydet laskettiin valituissa ympäristöolosuhteissa (1. kesäkuuta kello 6 ja 12, tuulen nopeus 2 ja 5 m/s) yhdistämällä klooridioksidin ja kloorin terveystaikutukset. Näissä olosuhteissa klooridioksidin hajoaminen lyhensi eristettävän alueen pituuden noin puoleen ja varoitettavan alueen noin kolmasosaan verrattuna laskuun, jossa hajoamista ei otettu huomioon.

Jatkuvaa vuotoa vallitilaan tarkasteltiin olettamalla, että vuotava liuos sekoittuu täysin vallitilaan kertyneeseen liuokseen. Liuoksen väkevyys laskettiin vallitilan täyttymisen aikana sekä tämän jälkeen. Vallin yli valuvan liuoksen oletettiin imeytyvän maahan. Päästö saavuttaa nopeasti tasapainoarvon ja pysyy sen suuruisena vallitilan täyttymisen jälkeenkin.

Tuulen yläpuolella oleva rakennus synnyttää taakseen pyörrealueen. Jos vuoto sijaitsee rakennuksen lähellä, pyörteet laimentavat tehokkaasti päästöä. Esimerkin tapauksessa eristettävän alueen pituus pieneni huomattavasti verrattuna tilanteeseen, jossa rakennusta ei ollut. Rakennuksen vaikutus pienenee etäisyyden kasvaessa, joten varoitettavan alueen pituuden muutos oli suhteellisesti pienempi.

Klooridioksidin deposition nopeus oletettiin samaksi kuin rikkidioksidin. Deposition vaikutus on sitä suurempi mitä kauempana päästölähteestä pitoisuuksia lasketaan. Lisäksi deposition vaikutus kasvaa tuulen nopeuden pienentyessä sekä siirryttäessä kohti stabiilimpaa tilannetta. Esimerkkitapauksessa vaaraetäisyydet pienenevät deposition vaikutuksesta puoleen selkeänä yönä, kun tuulen nopeus oli 2 m/s.

Edellä kuvattuja massansiirtokertoimien korrelaatioita vertailtiin skenaariossa, jossa huoneen lattialle on muodostunut matala lammikko. Lammikon mitat ja lämpötila oletettiin samoiksi kuin ulkona. Sen sijaan ilman virtausnopeus 0,2 m/s oli huomattavasti pienempi kuin mitä ulkona tuulen nopeudeksi oletettu 5 m/s. Lammikosta haihtuva massavirta sisällä oli korrelaatiosta riippuen 5–14 % ulkona lasketusta massavirrasta.

Kun klooridioksidiliosta on valunut rakennuksen lattialle ja kaasua pääsee ulkoilmaan poistopuhaltimien kautta, kaasun leviäminen ulkona ei riipu sisäilman pitoisuudesta ja sitä voidaan tarkastella erillisenä ongelmana. Esimerkkitapauksessa tarkasteltiin kahdesta poistopuhaltimesta ilmaan pääsevän klooridioksidin leviämistä. Pitoisuus maanpinnalla tuulen alapuolella laskettiin USA:ssa kehitetyllä teollisuuspäästöjen leviämishajelmalla ISC3 sekä sen parannetulla versiolla ISC3-PRIME. Laskut osoittivat, että rakennus kasvattaa pitoisuuksia lähialueella vanan painuman vuoksi. Rakennuksen vaikutus pitoisuuksiin kuitenkin vähenee etäisyyden kasvaessa.

Cowley on tehnyt yhteenvedon tuntemistaan teollisuudessa sattuneista klooridioksidiräjähdyksistä. Räjähdyksiä on sattunut reaktoreissa, varastosäiliöissä, imujärjestelmissä ja jätehapposäiliöissä. Sikäli, kun tietoa räjähdyksestä on ollut saatavana, syinä ovat olleet klooridioksidiveden korkea väkevyys, ilmatilan riittämätön huuhtelu ja paineenkeven-

nysaukkojen puuttuminen tai alimitoitus.

Sattuneiden onnettomuuksien syynä on ollut klooridioksidin räjähdysenomainen hajoaminen välivaiheiden kautta klooriksi ja hapeksi. Hajoaminen tapahtuu itsestään lämpötilasta riippuvan induktioajan kuluttua. Lämpötilan noustessa induktioaika lyhenee. Klooridioksidista muodostuu stabiili väliaine, jonka pitoisuuden on noustava riittävän korkeaksi, jotta ketjureaktio voisi jatkua.

Reaktorintaman etenemisnopeus on mitattu putkissa, joiden suljetusta päästä klooridioksidin ja ilman tai muun reaktioon osallistumattoman kaasun seos on sytytetty sähkökipinällä. Rintaman etenemisnopeus on lämpötilasta ja klooridioksidin pitoisuudesta riippuen 1–3 m/s. Pitkässä putkessa rintaman nopeus kiihtyy ja räjähdys voi muuttua detonaatioksi, jolloin sen nopeus on noin 1300 m/s. Klooridioksidin detonaatiolla on lähinnä vain akateemista mielenkiintoa, koska teollisuudessa tuotettu kaasu liuotetaan välittömästi veteen. Putkistoja, joissa räjähdys voisi muuttua detonaatioksi, ei teollisuudessa ole.

Säiliössä tapahtuvaa räjähdys voi kuitenkin olla tuhoisa, ellei säiliötä ole varustettu riittävän suurilla paineenkevennysaukoilla. Säiliön paine nousee, koska yhden klooridioksidimoolin hajotessa syntyy puolitoista moolia hajoamistuotteita. Lisäksi vapautuva klooridioksidin muodostumislämpö kuumentaa reaktiossa syntynyttä seosta. Paineenkevennysaukot mitoitetaan tavallisesti suljetussa säiliössä mitatun paineen nousunopeuden ja maksimipaineen perusteella. Kun paineen nousunopeus kerrotaan säiliön tilavuuden kuutiojuurella, saadaan tilavuudesta riippumaton, ns. kuutiojuurilain vakio.

Suljetuissa, tilavuudeltaan noin 1 dm³:n astioissa mitatut maksimiylipaineet ovat kuitenkin vain 50–80 % adiabaattisen hajoamisen ylipaineen arvoista. Tämän on päätelty johtuvan siitä, että osa reaktiolämmöstä muuttuu kemiluminesenssilla suoraan valoksi.

Leung ym. ovat laskeneet reaktorintaman etenemisnopeuden suljetussa astiassa mitatun paineen nousunopeudesta kaasuräjähdyksen mallin avulla. He ovat myös laskeneet kevennetyn kaasuräjähdyksen paineen samalla mallilla. Lopputuloksena on käyrästä, jonka avulla paineenkevennysaukkojen ala voidaan valita. Tulos on selvästi pienempi kuin mitä aikaisemmat yksinkertaiset menetelmät antavat.

LÄHDELUETTELO

Anon. 1995. User's guide for the industrial source complex (ISC3) dispersion models. Volume II. Description of model algorithms. Research Triangle Park, NC: U. S. Environment Protection Agency. 117 s. (EPA-454/B-95-003b).

Bartknecht, W. 1993. Explosionsschutz. Grundlagen und Anwendung. Berlin: Springer-Verlag. 891 s. ISBN 3-540-55464-5.

Ben Caid, M. 1966. Étude de la flamme de décomposition du bioxyde de chlore gazeux: limites d'inflammabilité, détonation, déflagration. Ann. Chim. (Paris), vol. 1, s. 389–426.

Brighton, P. W. W. 1984. Evaporation from a plane liquid surface into a turbulent boundary layer. Journal of Fluid Mechanics, vol. 159, s. 323–345.

Chang, J. C. 1998. Some modeling issues for accidental releases of hazardous materials. Teoksessa: Air & Waste Management Association's 91st Annual Meeting & Exhibition. San Diego, 14–18 June, 1998. 8 s.

Coulson, J. M. & Richardson, J. F. 1993. Chemical Engineering (Fluid flow, heat transfer and mass transfer). Fourth edition. Oxford: Pergamon Press (Spandet-Lennertin viite).

Cowley, G. 1993. Safety in the design of chlorine dioxide plants. Loss Prevention Bulletin, no. 113, s. 1–12.

Cowley, G. 2002. Chlorine dioxide as a biocide in paper applications. Sterling Pulp Chemicals. Toronto. <http://www.clo2.com/reading/publications/bio1/bio1.htm>

CPR 1992. Methods for the calculation of physical effects. Second edition. Voorburg: The Director-General of Labour, Committee for the Prevention of Disasters. 390 s. (CPR 14E.) ISSN 0921-9633.

Croce, A. E. & Sicre, J. E. 2000. On the explosiveness of chlorine dioxide (OCIO). Zeitschrift für Physikalische Chemie, vol. 214, no. 4, s. 533–535.

Deutsch, St. & Schecker, H.-G. 1995. Evaporation from pools caused by industrial incidents. A comparison between existing prediction models and investigations in a meteorological wind tunnel. Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries. Volume II. Mewis, J. J. ym. (toim.). Amsterdam: Elsevier. S. 121–131.

EPA 1999. Risk management program guide for offsite consequence analysis. Washington: United States Environment Protection Agency. (EPA 550-B-99-009).

Finlayson-Pitts, B. J. & Pitts, J. N. 1986. Atmospheric chemistry: fundamentals and experimental techniques. New York: John Wiley & Sons. S. 108–128. ISBN 0-471-88227-5.

Frie, J. L. ym. 1992. Evaporation of contained and uncontained spills of multicomponent nonideal solutions. Teoksessa: 7th International Symposium on Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries. Taormina, 4–8 May 1992. Rome: Italian Association of Chemical Engineering. Vol. 1. S. 16-1–16-15.

Gmehling, J. ym. 1989. Verfahren zur Berechnung von Luftkonzentrationen bei Freisetzung von Stoffen aus flüssigen Produktgemischen. Teil 1. Staub – Reinhaltung der Luft, vol. 49, s. 227–230.

Gray, D. C. 1974. Solvent evaporation rates. American Industrial Hygiene Association Journal, vol. 35, s. 695–710.

Gray, P. & Ip, J. K. K. 1972. Spontaneous ignition supported by chlorine dioxide alone and with diluents. Combustion and Flame, vol. 18, s. 361–371.

Haller, J. F. & Northgraves, W. W. 1955. Chlorine dioxide and safety. Tappi, vol. 38, no. 4, s. 199–202.

Hanna, S. R. ym. 1998. Lift-off of ground-based buoyant plumes. Journal of Hazardous Materials, vol. 59, s. 123–130.

Harris, R. J. 1983. The investigation and control of gas explosions in buildings and heating plant. London: E & FN Spon. 194 s. ISBN 0-419-13220-1.

Heinsohn, R. J. 1991. Industrial ventilation: engineering principles. New York: Wiley-Interscience. S. 203–211. ISBN 0-471-63703-3.

Hopmans, J. 1999. Chlorine dioxide releases: guidelines for dispersion modeling. Teoksessa: 85th Annual Meeting, Pulp and Paper Technical Association of Canada. Preprints B. S. B201–B206.

HTP 2002. HTP-arvot 2002. Tampere: sosiaali- ja terveysministeriö. S. 35. (Työsuojelusäädöksiä 3). ISBN 952-00-1107-2. <http://www.ketsu.net/htp>.

Kays, W. M. & Crawford, M. E. 1980. Convective heat and mass transfer. Second edition. New York: McGraw-Hill. (Spandet-Lennertin viite).

Kawamura, P. I. & Mackay, D. 1987. The evaporation of volatile liquids. Journal of Hazardous Materials, vol. 15, s. 343–364.

Kirk-Othmer 1993. Encyclopedia of chemical technology. Fourth edition. Volume 5. New York: John Wiley & Sons. S. 969–970.

Kurki-Suonio, I. 1969. Polttoaineet ja palaminen. Tekniikan käsikirja. Osa 2. 8. painos, Jyväskylä, Gummerus. S. 541–604.

Kutatelazde, S. S. & Leont'ev, A. I. 1964. Turbulent boundary layers in compressible gases. London: Edward Arnold. (Spandet-Lennertin viite).

- Lennert, A. ym. 1997. Evaluation of evaporation and concentration distribution models – a test chamber study. *Annals of Occupational Hygiene*, vol. 41, no. 6, s. 625–641.
- Leung, J. ym. 1994a. Vent sizing for chlorine dioxide decomposition in low-strength tanks. Teoksessa: 80th Annual Canadian Pulp and Paper Association Meeting, Montreal, Feb. 1–2, 1994. Proceedings, s. A129–A132.
- Leung, J. ym. 1994b. Pressure relief requirements for chlorine dioxide decomposition in storage and process vessels. Teoksessa: 1994 International Pulp Bleaching Conference, Vancouver, June 13–16, 1994. Posters, s. 129–132.
- López, M. I. ym. 1994. Explosive decomposition of gaseous chlorine dioxide. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 90, no. 22, s. 3391–3396.
- Mackay, D. & Matsugu, R. S. 1973. Evaporation rate of hydrocarbon spills on water and land. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 51, August, s. 434–439.
- Mackay, D. & Yeun, A. T. K. 1983. Mass transfer coefficient correlations for volatilization of organic solutes from water. *Environmental Science and Technology*, vol. 17, no. 4, s. 211–217.
- McHale, E. T. & von Elbe, G. 1968. The explosive decomposition of chlorine dioxide. *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 72, no. 6, s. 1849–1856.
- Michalowicz, R. & Alp, E. 1997. The effect of photochemical dissociation on downwind chlorine dioxide plume concentrations. Teoksessa: Air & Waste Management Association's 90th Annual Meeting & Exhibition. Toronto, 8–13 June, 1997. 7 s.
- Mikesell, J. L. ym. 1991. Evaporation of contained spills of nonideal multicomponent solutions. Teoksessa: International Conference and Workshop on Modeling and Mitigating the Consequences of Accidental Releases of Hazardous Materials. New Orleans, 20–24 May 1991. New York: American Institute of Chemical Engineers. S. 103–133.
- Nielsen, F. ym. 1995. Prediction of isothermal evaporation rates of pure volatile organic compounds in occupational environments – a theoretical approach based in laminar boundary layer theory. *Annals of Occupational Hygiene*, vol. 39, no. 4, s. 497–511.
- Nielsen, F. & Olsen, E. 1995. On the prediction of evaporation rates – with special emphasis on aqueous solutions. *Annals of Occupational Hygiene*, vol. 39, no. 4, s. 513–522.
- Nordlund, G. ym. 1976. Pasquill-tyyppinen ilman epäpuhtauksien leviämismalli. Helsinki: Ilmatieteen laitos. 37 s. (Tiedonantoja No. 31).
- Olsen, E. ym. 1992. On the substitution of chemicals – use of SUBFAC index for volatile substances. *Annals of Occupational Hygiene*, vol. 36, no. 6, s. 637–652.

