



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Int. Cl.³ B63C 11/28
F24J 1/04

Zgłoszono: 03.03.80 (P. 222435)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 13.03.81

Opis patentowy opublikowano: 15.12 1983

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej
" (1980)

Twórcy wynalazku: Adolf Fiałkiewicz, Stefan Kawiak, Zenon Michałowski

Uprawniony z patentu tymczasowego: Wyższa Szkoła Morska,
Gdynia (Polska)

Sposób chemicznego podgrzewania małych ilości mediów płynnych w ratownictwie zwłaszcza morskim

Przedmiotem wynalazku jest sposób chemicznego podgrzewania małych ilości mediów płynnych w ratownictwie zwłaszcza morskim.

Wynalazek dotyczy technologii chemicznego podgrzewania mediów płynnych w warunkach skrajnie trudnych, przy obniżonych temperaturach otoczenia, zwłaszcza w ratownictwie morskim.

Zasadniczym problemem w ratowaniu ludzi na morzu, zwłaszcza w obszarach subarktycznych jest zapewnienie poszkodowanym takich warunków, które umożliwiłyby rozbitkom przetrwanie do chwili nadejścia pomocy z zewnątrz. Czynnikiem decydującym o możliwościach przetrwania rozbitków znajdujących się na zbiorowych środkach ratunkowych jest szybkość utraty ciepła przez organizm. Jest faktem bezspornym, że duża utrata ciepła jest główną przyczyną śmierci osób przebywających w wodzie lub na zbiorowych środkach ratunkowych.

Skutecznym sposobem walki z nadmiernym oziębieniem a więc i ze skutkami z tego faktu wynikającymi jest podawanie rozbitkom ogrzanych płynów (np. wody) względnie ogrzewanie poszczególnych części ciała za pomocą zewnętrznego źródła ciepła. Dotyczy to zwłaszcza kończyn, które w niskich temperaturach otoczenia są szczególnie narażone na silne oziębienia aż do odmrożenia włącznie.

Zbiorowe środki ratunkowe wyposażone są w odpowiednie zestawy różnych materiałów, urządzeń i produktów żywnościowych, które umożliwiają rozbitkom przetrwanie pewnego okresu, w którym spodziewane jest nadejście pomocy z zewnątrz. Tak na przykład pneumatyczne tratwy ratunkowe wyposażone są w zasobniki, w których oprócz urządzeń sygnalizacyjnych i pomocniczych, znajdują się również środki odżywcze w postaci sucharów, cukierków słodowych i wody do picia. Woda ta znajduje się w metalowych puszkach o pojemności 0,5 dm³. W niskich temperaturach otoczenia może nastąpić skrzepnięcie wody i wówczas możliwość stopienia lodu i podgrzewania wody nawet do temperatury 30–40° ma istotne znaczenie dla rozbitków. Podobnie możliwości czasowego ogrzania ciała w szczególności kończyn może być również sprawą bardzo istotną dla utrzymania się przy życiu rozbitków przebywających na zbiorowych środkach ratunkowych, zwłaszcza w obszarze subarktycznym. Nie są znane proste sposoby pozwalające na „produkcowanie” energii cieplnej z wykorzystaniem egzotermicznych procesów fizykochemicznych.

Wynalazek powinien zapewnić możliwość uzyskania ciepła w drodze egzotermicznych procesów chemicznych.

Ze względu na niekorzystne warunki otoczenia w jakim sposób będzie stosowany winien on się charakteryzować: prostotą w praktycznym użyciu, niezawodnością działania oraz dużym stopniem bezpieczeństwa, tzn. stosowane procesy fizykochemiczne i substancje oraz produkty nie mogą wykazywać szkodliwego działania dla użytkowników.

W wyniku przeprowadzonego rozpoznania co do możliwości zastosowania różnych procesów, z których można otrzymać poważne ilości ciepła i które równocześnie spełniałyby wyżej podane wymagania, wytypowano do tego celu egzotermiczne procesy rozpuszczania niektórych substancji w wodzie. Z wielu substancji, jakie do tego celu można by użyć wybrano bezwodny chlorek glinu (AlCl_3), którego ciepło rozpuszczania i uwodnienia wynosi 326,8 kJ/mol. Wybór tego związku podyktowany był zarówno wyżej podanymi wymaganiami, jak również innymi względami np. ceną, dostępnością na rynku.

