

Tampereen ammattikorkeakoulu
Kemiantekniikan koulutusohjelma
Heikki Paukkunen

Opinnäytetyö

Tutkimus kemiallisista lämpöpakkauksista

Työn ohjaaja: DI Torolf Öhman
Työn tilaaja: TAMK
Tampere 12/ 2010

Tekijä	Heikki Paukkunen
Nimi	Tutkimus kemiallisista lämpöpakkauksista
Sivumäärä	33 sivua
Valmistumisaika	12/2010
Työn ohjaaja	DI Torolf Öhman
Työn tilaaja	TAMK

TIIVISTELMÄ

Tarkoituksena oli tutkia markkinoilta löytyviä kemialliseen reaktioon perustuvia lämpöpakkauksia ja kemikaaleja, jotka reagoivat kiivaasti veden kanssa muodostaen paljon lämpöä. Haluttujen lämmityspakkausten piti lämmittää kehoa ainakin 15–30 minuuttia ja viivyttää hypotermian syntymistä.

Työssä tutkittiin natriumasettaatti- ja rautajauhelämpöpakkauksia yksinkertaisilla laboratoriotesteillä. Lisäksi kerrottiin yleisesti poltetusta kalkista ja alumiinikloridista, ja pohdittiin mahdollisia parannuskeinoja rautajauhelämpöpakkauksiin.

Tutkitut markkinoilta löytyvät lämpöpakkaukset eivät vastanneet odotuksia. Sekä natriumasettaatti-pakkauksissa että rautajauhelämpöpakkauksissa oli heikkouksia, joiden takia pakkaukset eivät ole sellaisenaan tarpeeksi tehokkaita auttamaan esimerkiksi veden varaan joutuneita kalastajia. Natriumasettaatti-pakkaukset lämpenivät todella nopeasti, mutta alijäähtyminen laukesi pakkasessa. Markkinoilla olevat rautajauhepakkaukset eivät toimineet veden alla kunnolla.

Rautajauhepohjaisen lämpöpakkauksen tuotekehittäminen on yksi vaihtoehto. Pakkausten pitää lämmetä paljon nopeammin ja toimia veden alla. Toisena vaihtoehtona on poltetun kalkin reaktio veden kanssa. Voimakkaasti eksotermistä reaktiota voi kokeilla vaihtoehtona lämpöpakkauksen lämmönlähteeksi. Kummassakin tapauksessa vaaditaan tarkempia laboratoriotestejä, teoreettisempaa pohdintaa ja lisää aikaa kemikaalien reaktioiden tutkimiseen. Poltetun kalkin jatkotutkimuksissa on mietittävä tarkoin myös turvallisuusseikkoja.

Avainsanat hypotermia, kemialliset reaktiot, korroosio, lämmitys

Writer	Heikki Paukkunen
Thesis	Research of Chemical Heating Packs
Pages	33 pages
Graduation time	December 2010
Thesis supervisor	DI Torolf Öhman
Co-operating Company	TAMK

ABSTRACT

The purpose of this thesis was to search for chemical heating packs. The heat of the packs comes from an exothermic reaction. A suitable pack must warm body for at least 15 to 30 minutes to prevent hypothermia. In this thesis there is also some information about chemicals that form a lot of heat when they react with water.

The most heating packs found were based on supercooling of sodium acetate or rusting of iron powder. Packs were tested in laboratory conditions with simple experiments. The chemicals studied were calcium oxide (lime) and aluminium chloride.

Sodium acetate heat packs created rapidly heat. The problem was that supercooling went off when the pack was held in frost. Iron powder heat packs were too slow to form heat. They did not generate enough heat to help people in cold water.

Further research is required to develop more efficient iron powder based heating pack. Another option is to study and test the suitability of lime for heating element. There are many safety issues in using lime.

Keywords hypothermia, chemical reactions, corrosion, heating

Esipuhe

Suomessa on suuri tarve vaativissa oloissa toimivalle lämpöpakkaukselle. Tehokkaasti toimivaa lämpöpakkausta ei ole vielä markkinoilla. Ainoa keino onkin kehittää itse lämpöpakkaus, joka muodostaa nopeasti tarpeeksi lämpöä.

Opinnäytetyö on kirjoitettu jatkotutkimuksia silmällä pitäen. Olen yrittänyt kirjoittaa löytämäni tiedon yksinkertaiseen muotoon. Toivottavasti työni auttaa opiskelijoita, jotka jatkavat lämpöpakkausten tutkimista.

Opinnäytetyö ei olisi valmistunut ilman työn ohjaajan DI Torolf Öhmanin ja Tampereen ammattikorkeakoulun T&K-palveluiden projektipäällikkö Markku Oikaraisen tukea ja ideoita. Haluan kiittää myös laboratoriomestari Marja-Liisa Laaksosta, joka auttoi laboratoriotestien suunnittelussa ja järjestelyissä.

Tampereella marraskuussa 2010

Heikki Paukkunen

Sisällysluettelo

1 Johdanto	6
2 Hypotermia	7
3 Kemiallisten lämpöpakkauksien kemiaa.....	10
3.1 Alijäähtyminen	10
3.2 Metallien korroosio	11
3.3 Raudan ruostuminen.....	12
3.4 Metallien jännitesarja	14
4 Lämpöpakkaukset	15
4.1 Natriumasetaatti-lämpöpakkaus.....	15
4.2 Rautajauhepakkaukset	17
5 Laboratoriokokeet ja niiden tulokset	20
5.1 Asetaatti-lämpöpakkaustestit	20
5.2 Rautajauhetestit.....	23
6 Alumiinikloridi	26
7 Poltettu kalkki	27
8 Päätelemät ja parannusehdotukset	29
8.1 Asetaatti-lämpöpakkaukset.....	29
8.2 Rautajauhelämpöpakkaukset	30
8.3 Parannuskeinoja.....	30
8.4 Poltettu kalkki ja alumiinikloridi	32
Lähteet.....	33

1 Johdanto

Suomessa on kymmeniä tuhansia järviä ja Itämeri on tärkeä monille kalastajille, veneilijöille ja sukeltajille puhumattakaan tuhansista laivamatkustajista, jotka matkustavat Itämeren aalloilla joka viikko. Talvi on täällä pitkä ja vedet kylmiä suuren osan vuodesta. Kylmän veden varaan jouduttaessa elinajanodote on erittäin lyhyt, vaikka käyttää pelastusliiviä (Hypotermia). Pinnalla pysyminen ei riitä. Hypotermia syntyy kehoon todella nopeasti.