Owen, D. ym. 2002. A survey of chlorine dioxide generation in the United States. Sterling Pulp Chemicals. Toronto.
<http://www.clo2.com/reading/publications/generation/generation.htm>

Reinke, P. H. & Brosseau, L. M. 1997. Development of a model to predict air contaminant concentrations following indoor spills of volatile liquids. *Annals of Occupational Hygiene*, vol. 41, no. 4, s. 415–435.

Roach, S. A. 1981. On the role of turbulent diffusion in ventilation. *Annals of Occupational Hygiene*, vol. 24, no. 1, s. 105–132.

Scheff, P. ym. 1992. Source activity modeling of freon emissions from open-top vapor degreasers. *Applied Occupational and Environmental Hygiene*, vol. 7, no. 2, s. 127–134.

Schulman, L. L. ym. 2000. Development and evaluation of the PRIME plume rise and downwash model. *Journal of the Air & Waste Management Association*, vol. 50, no. 3, s. 378–390.

Smith, R. L. 2001. Predicting evaporation rates and times for spills of chemical mixtures. *Annals of Occupational Hygiene*, vol. 45, no. 6, s. 437–445.

Spandet-Lennert, A. 1998. Experimental and theoretical/numerical study of evaporation from shallow pools of organic liquids, at simulated work place conditions. Kongens Lyngby: Danmarks Tekniske Universitet. 61 s. + liitteitä. (ET-PHD 98-02).

Stitt, F. 1954. *Analytical Chemistry*, vol. 25, s. 1478–1484. (Michalowiczin ja Alpin viite).

Sung, H.-M. 1998. Accidental releases analysis of toxic aqueous solutions. Teoksessa: Air & Waste Management Association's 91st Annual Meeting & Exhibition. San Diego, 14–18 June, 1998. 10 s.

Sung, H.-M. & Bryer, D. 1998. Consequence analysis for chlorine dioxide accidental releases. Teoksessa: Tappi 1998 International Environmental Conference and Exhibition. Part 2. S. 837–849.

Torregrossa, L. ym. 1976. Decomposition of gaseous chlorine dioxide. *Tappi*, vol. 59, no. 11, s. 92–93.

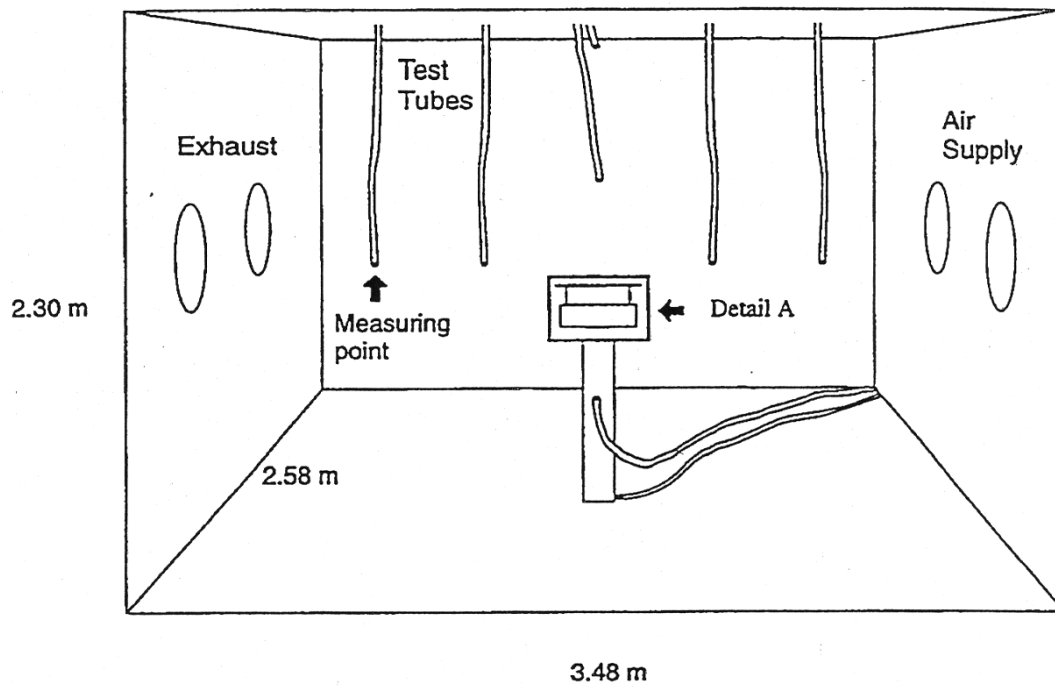
Treybal, R. E. 1980. *Mass transfer operations*. Third edition. New York: McGraw-Hill. ISBN 0-07-065176-0.

Ullmann 1986. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. Fifth, completely revised edition. Volume A6. Gerhardt, W. (executive editor). Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH. S. 402.

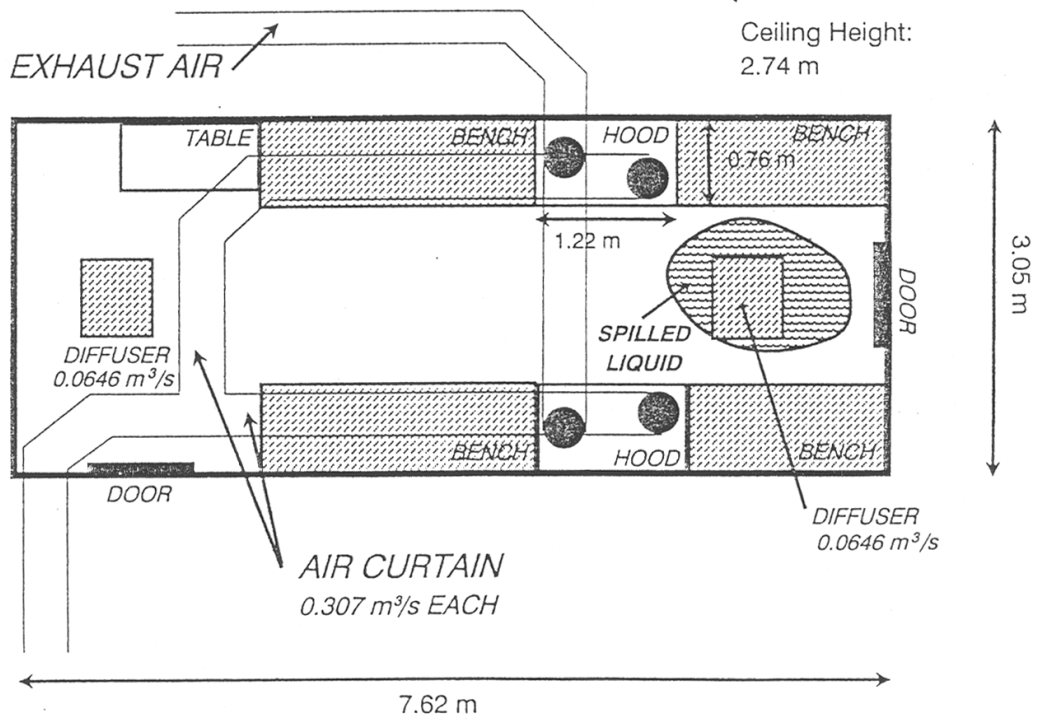
White, F. M. 1991. *Viscous fluid flow*. Second edition. New York: McGraw-Hill. (Spandet-Lennertin viite).

Yaws, C. 1999. Chemical properties handbook: Physical, environmental, transport, safety, and health related properties for organic and inorganic chemicals. New York: McGraw-Hill. 779 s. ISBN 0-07-073401-1.

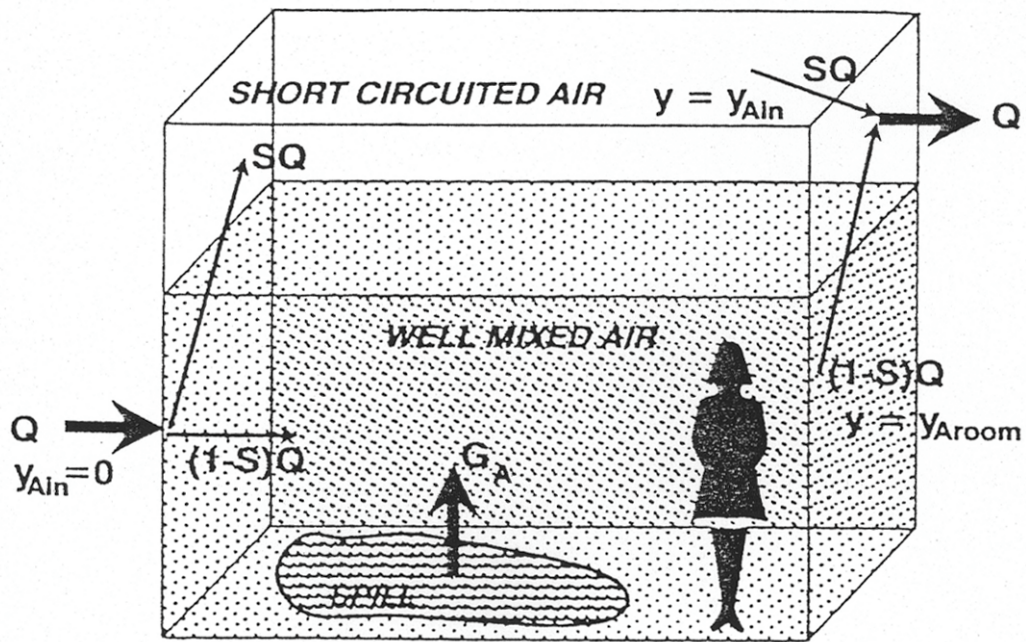
Žarova, N. N. ym. 1979. Analiz vryvnogo raspada dvoukisi hlora [Klooridioksidin räjähdysenomaisen hajoamisen analyysi]. Himitšeskaja Promyslennost, vol. 12, s. 727–729.



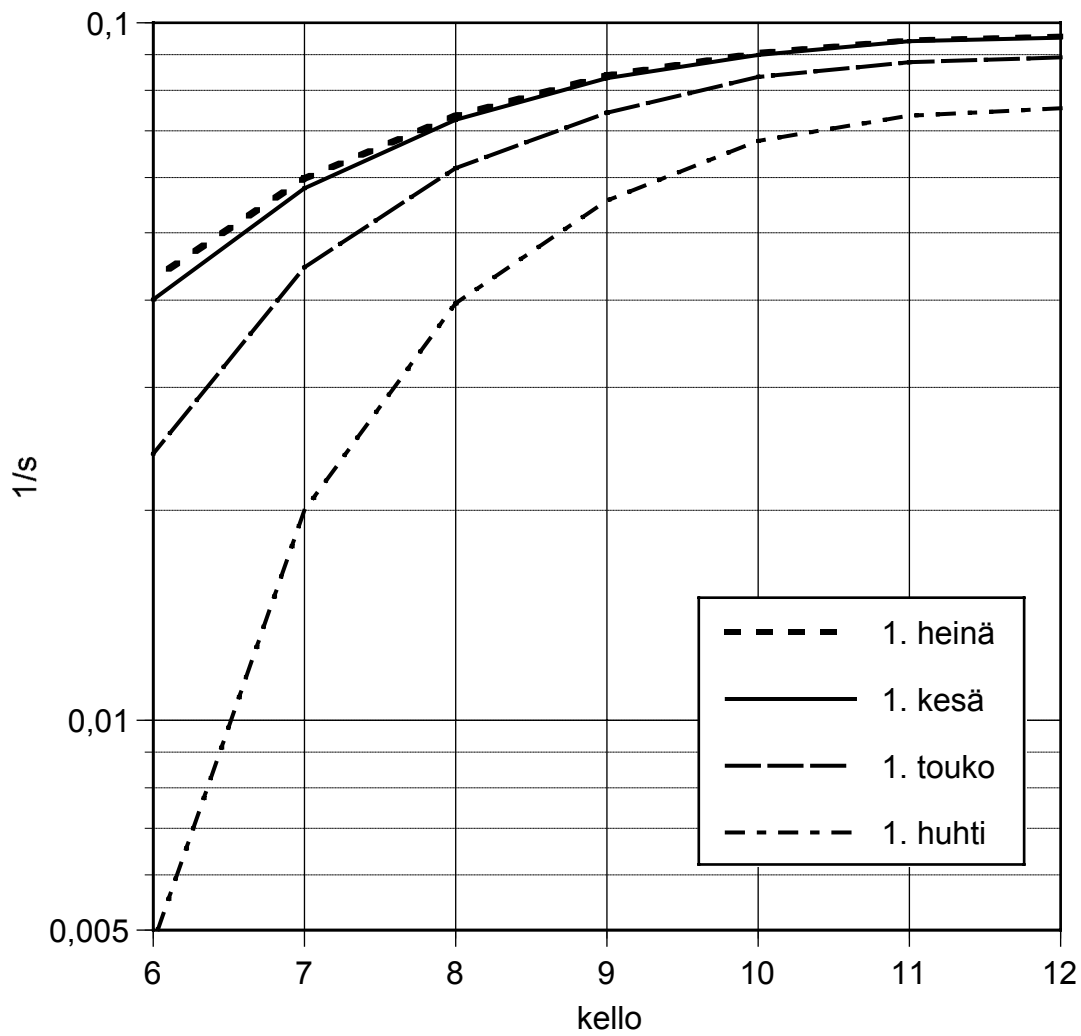
Kuva 1. AMIn koekammio. Ilma tulee sisään oikealla olevista aukoista ja poistuu vasemmalla olevista. Haihtuva kemikaali on kammion keskellä lautasella, joka on vaa'alla. Pitoisuus eri puolilla kammiota mitataan katosta riippuvien letkujen avulla (Spandet-Lennert 1998).



