

Arktisten ilmiöiden termodynamiikkaa



Arktisten ilmiöiden termodynamiikkaa

Kari Peisa

Arktisten ilmiöiden termodynamiikkaa

Sarja B. Raportit ja selvitykset 23/2014

Lapin ammattikorkeakoulu
Rovaniemi 2014

© Lapin ammattikorkeakoulu ja tekijät

ISBN 978-952-316-050-7 (pdf)
ISSN 2342-2491 (verkkajulkaisu)

Lapin ammattikorkeakoulun julkaisuja
Sarja B. Raportit ja selvitykset 23/2014

Rahoittajat: Euroopan unioni
Euroopan aluekehitysrahasto, Tekes,
Vipuvoimaa EU:lta 2007 - 2013

Kirjoittaja: Kari Peisa
Taitto: Lapin AMK, viestintäyksikkö

Lapin ammattikorkeakoulu
Jokiväylä 11 C
96300 Rovaniemi

Puh. 020 798 6000
www.lapinamk.fi/julkaisut

Lapin korkeakoulukonserni



Lapin korkeakoulukonserni LUC
on yliopiston ja ammattikorkeakoulun strateginen yhteenliittymä.
Konserniin kuuluvat Lapin yliopisto
ja Lapin ammattikorkeakoulu.
www.luc.fi

Tiivistelmä

Tämä selvitys on syntynyt Lapin amk:n Arctic Power tutkimusryhmän johtamassa hankkeessa *Matkailun arktiset hyvinvointipalvelut ja teknologia (Tekes EAKR)* vuosien 2012 - 2014 välisenä aikana. Kiitos tämän selvityksen mahdollistamisesta kuuluu Tekesille sekä hankkeessa mukana oleville kumppaniyrityksille. Hankkeessa etsittiin teknologian ratkaisuja tuottaa keinotekoisesti arktisia elämyksiä matkailun ja erilaisen hyvinvointipalvelujen yhteyteen. Lumi ja jää ovat elementtejä, jotka kiinnostavat matkailijoita suuressa määrin ja niiden hyödyntäminen palveluissa on myös Lapin elämys -ja hyvinvointiyritysten kannalta kiintoisa aihealue. Näiden elementtien hyödyntäminen teknologioissa ja tätä kautta myös palveluissa kuitenkin vaatii arktisten ilmiöiden termodynamiikan ymmärtämistä. Tässä dokumentissa käsitellään veden pakotettua kiteyttämistä, missä keinotekoisesti valmistetaan lunta, jääsumua (luonnon pakkassumu) tai hyvin kirkasta teräsjäätä. Teknologiset ratkaisut perustellaan yleisten termodynaamisten mallien avulla, joita voidaan hyödyntää esimerkiksi tuotekehitykseen liittyvässä tutkimuksessa.

Sisällys

1. VESISUMUN KITEYTTÄMINEN KYLMÄSSÄ ILMAVIRRASSA KEINOLUMEKSI	9
2. LUMIHIUTALEIDEN SYNTYMEKANISMI	15
2.1. Kidealkion synty	15
2.2. Kiteen kasvu lumihiutaleeksi	18
2.3. Lumihiutaleiden valmistus laboratoriossa	19
3. KUUMAN VEDEN NOPEA HÖYRYSTYMINEN JA KITEYTYMINEN JÄÄSUMUKSI	23
4. LUONNON JÄÄN (ICE IH) OMINAISUUKSIEN HALLINTA	31
5. JOHTOPÄÄTÖKSET	35
6. LÄHTEET	37

1. Vesisumun kiteyttäminen kylmässä ilmavirrassa keinolumeksi

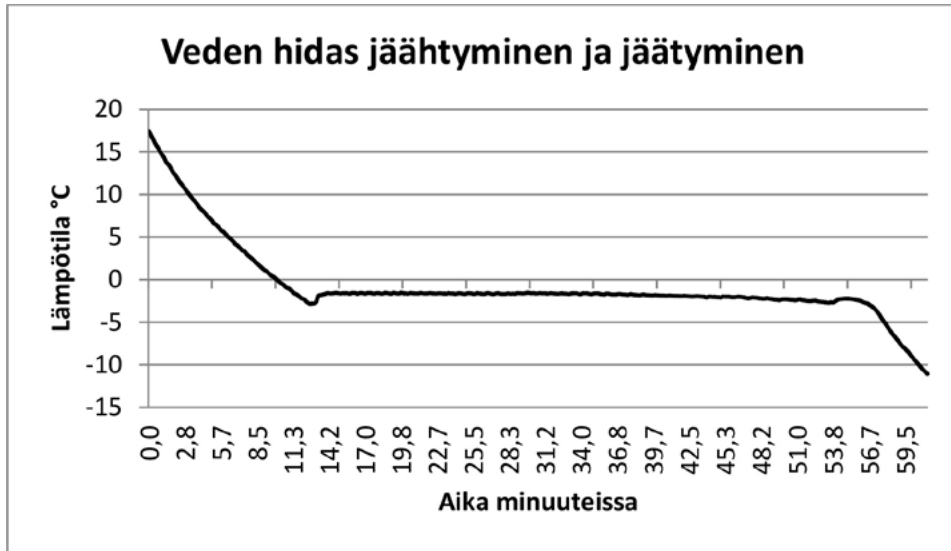
Arktisten ilmiöiden keinotekoisessa tuottamisessa ongelmana on usein se, miten voidaan nopeuttaa prosessia, joka tapahtuu luonnossa hitaasti. Tästä hyvänä esimerkkinä on lumen muodostuminen. Keinolumella tarkoitetaan lunta, joka on valmistettu jäätyneestä vesisumusta. Valmistus perustuu vesisumun nopeaan jäädyttämiseen ja jäädyttämiseen kylmässä ilmavirrassa. Lumihiutaleista koostuva luonnon lumi ja keinolumi eroavat materiaalisilta ominaisuuksiltaan toisistaan selvästi. Luonnon lumen tiheys vaihtelee $30\text{--}200\text{ kg/m}^3$, se on ilmavaa ja hyvin kokoonpuristuvaa. Keinolumi on pienistä jäätyneistä vesipisaroista muodostunutta lumelta näyttävää materiaa, jonka tiheys on suuri $500\text{--}700\text{ kg/m}^3$ (Kuva 2. b). Se on kokoonpuristumista vastaan huomattavasti kovempaa materiaalia kuin luonnon lumi, minkä vuoksi se soveltuu erinomaisesti lumilinnojen ja muiden suurten lumirakenteiden rakennusmateriaaliksi ja myös hiihtoalustaksi. Sen sijaan se ei sovellu hyvin tuottamaan samoja elämyksellisiä tuntemuksia, joita luonnon lumihiutaleista muodostuva lumisade esimerkiksi tuottaa. Keinolumen valmistamiseen on jo pitkään ollut tarjolla kaupallisia tuotteita lumitykkien muodossa. Sen sijaan luonnon lunta muistuttavien lumihiutaleiden valmistuksen nopeuttamiseksi ilman vesihöyrystä kiteyttämällä ei ole löydetty tehokasta ratkaisua.

Lämmön siirtyminen vesipisarasta ilmaan voi tapahtua ainoastaan konvektiolla ja säteilemällä. Pisaroiden ollessa kylmässä ilmavirrassa on kyse pakotetusta konvektiosta. Kuten myöhemmin osoitetaan, on veden höyrystymisen merkitys konvektiossa merkittävä. Tämä johtuu veden poikkeuksellisen suuresta *höyrystymisen latenttilämmöstä* 2256 kJ/kg . Tämä lämpöenergia vapautuu vedestä vesimolekyylin mukana sen irtauduttua vesipisaran pinnalta, missä puolestaan tapahtuu tätä energiaa vastaava lämpötilan lasku. Lämpötilan muutokset johtuvat pienellä viiveellä pisaran muihin osiin.

Säteilyn merkitys vesisumun jäähtymisessä on pieni konvektioon verrattuna vesisumun lämpötilasta riippumatta. Vesisumu koostuu lukuisista lähellä toisiaan olevista vesipisaroista, joiden emittoima säteily eliminoi säteilyn nettovaikutuksen pisaran pinnalla.

Veden jäähtyminen ei välttämättä pysähdy jäätympisteeseen (normaalissa ilmapaineessa). Erityisesti pienet vesipisarot pyrkivät helposti myös luonnon olosuhteissa alijäähtymään jopa useita asteita pakkasen puolelle. Myös suuremmilla vesimäärillä

ilmiö on havaittavissa (kts. Kuva 1). Jäätymisen aikana vesi-jääseoksesta poistuu lämpöä *jäätymisen latenttilämpöä* 334 kJ/kg vastaava määrä. Normaalisti tämän lämmön poistuminen vesi-jääseoksesta hidastaa jäätymisprosessia ja jäätymisen vie huomattavasti kauemmin kuin esimerkiksi muutaman asteen lämpöisen veden jäähtyminen jäätymispisteeseen (Kuva 1).



Kuva 1. Pakasteessa jäähtyvän ja jäätyvän veden lämpötila ajan funktiona (veden olomuodon muutoskäyrä)

Alijäähtyneen veden jäätymisen voi kuitenkin tapahtua hyvin nopeasti pisaroilla jopa silmänräpäyksessä jonkin häiriön aiheuttamana. Tämän ilmiön tapaamme esimerkiksi auton tuulilasissa toisinaan, kun alijäähtyneet vesipisarot iskeytyvät siihen. Jäätymisnopeuksiin ei löydy termodynaamisia laskentamalleja. Huomioitavaa on, että myös alijäähtyneen veden tapauksessa jäähtymisen ja jäätymisen aikana vedestä poistunut lämpöenergia yhteensä on sama kuin normaalissa hitaassa prosessissa.