Ponieważ w wyniku uwodnienia chlorku glinu jednym z produktów jest chlorowódor, dlatego też ze względów bezpieczeństwa należy przeprowadzić jego eliminację na drodze zobojętnienia, co powoduje zwiększenie ilości ciepła w dość poważny sposób ponieważ do ciepła rozpuszczania chlorku glinu dochodzą dodatkowo efekty cieplne rozpuszczania substancji zobojętniającej oraz zobojętniania kwasu solnego. W oparciu o analogiczne przesłanki, na podstawie których dokonano wyboru podstawowej substancji (AlCl_3) do zobojętniania kwasu solnego wytypowano niżej podane substancje o odpowiednich ciepłach rozpuszczania: $\text{CaO} = 76,72$ kJ/mol, $\text{BaO} = 143,2$ kJ/mol, $\text{NaOH} = 42,27$ kJ/mol, $\text{KOH} = 53,49$ kJ/mol.

Istota chemicznego podgrzewania małych ilości mediów płynnych w ratownictwie zwłaszcza morskim według wynalazku polega na tym, że w celu uzyskania przyrostu temperatury około $\Delta T = 60^\circ$, odmierzoną ilość K/K — stanowi jednostkę masy — np. 1 kg/medium płynnego poddawane ogrzewaniu, umieszcza się w hermetycznym najlepiej kropło- i gazoszczelnym naczyniu, które zanurza się całkowicie w odmierzonej ilości równej 2K wody słodkiej lub morskiej w hermetycznym i korzystnie izotermicznym naczyniu. Następnie do naczynia z ilością 2K wody dodaje się zobojętniacza w postaci sproszkowanego tlenku wapnia CaO w ilości 0,10 K a następnie stopniowo wprowadza się reagent podstawowy — bezwodny chlorek glinu AlCl_3 w ilości 0,16 K i tak uzyskany zestaw poddaje się rozpuszczaniu i uwodnieniu w czasie około 15 minut, przy wywoływaniu ruchu wzajemnego reagentów najkorzystniej przez zmianę położenia zestawu.

W innym wykonaniu procesu stosuje się jako zobojętniacz tlenu baru BaO w postaci sproszkowanej i w ilości 0,23 K oraz reagent podstawowy — bezwodny chlorek glinu AlCl_3 w ilości 0,15 K. Jednakże w tym przypadku jednym z powstających produktów procesu jest chlorek baru BaCl_2 sól dobrze rozpuszczalna w wodzie i szkodliwa dla organizmu ludzkiego, dlatego w celu jej wyeliminowania z układu reagującego należy dodatkowo wprowadzić do mieszaniny reagującej najkorzystniej siarczan sodu Na_2SO_4 w ilości 0,29 K w przeliczeniu na sól bezwodną. Siarczan sodowy utworzony w chlorkiem baru — siarczan baru, który jako sól trudnorozpuszczalna nie jest szkodliwy dla organizmu.

Podobnie jako substancję zobojętniającą można stosować wodorotlenek sodowy w granulach NaOH w ilości 0,14 K, oraz reagent podstawowy bezwodny chlorek glinu AlCl_3 w ilości 0,16 K lub wodorotlenek potasowy KOH w granulach w ilości 0,20 K i reagent podstawowy — bezwodny chlorek glinu AlCl_3 w ilości 0,15 K.

Przykład I. Sposób chemicznego podgrzewania małych ilości mediów płynnych w ratownictwie morskim polega na tym, że w celu uzyskania przyrostu temperatury około $\Delta T = 60^\circ$, odmierzoną ilość 500 g wody pitnej (w tym przypadku $K = 0,5$) poddawanej ogrzewaniu umieszcza się w hermetycznym (np. w blaszanej puszcze konserwowej) i następnie zanurza się całkowicie w wodzie słodkiej lub morskiej w ilości 100 g umieszczonej w hermetycznym, izotermicznym naczyniu. Do tego naczynia dodaje się zobojętniacz w postaci sproszkowanego tlenku wapnia CaO w ilości $0,1 \cdot 0,5 = 0,05$ kg = 50 g, a następnie reagent podstawowy bezwodny chlorek glinu AlCl_3 w ilości $0,16 \cdot 0,5 = 0,020$ kg = 80 g. Tak uzyskany zestaw poddaje się rozpuszczeniu i uwodnieniu w czasie około 15 minut przy wywoływaniu ruchu wzajemnego reagentów najkorzystniej przez zmianę położenia naczynia.