Estonian onnettomuudessa vuonna 1994 aluksella olleista 989 ihmisestä selviytyi vain 137. Pelastuslautoille pääsi 160 ihmistä, joista noin 20 ihmistä kuoli hypotermiaan. Vaikka selviytyi pelastuslautalle, ei silti välttämättä säilynyt hengissä. Ilman lämpötila oli 8–12 °C ja pintaveden lämpötila oli onnettomuuden aikaan 10–13 °C. (Loppuraportti Itämerellä...)

Kylmemmissä olosuhteissa eloonjääneitä olisi ollut varmasti vielä vähemmän. Tästä syystä Suomessa on erityinen tarve lämpöpakkauksille, jotka pitävät ihmisen hengissä pidempään veden varaan joutuessa.

Opinnäytetyön tarkoituksena on antaa kuva markkinoilla jo olevista kemiallisista lämpöpakkauksista ja niiden toimintatavoista. Lisäksi työssä kerrotaan hypotermiasta, lämmityspakkausten lisäkehittämisessä huomioon otettavista seikoista ja mielenkiintoisista kemikaaleista, joiden käyttökelpoisuutta lämmityspakkausissa täytyy tutkia lisää.

2 Hypotermia

Kun ihmisen elimistö altistuu matalille lämpötiloille ja jäähtyy voimakkaasti, syntyy hypotermia. Jäähtyminen voi tapahtua monilla eri tavoilla ja se voi aiheuttaa hyvin erityyppisiä fysiologisia tiloja. (Alaspää, Kuisma, Rekola & Sillanpää (1999, 365–370)

Elimistön lämmönsäätely jakautuu kuori- ja ydinosaan. Kuorikerroksessa ovat iho, rasvakudos, lihakset ja raajat. Kuorikerros estää jäähtymistä pintaverenkiertoa vähentämällä. Kehon ydinosissa lämmönsäätely tapahtuu sydämen, keuhkojen, aivojen ja sisäelinten aineenvaihdunnan kiihtymisenä, jolloin vapautuu lämpöä. (Alaspää ym. (1999, 365–370)

Normaalisti ihmisen ruumiin peruslämpö on noin 37 °C. Lämpöä poistuu elimistöstä säteilynä ja suorana johtumisena kiinteään aineeseen tai esimerkiksi tuuleen ja veteen, jolloin lämmönhukka lisääntyy oleellisesti. Ihmisen keho pyrkii säilyttämään ydinlämmön tasaisena ihon verisuonia supistamalla. Tällöin pintakudosten kautta tapahtuva jäähtyminen vähenee. Lihasvärinä tuottaa myös lämpöä. (Alaspää ym. (1999, 365–370)

Vanhukset, lapset ja alkoholistit ovat erityisen alttiita hypotermialle. Vanhuksilla on ohentunut rasvakerros ja vähentynyt lihasmassan määrä. Pienillä lapsilla on suhteessa suuri ihon pinta-ala eivätkä lapset pysty vielä tuottamaan lihasvärinällä lämpöä yhtä hyvin kuin aikuiset. Kroonisilla alkoholisteilla on heikko ravitsemustila, joka heikentää lämmöntuottoa. Alkoholisteilla on myös usein muita lämmöntuottokykyä heikentäviä sairauksia. (Alaspää ym. (1999, 365–370)

Hypotermia eli alilämpöisyys tarkoittaa elimistön ydinlämpötilan laskemista alle 35 °C:n. Tällöin on kyseessä lievä hypotermia ja alkaa esiintyä tajunnan tilan häiriöitä. Oireina ovat stressihormonien erityksestä johtuvat voimakas palelu, lihasvärinä, sekavuus, virtsanerityksen lisääntyminen ja sykkeen sekä hengityksen kiihtyminen. (Hypotermia eli alilämpöisyys.)

Kun ihmisen ydinlämpötila laskee lisää (32 °C–29 °C), paleleminen ja vilunväristykset alkavat yleensä vähetä. Silloin puhutaan kohtalaisesta hypotermiasta. Muita oireita ovat aivotoiminnan heikkeneminen, mikä näkyy liikkeiden jäykistymisenä, puheen sekavuutena ja pupillien laajentumisena. (Hypotermia eli alilämpöisyys.)

Vaikeassa hypotermiassa ihmisen ruumiin lämpötila laskee alle 29 asteen. Tästä seuraa tajuttomuus ja lämpötilan laskiessa edelleen hengityksen lamaantuminen sekä sydämen sykkeen laskeminen huomattavan alhaiseksi. (Hypotermia eli alilämpöisyys.)

Hypotermia voi iskeä lämpimässäkin vedessä. Kylmässä vedessä alilämpöisyys syntyy jo lyhyen ajan kuluttua. Taulukossa 1 on esitetty, kuinka nopeasti hypotermia syntyy erilämpöisissä vesissä.

Taulukko 1. Veden lämpötila ja hypotermian syntyminen (Hypotermia)

Veden lämpötila	Uupumiseen tai tajuttomuuteen johtava aika	Kuolemaan johtava aika
0 °C	Alle 15 min	15–45 min
0–5 °C	15–30 min	30–90 min
5–10 °C	30–60 min	1–3 h
10–15 °C	1–2 h	1–6 h
15–21 °C	2–7 h	2–40 h
21–27 °C	3–12 h	3 h -->

Kuten taulukosta näkyy, kylmässä vedessä hypotermia syntyy todella nopeasti. Kesäisissä veden lämpötiloissakin hypotermia voi syntyä jo kahden tunnin päästä veden varaan joutumisesta. Pelastustoimet voivat kestää isoissa onnettomuuksissa monia tunteja, ja pienissäkin onnettomuuksissa avun paikalle saaminen voi kestää kauan. Näin kävi esimerkiksi Estonian onnettomuudessa. (Loppuraportti Itämerellä...)