Konvektio johtuu lämpötilaeroista, jolloin lämpöä siirtyy faasista toiseen. Kiinteillä aineilla konvektio tapahtuu aivan faasien rajapinnassa pääasiassa johtumalla. Nesteen ja kaasun rajapinnassa molekyylit siirtyvät diffuusiolla rajapinnan yli. Ympäristön kaasun virtaukset ovat usein ratkaisevassa asemassa siinä kuinka tehokkaasti lämpöä siirtyy faasista toiseen. Tätä osaa konvektiosta kutsutaan advektioksi. Mahdollinen nesteessä tapahtuva kiehumisen tehostaa konvektiota. (1)

Vesipisaran jäähtymisnopeutta kylmässä ilmassa voidaan arvioida energia-periaatteeseen perustuvalla termodynaamisella mallilla (*Lumped Capacitance Method*), joka on esitetty mm. kirjassa (1). Menetelmää käytetään yleensä vain kiinteiden aineiden yhteydessä, jolloin ei tapahdu merkittävää höyrystymistä ja rajapinnassa lämmön siirtyminen tapahtuu johtumalla. Mallilla voidaan arvioida vesipisaran jäähtymisno-

peutta olettamalla, että höyrystyminen on hyvin pientä jäähtymisajan puitteissa. Menetelmässä merkitään konvektiossa pisarasta ilmaan siirtyneen lämpöenergian suuruus yhtä suureksi kuin pisaran sisäisen energian muutos, joka ilmenee lämpötilan laskuna. Vesipisaran sisäinen lämpötilajakauma oletetaan pysyvän tasaisena ja pisaran koko muuttumattomana jäähtymisen aikana. Merkitään seuraavassa

T_{∞} = Ympäröivän ilman lämpötila

T_i = Vesipisaran alkulämpötila

T = Vesipisaran loppulämpötila

ρ = Veden tiheys lämpötilassa T_i

c = Veden ominaislämpökapasiteetti = $4.2 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K}$

V = Vesipisaran tilavuus

A_s = Vesipisaran pinta-ala

h = Konvektion lämmönsiirtymiskerroin $\left(\frac{\text{W}}{\text{m}^2\text{K}}\right)$

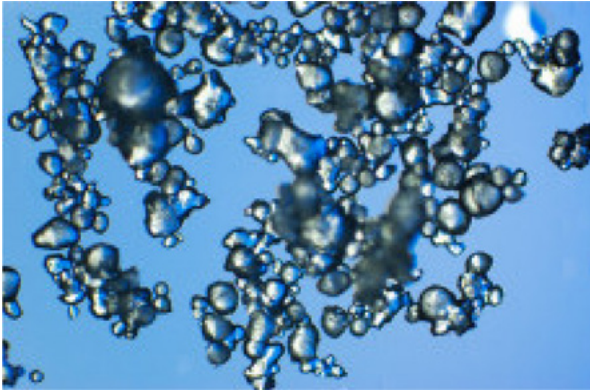
Energiaperiaate voidaan kuvata differentiaaliyhtälöllä

$$-h A_s (T - T_{\infty}) = \rho V c \frac{dT}{dt},$$

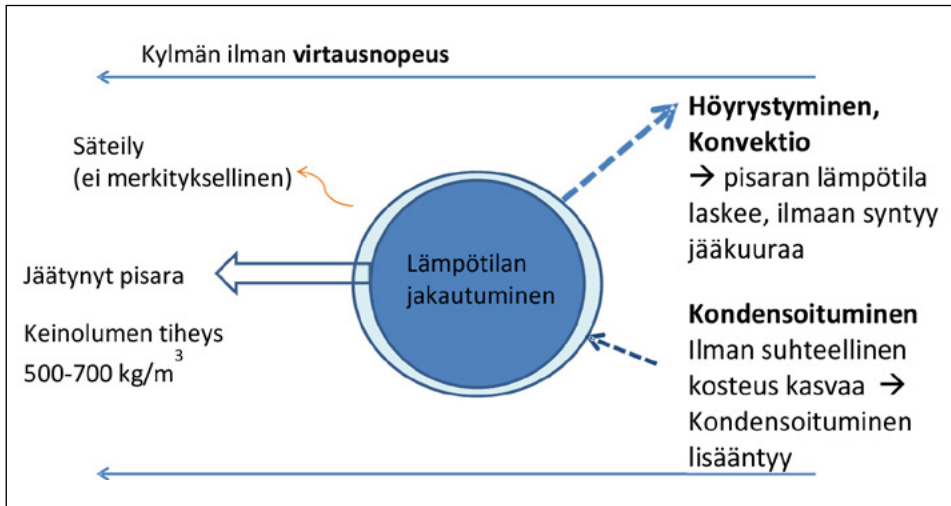
josta saadaan johdettua laskentakaava (1) jäähtymisajalle t , kun vesipisara jäähtyy alkulämpötilasta T_i loppulämpötilaan T vallitsevassa ympäröivän ilman lämpötilassa T_{∞} .

$$t = \frac{\rho V c}{h A_s} \ln \frac{T_i - T_{\infty}}{T - T_{\infty}} \quad [1]$$

Pallomaisen pisaran tapauksessa suhde $\frac{V}{A_s} = \frac{1}{6} d$, missä d = pisaran halkaisija. Kaavaan [1] mukaisesti jäähtymisajan arvoihin tuo epävarmuutta konvektion lämmönsiirtymiskerroin h , joka on hyvin monitahoinen tekijä. Sen suuruus riippuu lämmönsiirtymisen rajapintakerroksen monista ominaisuuksista kuten pinnan geometriasta, ympäröivän ilmapvirtauksen luonteesta (virtausnopeus, onko laminaarinen vai turbulenti) sekä väliaineiden termodynaamisista ominaisuuksista kuten viskositeetista ja lämmönjohtokyvystä (1). Kun rajapintakerroksen olosuhteet voidaan määrittellä riittävän hyvin, voidaan lämmönsiirtymiskertoimen arvo laskeakin. Ilman toimiessa jäähdyttimenä käytetään kiinteiden aineiden yhteydessä yleisesti keskimääräisenä lämmönsiirtymiskertoimen arvona vaihteluväliä 10–100 $\left(\frac{\text{W}}{\text{m}^2\text{K}}\right)$. Nesteille arvoa on hyvin vaikea mitata höyrystymisen vuoksi. (1)



b) Keinolumen rakenne.
Kuvan lähde (11).



Kuva 2. a) Keinolumen valmistuksen termodynaamiset prosessit.

Tarkastellaan mallilla [1] 1 mm halkaisijaltaan olevan vesipisaran jäähtymisaikaa, kun sen lämpötila jäädytetään $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$:en vakio­lämpötilassa $4\text{ }^{\circ}\text{C}$:sta jääty­mispisteeseen. Tällöin päädytään aikoihin, jotka vaihtelevat lämmönsiirtymiskertoimen h arvon mukaisesti muutamista sekunneista ($h \approx 100 \frac{\text{W}}{\text{m}^2\text{K}}$) aina minuuttiin saakka ($h \approx 10 \frac{\text{W}}{\text{m}^2\text{K}}$). Aika on siis merkittävästi suurempi kuin keinolumen valmistus lumi­tykeissä yo. olosuhteissa edellyttää.

Menetelmän validiutta kylmän vesipisaran jäähtymisajan laskemiseksi voidaan tutkia veden Biotin luvun (Bi) avulla (1). Bi on dimensioton luku, joka kuvaa materiaalin pinnan ulkoisen ja sisäisen lämmönsiirtymisvastuksien suhdetta.

$$Bi = \frac{hL}{k} \quad [2]$$

Kaavassa [2] k = veden lämmönjohtokyky ja L = karakteristinen pituus, jonka arvo pallomaisen vesipisaran tapauksessa on säteen kolmannes (1). Edellä lämmönsiirtymiskertoimen h vaihdellessa välillä 10 ... 100 ($\frac{W}{m^2K}$) vaihtelee veden Biotin luku välillä 0.003 ... 0.03. Arvon pienuus merkitsee, että veden sisäinen lämmönsiirtymisvastus ei aiheuta merkittäviä eroja lämpötilan jakautumiseen, mikä on oletuksena mallissa. Käytännössä Biotin luvun mukaan laskentakaava [1] on riittävän luotettava kuvaamaan konvektiosta aiheutuvaa jäähtymisaikaa, kun höyrystymistä ei huomioida. Kokeuksesta tiedämme kuitenkin, että vesisumu voidaan kiteyttää keinolumeksi yo:ssa olosuhteissa paljon lyhyemmässä ajassa. On selvää, että pisaroissa tapahtuu merkittävää höyrystymistä, mikä myös näkyy syntyvän kuuran muodossa (Kuva 2. a). Myös paineen äkillinen lasku alentaa virtaavien ilman ja veden lämpötiloja.

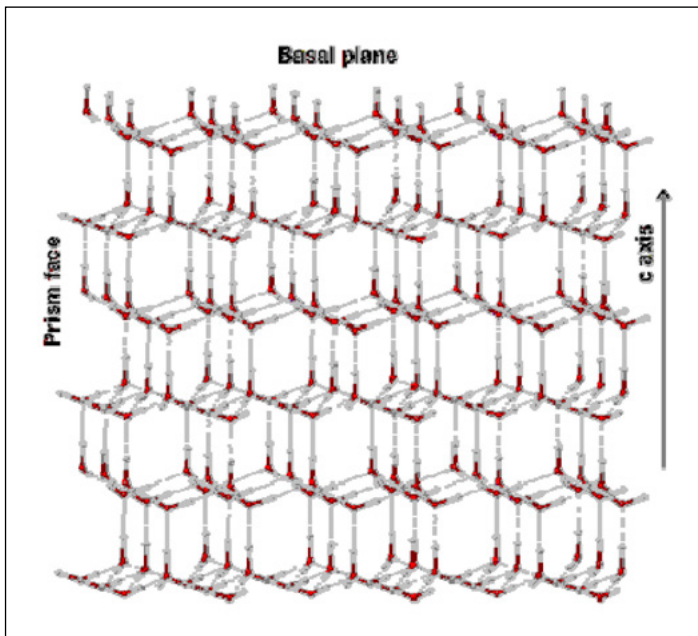
Edellä olevan tarkastelun perusteella voidaan esittää seuraavat kriittiset reunaehdot keinolumen valmistukselle vesisumusta kylmässä ilmapirrassa:

- Vesisumun jäähtyminen kylmässä ilmapirrassa ei tapahdu kovin nopeasti, jos merkittävää höyrystymistä ei pääse tapahtumaan.
- Jäähdytysilman virtausnopeus on jäähtymisnopeuden kriittisimpiä tekijöitä, koska se lisää höyrystymistä ja vaikuttaa suoraan lämmönsiirtymiskertoimen arvoon.
- Vesipisaroista höyrystynyt vesi tekee helposti ympäröivän kylmän ilman kylläiseksi, mikä ilmenee höyrystymisen ja samalla kiteytymisen vaikeutumisena. Mikäli puhallettavan kylmän ilman suhteellinen kosteus on jo valmiiksi korkea, ei kiteytymistä ehdi tapahtua.