Przykład II. Sposób chemicznego podgrzewania małych ilości płynów w ratownictwie zwłaszcza morskim polega na tym, że w celu uzyskania przyrostu około $\Delta T = 60^\circ$ odmierzoną ilość wody pitnej (lub herbaty względnie kawy) w ilości 500 g poddawanej ogrzewaniu ($K = 0,5$) umieszcza się w hermetycznym naczyniu, które zanurza się całkowicie w wodzie słodkiej lub morskiej w ilości 1000 g umieszczonej w naczyniu hermetycznym dobrze izolowanym. Do tego naczynia dodaje się zobojętniacz w postaci sproszkowanego tlenku baru BaO w ilości $0,23 \cdot 0,5 = 0,115$ kg = 115 g. Następnie reagent podstawowy w postaci bezwodnego chlorku glinu $AlCl_3$ w ilości $0,15 \cdot 0,5 = 0,075$ kg = 75 g oraz siarczan sodowy Na_2SO_4 w ilości $0,29 \cdot 0,5 = 0,145$ kg = 145 g w przeliczeniu na sól bezwodną w celu eliminacji szkodliwego chlorku baru $BaCl_2$. Tak uzyskany zestaw poddaje się rozpuszczaniu i uwodnieniu w czasie około 15–20 minut przy wywoływaniu ruchu wzajemnego reagentów — najkorzystniej przez obracanie naczynia.

Przykład III. Sposób chemicznego podgrzewania małych ilości płynów w ratownictwie zwłaszcza morskim realizuje się w ten sposób, że w celu uzyskania przyrostu temperatury około $\Delta T = 60^\circ$, odmierzoną ilość wody pitnej (lub innego płynu do spożycia) w ilości 100 g ($K = 0,1$) poddawanej ogrzewaniu umieszcza się w hermetycznym naczyniu, które zanurza się całkowicie w wodzie słodkiej lub morskiej w ilości 200 g umieszczonej w naczyniu hermetycznym dobrze izolowanym. Do tego naczynia dodaje się zobojętniacz w postaci wodorotlenku sodu $NaOH$ granulowanego w ilości $0,14 \cdot 0,1 = 0,014$ kg = 14 g a następnie reagent podstawowy bezwodny chlorek glinu $AlCl_3$ w ilości $0,16 \cdot 0,1 = 0,016$ = 16 g. Tak uzyskany zestaw poddaje się rozpuszczeniu i uwodnieniu w czasie około 10 minut przy wywoływaniu wzajemnego ruchu reagentów — najkorzystniej przez obracanie.

Przykład IV. Sposób chemicznego podgrzewania małych ilości płynów w ratownictwie morskim realizuje się w ten sposób że w celu uzyskania przyrostu temperatury około $\Delta T = 60^\circ$, odmierzoną ilość wody pitnej (lub innego płynu służącego do spożycia) w ilości 250 g ($K = 0,25$) poddawanej ogrzewaniu umieszcza się w hermetycznym naczyniu, które zanurza się w wodzie słodkiej lub morskiej, w ilości 500 g umieszczonej w naczyniu hermetycznym dobrze izolowanym. Do tego naczynia dodaje się zobojętniacz w postaci granulowanego wodorotlenku potasu KOH w ilości $0,2 \cdot 0,25 = 0,05$ kg = 50 g oraz reagent podstawowy w postaci bezwodnego chlorku glinu $AlCl_3$ w ilości $0,15 \cdot 0,25 = 0,0375$ kg = 37,5 g. Tak uzyskany stan poddaje się rozpuszczeniu i uwodnieniu w czasie około 15 minut najkorzystniej przez zmianę położenia naczynia.