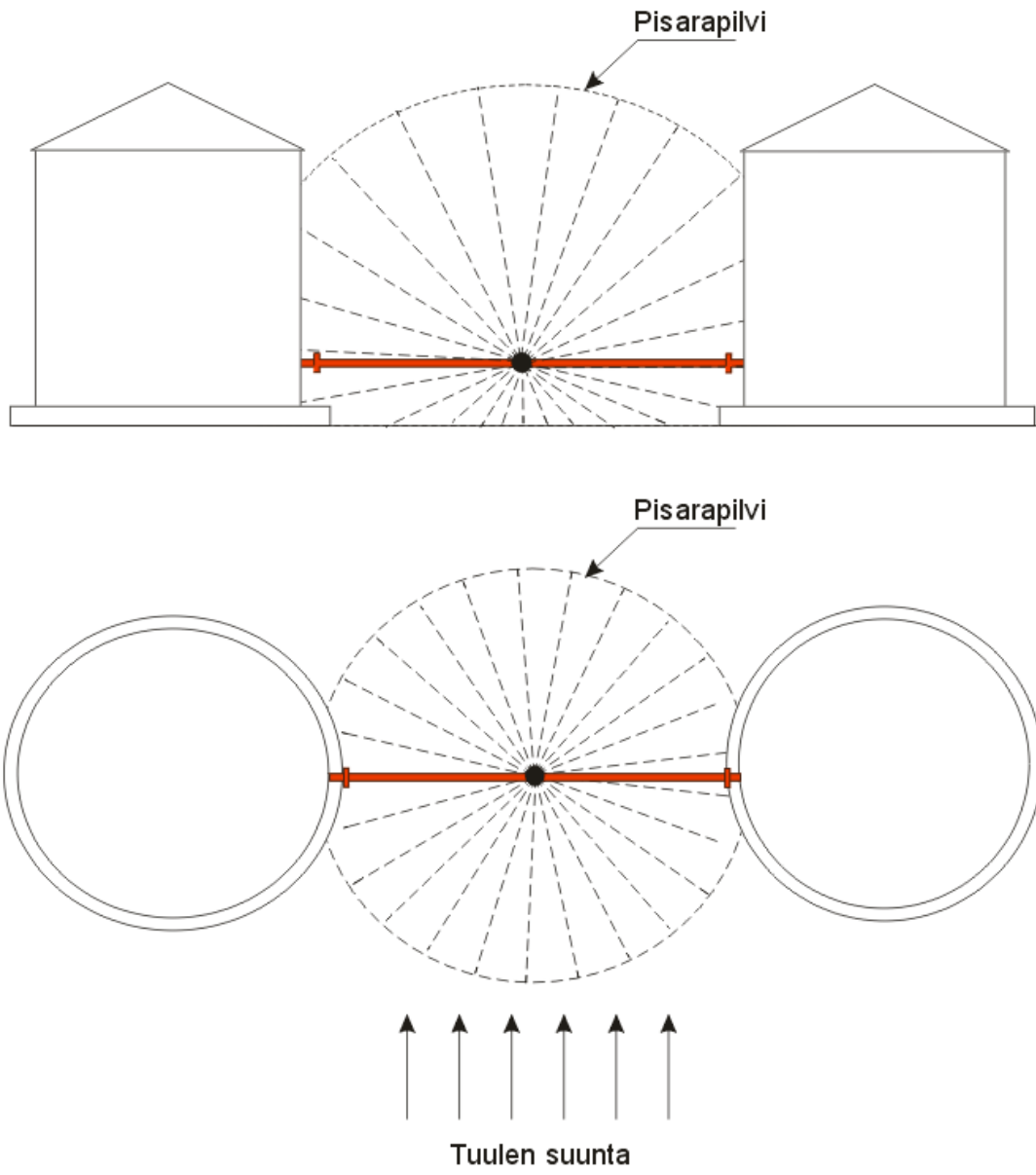
Kuva 2. Laboratorihuone, jossa kemikaalilammikon haihtumista tutkittiin (Reinke & Brosseau 1997).



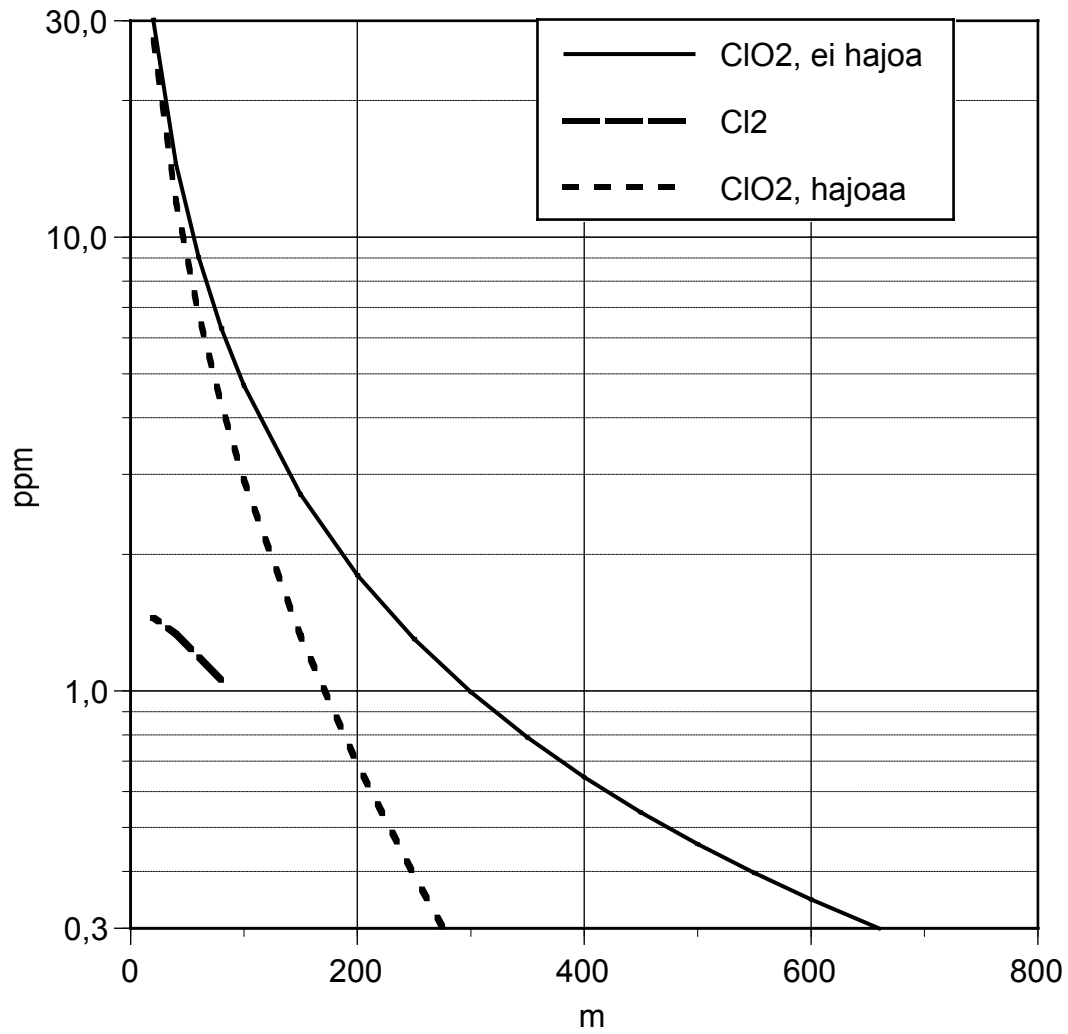
Kuva 3. Oikosulkumallin periaate (Reinke & Brosseau 1997).



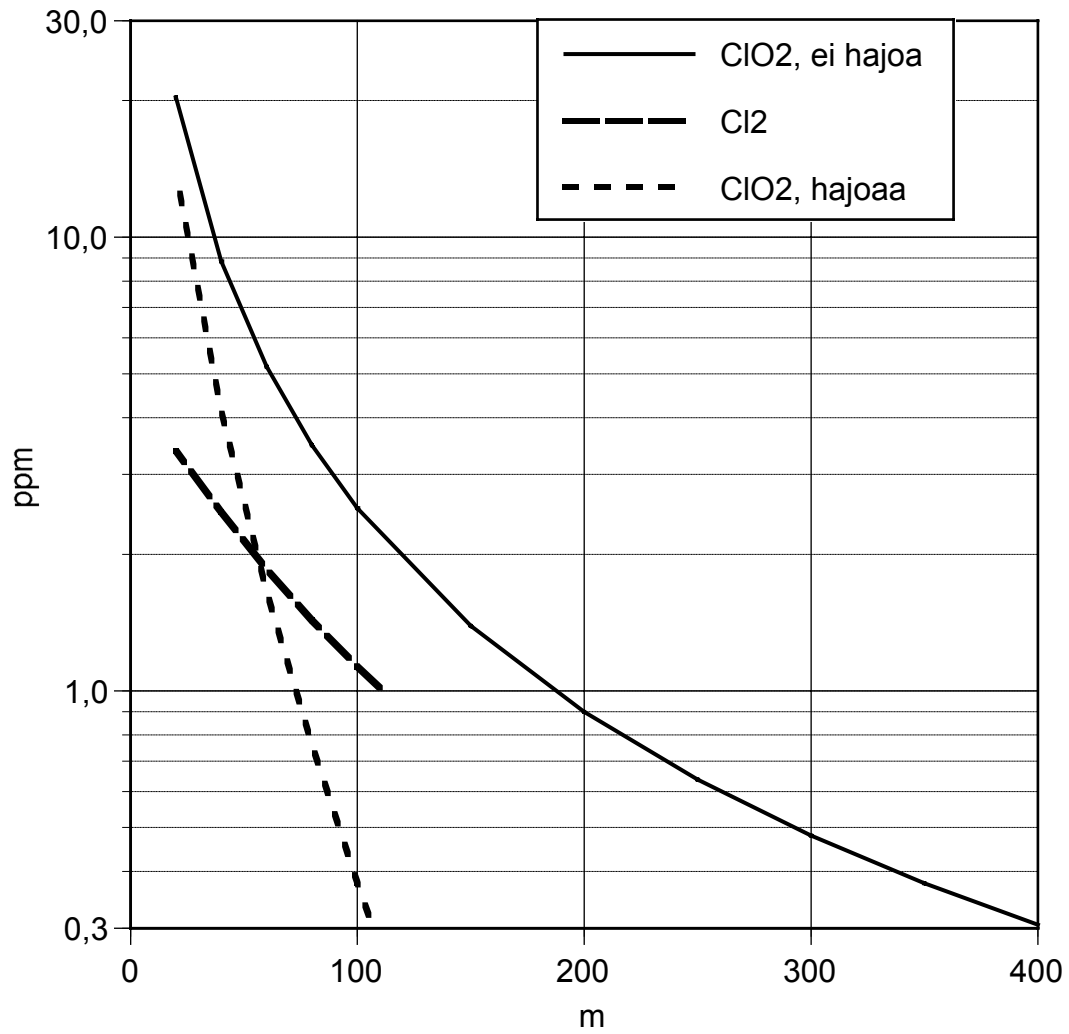
Kuva 4. Klooridioksidin valokemiallisen hajoamisen reaktionopeusvakio leveysasteella 60° .



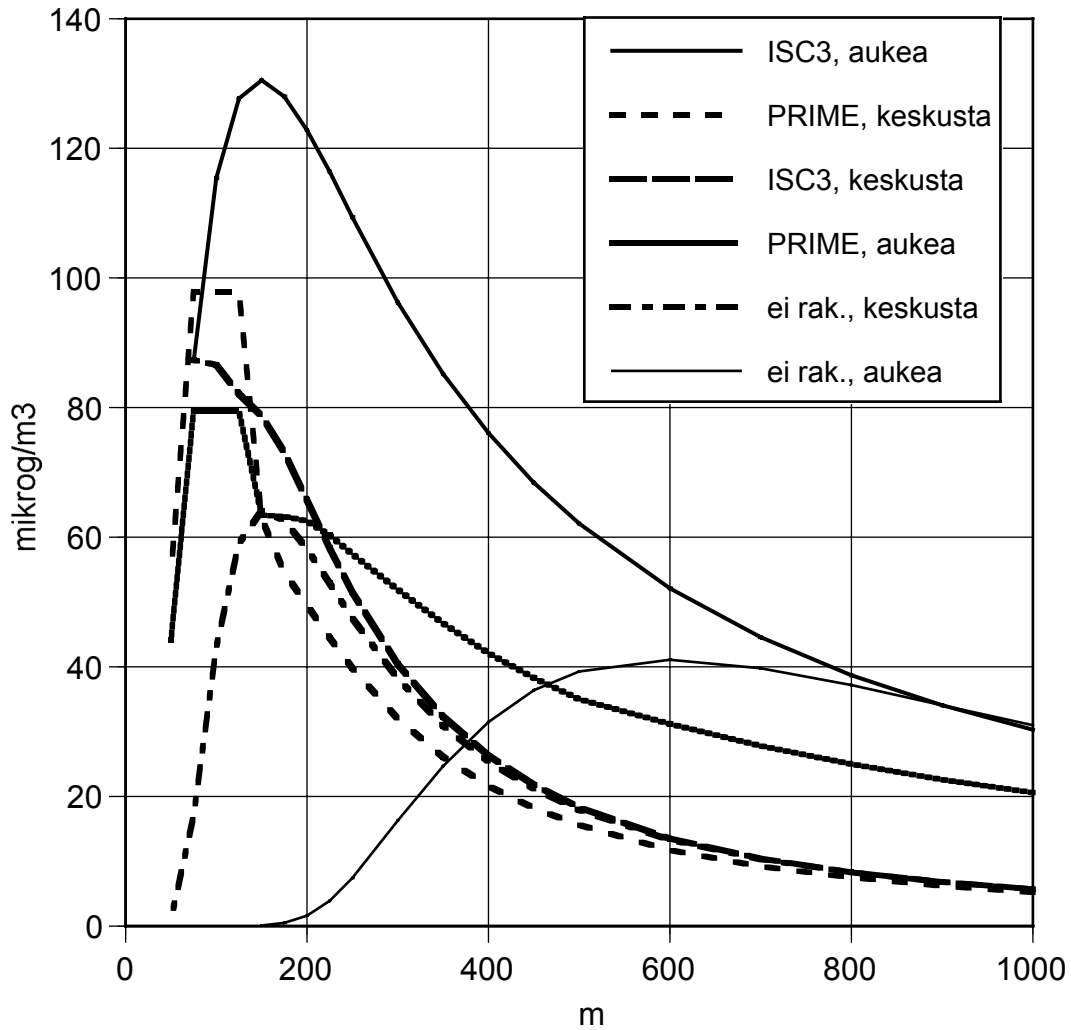
Kuva 5. Pisaroituva vuoto kahden varastosäiliön yhdysputkesta (Hopmans 1999).