2. Lumihiutaleiden syntymekanismi

2.1. KIDEALKION SYNTY

Jäällä on kokeellisesti havaittu ainakin 16 erilaista säännölliseen kiderakenteeseen tai amorfiseen tilaan perustuvaa kiinteää olomuotoa, jotka voidaan tuottaa paineen ja lämpötilan eri variaatioilla (7). Amorfinen jää on olomuoto, jossa vesimolekyyleillä ei ole pitkiä säännöllisiä kiderakenteita, vaan kuten lasissa ovat epäjärjestyksessä. Osa näistä olomuodoista on havaittu satelliiteissa tai komeetoissa. Amorfisen jään valmistus vaatii erityisolosuhteita, joissa estetään kuusikulmaiseen kiderakenteeseen perustuvan jään normaalin kiinteän olomuodon *Ice Ih* (Ice on h, ice one, Kuva 3.) syntyminen. Normaalisti kiinteässä jäässä kiderakenteet ovat säännöllisiä ja pitkäkestoisia. Tässä olomuodossa vesi esiintyy lähes 100 prosenttisesti luonnon biosfäärissä. Hilarakenne muodostuu vastakkain asettuvista tasoista, jotka ovat puolestaan rakentuneet kuuden vesimolekyylin muodostamista kuusikulmioista, missä molekyylien välillä olevat vetysidokset pitävät rakennetta kiinteänä (10), (11).



Kuva 3.
Ice Ih, normaali kuusikulmaisen symmetrian mukaisesti kiteytynyt jää.

Kuvan lähde (10).

Minimimäärä vesimolekyyleja kidealkion muodostumiseen on likipitäen ikosaedrisen vesimolekyyliiryhmän vaatimat 280 molekyyliä. Ryhmä syntyy spontaanisti vesimolekyylien liikkeestä, koska rakenteen on todettu olevan suhteellisen vakaan vedessä. Tällainen ryhmä on läpimitaltaan vain noin 3 nm. Ikosaedrinen ryhmä koostuu 20 pienemmästä 14 molekyylin tetraedrisestä ryhmästä. Kiinteä jäähila muodostuu jääkiteen kasvaessa hitaasti jonkin kideason suuntaan. Hilarakenteessa ikosaedrin sisältämissä ryhmissä tapahtuu molekyylien välisten kulmien muutoksia ”litistymisen” johdosta. (10), (11)

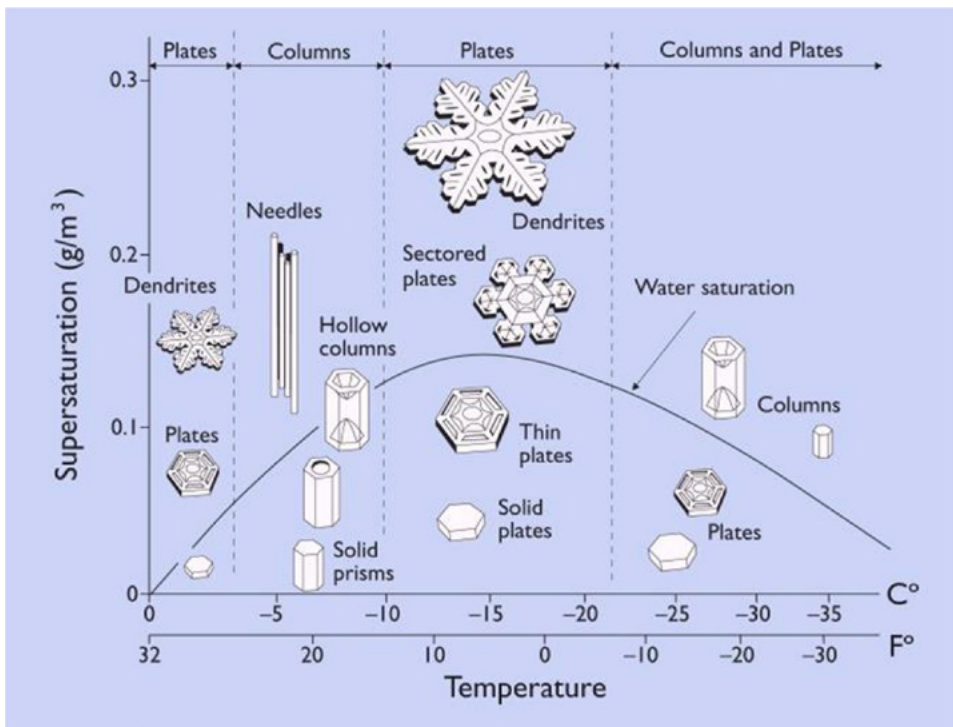
Suuremmat lumikiteet syntyvät kidealkioista ilman vesihöyrystä härmistymällä. Kidealkiot kasvavat tavalla, jossa ei synny yksi säännöllisen heksagoninen rakenne, van sen kasvaessa pintaan syntyy helposti uusia tarttumakohtia, joista alkaa kasvaa uusia ulokkeita.

Jään kidealkioiden valmistamisesta laboratoriossa, kiteiden kasvun dynamiikasta ja sen mittaamisen ongelmallisuudesta saa todella kattavan käsityksen Kenneth K. Libbrechtin artikkeleista (4), (5) ja (6). Seuraavien kappaleiden 2.2 ja 2.3 esityksissä nojaututaan enimmäkseen näissä artikkeleissa esiintyviin tietoihin ja mallinnuksiin.

Vuosikymmeniä kestäneiden laboratoriotestien ja tutkimusten nojalla tiedetään, että kiderakenteen syntyy ilman vesihöyrystä kiteytymällä edellyttäen olosuhteita, missä

- ilman lämpötila on riittävän kylmä (mitään yhtä kynnysarvoa ei ole) ja
- ilman tulee olla ylikylläistä (super saturation).

Ylikylläinen ilma sisältää vesihöyryä enemmän kuin paineen mukainen kyllästyslämpötila (tiivistymislämpötila) edellyttäisi. Tämä tila ei ole pysyvä, mutta vesihöyryn kondensoitumisessa tai härmistymisessä voi esiintyä viiveitä, jonka seurauksena ylikylläisyys syntyy. Usein jokin hyvinkin pieni häiriö epäpuhtaus tai törmäys, saattaa käynnistää kondensoitumisen.



Kuva 4. Jääkiteiden morfologinen diagrammi. Kuvan lähde (11).

Ilman vesihöyrystä syntyvien jääkiteiden säännölliset morfologiset perustyyppit on mallinnettu ja esitetty lumihiutaleiden morfologisessa diagrammikuvassa (*snow crystal morphology diagram*, Kuva 4.). Näiden peruskiteiden koko liikkuu maksimissaan muutamassa millimetrissä.

Vaikka nämä perustyyppit löydettiin ja valmistettiin keinoitekoisesti jo 1930-luvulla (Ukichiro Nakaya), ei vesimolekyylien kiinnittymisen kinetiikkaa jääkiteeseen tunneta vielä riittävästi, jotta kattava termodynaaminen malli olisi voitu kehittää. Syntyvän kiteen morfologisen tyyppin on todettu riippuvan kiteytymislämpötilasta ja ympäröivän ilman ylikylläisyydestä diagrammin mukaisesti. Paineen vaikutus kiteen muotoon ilmenee ainakin siten, että lähellä tyhjiöpaineita kiteytyminen tapahtuu tasaisemmin jokaisen pinnan suuntaan ja esimerkiksi särmiöt ovat lähempänä kuution rakennetta kuin litteää levyä tai kapeaa pylvästä. Tähän ei ole löydetty varmennettua selittävää tekijää (4), (6).

2.2. KITEEN KASVU LUMIHIUTALEEKSI

Kiteen kasvuun lumihiiutaleeksi ilman vesihöyrystä kiteytymällä vaikuttavat seuraavat kriittiset tekijät:

- vesimolekyylien kiinnittymisen kinetiikka kiteen pinnalle (mitä ei tunneta vielä kovin hyvin),
- vesimolekyylien diffuusio ilmasta kiteen pinnalle sekä
- kiteytymisessä syntyvän lämmön diffuusio pois kiteestä. o

Olosuhteiden pysyminen vakaana kiteen ja ilman välisessä rajapinnassa on erittäin epätodennäköistä. Libbrechtin mukaan partikkeleiden diffuusion voimakkuus kiteen pinnalle vaikuttaa olosuhteiden muuttumiseen huomattavasti tehokkaammin kuin kiteen pinnan geometria. Partikkeleiden diffuusiosta vesihöyryn kiteytymisen kanssa kilpailee jään pinnasta tapahtuva höyrystyminen. Kiteen kasvun mahdollistaa se, että höyryn kondensoituminen jään pinnalle on tehokkaampaa kuin alijäähtyneen veden pinnalle. Toisaalta alijäähtynen veden pinnalta höyrystyneet vesimolekyylit ylläpitävät ilman ylikylläisyyttä. Vesimolekyylien kiinnittymisen kinetiikkaa ei tunneta vielä kovin hyvin. (4)

Kiteytymisessä vapautuu jäätyneen latenttilämmön verran lämpöenergiaa, joka siirtyy kiteeseen. Tästä aiheutuu pieni lämpötilan nousu lähiympäristössä. Jään lämmönjohtokyky on riittävä suuri, jotta kiteen lämpötila pysyy suhteellisen tasaisesti jakaantuneena. Kiteytymisessä syntyvän lämmön poisdiffuusiota voidaan edistää esimerkiksi käyttämällä kiteen alustamateriaalia, johon vapautuva lämpö johdetaan.