3 Kemiallisten lämpöpakkauksien kemiaa

3.1 Alijäähtyminen

Alijäähtyminen tarkoittaa tilannetta, jossa aine pysyy jäätyessään väliaikaisesti nesteenä, vaikka se on alittanut jähmettymispisteensä. Siten esimerkiksi ilmakehän paineessa puhdas nestefaasissa oleva vesi on alijäähtynyttä, jos sen lämpötila on alle 0 °C. (Seppälä, Saari & Lampinen (2008, 6)

Alijäähtyneenä neste on niin sanotusti metastabiilissa tilassa, jonka pysyvyyttä ei voida täsmällisesti ennustaa. Pienikin muutos palauttaa nesteen takaisin normaaliin, kiinteään olomuotoon. Kun nesteen kiteytyminen käynnistyy, pyrkii neste-kideseos kohti pysyvämpää olotilaa eli termodynaamista stabiilia tasapainofaasimuutoslämpötilaa kohti. Neste-kideseoksen lämpötila lähtee siis nousuun. Monilla nesteillä, kuten vedellä, tämä lämpötilan muutos on äkillistä ja faasimuutosvaiheessa kiteytymisrintama etenee nopeasti. Nopeus vaihtelee suuresti tarkasteltavan nesteen ja sen alijäähtymisasteen mukaan. (Seppälä ym. (2008, 6)

Alijäähtynyt tila voi säilyä nesteessä vuosiakin ja joissakin tapauksissa nesteeseen voi kohdistaa kohtuullisen suuria mekaanisia häiriöitä ilman kiteytymisen käynnistymistä. (Seppälä ym. (2008, 6)

3.2 Metallien korroosio

Korroosio tarkoittaa materiaalien ympäristön vaikutuksesta tapahtuvaa syöpymistä. Se jaetaan kemialliseen ja sähkökemialliseen korroosioon. Kemiallisessa korroosiossa tapahtuu hapettumis-pelkistymisreaktioita, ja sähkökemiallisessa korroosiossa reagoivat aineet eivät ole suorassa kosketuksessa toisiinsa. Kuitenkin korroosioiden ero on erittäin häilyvä. Kosteissa oloissa korroosio tulkitaan usein sähkökemialliseksi. Kuivissa oloissa ja korkeissa lämpötiloissa tapahtuva syöpyminen on kemiallista korroosiota. (Antila, Karppinen, Leskelä, Mölsä & Pohjakallio (2008, 177–213)

Metallien sähkökemiallinen korroosio on prosessi, jossa on monta mikroskooppisen pientä sähköparia. Metalliatomit menettävät prosessissa sidoselektronejaan. Sähkökemiallinen korroosio tarvitsee käynnistyäkseen elektrodit hapettumiselle ja pelkistymiselle, metallijohtimen sekä elektrolyytin, joka on liikkumiskykyisiä ioneja sisältävä liuos. Korroosiota ei synny, jos systeemi ei muodosta suljettua virtapiiriä. (Antila ym. (2008, 177–213)

Elektrodia, jolla tapahtuu hapettumisreaktio, sanotaan anodiksi. Pelkistysreaktion elektrodia sanotaan katodiksi. Elektrolyytinä voi olla ilmasta tiivistyvä kosteus, merivesi, prosessiliuos, kostea maaperä tai kostea betoni. Usein kuitenkin elektrolyytinä on suolan tai hapon vesiliuos. Täysin puhdas vesi on huono elektrolyytti, koska se ei johda hyvin sähköä eikä se sisällä aineita, jotka voisivat reagoida katodireaktiossa. (Antila ym. (2008, 177–213)

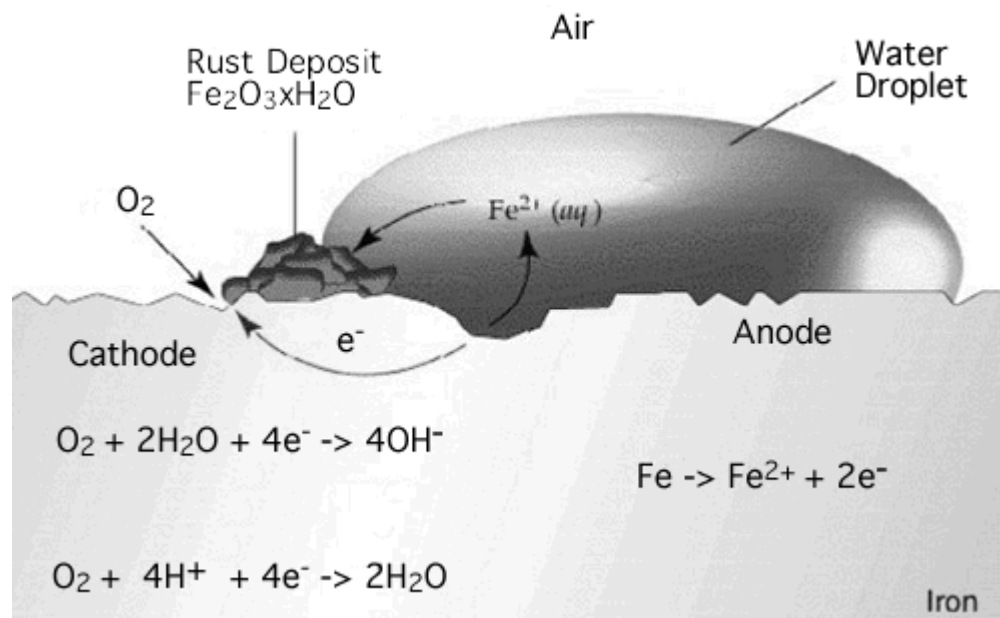
Kahden eri potentiaalissa olevan metalliosan välille muodostuu niin sanottu korroosiopari. Metalliosat voivat olla samaa tai kahta eri metallia. Metallien pinnalla on erilaisia potentiaaleja, koska elektronit jakautuvat epätasaisesti, minkä aiheuttavat esimerkiksi epäpuhtaudet, jännitykset ja kidevirheet. (Antila ym. (2008, 177–213)

Ajavana voimana korroosiossa on metallien pyrkimys minimienergiaan. Puhtailla metalleilla on korkeampi energia kuin yhdisteillä, joista metallit on valmistettu. Tämän takia useimmat metallit eivät esiinny luonnossa puhtaina alkuaineina. (Antila ym. (2008, 177–213))

3.3 Raudan ruostuminen

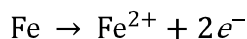
Syöpyvä raudan kohta toimii anodina, joka hapettuu ioneiksi. Hapettumisessa syntyvät ionit joko liukenevat elektrolyyttiin tai jäävät kiinteän oksidin tai suolan osaksi metallin pinnalle. (Antila ym. (2008, 177–213))

Raudan ruostuminen ja ilmiössä tapahtuvat reaktiot on esitetty kuviossa 1.