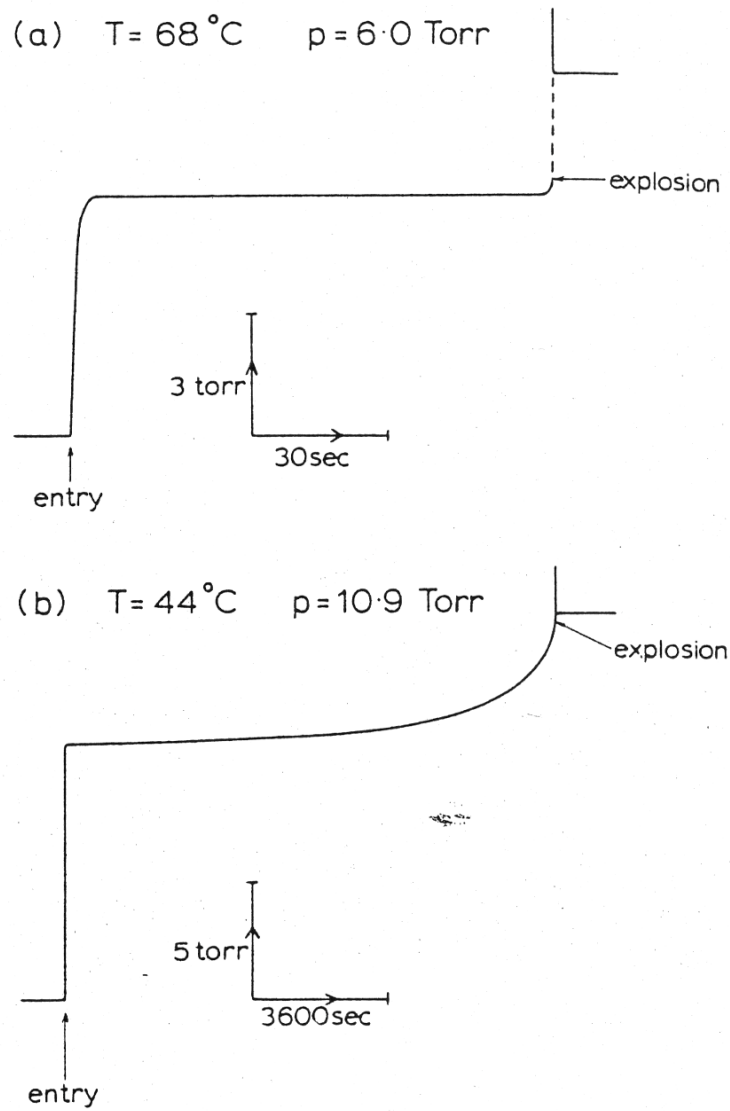
Kuva 6. Lammikosta (ala 20 m^2) haihtuvan klooridioksidin pitoisuus eri etäisyyksillä. Stabiiliusluokka D, tuulen nopeus 5 m/s. Klooridioksidin valokemiallinen hajoaminen mallinnettu selkeällä säällä 1. kesäkuuta kello 6.



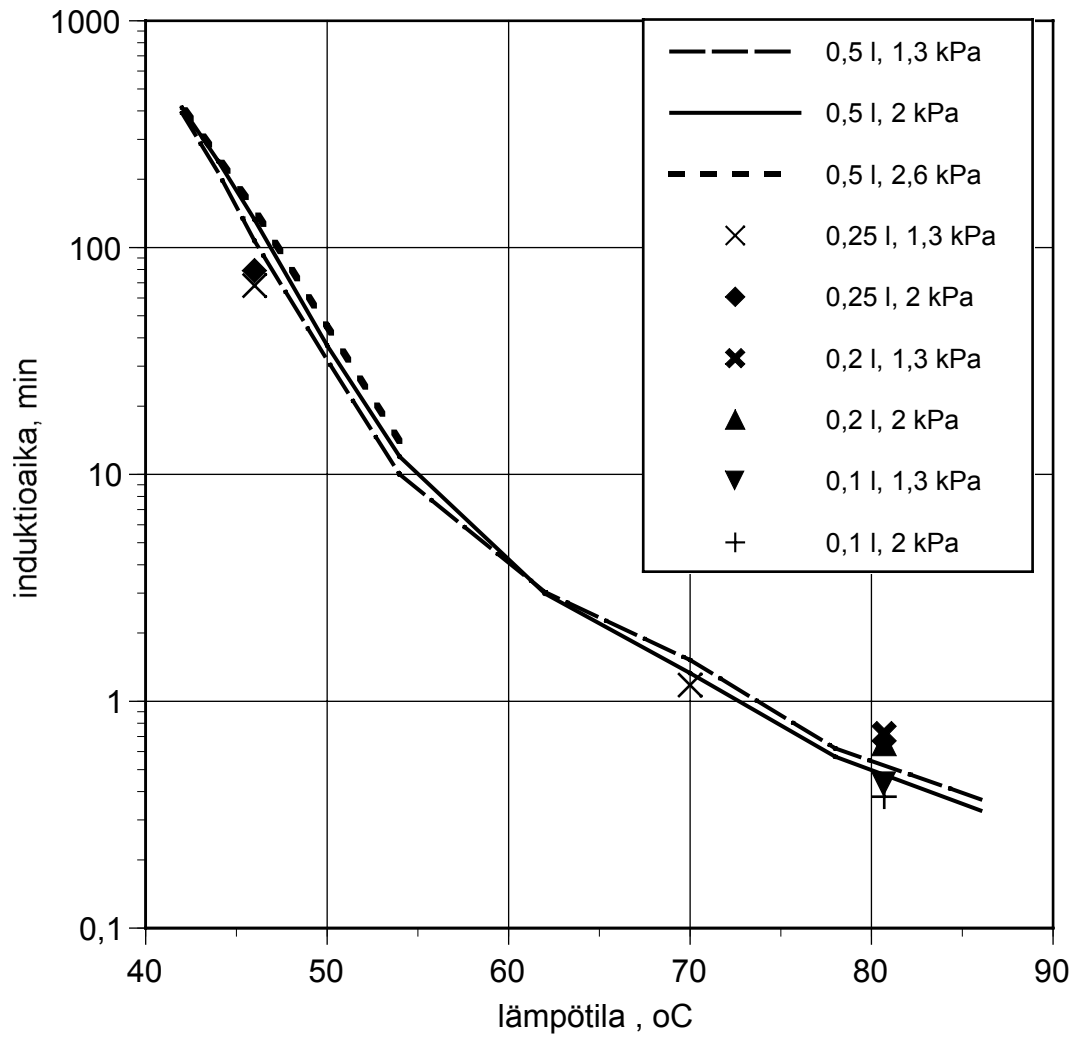
Kuva 7. Lammikosta (ala 20 m^2) haihtuvan klooridioksidin pitoisuus eri etäisyyksillä. Stabiiliusluokka C, tuulen nopeus 5 m/s . Klooridioksidin valokemiallinen hajoaminen mallinnettu selkeällä säällä 1. kesäkuuta kello 12.



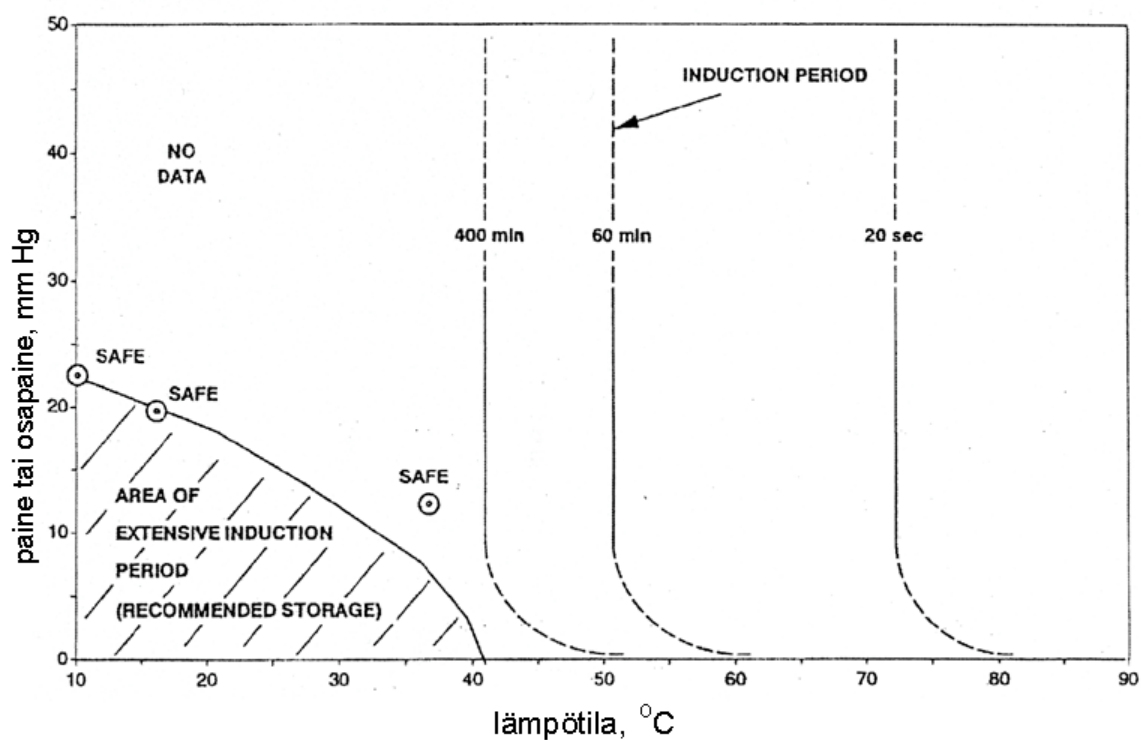
Kuva 8. Klooridioksidin pitoisuus maanpinnalla ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) tuulen alapuolella rakennuksesta ($H_B = 25 \text{ m}$, $W_B = 85 \text{ m}$, $L_B = 50 \text{ m}$), kun klooridioksidia pääsee ilmaan kahden poistopuhaltimen kautta ($V' = 6 \text{ m}^3/\text{s}$, $d_s = 1,04 \text{ m}$, $\Delta T = 10 \text{ K}$, $m' = 1 \text{ g/s}$). Pitoisuudet on laskettu IS3- ja ISC3-PRIME-ohjelmilla. Vertailun vuoksi mukana on tapaus, jossa rakennuksen vaikutusta ei ole otettu huomioon.



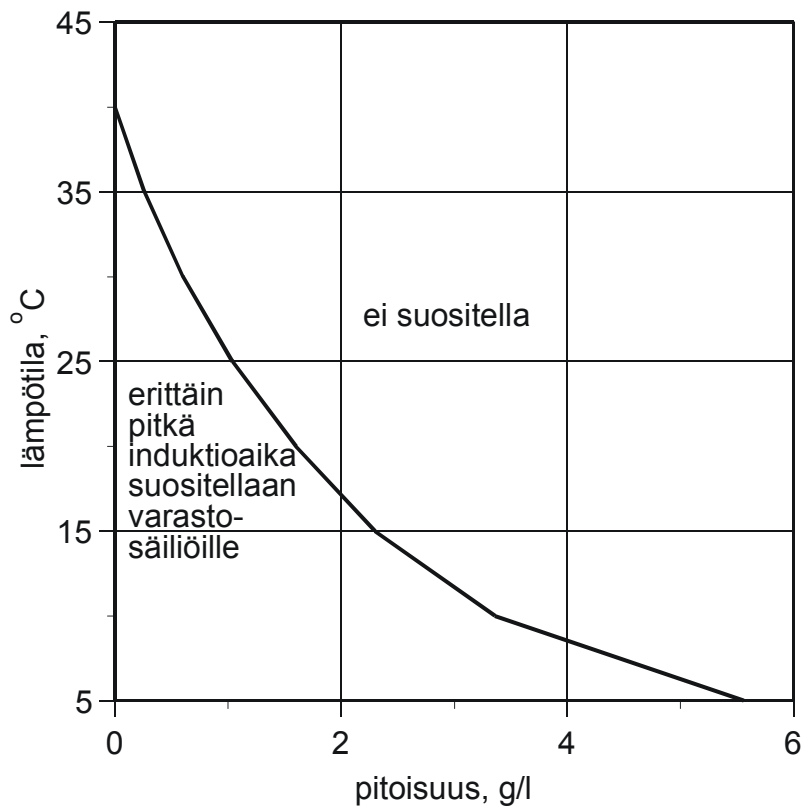
Kuva 9. Paineen käyttäytyminen, kun suljetussa astiassa oleva klooridioksidi hajoaa itsestään: a) lämpötila 68°C , paine $0,8 \text{ kPa}$, b) lämpötila 44°C , paine $1,5 \text{ kPa}$ (Gray & Ip 1972).



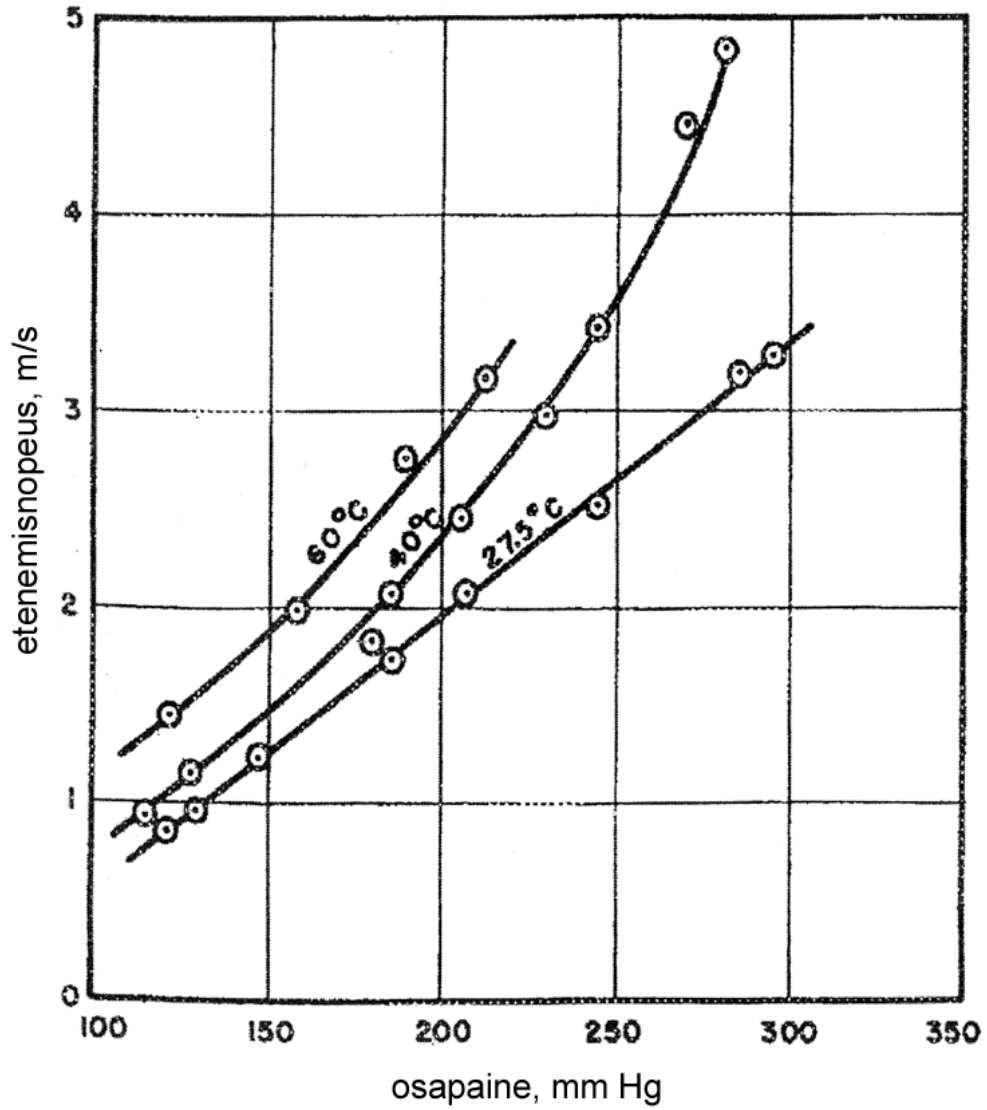
Kuva 10. Puhtaan klooridioksidin hajoamisen induktioajan riippuvuus lämpötilasta, paineesta ja astian tilavuudesta (Gray & Ip 1972, McHale & von Elbe 1968).