Jään pinta on kiteytymisen yhteydessä hyvin dynaaminen ympäristö. Molekyylit kiteen pinnassa ovat paljon löyhemmin sitoutuneet kiinteään olomuotoon kuin kiinteän jään tapauksessa. Jos kiteytymislämpötila on korkea (lähellä jään sulamispistettä), on mm. jään höyrynpaine suhteellisen korkea. Monilla aineilla syntyy pinnalle hie-man sulamispisteen alapuolella ohut plastisessa juoksevassa tilassa oleva kerros. Kun lämpötila lähenee sulamispistettä, tämä kerros hajoaa, mikä myös estää kiinteän aineen yllälämmittämisen. Jälle tämän plastisen pinnan syntyminen tapahtuu niinkin alhaisessa lämpötilassa kuin -15 °C o. Tosin mittaushavaintojen perusteella tämä ilmiö ei tapahdu kaikilla kideityypeillä. Plastinen pintakerros vaikuttaa Libbrechtin mukaan suoraan vesimolekyylien kiinnittymisen kinetiikkaan ja siten kiteen rakenteeseen ja kasvunopeuteen. Tähän viittaisivat seuraavat faktat:

- Pinnan plastisen kerroksen syntyminen lämpötilassa -15 °C on sama lämpötila, missä kiteen kasvussa on havaittu suuria vaihteluja,
- Saman kiteen eri pintojen sulaminen tapahtuu toisinaan erillisinä tapahtumina. (4)

Vesimolekyylien kiinnittymisen kinetiikkaa ei Libbrechtin mukaan tunneta vielä riittävästi edes ladullisella tasolla. Laboratoriotesteissä on ilmennyt, että laimeat kemialliset epäpuhtaudet vesihöyryssä voivat vaikuttaa dramaattisesti kiinnittymisen kinetiikkaan. Ne voivat estää tai tehostaa kiteytymistä tai muuttaa myös syntyvän kiteen rakennetta. Tällaisia aineita ovat mm. monet alkoholit, hapot ja hiilivedyt. Mitään teoriaa tästä ei ole kuitenkaan saatu valmiiksi. (4), (5), (6)

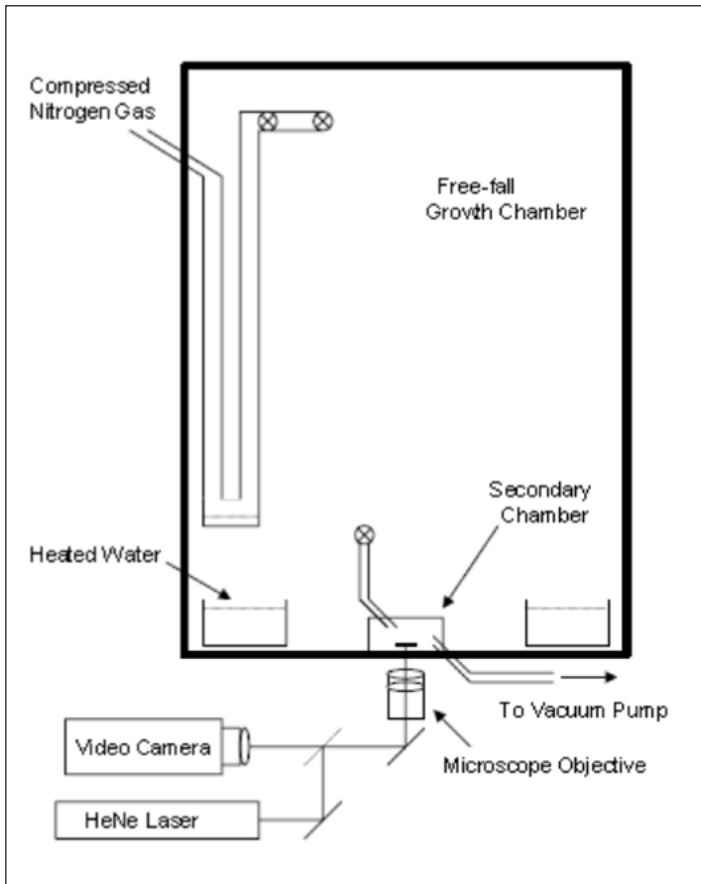
2.3. LUMIHIUTALEIDEN VALMISTUS LABORATORIOSSA

Kun lumihiutaleita valmistetaan laboratoriossa, on hyvä lähtökohta tuntea niiden syntyminen luonnonmukaisissa olosuhteissa. Vesistöistä haihtuva vesihöyryinen ilma muuttuu ylikylläiseksi kohotessaan ylös kylmempiin ilmakerroksiin. Jossakin vaiheessa vesihöyry alkaa tiivistyä pölyhiukkasten ympärille kasvaviksi vesipisariksi. Kun lämpötila on riittävän alhainen, vesipisara alijäähtyy. Mikroskooppisen pienet vesipisarot voivat alijäähtyä jopa $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ asteeseen asti. Noin $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ asteen lämpötilassa vesipisaraan kehittyy jäisiä kidealkioita pölyhiukkasten tai muiden vastaavien epäpuhtauksien toimissa ytiminä. Ympäröivästä ylikylläisestä ilmasta kondensoituu (härmistyy) vesimolekyyliä kiteiden pinnalle. Toisaalta pisarassa jäljellä oleva vesi ja jäätyvät vesipisarot höyrystyessään pitävät ilman ylikylläisenä. Yksittäiset kidealkiot voivat myös kiinnittyä toisiinsa, jolloin syntyy ilman mitään säännöllistä rakennetta olevia lumihiutaleita. Yhteenliittymiset kiihdyttävät kiteiden kasvua dramaattisesti. Kun lumikiteen paino kasvaa riittävän suureksi vastustamaan ilmavirtausta, se alkaa laskeutua painovoiman johdosta maata kohti. Kun lumikide kulkee vaihtelevien lämpötila- ja ylikylläisyysolosuhteiden läpi, niistä voi kehittyä pitemmän ajan kuluessa hyvinkin suuria ja erikoisia lumihiutaleita. (10), (11)

Ensimmäinen lähtökohta lumihiutaleiden valmistukseen laboratoriossa ilman vesihöyryä kiteyttämällä on tehdä ympäristö, johon voi syntyä ylikylläistä ilmaa alle $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ asteen lämpötilassa. Libbrechtin artikkelissa on selostetaan joitakin esimerkkejä miten ylikylläinen ympäristö voidaan laboratoriossa toteuttaa. Yksi tapa tuottaa tällainen ympäristö on käyttää kiteiden kasvuun kylmää kasvualustaa. Ylikylläistä ilmaa saadaan korkeammassa lämpötilassa olevasta jäätä sisältävästä astiasta. Tämä menetelmä toimii hyvin erityisesti lähellä vakuunsa olevissa paineissa. Jääastia voidaan myös korvata vesisäiliöllä, johon jäätyminen estämiseksi on liuotettu suolaa.

Toinen yleinen menetelmä ylikylläisen ympäristön luomiseksi on käyttää alijäähtynyttä vesisumua. Tätä menetelmää on käytetty normaalissa tai myös suuremmissa ilmanpaineissa. Myös vesisumussa voidaan käyttää suolaa jäätyminen estämiseksi. Mikäli vesisumu jäätyy, syntyy tavanomaista keinolunta.

Jos halutaan tuottaa hyvin suuria ylikylläisyyksiä, käytetään ns. diffuusiokammioita, korkeita vapaan pudotuksen säiliöitä, joissa lisäksi lämpötiloja voidaan usein säädellä. Artikkelissaan Libbrecht kuvaa seikkaperäisesti jään kiteytymisen tutkimuksessa käyttämänsä periaatetta. Kuva 5. esittää Libbrechtin diffuusiokammion mittausjärjestelmän karkeasti.



Kuva 5. Libbrechtin diffuusiosäiliö jääkiteiden kasvunopeuden tutkimiselle. Kuvan lähde (4).

Mittausjärjestelmä koostui kahdesta säiliöstä, vapaan pudotuksen säiliö sekä keräyssäiliö, johon edellisestä säiliöstä johdettiin kiteitä varsinaista tutkimusta varten. Ensimmäisessä säiliössä lämpötila oli noin $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ ja kiteen kasvua tutkittiin toisessa säiliössä lämpötilassa $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Molemmissa säiliöissä oli normaali ilmanpaine. Kiteytyminen alkoi diffuusiosäiliön U-putkessa paineistetun (40 PSI $\approx 275\ 000\ \text{Pa}$ $\approx 2.8\ \text{atm}$) typpikaasun nopean laajenemisen seurauksena. Kaasu jäähtyi kulkiessaan suhteellisen pitkän ajan U-putken läpi, missä se myös kyllästyi vesihöyryllä U-putkessa olevan jään avulla. Tietyn ajan kuluttua U-putkessa syntyneet mikrokiteet päästettiin säiliöön U-putken lopussa olevien kahden venttiilin avulla, joilla voitiin ensin tasata paine ja sitten vapauttaa kiteet säiliöön. Säiliössä lämmitettävä vesisäiliö tuotti jatkuvasti vesihöyryä luoden säiliöön ylikylläistä ilmaa. Pienet mikrokiteet kasvoivat tässä säiliössä riittävästi, jotta painovoiman vaikutuksesta ne laskeutuivat alaspäin. Tämä vaihe kesti noin minuutin ja kiteiden koko tässä vaiheessa oli noin $5 - 20\ \mu\text{m}$.