Zestawienie uzyskanych wyników stopnia podgrzewania 100 g wody pitnej i 1000 g wody morskiej (dla celów ogrzewczych) zrealizowanego sposobami opisanymi w przykładach I do IV przy temperaturze otoczenia — $10^\circ C$ i przechowywanych w czasie 3 godzin przedstawione jest poniżej

Przykład	Woda pitna							
	T_p	T_k	$T_{0,5}$	$T_{1,0}$	$T_{1,5}$	$T_{2,0}$	$T_{2,5}$	$T_{3,0}$
$AlCl_3 + CaO$	18	70	60	51	39	28	15	7
$AlCl_3 + BaO$	17	71	61	50	40	27	15	8
$AlCl_3 + NaOH$	17	69	59	50	38	28	14	6
$AlCl_3 + KOH$	17	70	62	49	38	28	15	7

Przykład	Woda morska							
	T_p	T_k	$T_{0,5}$	$T_{1,0}$	$T_{1,5}$	$T_{2,0}$	$T_{2,5}$	$T_{3,0}$
$AlCl_3 + CaO$	19	68	58	47	31	24	13	4
$AlCl_3 + BaO$	20	70	59	46	30	25	12	4
$AlCl_3 + NaOH$	20	68	57	43	32	26	10	
$AlCl_3 + KOH$	18	67	56	45	32	23	11	

gdzie:

T_p — temperatura początkowa wody ($^\circ C$), T_k — temperatura końcowa wody ($^\circ C$), T_x — temperatura wody po czasie x przechowywania w chłodni ($^\circ C$).

Zestawienie uzyskanych wyników stopnia ogrzania 1000 g wody pitnej oraz 1000 g wody morskiej (dla celów ogrzewczych) zrealizowanego sposobami opisanymi w przykładzie od I do IV przy temperaturze otoczenia (to jest około 20°C) jest przedstawione poniżej.

Przykład	Ilość zestawu (kg)	Woda pitna					Woda morska				
		T	T _k	T	T _{śr}	pH	T	T _k	T	T _{śr}	pH
AlCl ₃ + CaO	0,089	18	74	56	57	6,2	22	72	50	48	6,1
		19	77	58			22	68	46		
AlCl ₃ + BaO	0,126	19	75	56	54	6,5	21	72	51	49	6,3
		20	72	52			20	67	47		
AlCl ₃ + NaOH	0,102	21	75	54	52	6,3	18	62	44	46	6,5
		20	70	50			18	66	48		
AlCl ₃ + KOH	0,115	17	69	52	54	6,3	17	69	52	48	6,2
		18	74	56			19	53	44		

gdzie:

T_p — temperatura początkowa wody, T_k — temperatura końcowa wody, T — przyrost temperatury wody, T_{śr} — średni przyrost temperatury wody z dwóch pomiarów.

Zestawienie uzyskanych wyników stopnia podgrzania 1000 g wody pitnej i wody morskiej przy temperaturze otoczenia 0°C i w czasie 3 godz. sposobami opisanymi w przykładach od I do IV są przedstawione poniżej.

Przykład	Woda pitna							
	T _p	T _k	T _{0,5}	T _{1,0}	T _{1,5}	T _{2,0}	T _{2,5}	T _{3,0}
AlCl ₃ + CaO	18	73	65	55	46	35	21	16
AlCl ₃ + BaO	19	74	67	54	43	33	19	14
AlCl ₃ + NaOH	19	73	63	56	41	31	20	15
AlCl ₃ + KC	19	71	65	54	42	34	22	14

Przykład	Woda pitna							
	T _p	T _k	T _{0,5}	T _{1,0}	T _{1,5}	T _{2,0}	T _{2,5}	T _{3,0}
AlCl ₃ + CaO	21	71	63	51	42	32	20	15
AlCl ₃ + BaO	20	69	61	50	41	31	21	12
AlCl ₃ + NaOH	19	67	61	51	42	30	19	12
AlCl ₃ + KC	19	71	65	54	42	34	22	14

gdzie:

T_p — temperatura początkowa wody °C, T_k — temperatura końcowa wody °C, T_x — temperatura wody po czasie x godz. przechowywania w chłodni °C.

Bilans efektów cieplnych sposobami opisanymi w przykładach wykonania wynalazku I do IV jest przedstawiony poniżej.