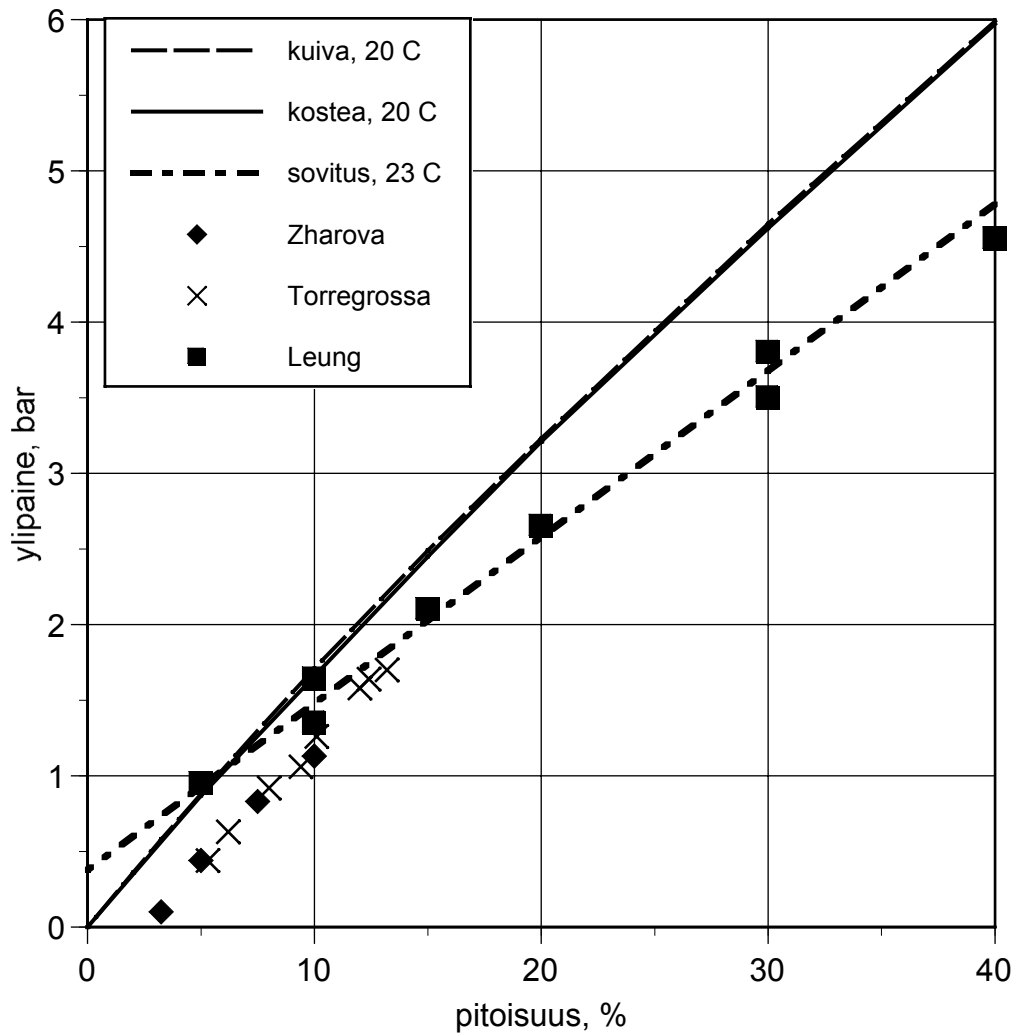
Kuva 11. Cowleyn (1993) esittämä kaavio klooridioksidin turvallisista käsittely- ja varastointiolosuhteista. Vaaka-akselilla lämpötilä (°C) ja pystyakselilla klooridioksidin paine tai osapaine (mm Hg).



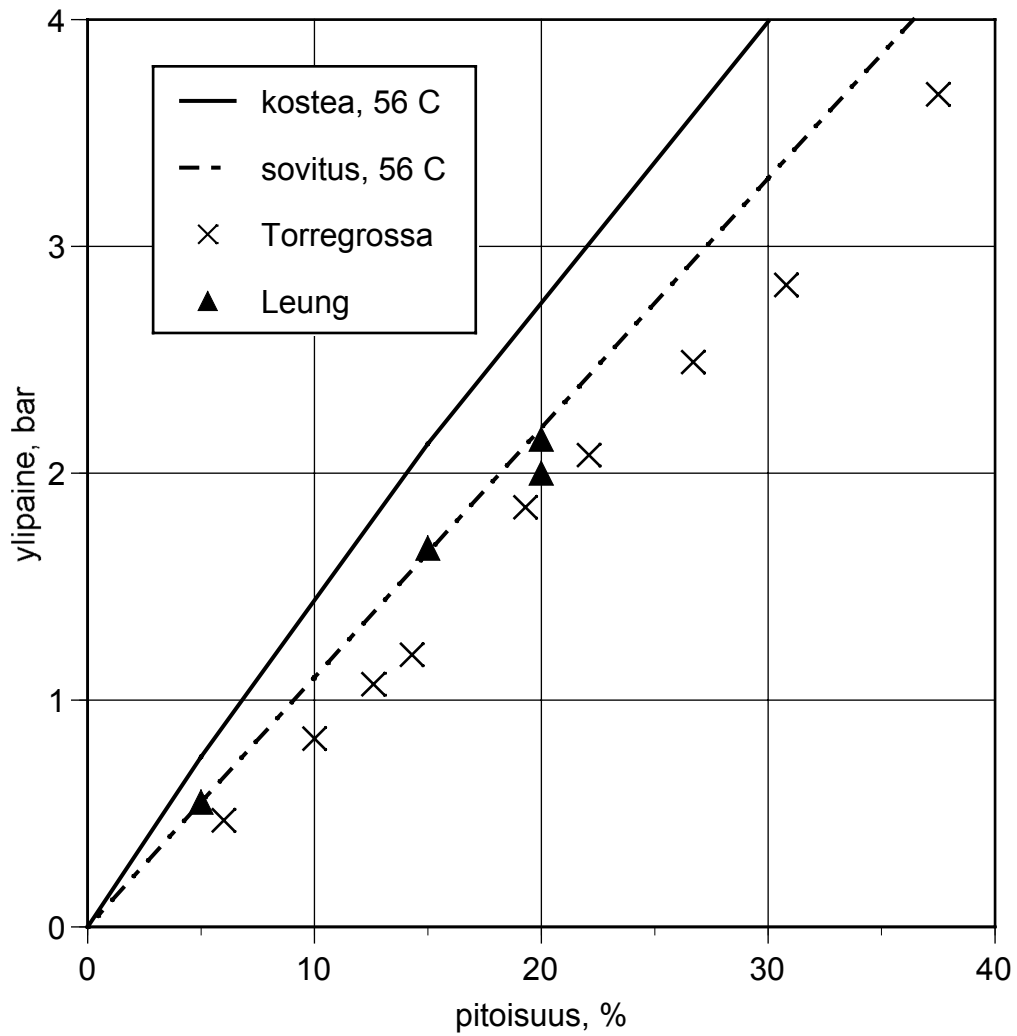
Kuva 12. Cowleyn (2002) esittämä suositus klooridioksidiveden turvallisiksi varastointi-olosuhteiksi.



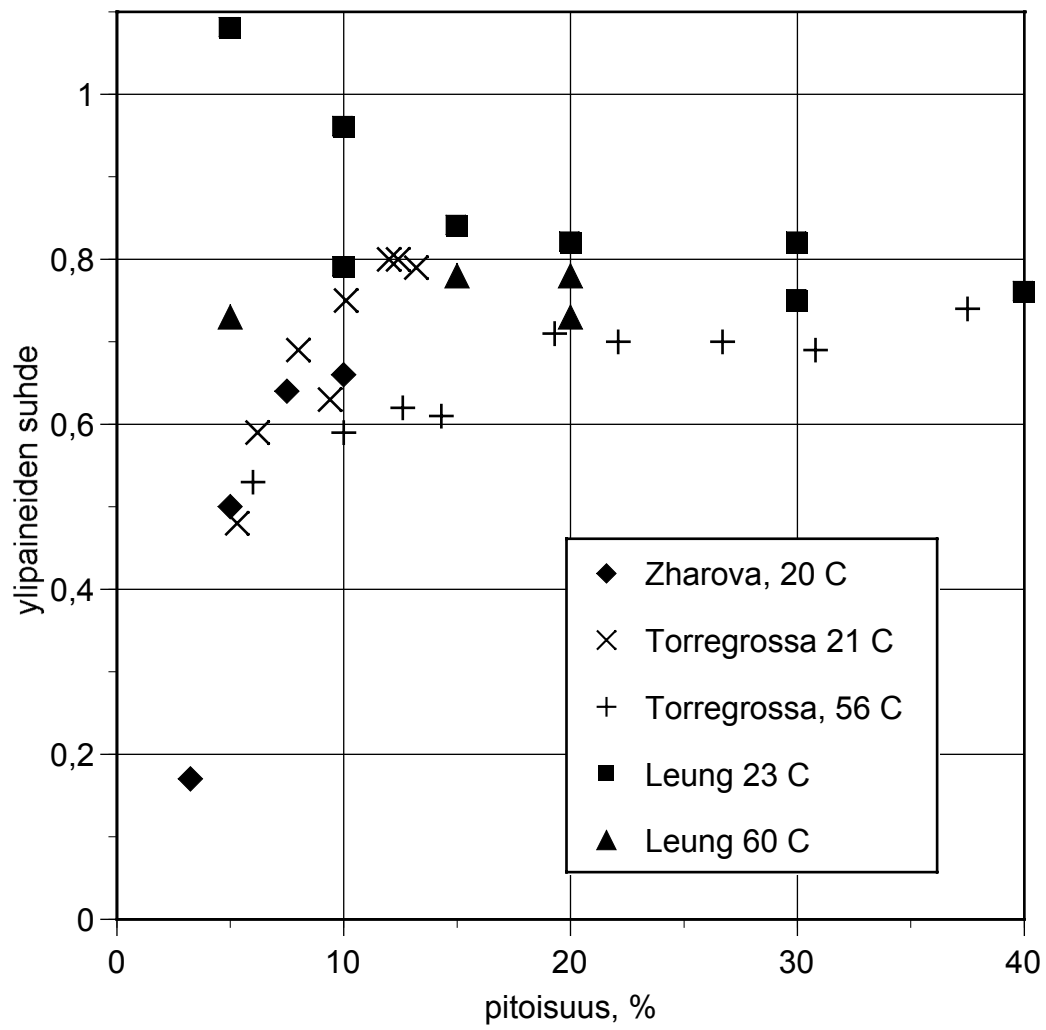
Kuva 13. Hajoamisreaktion etenemisnopeus (m/s) klooridioksidin ja ilman seoksessa. Mitattu 6 mm:n lasiputkessa kolmella lämpötilalla. Vaaka-akselilla klooridioksidin osapaine (mmHg) (Haller & Northgraves 1955).



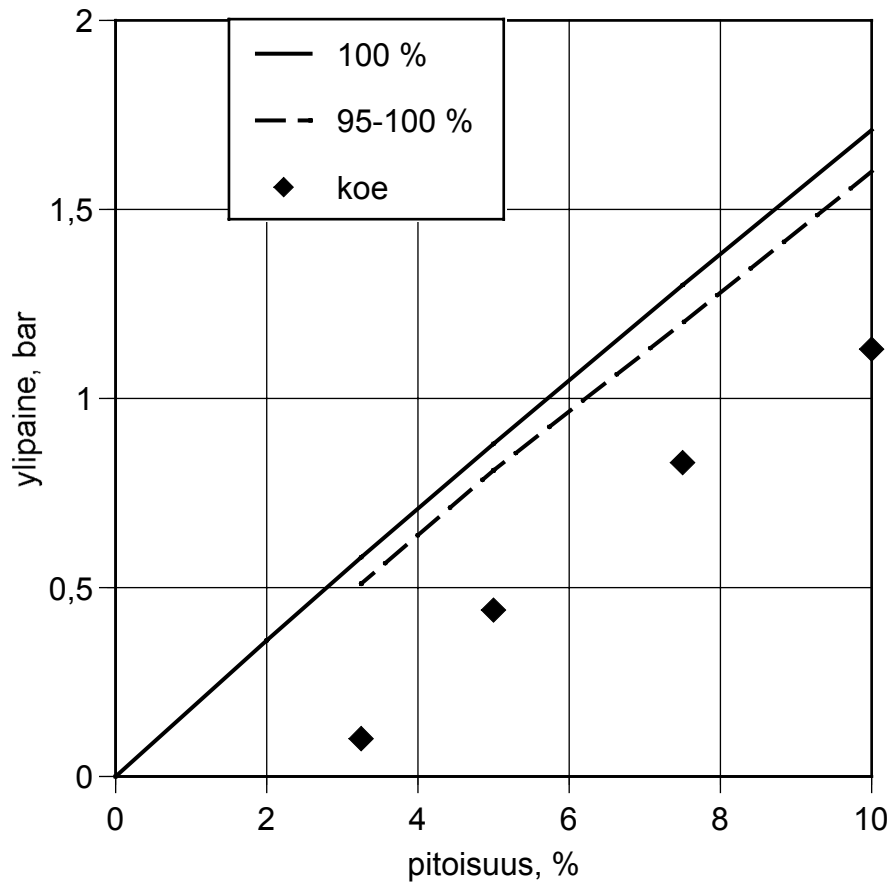
Kuva 14. Noin 1 dm³:n astiassa 20 °C:n alkulämpötilalla mitattu, klooridioksidin ja kostean ilman seoksen ylipaine klooridioksidin hajoamisen jälkeen (Torregrossa 1976, Žarova 1979, Leung ym. 1994a). Adiabaattinen ylipaine on laskettu sekä kuivalle että kostalle (suhteellinen kosteus 100 %) ilmalle.