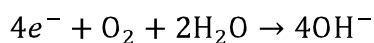


Kuvio 1. Ruostuminen (Electrical Cells and Batteries)

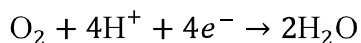
Raudan ruostumisen anodireaktiossa rauta-atomit hapettuvat rauta(II)-ioneiksi:



Tämän jälkeen neutraaleissa ja emäksisissä vesiliuoksissa rauta-atomeista irronneet elektronit reagoivat hapen ja veden kanssa katodireaktiossa. Happi pelkistyy ja syntyy hydroksidi-ioneja (Antila ym. (2008, 177–213):



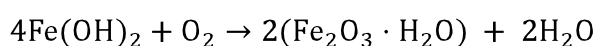
Happamissa olosuhteissa katodireaktio on (Antila ym. (2008, 177–213):



Anodi- ja katodireaktiot tapahtuvat aina samanaikaisesti ja samalla nopeudella. Hitaampi reaktio määrää nopeuden. Anodi- ja katodireaktioiden summa on periaatteessa kokonaisreaktio. Hydroksidi-ionit reagoivat rauta(II)-ionien ja vedessä olevan hapen kanssa muodostaen rautaoksidia (Antila ym. (2008, 177–213):



Lopullisesti ruoste muodostuu rautaoksidin reagoiessa hapen kanssa (Antila ym. (2008, 177–213):



3.4 Metallien jännitesarja

Metalleilla on erilainen taipumus reagoida hapettumis-pelkistymisreaktioissa. Metallit on asetettu järjestykseen hapettumiskykynsä mukaan heikoimmasta hapettimesta vahvimpaan hapettimeen. Metallien jännitesarja on

Li, K, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, **H**, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au.
(Antila ym. (2008, 177–213))

Epäjalot metallit, jotka sijaitsevat vedyn vasemmalla puolella, luovuttavat helposti elektronejaan ja esiintyvät luonnossa vain yhdisteinä. Vedyn oikealla puolella sijaitsevat jalot metallit eivät hapetu helposti ja ne voivat olla luonnossa puhtaana metallina. Kun metalli joutuu kosketuksiin itseään jalomman metallin kanssa, epäjalompi metalli hapettuu ja pelkistää jalomman metallin ionit metallimuotoon. (Antila ym. (2008, 177–213))

Jännitesarjan mukaan eniten vasemmalla olevan litiumin ioneilla on pienin pyrkimys pelkistyä metalliksi. Oikealla jännitesarjassa sijaitseva kulta taas hapettuu vaikeimmin ja pelkistyy helpoimmin. (Antila ym. (2008, 177–213))

Jos esimerkiksi rauta joutuu sähkökemiallisesti kosketuksiin sitä jalomman metallin, kuten tinan, kanssa, jalompi tina edistää raudan hapettumista. (Antila ym. (2008, 177–213))

4 Lämpöpakkaukset

4.1 Natriumasettaatti-lämpöpakkaus

Natriumasettaatti ($C_2H_3NaO_2$) on etikkahapon natriumsuola. Natriumasettaattista valmistettavia lämpöpakkauksia käytetään muun muassa käsien lämmittämiseen. Kidevedettömänä natriumasettaatti on valkoista, kiteistä ja hygroskooppista jauhetta. Myrkyttömänä aineena sitä käytetään myös ruokien säilöntäaineena. (Tietoa Hiitti lämpöpakkauksista)

Pakkaukset on päällystetty esimerkiksi polyvinyylidikloridin (pvc) ja polyamidin (pa) muoviseoksella. Sisältönä on neste, jossa on natriumasettaattia, agar-agaria, alkoholia ja tislattua vettä. (Tietoa Hiitti lämpöpakkauksista)

Eräs tällainen asettaatti-lämpöpakkaus on esitetty kuviossa 2.



Kuvio 2. Natriumasettaatti-lämpöpakkaus

Pakkaukset saadaan käyttövalmiiksi keittämällä niitä kiehuvaan veteen ainakin 10 minuuttia ja antamalla pakkausten jäähtyä huoneenlämpöön. Silloin natriumasettaattivesiseos on nestemäistä ja ylikylläistä. Käyttövalmis pakkaus on alijäähdytetty, ja siksi se säilyy nestemäisenä huoneenlämmössä, vaikka normaalisti seos on huoneenlämmössä kiinteää. (Tietoa Hiitti lämpöpakkauksista)

Pakkauksen lämpeneminen perustuu veden ja natriumasettaatin kiteytymisestä vapautuvaan lämpöön. Reaktio käynnistyy pientä teräslevyä kääntämällä, jolloin muutama molekyyli kiteytyy. Kiteytyminen leviää koko pakkaukseen lämpötilan noustessa nopeasti lähelle natriumasettaatin trihydraatin sulamislämpötilaa, joka on 58 °C. Pakkaus on kuumimmillaan ihoa ärsyttävä. Siksi herkkä iho on syytä suojata esimerkiksi ohuella kankaalla. Natriumasettaatin trihydraatin kiteytymisestä saatava lämpömäärä on 264–289 kJ/ kg. (Tietoa Hiitti lämpöpakkauksista)

Lämpöpakkaus muuttuu natriumasettaatin trihydraatin kiteytyessä kovaksi ja taipumattomaksi kimpaleeksi. Pakkauksen saa palautettua käyttövalmiiksi keittämällä. Keittämisessä on hyvä muistaa, että täysi käyttölämpö saadaan aikaiseksi vasta, kun jokainen kide on sulanut nesteeksi. Pakkauksen on myös annettava jäähtyä rauhassa. Käyttökelpoisena tuote säilyy noin 100 käyttökertaa.