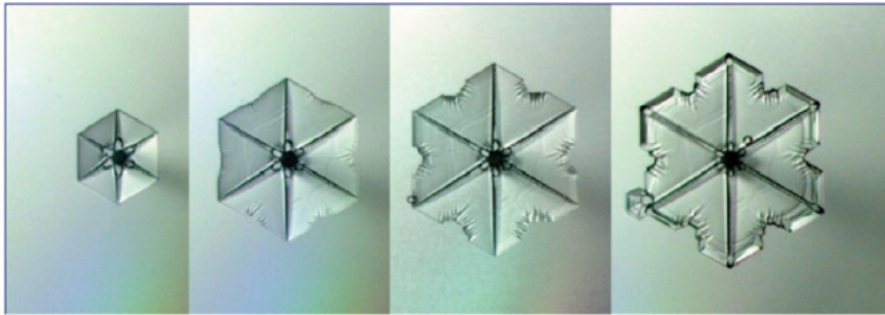
Libbrechtin tutkimuksissa koejärjestelyt on pyritty suunnittelemaan siten, että kiteen kasvun kuvaaminen ja kasvunopeuden mittaaminen onnistuisi mahdollisimman luotettavasti. Tällöin tarkasteltavan kasvavan kiteen pinnan olosuhteiden tulisi pysyä mahdollisen vakaana. Artikkeleissa esitetyt teoreettiset mallit liittyvät vakio-olosuhteissa tapahtuvaan saman kidealkiotyyppin pinnan kasvamiseen pinnan normaalin suunnassa. Kiteiden kasvunopeudet myös muissa vastaavissa tutkimuksissa ovat suurimmillaankin olleet luokkaa alle millimetri tunnissa, mikä on aivan liian hidaskasvu tämän hankkeen tarkoitukselle. Näissä tutkimuksissa ei ole suoraa viitettä siitä, missä olosuhteissa lumihiutaleen koon kasvattaminen olisi nopeinta ilman mitään vaateita kiteen rakenteen ja kasvunopeuden mittaamiselle. Libbrechtin artikkeleiden (4) ja (6) perusteella voidaan kuitenkin mainita joitakin sellaisia tekijöitä, jotka lisäävät kiteen kasvunopeutta tai edesauttavat monihaaraisten kidetyyppien kasvua.

Kun ylikylläisyys ja/tai ilmanpaine kasvaa riittävän suureksi, alkaa partikkeleiden diffuusio hallita kiinnittymisen kinetiikkaa ja erilaisia haarautumiskohtia ilmestyy kiteen pinnalle. Kaikki tekijät, jotka lisäävät kiteen pinnan rosoisuutta, lisäävät kasvunopeutta, koska ne muodostavat uusia tarttumakohtia ja lisäävät samalla kiteen pinta-alaa.

Kiteen pinnalla vesimolekyylit höyrystyvät helpommin tasaiselta pinnalta kuin rosoiselta, koska tasaisella pinnalla ne eivät ehdi muodostaa sidoksia kiinteään rakenteeseen. Suuri ylikylläisyys samoin kuin suuri ympäröivän kaasun tiheys lisäävät rakenteen monimutkaisuutta.

Suuren pinta-alan omaavat monihaaraiset dendriitti- kidemuodot tuntuisivat lähtökohtaisesti parhailta alkeiskiteiltä lumisateen valmistuksessa. Lumikiteiden morfologisen diagrammin perusteella normaalissa ilmanpaineessa nämä kidemuodot syntyvät olosuhteissa, missä lämpötila on n. -15 °C ja ylikylläisyys suurta $0.2 - 0.3\text{ g}(H_2O)/m^3(\text{ilma})$. Lämpötilojen $-10 \dots -15\text{ °C}$ on myös parhaiten todettu edistävän kiteiden yhteenliittymisiä (12).

Yksi tapa yrittää nopeuttaa kiteytyneiden lumihiutaleiden kasvua on alijäähtyneen vesisumun suihkuttaminen jo valmiiden lumikiteiden joukkoon. Törmäävät alijäähtyneet hyvin pienet vesipisarot kiteytyvät nopeasti ja todennäköisesti kiinnittyvät yhteen jääkiteen kanssa samoin kun esimerkiksi auton tuulilasiin jäätyvä alijäähtynyt vesisumu. Nämä jäätyneet vesipisarot toimivat uutena kiteytymisalkiona alkuperäisessä kiteessä. Tästä on esimerkkinä Kuvassa 6. oleva kuvasarja.



Kuva 6. Kiteen haarautumisen syntyminen. Kuvan lähde (6).

Olosuhteiden pitäminen vakaina lumihiutaleiden kiteytymisprosesseissa on erittäin hankalaa, koska on huolehdittava samanaikaisesti

- ilman ylikylläisyyden säilymisestä,
- kiteytymisessä vapautuvan lämmön poisjohtamisesta ja
- lämpötilan pysymisestä riittävän alhaisena.

Artic Power laboratoriossa tehtiin vuonna 2008 luonnon lumen valmistamisen kokeiluja Finn Snatersen johdolla. Tällöinkin yllä mainitut ongelmat tulivat esille ja lumikiteiden maksimikoko vahaassa puolessa tunnissa jäi $100 \mu\text{m}$:iin (14).

3. Kuuman veden nopea höyrystyminen ja kiteytyminen jääsumuksi

Kuuman veden nopeaa jäähdyttämistä ja muuttamista jääkiteiksi on hankkeessa tutkittu rakentamalla testausvälineistö. Testausjärjestelmä on rakennettu Arctic Powerin vaihtolämpöhuoneen yhteyteen ja siinä on laitteistot vesijohtoveden lämmittämistä sekä ulkoilman (kuivatun) jäähdytystä varten. Kuuma vesi suihkutetaan suuttimen läpi kylmätilaan vesisumuna. Pisarakoko riippuu käytetystä suuttimesta, mutta kaikilla suuttimilla hyvin suurin osa pisaroista on halkaisijaltaan alle 1 millimetrin. Vesisumusuihkuun voidaan ohjata toisesta suuttimesta jäähdytettyä ilmaa. Kuuma vesisumu jäähtyy ja kiteytyy nopeasti kylmähuoneessa lumipölyä muistuttavaksi erittäin hienojakoiseksi jääsumuksi. Testaus on osoittanut, että kriittinen tekijä jääsumun tehokkaaseen efektiin on vesisumun riittävän korkea alkulämpötila. Veden lämpötila laskee aina jonkin verran suuttimessa johtuen veden sisäenergian muuttumisesta liike-energiaksi virtausnopeuden kasvaessa. Suuttimesta syötetyn jäähdytysilman lämpötilaa ei järjestelmässä saatu kovin alas, mikä ei kuitenkaan osoittautunut kriittiseksi tekijäksi efektin vaikuttavuudelle. Myöskään kylmähuoneen lämpötilan vaihtelu välillä (-10 °C, -20 °C), ei näyttänyt kovin suurta roolia efektin vaikuttavuudessa.

Konvektiossa vesi höyrystyy ja lämpö siirtyy vedestä ilmaan vesimolekyylien diffuusiolla. Kuinka nopeaa höyrystyminen voi olla?

Veden höyrystymisnopeus riippuu useista olosuhdetekijöistä, joita ovat ainakin:

- veden pintalämpötila,
- ympäröivän ilman lämpötila, suhteellinen kosteus ja virtausnopeus,
- veden höyrystymispinta-ala.

Isommalla vesimäärällä myös veden sisäiset virtaukset vaikuttavat höyrystymisnopeuteen. Mitkään edellisistä tekijöistä eivät pysy vakaina lähellä höyrystymispintaa olevissa vesi- ja ilmakerroksissa. Höyrystyneet vesimolekyylit täyttävät pian ohuen kerroksen pinnan yläpuolisesta ilmasta ja kasvattavat vesihöyryn osapainetta estäen siten höyrystymisen kasvua.

Vaikka höyrystyminen on jo pitkään ollut selvitetty termodynaamisena prosessina, ei höyrystymisnopeuden laskentamalleja ole kovin yleisesti esillä termodynamiikkaa käsittelevässä yleiskirjallisuudessa. Irving Langmuir (1881-1957) johti teoreettisesti laskentakaavan höyrystymisnopeudelle. Langmuirin mukaan hyvin ohuessa rajapintakerroksessa tapahtuvaan höyrystymisnopeuteen vaikuttaa kahden paineen, veden höyrönpaineen p_w ja ilmassa olevan vesihöyröyn osapaineen p_i välinen ero. Vesi-höyröyn osapainetta käytetään määriteltäessä ilman suhteellinen kosteus

$$\Phi = \frac{p_i}{p_{kyl,T}} 100\%, \quad [3]$$

missä $p_{kyl,T}$ on kylläisen ilman sisältämän vesihöyröyn osapaine. Langmuirin höyrystymisnopeuden kaava on esitetty yhtälössä [4]: (teoreettinen johto löytyy esimerkiksi web-sivuilta (9) sekä hieman toisessa muodossa kirjasta (3).

$$\dot{m} = (p_w - p_i) \sqrt{\frac{M}{2\pi R T}}, \quad [4]$$

missä

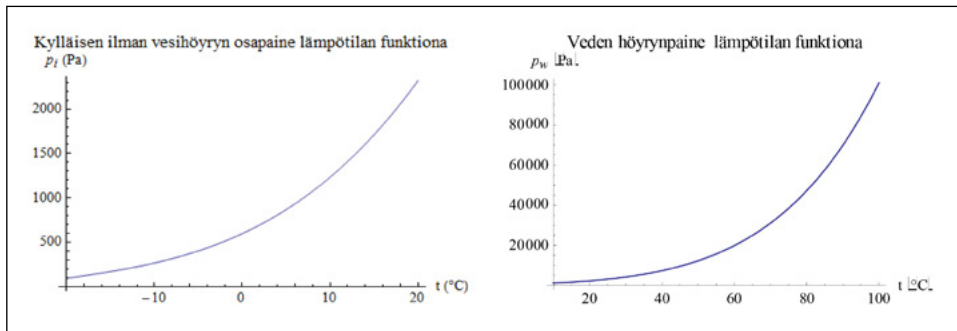
- p_w = veden höyrönpaine (Pa)
- p_i = vesihöyröyn osapaine ilmassa (Pa)
- T = veden pintalämpötila (K)
- M = veden moolimassa ($\frac{kg}{mol}$)
- $R = 8.31446 \frac{J}{kg K}$ yleinen kaasuvakio

Veden höyrönpaine riippuu lämpötilasta ja saadaan taulukoista. Ilman vesihöyröyn osapaine voidaan arvioida kylmähuoneen lämpötilaa vastaavan kylläisen ilman osapaineen ja suhteellisen kosteuden avulla kaavasta (3).