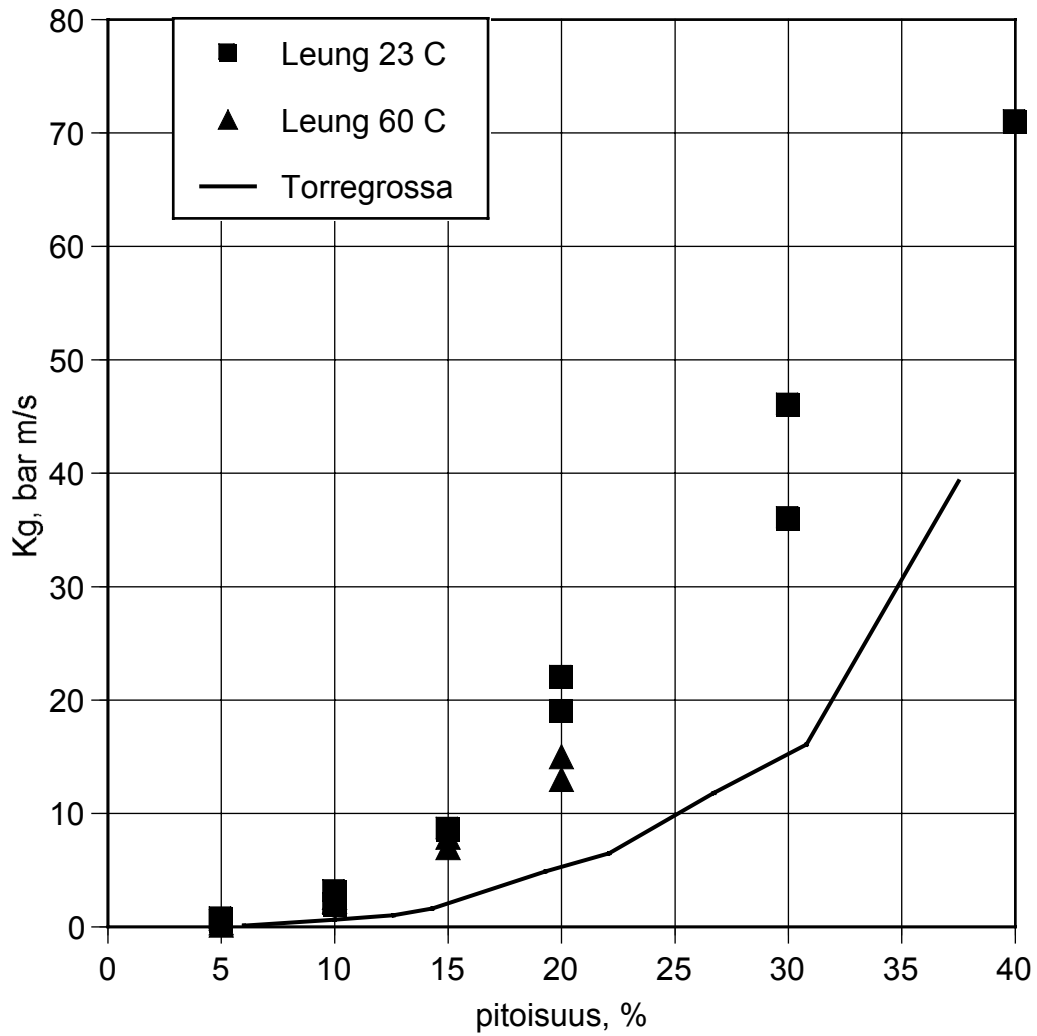
Kuva 15. Noin 1 dm³:n astiassa 56–60 °C:n alkulämpötilalla mitattu, klooridioksidin ja kostean ilman seoksen ylipaine klooridioksidin hajoamisen jälkeen (Torregrossa 1976, Leung ym. 1994a). Adiabaattinen ylipaine on laskettu kostealle (suhteellinen kosteus 100 %) ilmalle.



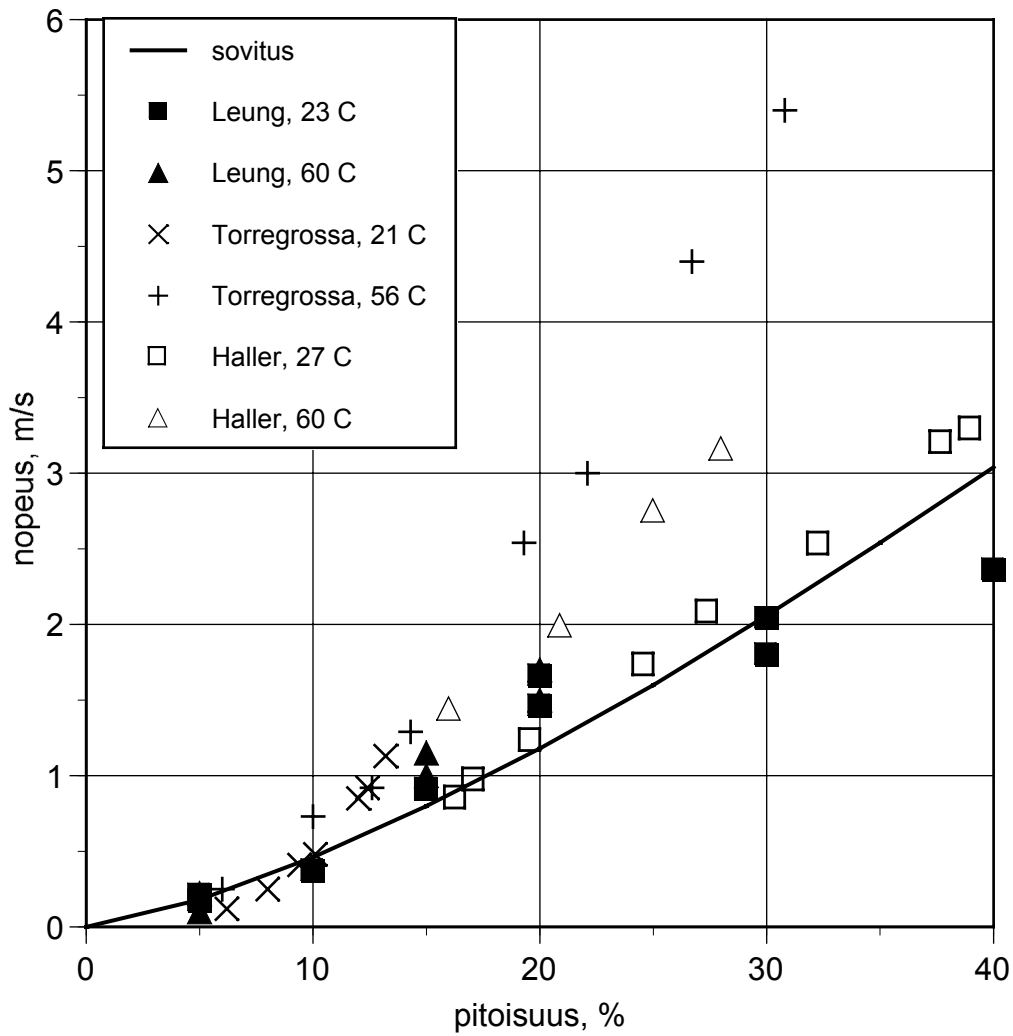
Kuva 16. Mitatun ylipaineen suhde adiabaattiseen noin 1 dm³:n astiassa (Torregrossa 1976, Žarova 1979, Leung ym. 1994a).



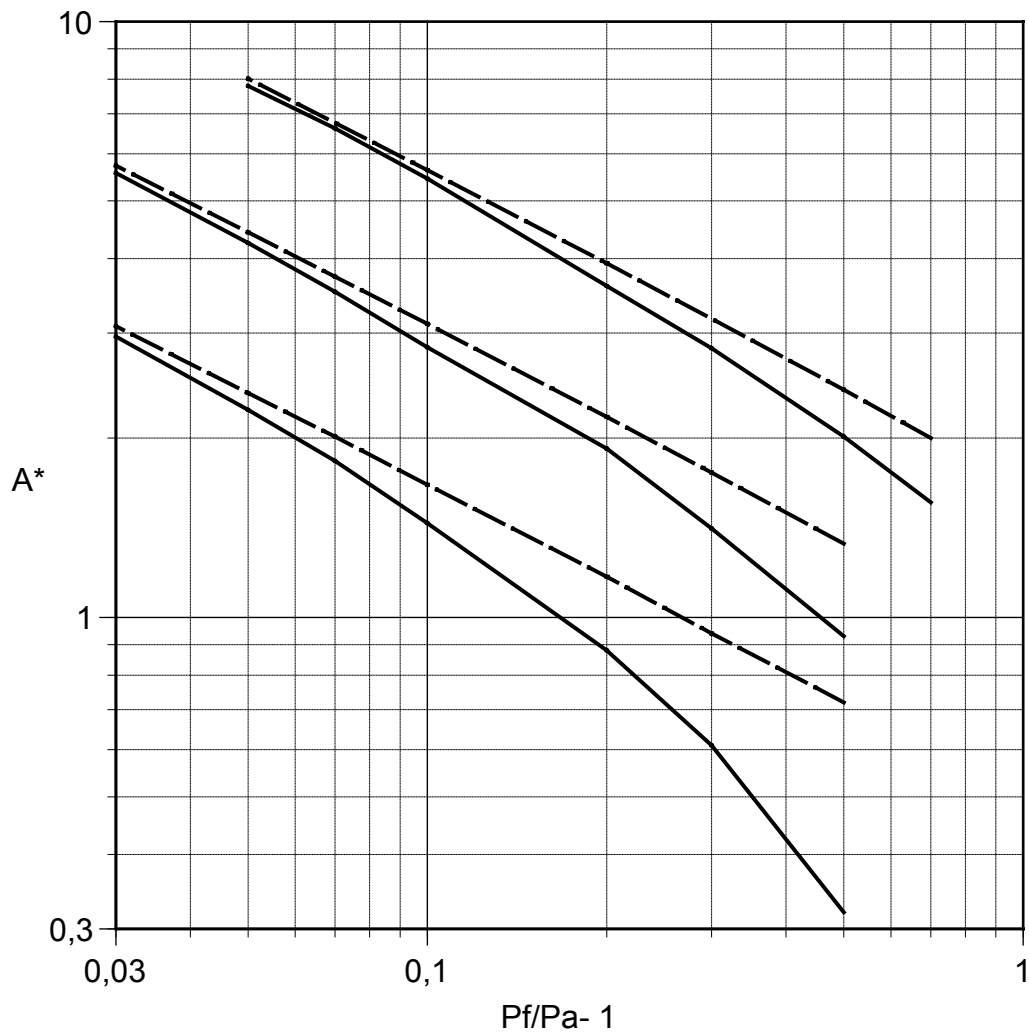
Kuva 17. $0,82 \text{ dm}^3$:n astiassa $20 \text{ }^\circ\text{C}$:n alkulämpötilalla mitattu, klooridioksidin ja kostean ilman seoksen ylipaine klooridioksidin hajoamisen jälkeen (Žarova 1979). Kuvaan on piirretty sekä adiabaattinen että mitatusta reaktion hyötysuhteesta laskettu ylipaine.



Kuva 18. Paineen nousunopeudesta $1,24 \text{ dm}^3$:n astiassa $56\text{--}60^\circ\text{C}$:n alkulämpötilalla (Torregrossa 1976, Leung ym. 1994a) laskettu kuutiojuurilain vakio K_g .



Kuva 19. Klooridioksidin hajoamisen reaktiorintaman etenemisnopeudet: kokeelliset pisteet sekä sovituskäyrä, kaava (167) (Haller & Northgraves 1955, Torregrossa 1976, Leung ym. 1994a).



Kuva 20. Kaasuräjähdysmallilla laskettu paineenkevennysaukon dimensioton ala A^* säiliön ylipaineen funktiona kolmella paineen P_m arvoilla $2P_a$, $3P_a$ ja $5P_a$. Katkoviiva: kaava (168), yhtenäinen viiva: nomogrammi (Leung ym. 1994a ja 1994b).

LIITE 1. KEVENNETYN RÄJÄHDYKSEN MALLI

1 KAASURÄJÄHDYS LUJASSA SÄILIÖSSÄ

Amerikkalainen konsulttitoimisto Fauske and Associates on tehnyt kevennetyn kaasuräjähdyksen mallin. Mallin ensimmäinen versio kuvaa hiilivety-ilmaseoksen räjähdystä pallon muotoisessa säiliössä. Säiliön oletetaan kestävän suhteellisen korkeita paineita, minkä vuoksi sen paineenkevennysaukko avautuu noin 1 baarin tai korkeammassa ylipaineessa. Tällöin paineenkevennysaukkoon muodostuu kriittinen virtaus ts. kaasua virtaa aukosta ulos paikallisella äänen nopeudella. Liekkirintaman oletetaan etenevän sellaisella nopeudella, että paine säiliössä pysyy riittävän korkeana ylläpitämään kriittistä virtausta (Epstein ym. 1986).

Seos oletetaan homogeeniseksi ja se sytytetään säiliön keskipisteestä. Liekkirintama on pallonkuoren muotoinen ja etenee nopeudella ϕS_f , missä S_f [m/s] on liekkirintaman etenemisnopeus laminaarisessa virtauksessa ja ϕ on kerroin, joka ottaa huomioon virtauksen turbulenssin vaikutuksen liekkirintaman etenemisnopeuteen. Pienet pyörteet tehostavat lämmönsiirtoa palamiskaasuista palamattomaan seokseen ja suuret pyörteet kasvattavat liekkirintaman pinta-alaa ja sen kautta reaktion tuottoa. Kerroin ϕ määritetään kokeellisesti.

Sekä palamattoman seoksen että palamiskaasujen oletetaan puristuvan adiabaattisesti säiliön paineen P noustessa. Ominaislämpökapasiteettien suhde eli adiabaattivakio c_p/c_v on palamattomalla seoksella γ_u ja palamiskaasuilla γ_b . Liekkirintaman sisään jäävien palamiskaasujen lämpötila oletetaan kaikkialla samaksi. Lämpöhäviöitä palamiskaasuista säiliön seinämään ei oteta huomioon. Paineenkevennysaukon oletetaan olevan auki ja siitä oletetaan purkautuvan vain palamatonta seosta.

Palamiskaasujen massan m_b [kg] kasvunopeus saadaan kaavasta

$$\frac{dm_b}{dt} = 4\pi r^2 \phi S_f \rho_u \quad (1)$$

missä

r on liekkirintaman (pallonkuoren) säde, m

ρ_u on palamattoman seoksen tiheys, kg/m³.