Natriumasettaatti-lämpöpakkauksia myydään monina eri kokoina. Saatavilla on myös sellaisia yhteensopivia tuotteita kuin esimerkiksi lämpöviitta, jossa on lämpöpakkaukselle suunniteltu tasku. Lämpöviitta on esitetty kuviossa 3.



Kuvio 3. Lämpöviitta (Heat-It -lämpötuotteet & kylmäsuojaus)

Natriumasetaatti-lämpöpakkauksia käyttävät muun muassa

- sairaalat
- sairaankuljetus
- sukeltajat
- puolustusvoimat
- pelastuslaitokset
- yksityiset henkilöt (Tietoa Hiitti lämpöpakkauksista).

4.2 Rautajauhepakkaukset

Markkinoilla on monia erilaisia lämpöpakkauksia, joiden lämpeneminen perustuu raudan korroosiosta eli ruostumisesta vapautuvaan lämpöenergiaan.

Rautajauhepakkauksia käytetään käsien lämmittämiseen talvella tai esimerkiksi sukkeltaessa ja trooppisten kalojen kuljetuspussien lämmitykseen.

Rautajauhelämpöpussi on esitetty kuviossa 4.



Kuvio 4. Rautajauhelämpöpakkaus

Lämpöpakkaukset aktivoituvat, kun ne otetaan ulos tiiviistä muovista ja annetaan reagoida ilman hapen kanssa, jolloin ruostuminen alkaa.

Pakkaus on huokoista, ilman läpäisevää kuitua. Sen sisällä on rautajauhetta, aktiivihiihtä, suolaa ja vettä. Lisäksi pakkauksiin on voitu laittaa esimerkiksi selluloosaa, vermikuliittiä (mineraali) tai belmiliittiä. Pakkaukset ovat pieniä jauhepusseja, joten niitä on mahdollista muotoilla. Jauhe paisuu hieman lämmitessään, mikä on huomioitu pakkauksissa. Muovattavuus siis säilyy ja pusseihin mahtuu ilmaa reaktion loppuun asti.

Pääraaka-aine rautajauhe ei ole kallista eikä koko pakkauksen hintakaan nouse korkeaksi. Esimerkiksi kokeissa käyttämäni Pro Spot -pakkaus maksoi alle euron kappaleelta.

Ruostuminen alkaa, kun ilmassa oleva happi pääsee kuitukankaan läpi. Hienoksi jauhettu rauta alkaa ruostua nopeasti, kun vesi, aktiivihiili ja suola katalysoivat reaktiota. Reaktio alkaa hitaasti, ja huomattavaa lämpöä alkaa kehittyä vasta noin tunnin kuluttua aktivoinnista. Reaktio jatkuu eri pakkauksissa kuudesta tunnista jopa moniin kymmeneen tunteihin.

Seuraavassa on kahden rautajauhelämpöpakkauksen teknisiä tietoja. Muutkin samantyyppiset lämpöpakkaukset markkinoilla ovat lähes samanlaisia.

Aqua Pack – Tropical Fish Shipping Warmer

- Sisältö: rauta (58 %), aktiivihiili (7 %), belmiliitti (14 %), suola (3 %) ja vesi (18 %)
- Maksimilämpötila: 43 °C
- Keskilämpötila: 21 °C
- Lämmön kesto: 24 h
- Paino: 67 g

Hot Spot – Hot Pad

- Sisältö: rauta, vesi, selluloosa, vermikuliitti ja aktiivihiili
- Maksimilämpötila: 68 °C
- Lämmön kesto: 6 h
- Paino: 34 g

5 Laboratoriokokeet ja niiden tulokset

5.1 Asetaatti-lämpöpakkaustestit

Kuvion 4 natriumasetaatti-lämpöpakkausta testattiin yksinkertaisella kokeella, jossa lämpöpakkaus lämmitti vettä eristetyssä laatikossa. Lämpötila mitattiin Vernier LabQuest -laitteella (kuvio 5) ja siihen asennettavilla lämpötila-antureilla. LabQuest on niin sanottu ”loggaava” mittari. Se tallentaa mittausdatan laitteen muistiin automaattisesti.



Kuvio 5. Vernier LabQuest

Kokeen tuloksista saatiin laskettua pakkauksen antama lämpömäärä kaavalla 1 (Mäkelä, Soininen, Tuomola & Öistämö (2005, 107)

$$Q = m \cdot c_p \cdot \Delta t \quad (1)$$

jossa m on massa, c_p on ominaislämpökapasiteetti ja Δt on lämpötilaero.

Kokeessa asetaatti-lämpöpakkaus laitettiin veteen, joka oli tiiviissä styroksilaatikossa. Vettä oli 3 desilitraa. Lämpöpakkaus painoi 120 grammaa. Veden ominaislämpökapasiteetti on $4,19 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot ^\circ\text{C}}$.

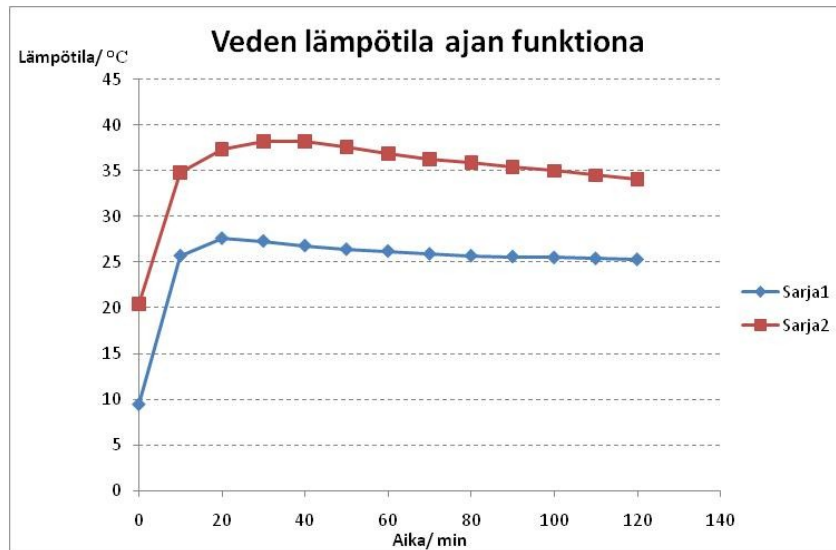
Mittauksista saatiin samankaltaisia tuloksia. Ne on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1. Asetaatti-pakkauksen testitulokset

Aika/min	Lämpötila/ °C	
	1.	2.
0	9,5	20,4
10	25,7	34,8
20	27,6	37,4
30	27,3	38,2
40	26,8	38,2
50	26,4	37,6
60	26,2	36,9
70	25,9	36,3
80	25,7	35,9
90	25,6	35,4
100	25,5	35
110	25,4	34,5
120	25,3	34,1

Alkulämpötila ei vaikuta lämpötilaeron suuruuteen, niin kuin ei pitäisikään.