Przykład	Efekty cieplne dla stosunku molowego 1 : 1 lub 1 : 3		Efekty cieplne w odniesieniu do 1 kg zestawu		Ilość zestawu potrzebna do ogrza- nia 1 kg wody T = 60
	kJ	kcal	kJ	kcal	(kg)
AlCl ₃ + CaO	612,58	146,42	2816,9	670,9	0,089
AlCl ₃ + BaO	721,3	172,4	1984,6	474,4	0,126
AlCl ₃ + NaOH	624,3	149,2	2460,3	588,1	0,102
AlCl ₃ + KOH	658,0	157,3	2181,1	521,4	0,115

Sposób według wynalazku znajduje zastosowanie w gospodarce narodowej szczególnie w ratownictwie morskim, w celu uzyskiwania metodami bezogniowymi w skrajnych warunkach pogodowych nieznacznych ilości ciepła użytkowego, dla celów ogrzewczych ciała ludzkiego i spożywczych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób chemicznego podgrzewania małych ilości mediów płynnych w ratownictwie zwłaszcza morskim przez zastosowanie związków chemicznych wydzielających ciepło podczas ich rozpuszczania i uwodniania w wodzie, **znamienny tym**, że w celu uzyskania przyrostu temperatury około $\Delta T = 60^\circ$ odmierzoną ilość K medium płynnego (gdzie K stanowi jednostkę masy na przykład 1 kilogram) poddawanego podgrzewaniu, umieszcza się w hermetyzowanym najlepiej kroplo i gazoszczelnym naczyniu, które zanurza się całkowicie w odmierzonej ilości $2K$ wody słodkiej lub morskiej umieszczonej najlepiej w hermetyzowanym i korzystnie izotermicznym naczyniu, do którego dodano uprzednio termiczny zobojętniacz w postaci sproszkowanego tlenku wapnia (CaO) w ilości $0,10 K$, po czym dodaje się stopniowo jako reagent podstawowy bezwodny chlorek glinu (AlCl_3) w ilości od $0,16 K$ i tak uzyskany zestaw poddaje się uwodnieniu i rozpuszczeniu egzotermicznemu w czasie około 15 min. przy wywoływaniu ruchu wzajemnego reagentów procesu najkorzystniej przez zmianę położenia zestawu.

2. Sposób chemicznego podgrzewania małych ilości mediów płynnych w ratownictwie zwłaszcza morskim przez zastosowanie związków chemicznych wydzielających ciepło podczas ich rozpuszczania i uwodnienia w wodzie, **znamienny tym**, że w celu uzyskania przyrostu temperatury około $\Delta T = 60^\circ$, odmierzoną ilość K medium płynnego poddawanego podgrzewaniu umieszcza się w hermetyzowanym najlepiej kroplo i gazoszczelnym naczyniu, które zanurza się całkowicie w odmierzonej ilości $2K$ wody słodkiej lub morskiej, umieszczonej najlepiej w hermetyzowanym i korzystnie izotermicznym naczyniu, do którego dodano uprzednio zobojętniacz w postaci sproszkowanego tlenku baru BaO w ilości $0,20 K$, po czym dodaje się stopniowo jako reagent podstawowy bezwodny chlorek glinu AlCl_3 w ilości $0,15 K$ oraz siarczan sodowy w ilości $0,20 K$ w przeliczeniu na sól bezwodną i tak uzyskany zestaw poddaje uwodnieniu i rozpuszczeniu egzotermicznemu w czasie około 15–20 min. przy wywoływaniu ruchu wzajemnego reagentów procesu najkorzystniej przez zmianę położenia zestawu.

3. Sposób chemicznego podgrzewania małych ilości mediów płynnych w ratownictwie zwłaszcza morskim przez zastosowanie związków chemicznych wydzielających ciepło podczas ich rozpuszczania i uwodniania, **znamienny tym**, że w celu uzyskania przyrostu temperatury około $\Delta T = 60^\circ$, odmierzoną ilość K medium płynnego poddawanego podgrzewaniu, umieszcza się w hermetyzowanym najlepiej kroplo i gazoszczelnym naczyniu, które zanurza się całkowicie w odmierzonej ilości $2K$ wody słodkiej lub morskiej, umieszczonej najlepiej w hermetyzowanym i korzystnie izotermicznym naczyniu, do którego dodano uprzednio zobojętniacz w postaci granulek wodorotlenku sodowego (NaOH) w ilości $0,14 K$, po czym dodaje się stopniowo jako reagent podstawowy bezwodny chlorek glinu (AlCl_3) w ilości $0,15 K$ i tak uzyskany zestaw poddaje uwodnieniu i rozpuszczeniu egzotermicznemu w czasie około 15 minut przy wywoływaniu ruchu wzajemnego reagentów procesu najkorzystniej przez zmianę położenia zestawu.