Palamattoman seoksen massan m_u [kg] pienenemisnopeus saadaan vastaavasti kaavasta

$$\frac{dm_u}{dt} = -4\pi r^2 \phi S_f \rho_u - C_D A_v G \quad (2)$$

missä

C_D on paineenkevennysaukon kuristuskerroin

A_v on paineenkevennysaukon ala, m²

G on kaasuseoksen massavirran tiheys aukossa, kg m⁻² s⁻¹.

Tehdystä adiabaattisuusoletuksesta saadaan kaavat tiheyksien ρ_u ja ρ_b riippuvuudelle säiliön paineesta P :

$$\rho_u = \rho_{u0} \left(\frac{P}{P_0} \right)^{1/\gamma_u} \quad (3)$$

missä

ρ_{u0} on palamattoman seoksen tiheys alkuhetkellä, kg/m^3
 P_0 on säiliön (absoluuttinen) paine alkuhetkellä, Pa

$$\rho_b = \rho_{b0} \left(\frac{P}{P_0} \right)^{1/\gamma_b} \quad (4)$$

missä

ρ_{b0} on palamiskaasujen tiheys alkuhetkellä, kg/m^3 .

Palamiskaasujen tiheys alkuhetkellä ρ_{b0} on tuntematon, mutta se voidaan lausua muiden suureiden avulla. Joka hetki on voimassa, että säiliössä olevan palamattoman seoksen ja palamiskaasujen tilavuuksien summa on säiliön tilavuus V [m^3]

$$V = \frac{m_u}{\rho_u} + \frac{m_b}{\rho_b} \quad (5)$$

Kun kaavaan (5) sijoitetaan tiheydet ρ_u ja ρ_b kaavoista (3) ja (4), saadaan

$$V = \frac{m_u}{\rho_{u0}} \left(\frac{P}{P_0} \right)^{-1/\gamma_u} + \frac{m_b}{\rho_{b0}} \left(\frac{P}{P_0} \right)^{-1/\gamma_b} \quad (6)$$

Derivoidaan yhtälö (6) ajan suhteen. Yhtälön vasemman puolen derivaatta on nolla. Oikean puolen termien derivaatat ovat samaa muotoa (missä suureilla m , ρ_0 ja γ on alaindeksi u tai b)

$$\frac{1}{\rho_0} \left(\frac{P}{P_0} \right)^{-1/\gamma} \frac{dm}{dt} - \frac{1}{\gamma} \frac{m}{\rho_0} \left(\frac{P}{P_0} \right)^{-1/\gamma-1} \frac{1}{P_0} \frac{dP}{dt} = \frac{1}{\rho_0} \left(\frac{dm}{dt} - \frac{m}{\gamma} \frac{1}{P} \frac{dP}{dt} \right) \left(\frac{P}{P_0} \right)^{1/\gamma} \quad (7)$$

Sijoitetaan saatuun yhtälöön dm_b/dt kaavasta (1) ja dm_u/dt kaavasta (2) ja yhdistetään samanmuotoiset termit. Yhtälön vasen puoli on

$$\left[\frac{m_u}{\rho_{u0} \gamma_u} \left(\frac{P}{P_0} \right)^{-1/\gamma_u} + \frac{m_b}{\rho_{b0} \gamma_b} \left(\frac{P}{P_0} \right)^{-1/\gamma_b} \right] \frac{1}{P} \frac{dP}{dt} \quad (8)$$

ja oikea puoli

$$4\pi r^2 \phi S_f \rho_u \left[\frac{1}{\rho_{u0}} \left(\frac{P}{P_0} \right)^{-1/\gamma_u} - \frac{1}{\rho_{b0}} \left(\frac{P}{P_0} \right)^{-1/\gamma_b} \right] - \frac{1}{\rho_{u0}} \left(\frac{P}{P_0} \right)^{-1/\gamma_u} C_D A_v G \quad (9)$$

Palautetaan suureet ρ_u ja ρ_b kaavoista (3) ja (4) yhtälöön. Yhtälön vasen puoli (8) tulee muotoon

$$\left(\frac{m_u}{\rho_u \gamma_u} + \frac{m_b}{\rho_b \gamma_b}\right) \frac{1}{P} \frac{dP}{dt} \quad (10)$$

ja oikea puoli (9) muotoon

$$4\pi r^2 \phi S_f \rho_u \left(\frac{1}{\rho_b} - \frac{1}{\rho_u}\right) - \frac{1}{\rho_u} C_D A_v G \quad (11)$$

Ratkaistaan yhtälöstä paineen logaritminen derivaatta $(1/P)dP/dt$

$$\frac{1}{\gamma_b} \frac{1}{P} \frac{dP}{dt} = \frac{4\pi r^2 \phi S_f \left(\frac{\rho_u}{\rho_b} - 1\right) - \frac{1}{\rho_u} C_D A_v G}{\frac{\gamma_b}{\gamma_u} \frac{m_u}{\rho_u} + \frac{m_b}{\rho_b}} \quad (12)$$

Jos palamattoman seoksen ja palamiskaasujen adiabaattivakiot γ_u ja γ_b ovat yhtäsuuret, kaavan (12) nimittäjä on kaavan (5) perusteella säiliön tilavuus V . Tällöin kaava (12) yksinkertaistuu muotoon

$$\frac{V}{\gamma_b} \frac{1}{P} \frac{dP}{dt} = 4\pi r^2 \phi S_f \left(\frac{\rho_u}{\rho_b} - 1\right) - \frac{1}{\rho_u} C_D A_v G \quad (13)$$

Palamiskaasujen massa voidaan kaavan (4) avulla kirjoittaa muotoon

$$m_b = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho_b = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho_{b0} \left(\frac{P}{P_0}\right)^{1/\gamma_b} \quad (14)$$

Derivoidaan kaava (14) ajan suhteen

$$\frac{dm_b}{dt} = 4\pi r^2 \frac{dr}{dt} \rho_{b0} \left(\frac{P}{P_0}\right)^{1/\gamma_b} + \frac{4}{3} \pi r^3 \rho_{b0} \frac{1}{\gamma_b} \left(\frac{P}{P_0}\right)^{1/\gamma_b - 1} \frac{1}{P_0} \frac{dP}{dt} \quad (15)$$

Palautetaan palamiskaasujen tiheys ρ_b kaavasta (4) kaavaan (14)

$$\frac{dm_b}{dt} = 4\pi r^2 \frac{dr}{dt} \rho_b + \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{\rho_b}{\gamma_b} \frac{1}{P} \frac{dP}{dt} \quad (16)$$

Sijoitetaan palamiskaasujen massan kasvunopeus kaavasta (1) ja paineen logaritminen derivaatta yhtälöstä (13) yhtälöön (16)

$$4\pi r^2 \phi S_f \rho_u = 4\pi r^2 \frac{dr}{dt} \rho_b + \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{\rho_b}{V} \left[4\pi r^2 \phi S_f \left(\frac{\rho_u}{\rho_b} - 1\right) - \frac{1}{\rho_u} C_D A_v G\right] \quad (17)$$

Jaetaan yhtälö (17) puolittain ρ_b :llä ja siirretään liekkirintaman säteen aikaderivaatan dr/dt sisältävä termi yhtälön vasemmalle puolelle sekä muut termit oikealle puolelle

$$4\pi r^2 \frac{dr}{dt} = 4\pi r^2 \phi S_f \frac{\rho_u}{\rho_b} - \frac{4\pi r^3}{3V} [4\pi r^2 \phi S_f (\frac{\rho_u}{\rho_b} - 1) - \frac{1}{\rho_u} C_D A_v G] \quad (18)$$

Jaetaan yhtälö (13) puolittain yhtälöllä (18)

$$\frac{\frac{V}{\gamma_b} \frac{1}{P} \frac{dP}{dt}}{4\pi r^2 \frac{dr}{dt}} = \frac{4\pi r^2 \phi S_f (\frac{\rho_u}{\rho_b} - 1) - \frac{1}{\rho_u} C_D A_v G}{4\pi r^2 \phi S_f \frac{\rho_u}{\rho_b} - \frac{4\pi r^3}{3V} [4\pi r^2 \phi S_f (\frac{\rho_u}{\rho_b} - 1) - \frac{1}{\rho_u} C_D A_v G]} \quad (19)$$

Yhtälön (19) ratkaisemista varten Epstein ym. (1986) ottavat käyttöön muuttujan $Z = 4\pi r^3/3V$. Muuttuja Z on palamiskaasujen täyttämä osuus säiliön koko tilavuudesta. Kun paineen logaritmi $\ln P$ derivoidaan muuttujan Z suhteen, saadaan

$$\frac{1}{P} \frac{dP}{dZ} = \frac{d}{dZ} \ln P = \frac{d}{dt} \ln P \frac{dt}{dZ} = \frac{\frac{d}{dt} \ln P}{\frac{dZ}{dt}} = \frac{\frac{1}{P} \frac{dP}{dt}}{\frac{4\pi r^2}{V} \frac{dr}{dt}} \quad (20)$$

joka vakiota γ_b lukuunottamatta on sama kuin yhtälön (19) vasen puoli

$$\frac{1}{\gamma_b} \frac{1}{P} \frac{dP}{dZ} = \frac{4\pi r^2 \phi S_f (\frac{\rho_u}{\rho_b} - 1) - \frac{C_D A_v G}{\rho_u}}{4\pi r^2 \phi S_f [\frac{\rho_u}{\rho_b} - \frac{4\pi r^3}{3V} (\frac{\rho_u}{\rho_b} - 1)] + \frac{4\pi r^3}{3V} \frac{C_D A_v G}{\rho_u}} \quad (21)$$

Merkitään A_s :llä säiliön pinta-alaa $4\pi R^2$, missä R [m] on säiliön säde. Lausutaan liekkirintaman ala $4\pi r^2$ muodossa $A_s Z^{2/3}$. Lavennetaan yhtälö (21) tekijällä $\rho_u/C_D A_v G$

$$\frac{1}{\gamma_b} \frac{1}{P} \frac{dP}{dZ} = \frac{\frac{A_s \phi S_f \rho_u}{C_D A_v G} (\frac{\rho_u}{\rho_b} - 1) Z^{2/3} - 1}{\frac{A_s \phi S_f \rho_u}{C_D A_v G} [\frac{\rho_u}{\rho_b} - (\frac{\rho_u}{\rho_b} - 1) Z] Z^{2/3} + Z} \quad (22)$$

Yhdistetään yhtälön (22) parametrit määrittelemällä dimensioton suure B , joka on palamiskaasujen suurimman tuottonopeuden (kun $r = R$) suhde paineenkevennysaukon kautta kulkevaan massavirtaan

$$B \equiv \frac{A_s \phi S_f \rho_u}{C_D A_v G} \quad (23)$$

Yhtälö (22) yksinkertaistuu muotoon

$$\frac{1}{\gamma_b} \frac{1}{P} \frac{dP}{dZ} = \frac{B \left(\frac{\rho_u}{\rho_b} - 1 \right) Z^{2/3} - 1}{B \left[\frac{\rho_u}{\rho_b} - \left(\frac{\rho_u}{\rho_b} - 1 \right) Z \right] Z^{2/3} + Z} \quad (24)$$

Tarkkaan ottaen yhtälö (24) on voimassa vain, kun $\gamma_u = \gamma_b$, mutta Epstein ym. (1986) osoittavat, että vakioiden γ_u ja γ_b eri suuret arvot vaikuttavat vain vähän lopputulokseen. He johtavat yhtälön (24) ratkaisulle yläraja-arvion, joka kuvaa tyydyttävästi kevenettyjen kaasuräjähdyksen koetuloksia. Räjähdyksen turbulentsuutta kuvaava kerroin ϕ on tietenkin valittava siten, että malli kuvaa koetuloksia.

2 KAASURÄJÄHDYS HEIKOSSA SÄILIÖSSÄ

Mallin toinen versio kuvaa hiilivety-ilmaseoksen räjähdystä säiliössä, joka kestää vain suhteellisen pieniä paineita. Tästä syystä säiliön paineenkevennysaukko avautuu jo varsin pienessä paineessa, esim. 0,1 bar. Paineenkevennysaukon ala oletetaan riittävän suureksi, jotta virtaus aukossa pysyy alikriittisenä koko räjähdysten ajan toisin sanoen virtausnopeus on pienempi kuin paikallinen äänen nopeus. Mallin muut oletukset eivät muutu (Swift & Epstein 1987).

Kaasun virtaus aukossa oletetaan kokoonpuristumattomaksi. Massavirran tiheys G on tällöin

$$G = \sqrt{2\rho_u(P - P_a)} = \sqrt{2\rho_u P} \left(1 - \frac{P_a}{P}\right)^{1/2} \equiv G' \left(1 - \frac{P_a}{P}\right)^{1/2} \quad (25)$$

missä

P_a on ulkoinen paine, 101,3 kPa.