Kummassakin mittauksessa lämpötilaeroksi saatiin $\Delta t = 18\text{ °C}$. Samat tulokset ovat graafisessa muodossa kuviossa 6.



Kuvio 6. Tulokset graafisesti

Kuten kuvaajasta näkyy, vesi oli lämpimimmillään 20–40 minuutin välillä.

Huomattavaa on myös lämpötilan jyrkkä nousu heti alussa, mistä näkee kiteytymisreaktion nopeuden.

Kun Δt tiedetään, voidaan laskea lämpöpakkauksen antama lämpömäärä kaavalla 1.

$$Q = m \cdot c_{p,vesi} \cdot \Delta t = 0,3 \text{ kg} \cdot 4,19 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{°C}} \cdot 18\text{°C} = 22,68 \text{ kJ} \quad (1)$$

Kokeessa käytetty natriumasettaatti-lämpöpakkaus painoi noin 120 grammaa. Siitä saadaan natriumasettaatin antama lämpömäärä kilogrammaa kohti, joka on:

$$Q = \frac{22,68 \text{ kJ}}{0,1214 \text{ kg}} = 186,82 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \approx 190 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

5.2 Rautajauhetestit

Rautajauhelämpöpakkausten testauksessa käytettiin samaa menetelmää kuin asettaattilämpöpakkausten testauksessakin. Pakkaukset siis upotettiin eristetyssä laatikossa olevaan veteen. Rautajauhe reagoi ilman hapen kanssa, mutta ei niinkään vedessä olevan hapen kanssa. Kokeissa ei havaittu huomattavaa lämmön nousua vedessä. Pakkaukset siis ”tukehtuivat” veden alla.

Lisäksi LabQuestilla testattiin, kuinka nopeasti rautajauhelämpöpakkausten pintalämpötila kohosi huoneenlämmössä, kun ilman happea oli saatavilla, ja kuinka korkea oli maksimilämpötila. Hot Spot -lämpöpakkaus oli testatuista rautajauhepakkauksista paras. Pakkauksessa sanottiin, että se synnyttää 68 °C:n lämpötilan. Tulokset Hot Spot -lämpöpakkauksesta on esitetty taulukossa 2.

Taulukko 2. Pintalämpötilan muutos

Aika/ h	Pintalämpötila/ °C
0	28,9
0,2	34,9
0,4	37,9
0,6	39,3
0,8	39,9
1	40,3
1,2	40,6
1,4	40,8
1,6	40,9
1,8	41,1
2	41,5
2,2	41,6
2,4	41,5
2,6	41,5
2,8	41,4
3	41,4
3,2	41,4
3,4	41,6
3,6	41,4
3,8	41,5
4	41,3
4,4	41
4,8	40,8
5,2	40,5
5,6	40,3
6	40

Pintalämpötilan maksimiarvo oli 41,6 °C. Se saatiin, kun pakkauksen aktivoinnista oli kulunut 2,2 h ja 3,4 h. Kun lämpötila oli saavuttanut huippunsa, suurta muutosta ei tullut kuuden tunnin mittauksen aikana. Kuitenkin huippulämpötila osui selvästi ensimmäisen kuuden tunnin sisään. Hot Spot -lämpöpakkauksen tiedoissa luvattiin 68 °C:n lämpötila, mutta testeissä tästä lämpötilasta jäätiin kauas. Lämpötilan kesto oli sen sijaan vähintään pakkauksessa luvattu kuusi tuntia.

6 Alumiinikloridi

Alumiinitrikloridi (AlCl_3) on valkoista tai kellertävää, syövyttävää jauhetta. Sitä syntyy, kun alumiini reagoi kloorin kanssa tai kun alumiini liukenee suolahappoon (HCl).

Alumiinikloridi on hygroskooppinen aine eli se imee ilmasta kosteutta itseensä.

Alumiinikloridin ja veden reagoiessa keskenään muodostuu suolahappoa. Reaktio on erittäin kiivas ja voimakkaasti eksotermisen. (OVA-ohje: Alumiinikloridi)

Alumiinikloridin ja veden reaktiossa syntyy jopa 2800 kJ/ kg lämpöä. (Enthalpy of Hydration)

Alumiinikloridi syövyttää useimpia metalleja kosteissa olosuhteissa ja on siten myös voimakkaasti ihoa ärsyttävä aine. Sen pH on 2,4 (100 g/l vesiliuos). Suomessa alumiinikloridia käytetään vedenkäsittelykemikaalina, antiperspiranttina deodoranteissa, lääkeaineissa ja öljyteollisuuden katalyyttinä. (OVA-ohje: Alumiinikloridi)

Alumiinikloridia ei luokitella ympäristölle vaaralliseksi aineeksi, mutta reaktiossa veden kanssa muodostuva suolahappo on erittäin haitallista ympäristölle. Muun muassa veden pH ei saa madaltua alle 5,5:n, jotta kalat ja muut vesieliöt eivät vahingoitu. (OVA-ohje: Alumiinikloridi)

Alumiinikloridi täytyy varastoida happoa kestävään tiiviiseen säiliöön kuivissa ja viileissä olosuhteissa. Aine paakkuuntuu, jos sitä säilyttää yli kuusi kuukautta. Varastoinnissa alumiinikloridi luokitellaan vaaralliseksi kemikaaliksi. (OVA-ohje: Alumiinikloridi)