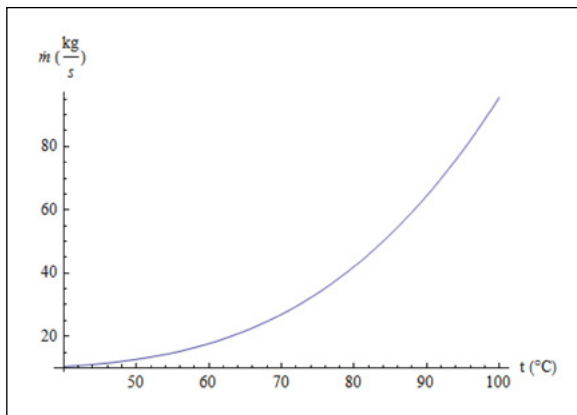
Langmuirin höyrystymisnopeuden laskentamallin [4] avulla voidaan arvioida teoreettinen (maksimaalinen) höyrystymisnopeus tilanteessa, jossa syötetyt arvot kuvaavat olosuhteita hyvin ohuessa rajapintakerroksessa. Tämä tilanne kuitenkin muuttuu hyvin nopeasti höyrystymisen alkamisen jälkeen. Ilman kylläisyys lähellä pintaa täyttyy höyrystymisen alkaessa hyvin nopeasti, mikä estää höyrystymisen kasvamista. Tätä ei kaavassa oteta huomioon, mikä tulee muistaa tulkittaessa kaavan antamia tuloksia.

Käytetään esimerkkinä veden pinnalle lämpötilaa 70 °C, jolloin veden höyrönpaine $p_w \approx 30\,000$ Pa ja ympäröivälle ilmalle lämpötilaa -15 °C, jossa vesihöyröyn osapaine on maksimissaankin alle 200 Pa. Tällaisella paine-erolla saadaan Langmuirin kaavalla höyrystymisnopeudeksi lähes $30 \frac{kg}{m^2 s}$. On selvää, että kyseistä nopeutta voidaan yllä-

pitää vain aivan poikkeuksellisissa olosuhteissa, joissa rajapintakerros vaihdetaan jatkuvasti uuteen kuivaan ilmaan. Langmuirin teoreettinen laskentamalli [4] ei sovel- lukaan käytettäväksi suurempien vesimäärien hidasta haihtumisnopeutta selvitet- täessä. Tulos kuvaa kuitenkin sitä höyrystymisnopeutta, jolla veden pinnasta irtoava vesihöyry iskee rajapintaan. Se antaa myös viitteet siihen, missä olosuhteissa veden höyrystyminen voi tapahtua dramaattisen nopeasti eli kun veden sisäisen höyryn- paineen p_w ja ilmassa olevan vesihöyrryn osapaineen p_i välinen ero on mahdollisim- man suuri. Vesihöyrryn osapaineen muutokset normaaleissa ilman vaihtelulämpöti- loissa voivat olla ainoastaan murto-osa kuumen veden höyrrypaineesta.



Kuva 7. Kylläisen ilman vesihöyrryn osapaine p_i ja veden höyrrypaine p_w



Kuva 8. Veden höyrystymis- nopeus kylmään ilmaan (-15) Langmuirin mallin mukaan veden lämpötilan funktiona.

Langmuirin kaavan [4] mukainen maksimaalinen höyrystymisnopeus on kuvattu Kuvassa 8., jossa ilman lämpötila on -15, jolloin vesihöyrryn osapaine ilmassa on alle 200 Pa.

Edellisen tarkastelun tuloksena voidaan todeta seuraavaa:

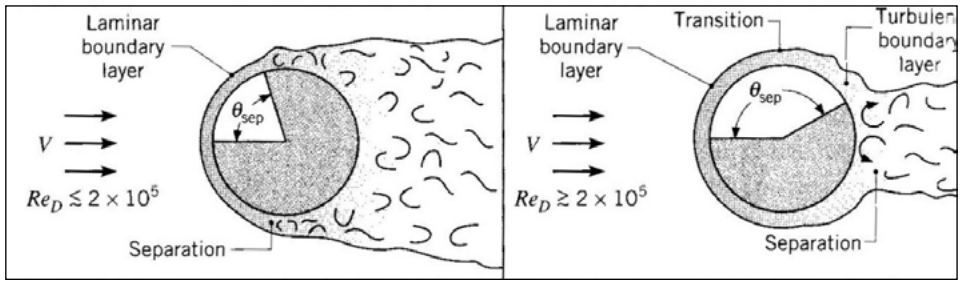
Langmuirin höyrystymisnopeuden [4] mukaista maksimaalista veden höyrystymisnopeutta $\left(\frac{kg}{s}\right)$ lähestytään tilanteessa, jossa seuraavat kriittiset tekijät toteutuvat:

- Veden lämpötila on mahdollisimman korkea, jolloin sen höyrönpaine on mahdollisimman suuri
- Ympäröivä ilma poistetaan tehokkaasti ja korvataan uudella kylmällä ilmalla, jossa vesihöyrönpaine on jo luonnostaan pieni.
- Höyrystymispinta-ala kasvatetaan mahdollisimman suureksi.

Nämä tekijät toteutuvat tilanteessa, jossa kuuma vesisumu ohjataan suurella nopeudella kylmään ilmaan. Jos käytetään edellä arvioitua maksimaalista höyrystymisnopeutta $30 \frac{kg}{m^2s}$ 70 asteiselle vedelle, kestää 1 mm halkaisijaltaan olevan pisaran höyrystyminen kylmässä ilmapirrassa vain muutamia mikrosekunteja. Tosin tässäkin höyrystymispinta-ala koko ajan pienenee, mikä alentaa höyrystymisnopeutta massayksikköä kohti. Tällainen nopeus merkitsee, että suuttimesta tuleva kuuma vesisumu muuttuu jääsumuksi aivan muutaman senttimetrin pituisella matkalla.

Voivatko ilmapirrassa jäähtyvät kuumat vesipisarot kiehua?

Puhtaan veden kiehuminen tapahtuu, kun veden lämpötila ylittää ns. kyllästyslämpötilan, jonka suuruus riippuu suoraan veden pintaan kohdistuvasta ilmanpaineesta. Veden kyllästyslämpötila tarkoittaa sitä, että veden höyrönpaine on sama kuin pintaan kohdistuva ilmanpaine. Kiehumisessa veteen alkaa syntyä vesihöyrökuuplia, jotka nosteen vaikutuksesta alkavat kulkeutua maan pinnasta katsoen ylöspäin. Kiehuminen alkaa myös silloin, kun veden lämpötila pysyy vakiona, mutta ilmanpaine laskee alle kyllästyspaineen. Kiehumispisteen lämpötilan ja paineen välinen riippuvuus on taulukoitu.



Kuva 9. Vesipisaran turbulenssi ilmassa. Kuvan lähde (1).

Kiehumisessa lämpöä siirtyy vedestä höyrykupliin ja niiden mukana edelleen veden pinnassa ilmaan. Mikäli veteen ei tule uutta lämpöenergiaa kiehumisen lakkaa, kun sisäinen höyrinpainne on jäähtymisen vuoksi alentunut samalle tasolle kuin ulkoinen ilmanpaine.

Kun vesipisara liikkuu kylmässä ilmassa suurehkoilla nopeudella, syntyy pisaran ympärille osittain laminaarinen rajapintakerros ja osittain turbulenti kerros pisaran etenemissuuntaan nähden vastakkaisella sivulla. Turbulenssien vaikutuksesta pisaran takapinnalle syntyy alipaine, jonka synnyttämä paine-ero etenemissuunnassa vaikuttaa mm. väliaineen vastusvoimana. Alipaine myös muokkaa pisaran muotoa ”virtaviivaisemmaksi”. Muodon muutokset ja pisaran nopeuden muutokset yhdessä vaikuttavat siihen, kuinka suureksi veden pintaan kohdistuva alipaine voi kasvaa. (1), (2)

Aivan ilmeistä on, että mitä suurempi pisaran nopeus ilmassa, sitä suurempi alipaine kasvaa turbulenssin vuoksi ja siten edellytykset kiehumisen alkamiseksi. Kiehumisen puolestaan pirstouttaa nopeasti pisaran pienemmiksi osiksi kiihdyttäen siten höyrystymistä.

Edellä olevan tarkastelun tuloksena voidaan todeta, että suurehkoilla nopeudella kylmässä ilmassa liikkuvan kuumen vesisumun höyrystyminen voi noudattaa Langmuirin kaavan [4] mukaista maksimaalista höyrystymisnopeutta edellä esitettyjen kriittisten tekijöiden toteutuessa. Mahdollinen kiehuminen vielä nopeuttaa pisaroiden muuttumista vesihöyryksi.

Nopea höyrystyminen merkitsee, että pisaroita ympäröivä kylmä ilma muuttuu kylläiseksi lähes välittömästi, sillä kylmän ilman kyky sisältää vesihöyryä on hyvin pieni. Koska ilman lämpötila on alle veden jäätymispisteen vallitsevassa paineessa, härmistyy ilman vesihöyry suoraan jääsumuksi, jolloin veden nopea höyrystyminen voi jatkua.