Kaavassa (25) määritelty suure G' on yläraja kokoonpuristumattoman virtauksen massavirran tiheydelle G . Swift ja Epstein (1987) korvaavat dimensiottoman suhteen B määritelmässä (23) suureen G suurella G' . Yhtälön (24) oikea puoli lavennetaan tekijällä $(1 - P_a/P)^{1/2}$

$$\frac{1}{\gamma_b} \frac{1}{P} \frac{dP}{dZ} = \frac{B \left(\frac{\rho_u}{\rho_b} - 1 \right) Z^{2/3} - \left(1 - \frac{P_a}{P}\right)^{1/2}}{B \left[\frac{\rho_u}{\rho_b} - \left(\frac{\rho_u}{\rho_b} - 1 \right) Z \right] Z^{2/3} + Z \left(1 - \frac{P_a}{P}\right)^{1/2}} \quad (26)$$

Määritellään vakiot $\alpha \equiv B(\rho_u/\rho_b - 1)$ ja $\beta \equiv B\rho_u/\rho_b$. Yhtälö (26) tulee muotoon

$$\frac{1}{\gamma_b} [\beta Z^{2/3} - \alpha Z^{5/3} + \left(1 - \frac{P_a}{P}\right)^{1/2} Z] \frac{dP}{dt} = [\alpha Z^{2/3} - \left(1 - \frac{P_a}{P}\right)^{1/2}] P \quad (27)$$

Yhtälön (27) ratkaisu pienillä ylipaineen $P - P_a$ arvoilla on sarjakehitelmä

$$\frac{P}{P_a} = 1 + \alpha^2 Z^{4/3} - \frac{8\alpha^3 \beta}{3\gamma_b} Z^{5/3} + \quad (28)$$

Erityisesti kiinnostaa kevennetyn räjähdysksen paineen maksimiarvo $P = P_f$, joka saavutetaan, kun $Z = 1$ eli $r = R$

$$\frac{P_f}{P_a} = 1 + \alpha^2 - \frac{8\alpha^3 \beta}{3\gamma_b} + \quad (29)$$

Jätetään ratkaisusta (29) kolmas termi pois ja käytetään α :n määritelmää

$$\frac{P_f}{P_a} = 1 + B^2 \left(\frac{\rho_u}{\rho_b} - 1 \right)^2 \quad (30)$$

Tiheyksien suhde ρ_u/ρ_b on likimain sama kuin jos kaasu puristettaisiin adiabaattisesti alkupaineesta P_0 suljetun säiliöräjähdysksen maksimipaineeseen P_m

$$\frac{\rho_u}{\rho_b} \approx \left(\frac{P_m}{P_0} \right)^{1/\gamma_b} \quad (31)$$

Käytetään B:n määritelmää (23), missä G:n tilalla on kaavassa (25) määritelty G', sekä approksimaatiota (31)

$$\frac{P_f}{P_a} = 1 + \left(\frac{A_s \phi S_f \rho_u}{C_D A_v G'} \right)^2 \left[\left(\frac{P_m}{P_0} \right)^{1/\gamma_b} - 1 \right]^2 \quad (32)$$

Paineenkevennysaukon ala A_v voidaan nyt ratkaista kaavasta (31)

$$A_v = \frac{A_s \phi S_f \rho_u}{C_D G'} \frac{\left[\left(\frac{P_m}{P_0} \right)^{1/\gamma_b} - 1 \right]}{\left(\frac{P_f}{P_0} - 1 \right)^{1/2}} \quad (33)$$

Swift ja Epstein (1987) toteavat kaavan (33) antavan yhtäpitäviä arvoja kevennetyn räjähdysksen paineen numeerisen ratkaisun kanssa, kun turbulenssia ei ole ($\phi = 1$). Kaava ennustaa myös tyydyttävällä tarkkuudella aikaisempien kaasuräjähdyskokeiden sekä tekijöiden 29 m³:n kammiolla tekemien kokeiden tulokset. Viimeksi mainituissa kokeissa turbulenssitekijän arvo $\phi = 3$ ennusti parhaiten koetulokset.

3 KLOORIDIOKSIDIN HAJOAMINEN HEIKOSSA SÄILIÖSSÄ

Leung ym. (1974) soveltavat mallia klooridioksidin hajoamiseen klooridioksidiliuoksen varastosäiliön kaasutilassa. Tällaiset säiliöitä ei ole mitoitettu kestämiin korkeita paineita, joten virtaus paineenkevennysaukossa voidaan olettaa alikriittiseksi. Kaasuseos ennen hajoamista ja sen jälkeen koostuu pääasiassa ilmasta, joten voidaan olettaa, että

$\gamma_u = \gamma_b = 1,4$. Lähtökohtana on yhtälö (13).

Swiftin ja Epsteinin (1987) oletuksesta poiketen Leung ym. (1994a) olettavat, että paineenkevennysaukkoon muodostuu kokoonpuristuvan kaasun alikriittinen virtaus. Massavirran tiheys G tällaisessa virtauksessa on (CPR 1992)

$$G = \left(\frac{P_a}{P_f}\right)^{1/\gamma_u} \left(\frac{2\gamma_u}{\gamma_u - 1} \left[1 - \left(\frac{P_a}{P_f}\right)^{\frac{\gamma_u - 1}{\gamma_u}} \right] \right)^{1/2} \sqrt{\rho_u P_f} \equiv F \sqrt{\rho_u P_f} \quad (34)$$

Leung ym. (1994a) huomauttavat, että useimmissa tapauksissa massavirran tiheydelle G pätee kokoonpuristumattoman virtauksen approksimaatio. Tällöin suurelle F saadaan kaavasta (25) approksimaatio

$$F \approx \sqrt{2} \left(1 - \frac{P_a}{P_f}\right)^{1/2} \quad (35)$$

Leung ym. (1994a) määrittelevät dimensiottoman paineenkevennysaukon alan A^* kaavalla

$$A^* \equiv \frac{C_D A_v c_u}{A_s \phi S_f} \quad (36)$$

missä c_u [m/s] on äänen nopeus seoksessa ennen sen sytyttämistä

$$c_u = \left(\gamma_u \frac{R^* T_0}{M_u}\right)^{1/2} = \left(\gamma_u \frac{P_0}{\rho_{u0}}\right)^{1/2} \quad (37)$$

missä

R^* on yleinen kaasuvakio $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

T_0 on seoksen alkulämpötila, K

M_u on palamattoman seoksen keskimääräinen moolimassa, g/mol.

Sijoitetaan kaavaan (3) $P = P_f$ ja ratkaistaan ρ_{u0}

$$\rho_{u0} = \rho_u \left(\frac{P_0}{P_f}\right)^{1/\gamma_u} \quad (38)$$

Sijoitetaan ρ_{u0} kaavasta (38) äänen nopeuden kaavaan (37)

$$c_u = \left[\gamma_u \frac{P_0}{\rho_u} \left(\frac{P_f}{P_0}\right)^{1/\gamma_u} \right]^{1/2} \quad (39)$$

Leung ym. (1994a) olettavat ensin, että säiliön paine P on vakio, kun $r = R$. Yhtälön (13) vasen puoli on tällöin nolla ja

$$A_s \phi S_f \left(\frac{\rho_u}{\rho_b} - 1 \right) = \frac{1}{\rho_u} C_D A_v G \quad (40)$$

Ratkaistaan suure A^*/c_u yhtälöstä (40) ja sijoitetaan saatuun yhtälöön massavirran tiheys G kaavasta (34)

$$\frac{A^*}{c_u} = \frac{C_D A_v}{A_s \phi S_f} = \frac{\rho_u}{G} \left(\frac{\rho_u}{\rho_b} - 1 \right) = \left(\frac{\rho_u}{P_f} \right)^{1/2} \frac{\left(\frac{\rho_u}{\rho_b} - 1 \right)}{F} \quad (41)$$

Haettu kaava dimensiottomalle paineenkevennysaukon alalle A^* saadaan kertomalla yhtälö (41) puolittain äänen nopeudella (39)

$$A^* = \frac{C_D A_v c_u}{A_s \phi S_f} = \left(\gamma_u \frac{P_0}{\rho_u} \right)^{1/2} \left(\frac{P_f}{P_0} \right)^{1/2 \gamma_u} \left(\frac{\rho_u}{P_f} \right)^{1/2} \frac{\left(\frac{\rho_u}{\rho_b} - 1 \right)}{F} = \frac{\gamma_u^{1/2} \left(\frac{\rho_u}{\rho_b} - 1 \right)}{F \left(\frac{P_f}{P_0} \right)^{\frac{\gamma_u - 1}{2 \gamma_u}}} \quad (42)$$

Käytetään vielä tiheyksien suhteelle ρ_u/ρ_b approksimaatiota (31)

$$A^* = \frac{\gamma_u^{1/2} \left[\left(\frac{P_m}{P_0} \right)^{1/\gamma_b} - 1 \right]}{F \left(\frac{P_f}{P_0} \right)^{\frac{\gamma_u - 1}{2 \gamma_u}}} \quad (43)$$

Tarkempi kaava suurelle A^* saadaan muokkaamalla kaavaa (33)

$$\frac{A^*}{c_u} = \frac{C_D A_v}{A_s \phi S_f} = \frac{\rho_u}{\sqrt{2 \rho_u P_f}} \frac{\left[\left(\frac{P_m}{P_0} \right)^{1/\gamma_b} - 1 \right]}{\left(\frac{P_f}{P_0} - 1 \right)^{1/2}} = \left(\frac{\rho_u}{2 P_f} \right)^{1/2} \frac{\left[\left(\frac{P_m}{P_0} \right)^{1/\gamma_b} - 1 \right]}{\left(\frac{P_f}{P_0} - 1 \right)^{1/2}} \quad (44)$$

Kerrotaan kaava (44) puolittain äänen nopeudella (39)

$$A^* = \left(\gamma_u \frac{P_0}{\rho_u} \right)^{1/2} \left(\frac{P_f}{P_0} \right)^{1/2 \gamma_u} \left(\frac{\rho_u}{2 P_f} \right)^{1/2} \frac{\left[\left(\frac{P_m}{P_0} \right)^{1/\gamma_b} - 1 \right]}{\left(\frac{P_f}{P_0} - 1 \right)^{1/2}} = \frac{\left(\frac{\gamma_u}{2} \right)^{1/2} \left[\left(\frac{P_m}{P_0} \right)^{1/\gamma_b} - 1 \right]}{\left(\frac{P_f}{P_0} - 1 \right)^{1/2} \left(\frac{P_f}{P_0} \right)^{\frac{\gamma_u - 1}{2 \gamma_u}}} \quad (45)$$

Kaava (45) on muodoltaan lähes sama kuin approksimaatiolla $dP/dt = 0$ johdettu kaava (43). Kaavojen antamien paineenkevennysaukkojen alojen A_v suhde (kun P_0 on P_a) on likimain

$$\frac{A^*(43)}{A^*(45)} = \frac{A(43)}{A(45)} \approx \frac{P_f}{P_a} \quad (46)$$

Pienillä kevennetyn räjähdyspaineen P_f arvoilla kaavat (43) ja (45) antavat olennaisesti saman tuloksen. Suuremmilla paineen P_f arvoilla kaava (43) antaa liian suuria arvoja paineenkevennysaukon alalle A_v (Leung ym. 1994a).

4 NUMEERINEN RATKAISU

Seuraavassa julkaisussaan Leung ym. (1994b) ratkaisevat differentiaaliyhtälön (22) numeerisesti. Sijoitetaan yhtälöön (22) suureen A^* määritelmä (36) sekä approksimaatio (31)

$$\frac{1}{\gamma_b} \frac{1}{P} \frac{dP}{dZ} = \frac{\frac{c_u \rho_u}{A^* G} \left[\left(\frac{P_m}{P_0} \right)^{1/\gamma_b} - 1 \right] Z^{2/3} - 1}{\frac{c_u \rho_u}{A^* G} \left[\left(\frac{P_m}{P_0} \right)^{1/\gamma_b} (1 - Z) + Z \right] Z^{2/3} + Z} \quad (47)$$

Lavennetaan yhtälön (47) oikea puoli termillä $A^* G / c_u \rho_u$

$$\frac{1}{\gamma_b} \frac{1}{P} \frac{dP}{dZ} = \frac{\left[\left(\frac{P_m}{P_0} \right)^{1/\gamma_b} - 1 \right] Z^{2/3} - \frac{A^* G}{c_u \rho_u}}{\left[\left(\frac{P_m}{P_0} \right)^{1/\gamma_b} (1 - Z) + Z \right] Z^{2/3} + \frac{A^* G}{c_u \rho_u} Z} \quad (48)$$

Yhtälö (48) kuvaa sekä alikriittistä että kriittistä virtausta; kummassakin tapauksessa massavirran tiheys G voidaan lausua muodossa

$$G = F \sqrt{\rho_u P_f} \quad (49)$$

Kriittisellä virtauksella termi F on muotoa (CPR 1992)

$$F = \left[\gamma_u \left(\frac{2}{\gamma_u + 1} \right)^{\frac{\gamma_u + 1}{\gamma_u - 1}} \right]^{1/2} \quad (50)$$

Sijoitetaan yhtälöön (48) massavirran tiheyden lauseke (49) sekä äänen nopeuden c_u kaava (37)

$$\frac{1}{\gamma_b} \frac{1}{P} \frac{dP}{dZ} = \frac{\left[\left(\frac{P_m}{P_0}\right)^{1/\gamma_b} - 1\right] Z^{2/3} - \frac{A^* F}{\rho_u^{1/2}} \left(\frac{P_f}{P_0}\right)^{\frac{\gamma_u - 1}{2\gamma_u}}}{\left[\left(\frac{P_m}{P_0}\right)^{1/\gamma_b} (1 - Z) + Z\right] Z^{2/3} + \frac{A^* F}{\rho_u^{1/2}} \left(\frac{P_f}{P_0}\right)^{\frac{\gamma_u - 1}{2\gamma_u}} Z} \quad (51)$$

Leung ym. (1994b) ratkaisevat yhtälön (51) numeerisesti reunaehdoilla: $P = P_0$, kun $Z = 0$, ja $P = P_f$, kun $Z = 1$. Kuvaan 1 on piirretty suureen A^* riippuvuus kevennetyn räjähdysyksen ylipaineesta $(P_f - P_a)/P_a$ kolmella paineen P_m arvolla: $P_m = 2P_a$, $3P_a$ ja $5P_a$. Kaavan (43) antamat riippuvuudet on piirretty pisteviivalla, kaavan (45) antamat katkoviivalla ja numeerisen ratkaisun käyrät yhtenäisellä viivalla.

Kuten edellä todettiin, kaava (43) yliarvioi suuretta A^* sitä enemmän mitä suurempi kevennetyn räjähdysyksen ylipaine on. Kaava (45) on saatu katkaisemalla sarja positiiviseen termiin, joten sekin yliarvioi suuretta A^* , ei kuitenkaan kovin paljon. Kuvassa 1 käyrät on piirretty vain alueella, jossa virtaus paineenkevennysaukossa on alikriittinen. Virtaus on kriittinen, kun

$$\frac{P_f}{P_a} \geq \left(\frac{\gamma_u + 1}{2}\right)^{\frac{\gamma_u}{\gamma_u - 1}} \quad (52)$$

Koska $\gamma_u = 1,4$, kaavan (52) suhde on 1,89 ja virtaus on kriittinen, kun $(P_f - P_a)/P_a \geq 0,89$.

LÄHDELUETTELO

CPR 1992. Methods for the calculation of physical effects. Second edition. Voorburg: The Director-General of Labour, Committee for the Prevention of Disasters. 390 s. (CPR 14E.) ISSN 0921-9633.

Epstein, M. ym. 1986. Estimation of peak pressure for sonic-vented hydrocarbon explosions in spherical vessels. Combustion and Flame, vol. 66, s. 1–8.

Leung, J. ym. 1994a. Vent sizing for chlorine dioxide decomposition in low-strength tanks. Teoksessa: 80th Annual Canadian Pulp and Paper Association Meeting, Montreal, Feb. 1–2, 1994. Proceedings, s. A129–A132.

Leung, J. ym. 1994b. Pressure relief requirements for chlorine dioxide decomposition in storage and process vessels. Teoksessa: 1994 International Pulp Bleaching Conference, Vancouver, June 13–16, 1994. Posters, s. 129–132.

Swift, I. & Epstein, M. 1987. Performance of low-pressure explosion vents. Plant/Operations Progress, vol. 6, no. 2, s. 98–105.