7 Poltettu kalkki

Poltettu kalkki tai sammuttamaton kalkki eli kalsiumoksidi (CaO) on emäksistä, kiteistä ja valkoista jauhetta. Sen pH on noin 13. Voimakkaan emäksisyyden takia aine on todella syövyttävää. Alumiinikloridin tavoin poltettu kalkkikin on hydroskooppista ja siten reagoi kiivaasti veden kanssa. Reaktiossa CaO kuumenee voimakkaasti ja turpoaa puuroksi, joka muuttuu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -jauheeksi. Tällöin muodostuu eksotermisessä reaktiossa kalsiumhydroksidia eli sammutettua kalkkia. (Poltettu ja sammutettu kalkki)

Reaktiossa vapautuu 1155 kJ/ kg lämpöä. (Product Safety Data Sheet)

Reaktio veden kanssa vapauttaa huomattavan paljon lämpöä, jopa niin paljon, että paperi, puu, kangas, muovi tai muu palava materiaali saattaa syttyä. Reaktiotuotteen eli kalsiumhydroksidin vesiliuos on keskivahva emäs. Reaktiossa ei synny edes vaarallisia myrkkyjä, koska kalsiumhydroksidia käytetään esimerkiksi muurauslaastissa. Kalsiumhydroksidikin voi aiheuttaa ärsytystä iholla, silmillä ja hengityselimissä. Poltettu kalkki on myös halpaa, ja sitä on saatavilla helposti, koska sitä käytetään monilla teollisuuden aloilla happojen neutraloimiseen, teräksenvalmistuksessa, malmien rikastamisessa, selluloosan tuotannossa sekä käyttö- ja jäteveden puhdistuksessa. (Poltettu ja sammutettu kalkki)

Kalsiumoksidia saadaan polttamalla kalkkikiveä (CaCO_3) 1100 °C:n lämpötilassa noin kuusi tuntia. Tämän jälkeen poltettu kalkki seulotaan ja jauhetaan hienoksi. Poltettu kalkki on varsin halpaa. (Poltettu ja sammutettu kalkki)

Suomessa kalsiumoksidia valmistetaan Kerimäellä, Lohjalla, Paraisilla, Lappeenrannassa ja Raahessa. Poltettua kalkkia käytetään esimerkiksi malmien rikastamisessa, kuivausaineena, jäteveden puhdistuksessa ja selluloosan tuotannossa. Reaktiivisuutensa vuoksi poltetun kalkin varastoinnissa on käytettävä säiliötä, jonka sisään ei pääse ilman kosteutta. (Poltettu ja sammutettu kalkki)

8 Päätelmät ja parannusehdotukset

8.1 Asetaatti-lämpöpakkaukset

Asetaattilämpöpakkaukset saattavat tuottaa tarpeeksi lämpöä, jotta niitä voitaisiin käyttää pelastusliiviin lämmityselementteinä. Kokeissa saatu 190 kJ/ kg on paljon pienempi arvo kuin kirjallisuudessa mainittu 264–289 kJ/ kg. Kokeet suoritettiin itse tehdyssä styroksilaatikossa, joka ei ollut tarpeeksi tiivis, vaikka lämpötila näytti kyllä pysyvän tasaisena. Lisäksi lämpöpakkaus ei ehkä ollut kunnolla ladattu eli kaikki molekyylit eivät olleet alijäähtyneessä tilassa. Kokeissa käytetty pakkaus oli tarkoitettu käsien lämmittämiseen ja jäisen auton oven lukon lämmittämiseen.

Metallilevy kytkinmekanismina oli kohtalaisen hyvä. Itse pakkaus on ladattuna pehmeä ja metallilevyn löytää ilman suurempia vaikeuksia. Kiireessä ja paniikissa sitä ei ole kuitenkaan helppo taittaa. Alijäähtyneen tilan pysyvyydestä ei ole tietoa. Pakkaus laukesi muutaman kerran jopa vahingossa.

Asetaattilämpöpakkausten positiivisina puolina voidaan mainita myrkyttömyys ja markkinoilla jo valmiina olevat useat sellaiset sovellukset kuin esimerkiksi lämpöviitta. Pakkaukset on helppo palauttaa käyttökuntoon keittämällä. Ne myös säilyvät kuin uusina monta käyttökertaa. Pakkausten hinta on koon ja käyttötarkoituksen mukaan muutamasta eurosta aina satoihin euroihin asti.

Suurimmaksi ongelmaksi asetaatti-lämpöpakkauksen kanssa muodostui alijäähtymiseen perustuva lämpöpotentiaali, joka näytti purkautuvan, kun pakkausta säilytettiin pienessäkin pakkasessa. Pakkaukset tulisi siis säilyttää talvella lämmitetyssä tilassa.

8.2 Rautajauhelämpöpakkaukset

Rautajauheen ruostumiseen perustuvia lämpöpakkauksia on paljon markkinoilla. Kaikki löydetty pakkaukset lämpenivät kuitenkin hitaasti eikä pakkausten maksimilämpötila noussut tarpeeksi korkeaksi, ei edes pakkauksen etiketin lupaamalle tasolle. Raudan ruostumisen nopeuttaminen katalyyteillä auttaisi varmasti aikaansaamaan nopeamman ja korkeamman lämmön. Monet pakkaukset tuottavat lämpöä jopa kokonaisen vuorokauden ajan, mikä ei ole tässä tapauksessa edes tarpeellista.

Raudan ruostumisreaktio ei näyttänyt enää jatkuvan puhtaan veden alla. Yhtenä syynä tähän on varmasti elektrolyytinä toimineen veden huono sähkönjohtokyky. Vesi rikkoi koetapauksessa virtapiirin ja ruostuminen loppui. Kokeet täytyy uusina käyttäen elektrolyytinä meri- ja järvivettä. Luonnon vesissä on aina enemmän suoloja kuin vesijohtovedessä.

Rautajauhelämpöpakkaukset voisivat olla vaihtoehto lämmityselementiksi, jos kehitetään tehokkaampi sekoitus, kuin markkinoilta löytyy. Se vaatii tarkempia tutkimuksia ja useita erilaisia laboratoriokokeita.