Tässä yhteydessä voidaan käsitellä myös ilmiötä, jonka voi sanoa virittäneen laboratoriotestit jääsumun tekemiseen. Kun kuumaa vettä heitetään riittävällä vauhdilla pakkasilmaan, havaitaan sen lähes silmänräpäyksessä muuttuvan lumisohjoksi ja jääsumuksi. Tätä ilmiötä ei ole hankkeessa erikseen tutkittu, mutta se on ymmärrettävissä Langmuirin mallin mukaisella käyttäytymisellä yhdistettynä veden kiehumisen aiheuttamaan pirstoutumiseen. Seuraavat johtopäätökset ovat pelkästään kirjoittajan pohtima järkeily tapahtumalle.

Kuuman veden poistuessa astiasta tapahtuu kaksi merkittävää asiaa. Veden kuuma pinta joutuu kokonaisuudessaan voimakkaaseen kylmään ilmavirtaan. Lisäksi veden tilavuus kasvaa, koska koko vesimäärä ei irtoa kerralla astiasta, vaan se venyy. Veden pinnassa toteutuu Langmuirin yhtälön mukaiset olosuhteet maksimaaliselle höyrystymisnopeudelle. Toisaalta veden venyminen alentaa sisäistä painetta, mikä todennäköisesti aiheuttaa kiehumista ja samalla veden pirstoutumista. Tarkastellaan esimerkiksi 1 litraa 70 asteista vettä, joka heitetään kylmään pakkasilmaan. Jos vettä pidetään yksinkertaisuuden vuoksi pallomaisena, on sen höyrystymispinta-ala aluksi noin $0,05 \text{ m}^2$. Langmuirin kaavan [4] avulla saadaan maksimaaliseksi höyrystymisnopeudeksi $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ ilmassa alussa $1,2 \frac{\text{kg}}{\text{s}}$. Veden muodon muutoksien vuoksi sen sisäinen paine pienenee, mikä aiheuttaa kiehumisen ja veden pirstoutumisen. Ilmavirran turbulenssin vuoksi liikkuvien vesimassojen etenemissuuntaan nähden vastakkaiselle puolelle syntyy alipaine. Tällöin kiehuminen, nopea höyrystyminen ja veden pirstoutuminen lisääntyvät räjähdysmäisesti, koska purkautuva vesihöyry tuottaa samalla rakettimoottorin tavoin työntövoimaa pisaralle. Tämä prosessi tapahtuu niin nopeasti, että silmin eri vaiheita ei ehdi havaita.



Kuva 10. Kuuman veden räjähdysmäinen höyrystyminen pakkasilmassa

Pelkästään Langmuirin kaavan [4] perusteella tarkasteltuna erittäin nopean höyrystymisen pitäisi tapahtua myös $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$ -asteisessa ilmassa, koska siinäkin vesihöyryn osapaineen ja kuumun veden höyrönpaineen välinen ero on suuri. Kuitenkin höyrystyminen tuossa ilman lämpötilassa jää suhteellisen huomaamattomaksi ja vesi pysyy vetenä. Tällöin kuitenkin tulee ottaa huomioon, että höyrystynyt vesi kyllästää rajapintakerroksen - aivan kuten kylmässäkin ilmassa, mutta $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$ -asteen lämpötilassa höyry kondensoituu takaisin vedeksi eikä härmisty jääksi. Tällöin makrotasolla kokonaistapahtuma on, että vedestä höyrystyy ilmapirrassa suhteellisen vähän.

Kuumun veden nopea höyrystyminen ja siitä aiheutuva jäätyminen voivat olla myös ongelma pakkaskelillä laitteissa, jotka liikuttavat kuuma vettä nopeasti avoimessa tilassa kuten esimerkiksi harjakoneissa.

Hitaammin tapahtuvaa ilmiötä, jossa kuuma vesi jäätyy nopeammin kuin vastaava määrä kylmää vettä, kutsutaan usein ns. Mpemba-ilmiöksi. Nimi tulee tansanialainen opiskelijan Erasto Mpemban mukaan, jonka nimi on erheellisesti liitetty ilmiön löytäjäksi. Todellisuudessa ensimmäisiä kirjoitettuja kuvauksia tästä havainnosta voidaan löytää jo antiikin ajalta. Useimmiten tämä ilmiö selittyy pelkästään kuumun veden suuremman haihtumisnopeuden avulla. Myös muita tekijöitä voidaan löytää ilmiön selityksiksi kuten esimerkiksi

- veteen liuenneet kaasut ja muut kiinteät aineet,
- lämmön jakautumisesta aiheutuvat erot konvektiossa,
- alijäähtymisen suuruus sekä
- astian ja ympäristön vaikutukset. (13)

Jäätymiseen liittyy monia tekijöitä, jotka vaikuttavat niin jäätymisnopeuteen kuin myös syntyneen jään ominaisuuksiin. Seuraavassa kappaleessa tarkastellaan hidasta jäätymistä tarkemmin.

4. Luonnon jään (Ice Ih) ominaisuuksien hallinta

Luonnon jään rakennetta (Kuva 3.) ja kasvua kuvattiin kappaleessa 2.1. Jäähän liuenneiden kaasujen muodostamat kaasukuplat tai liuenneiden aineiden saostumat aiheuttavat sameutta jäässä. Kirkkaan läpikuultavan lasimaisen teräsjään valmistaminen on yksi hankkeessa tutkituista menetelmistä.

Amorfiset jäät tai lasimaiset kiinteät veden olomuodot omaavat samantapaiset ominaisuudet kuin vedellä esimerkiksi läpikuultavuuden suhteen johtuen rakenteen samankaltaisuudesta. Amorfisen jään tai lasimaisen kiinteän veden valmistaminen vaatii kuitenkin erityisolosuhteet, jotka eivät sovellu hyvin suurempien jääerien valmistukseen.

Kiinteä jäähila muodostuu yleensä jääkiteen kasvaessa hitaasti jonkin kiderakenteen suuntaan. Hitaus johtuu latenttilämmön hitaasta diffuusiosta pois jää-vesiseoksesta. Jäähilaan kiinnittyvien uusien kuutiollisten kiteiden muodostuminen on mikrotasolla hyvin nopea alle millisekunnissa tapahtuva prosessi. Lähellä jään ja veden rajapintaa jäätympisteeseen lämpötilassa vesimolekyylit asettuvat itsestään jään kiderakenteelle sopiviin matalamman energiatason ryhmiin, jolloin kiteytyminen ja kiinnittyminen hilarakenteeseen tapahtuvat nopeasti. Tämä tulee esille esimerkiksi amorfisen jään valmistuksessa, jossa säännöllisen kiderakenteen syntyminen estetään pienentämällä kiteytymiseen kuluva aikaa. Kiteytymisen nopeus tulee esille myös alijäähtyneen veden jäätymisessä. Joskus tämä tapahtuu luonnon olosuhteissa esimerkiksi auton tuulilasiin. Nopea jäätyminen voidaan toteuttaa myös keinotekoisesti. Tällöin mahdollisimman puhdasta vettä ensin jäähdytetään alijäähtyneeseen tilaan, jonka jälkeen siihen kohdistetaan jokin häiriö esimerkiksi tärähdys. Tällöin voidaan havaita suuremmankin vesimäärän jäätyvän hyvin nopeasti. Syntyvä jää on nopeasta jäätymisestä huolimatta tavallista Ice Ih -jäätä. (10)

Jäätyminen hitaus normaaliolosuhteissa johtuu kiteytymisessä vapautuvan latenttilämmön poistumisesta vesi-jää-seoksesta. Lämpöä poistuu hitaasti diffuusiolla sekä johtumalla.

Tavallisen jään (Ice Ih) ominaisuuksiin vaikuttaminen voidaan tehdä valmistusmenetelmän yhteydessä ainakin seuraavilla tavoilla:

- tehostetaan ja kohdennetaan latenttilämmön poistumista jää-vesi-systeemistä
- muutetaan veden koostumusta
- muutetaan veden pintajännitystä

Hankkeessa on valmistettu kirkasta jäätä laitteessa, jossa jäätyminen tapahtuu jäähdytysalustalla pakotetusti niin, että jää kasvaa alustasta veden pintaa kohti. Normaalisti lämpötilasta riippuva veden tiheys pakottaa veden kiertämään säiliössä siten, että jäätympistettä lähellä oleva vesi kulkeutuu pinnalle ja jäätyminen tapahtuu pinnasta käsin. Jäätyminen pohjasta käsin ohjaa vapautuneen latenttilämmön sekä samalla veteen liuenneiden kaasujen poistumista ylös veteen. Testeissä jäähän syntyi kuitenkin joihinkin kohtiin pystysuuntaisia kuplajonoja. Yksi mahdollinen kuplien synnyn selitys on liian nopea jäähtyminen, joka synnyttää lämpötilaeroja jäätyvään rajapintakerrokseen. Kupla pyrkii poistumaan jäädästä, mutta voi estyä mahdollisesti veden suuren pintajännityksen vuoksi, jolloin kupla jää vangiksi rajapintaan. Lievä pintajännityksen alentaminen tai veden virtaus jään pinnan ylitse vähentää kuplien syntymistä ja auttaa uuden jääkerroksen liittymistä tiiviisti edelliseen. Veden virtaus on käytössä monessa jääkoneessa, joka on kehitetty erityisesti kirkkaan jään valmistukseen.

Erilaisia menetelmiä kirkkaan jään valmistamiseksi löytyy lukuisia myös enemmän tai vähemmän kansan perinteen tuottamaa. Esimerkiksi kuumen veden käyttö kirkkaan jään valmistamiseksi on vanhaa kokemukseen perustuvaa kansan perinnettä. Perinne on oikeassa, sillä kuumennus (kiehautus) yleensä poistaa vedestä liuenneita kaasuja, koska niiden liukoisuus kuumaan veteen on pienempi kuin kylmään. Poistuminen on tehokkaampaa kuin mitä niitä liukenee jäähtymisen aikana takaisin.