8.3 Parannuskeinoja rautalämpöpakkauksiin

Rautajauheen saa ruostumaan nopeammin monella tavalla. Vuosien saatossa on keksitty monia tapoja, jotta rauta ei ruostuisi niin nopeasti. Tässä käytetään niitä keinoja päinvastoin. Korroosiota ei synny, jos korroosiosysteemi ei muodosta suljettua virtapiiriä. Yksinkertaisin tapa on pienentää hiukkaskokoa, jolloin reaktiopinta-ala ja -nopeus kasvavat. Kemialliset reaktiot nopeutuvat myös lämpötilaa nostamalla. (Antila ym. (2008, 203–213)

Rauta tarvitsee palaakseen hydroksidi-ioneita, joita syntyy enemmän happamassa liuoksessa. Tämän takia erilaisten happojen lisäys nopeuttaa ruostumista, koska hapot luovuttavat vetyioneita, jotka hapettavat epäjalvoja metalleja, kuten rautaa. Jalot metallit tarvitsevat vahvemman hapettimen kuin vetyionin. (Antila ym. (2008, 203–213)

Jos rauta reagoi veden, hapen ja jalomman metallin kanssa, raudan ja jalomman metallin välille syntyy sähkökemiallinen pari. Rautaa jalommat metallit ovat koboltti, nikkeli, tina, lyijy, kupari, hopea, elohopea, platina ja kulta. Sähkökemiallisen parin negatiivisena napana toimii jalomman metallin läsnä ollessa rauta, joka syöpyy kosteissa olosuhteissa todella nopeasti. Rautaionit hapettuvat tällöin ja saostuvat ruosteeksi. (Antila ym. (2008, 203–213)

Autot ruostuvat helpommin talvella, kun teitä on suolattu ja suolainen vesi toimii raudan ruostumisessa elektrolyytinä. Rautajauheen sekaan voi laittaa erilaisia suoloja, jolloin reaktiossa mukana olevan veden sähkönjohtavuus kasvaa ja samalla ruostuminen nopeutuu. Esimerkiksi suolainen merivesi ja ilman epäpuhtaudet nopeuttavat ruostumista. Mitä suurempi on elektrolyytin ionikonsentraatio, sitä nopeammin rauta ruostuu. Kova vesi, jossa on paljon kalsium- ja magnesiumsuoloja, päinvastaisesti hidastaa korroosiota, koska metallin pinnalle muodostuu suojaavia kerrostumia. Myös rikkiyhdisteet ja kloridit lisäävät korroosiota. (Antila ym. (2008, 203–213)

8.4 Poltettu kalkki ja alumiinikloridi

Sekä poltettu kalkki että alumiinikloridi muodostavat reaktiossa veden kanssa huomattavan paljon lämpöä. Poltettu kalkki on vaarattomampi aine kuin alumiinikloridi. Sen takia näistä kahdesta kannattaa lämpöpakkauksien kehitystyössä keskittyä poltetun kalkin tutkimiseen. Alumiinikloridin ja veden reaktiossa syntyvä suolahappo on yksinkertaisesti liian syövyttävä kemikaali.

Lähteet

- Alaspää, Ari, Kuisma, Markku, Rekola, Leena & Sillanpää, Kirsi (toim.) 1999. Ensihoidon käsikirja. 2. painos. Tampere: Tammer-Paino Oy
- Antila, Anna-Maija, Karppinen, Maarit, Leskelä, Markku, Mölsä, Heini & Pohjakallio, Maija 2008. Tekniikan kemia. 10. painos. Helsinki: Edita Prima Oy
- Electrical Cells and Batteries. [www-sivu]. [viitattu 29.10.2010] Saatavissa: <http://www.splung.com/content/sid/3/page/batteries>
- Enthalpy of Hydration. [www-sivu]. [viitattu 10.11.2010] Saatavissa: <http://www.science.uwaterloo.ca/~cchieh/cact/applychem/hydration.html>
- Heat-It -lämpötuotteet & kylmäsuojaus. [www-sivu]. [viitattu 7.4.2010] Saatavissa http://www.heat-it.fi/web/tuotteet_hypotermia.php?shop_show_product=1&id=101&tuote_id=221
- Hypotermia eli alilämpöisyys. [www-sivu]. [viitattu 20.4.2010] Saatavissa: <http://www.poliklinikka.fi/?page=7808053&id=5325618>
- Hypotermia. [www-sivu]. [viitattu 20.4.2010] Saatavissa: http://www.itameriportaali.fi/fi/aranda/aranda_manuaali/fi_FI/hypotermia/
- Loppuraportti Itämerellä 28.9.1994 tapahtuneen matkustaja-autolautan kaatumisen tutkinnasta MV Estonia. [www-sivu]. [viitattu 25.9.2010] Saatavissa: <http://www.onnettomuustutkinta.fi/Etusivu/Tutkintaselostukset/Vesiliikenne/MVEstonia>
- Mäkelä, Mikko, Soininen, Lauri, Tuomola, Seppo & Öistämö, Juhani 2005. Tekniikan kaavasto. 5. painos. Hämeenlinna: Karisto Oy.
- Natriumasetatin kemikaalikortti. [www-sivu]. [viitattu 7.4.2010] Saatavissa <http://kappa.ttl.fi/kemikaalikortit/khtml/nfin0565.htm>
- OVA-ohje: Alumiinikloridi. [www-sivu]. [viitattu 10.9.2010] Saatavissa <http://www.ttl.fi/ova/alumiinikloridi.html>
- Poltettu ja sammutettu kalkki. [www-sivu]. [viitattu 23.10.2010] Saatavissa http://www.nordkalk.fi/poltettu_kalkki
- Product Safety Data Sheet. [pdf]. [www-sivu]. [viitattu 2.10.2010] Saatavissa <http://www.irishlime.com/pdfs/Quicklime%20MSDS.pdf>
- Seppälä, Ari, Saari, Kari & Lampinen, Markku J. Nesteiden alijäähtyminen ja ilmiön hyödyntäminen lämmön varastoimiseen. Tutkimus. Teknillinen korkeakoulu. Energiatekniikan laitos. Otaniemi 2008. [pdf]. [www-sivu]. Saatavissa: <http://www.motiva.fi/files/931/nesteiden-alijaahtyminen---raportti-156.pdf>
- Tietoa Hiitti lämpöpakkauksista. [www-sivu]. [viitattu 7.4.2010] Saatavissa <http://www.heat-it.fi/ajankohtaista.php?id=1191660956>