Kaasun saaminen pois vedestä kiehattamalla ei mahdollisesti riitä, jos vesi on esimerkiksi kovaa eli sisältää paljon liuenneita kalsium- ja magnesiumsuoloja. Kalsium ja magnesiumsuolojen liukoisuus veteen alenee voimakkaasti veden jäähtyessä, jolloin suoloja saostuu veteen ja samalla hiilidioksidia vapautuu, mikä aiheuttaa sameutta ja kuplia jäähän. Kaasujen tehokas poistaminen voidaan tehdä termisellä kaasunpoistimella sekä soveltuvilla kemikaaleilla. Kovan veden pehmenys voidaan tehdä pehmenyssuodattimella, ioninvaihtimella tai käänteisosmoosilla.

Joitakin jään valmistukseen liittyviä tekniikoita ja koneita on myös patentoitu kuten esimerkiksi menetelmä pikaluistelujään uudelleen jäädyttämiseksi vanhan päälle tiiviisti ja energiatehokkaasti. Menetelmä on kuvattu patenttidokumentissa (8). Menetelmä korvaa energiaa kuluttavan kuumen veden käytön uudelleen jäädytyksessä muuttamalla veden pintajännitystä pinta-aktiivisilla aineilla sekä koostumusta

silikonilla. Pintajännityksen alentuminen korvaa kuumun veden vaikutuksen siten, että uusi jäädytettävä kerros liittyy hyvin tiiviisti aikaisempaan. Jäärakenteessa oleva silikoni vaikuttaa jään ohuen pintakerroksen käyttäytymiseen luistimen terän alla tehden siitä liukkaamman.

5. Johtopäätökset

Lumen keinotekoisessa valmistuksessa on erotettava toisistaan menetelmät, joissa pyritään valmistamaan tykkilunta, jota kutsutaan yleisesti keinolumeksi, ja menetelmät, joka yrittävät saada aikaiseksi lumihutaleista koostuvaa luonnon lunta. Keinolumi on koostumukseltaan jäätyneistä ja usein toisiinsa takertuneista vesipisaroista koostuvaa raskasta lumen näköistä materiaalia. Lumihutaleista koostunut luonnon lumi on kevyttä ja hyvin kokoonpuristuvaa.

Keinolumen valmistukseen on olemassa kaupallisia lumitykkeitä, joilla lumen valmistus voidaan tehdä hyvin nopeasti. Käyttö ulkoilmassa edellyttää kuitenkin, että ilman lämpötila on pakkasen puolella ja sen suhteellinen kosteus ei ole liian suuri. Keinolumen valmistuksessa vesisumusta vesipisaroiden lämpötilan nopea lasku ja jäätyminen edellyttävät, että merkittävää höyrystymistä pääsee tapahtumaan. Mikäli puhallettavan kylmän ilman suhteellinen kosteus on jo valmiiksi korkea, höyrystyminen estyy ja kiteytymistä ei ehdi tapahtua. Jäähdytysilman virtausnopeuden lisääminen lisää myös jäähtymisnopeutta.

Lumihutaleet syntyvät luonnossa pitkän ja monivaiheisen kehityksen tuloksena. Niiden perusrakennusosina ovat alkeiskiteet, joiden säännölliset morfologiset perustyytit on mallinnettu. Lumihutaleet syntyvät luonnossa olosuhteissa, joissa on kaksi kriittistä tekijää vallitsevana

- ilman lämpötila pakkasen puolella ja riittävän kylmä (mitään yhtä rajaa ei ole)
- ilman tulee olla ylikylläistä eli vesihöyryä tulee olla ilmassa enemmän kuin paineen mukainen kyllästyslämpötila (tiivistyslämpötila) edellyttäisi.

Yllä olevien olosuhteiden tuottaminen ja ylläpitäminen pitkään on erittäin ongelmallista. Tämä on ehkä synnä siihen, ettei lumihutaleiden keinotekoiseen valmistamiseen löydy valmiina kaupallisia ratkaisuja. Tutkimuksissa lumihutaleita on onnistuttu tekemään keinotekoisesti laboratorio-olosuhteissa. Tällöin kuitenkin niiden koko on ollut korkeintaan muutama millimetri ja ne on valmistettu suurissa diffuusiokammioissa erittäin hitaasti ajatellen niiden valmistusta kaupalliseen tarkoitukseen.

Jääsumua (luonnon pakkassumu) voidaan tuottaa nopeasti johtamalla kuumaa vesisumua kylmään ilmaan. Ilmiö perustuu kuuman veden erittäin nopeaan höyrystymiseen. Langmuirin termodynaamisen mallin mukaisesti hyvin ohuessa rajapinta-

kerroksessa tapahtuvaan höyrystymisnopeuteen vaikuttaa kahden paineen, veden höyrönpaineen ja ilmassa olevan vesihöyrön osapaineen välinen ero. Normaalisti tässä rajapinnassa ilman kylläisyys täyttyy höyrystymisen alkaessa hyvin nopeasti, mikä estää höyrystymisen kasvamista. Langmuirin mallin mukaista maksimaalista veden höyrystymisnopeutta lähestytään tilanteessa, jossa seuraavat kriittiset tekijät toteutuvat:

- Veden lämpötila on mahdollisimman korkea, jolloin sen höyrönpaine on mahdollisimman suuri
- Ympäröivä ilma poistetaan tehokkaasti ja korvataan uudella kylmällä ilmalla, jossa vesihöyrön osapaine on jo luonnostaan pieni.
- Höyrystymispinta-ala kasvatetaan mahdollisimman suureksi.

Kuuman vesisumun ja kylmän ilmavirran kohtaamisessa kaikki edelliset kohdan vaatimukset toteutuvat, jolloin jääsumun muodostuminen tapahtuu silmänräpäyksellisesti.

Kirkkaan jään syntymiseen voidaan valmistusmenetelmän yhteydessä vaikuttaa ainakin seuraavilla tavoilla:

- kohdennetaan jäätyminen niin, että vesi jäätyy pohjasta käsin ylös pintaa kohti. Tällöin mahdollisesti vedessä olevat liuenneet kaasut sekä kiteytymisessä vapautunut latenttilämpö poistuvat diffuusiolla ylöspäin veteen
- muutetaan veden koostumusta (poistetaan esimerkiksi kaasut) ja alennetaan pintajännitystä.

6. Läheteet

- (1) Incropera F.P., et al, 2007, Introduction to Heat Transfer, John Wiley & Sons, Inc.
- (2) Çengel Y.A., 2011, Thermodynamics An Engineering Approach, The McGraw-Hill Companies, Inc.
- (3) Herman M.A., et al, 2004, Epitaxy: Physical Principles and Technical Implementation, Springer-Verlag Berlin Heidelberg
- (4) Librecht K.G., 2002, Growth Rates of the Principal Facets of Ice between -10 C to -40 C
- (5) Librecht K.G., 2004, A Critical Look at Ice Crystal Growth Data
- (6) Librecht K.G., 2005, The physics of snow crystals (INSTITUTE OF PHYSICS PUBLISHING Report on Progress in Physics 68 (2005) 855–895 doi:10.1088/0034-4885/68/4/R03)
- (7) Lyapin A.G. et al, 2002, Crossover between the thermodynamic and nonequilibrium scenarios of structural transformations of H₂O I ice during compression, Journal of Experimental and Theoretical Physics, February 2002, Volume 94, Issue 2, pp 283-292)
- (8) Rzechulan M.J., 1990, Additive for treating water used to form ice, United States Patent Number 4 953 360
- (9) <http://bado-shanai.net/map%20of%20physics/mopLangmuirEvaporation.htm>
The Map of Physics, Dennis Anthony, Käytetty 30.9.2014
- (10) http://www.lsbu.ac.uk/water/water_sitemap.html Water Structure and Science, Martin Chaplin, Käytetty 30.9.2014
- (11) <http://www.its.caltech.edu/~atomic/snowcrystals/> snowcrystal.com, Kenneth Libbrecht, Käytetty 30.9.2014
- (12) <http://www.cas.manchester.ac.uk/resactivities/cloudphysics/topics/aggregation/>
Centre for Atmospheric Science, Christopher Emersic, Käytetty 30.9.2014
- (13) http://en.wikipedia.org/wiki/Mpemba_effect Wikipedia, Mpemba effect
- (14) <http://www.tansarc.nl/a-recipe-for-natural-snow.html> A Recipe for Natural Snow, Snaterse D. Käytetty 14.3.2014

Tässä julkaisussa käsitellään keinotekoisesti tuotettuja arktisia ilmiöitä, jotka perustuvat veden pakotettuun kiteyttämiseen. Esimerkkeinä kuvataan lumen, jääsumun eli luonnon pakkassumun sekä hyvin kirkkaan teräsjään valmistusta. Ilmiöiden synty ja niihin liittyvät reunaehdot perustellaan yleisillä termodynaamisilla malleilla.

Julkaisu on tehty Lapin AMKin Arctic Power tutkimusryhmän johtamassa hankkeessa Matkailun arktiset hyvinvointipalvelut ja teknologia (Tekes/EAKR), jossa etsittiin teknologian ratkaisuja tuottaa keinotekoisesti arktisia elämyksiä matkailun ja erilaisten hyvinvointipalvelujen yhteyteen. Hanke toteutettiin vuosina 2012–2014. Kiitos tämän selvityksen mahdollistamisesta kuuluu sekä Tekesille että hankkeessa mukana oleville kumppaniyrityksille. Selvityksessä kuvattuja ratkaisuja voidaan hyödyntää esimerkiksi tuotekehitykseen liittyvässä tutkimuksessa.



Tekes

Vipuvoimaa
EU:lta
2007–2013

LAPIN AMK⁷
Lapland University of Applied Sciences

www.lapinamk.fi

ISBN 978-952-316-050-7